

# 气相色谱法分析高纯氦气中氖气等微量杂质

## GC-185

**摘要：** 本文使用岛津 GC-2014 气相色谱仪结合甲烷转化炉、FID 和 PDHID 检测器建立了高纯氦气中微量杂质的分析方法。采用两个吹扫六通阀自动进样，超纯氦气做载气表现出良好的重现性和检出限。氖气最低检出限可达 0.10  $\mu\text{L/L}$ ，其余 10 种组分最低检出限均可达 0.01  $\mu\text{L/L}$ ，完全满足 GB/T 4844-2011 对超纯氦杂质分析的需求。

**关键词：** 气相色谱仪 高纯氦气 氖气

氦气 (He) 是一种无色、无味的稀有气体，也是已知沸点最低的气体，其具有不易液化、稳定性好、扩散性强、溶解度低等性质。由于其特殊的物理化学性质，氦气是一种不可替代、关系国家安全和高新技术产业发展的重要稀缺战略资源。氦气广泛的用于半导体、分析仪器、金属制造、医疗、航天军工等行业。氦气主要来源有两种；一种天然气分离法，一种空气分馏法。其中，天然气分离法是目前唯一工业化获取氦的方法。我国有少量氦气资源，但总体属于贫氦国家，

氦气纯度直接影响其使用范围，准确快速的杂质分析对纯化工艺、应用范围等都有决定性作用，也是保证后续产品质量的重要保证。氦气中杂质一般为氢气、氖气、氩气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和水。不同来源的氦气杂质也有区别，如空气分馏法生产的氦气氖气含量相对较高。GB/T 4844-2011 对上述几种杂质的检测方法给出了明确说明。本文参考国标的具体方法，结合岛津气相色谱在电子气路控制、阀切换方面的优势对高纯氦气中杂质分析方法进行了实践。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2014

### 1.2 分析条件

进样：气体吹扫六通阀 定量环 3 mL

色谱柱：Porapak N 2 m 80/100 mesh

Molecular sieve-5 A 6 m 80/100 mesh

载气：高纯 He 纯度 > 99.99995%

燃烧气  $\text{H}_2$ ：纯度 > 99.9995%

APC1 (He)：200 kPa

APC2 (He)：500 kPa

APC3 (He)：400 kPa

FID ( $\text{H}_2$ )：30 kPa

FID (Air)：40 kPa

MTN-1 ( $\text{H}_2$ )：45 kPa

阀吹扫压力：75 kPa

柱箱温度：70°C

PDD 温度：100°C

FID 温度：120°C

### 1.3 取样及进样系统

#### 1.3.1 取样系统：

专用高压取样钢瓶及瓶头阀，1/16 英寸不锈钢管。

#### 1.3.2 进样系统：

自动吹扫六通进样阀；3 mL 定量环

## 1.4 标准气体信息

标准气体由大连大特气体有限公司生产。

气体混标浓度见表 1。

表 1 高纯氮气中各组分含量表 (μL/L)

序号	组分	浓度	组分	组分	浓度
1	Ne	5.22	7	CO <sub>2</sub>	5.28
2	H <sub>2</sub>	5.31	8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.99
3	O <sub>2</sub>	5.70	9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.25
4	N <sub>2</sub>	5.65	10	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.10
5	CH <sub>4</sub>	5.44	11	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.26
6	CO	5.45			

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好完全置换三次；按上述分析条件分析。PDHID 检测器完成 Ne、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的分析，转化炉加 FID 分析其他杂质，典型谱图见图 1 和图 2，组分信息如表 2 所示。

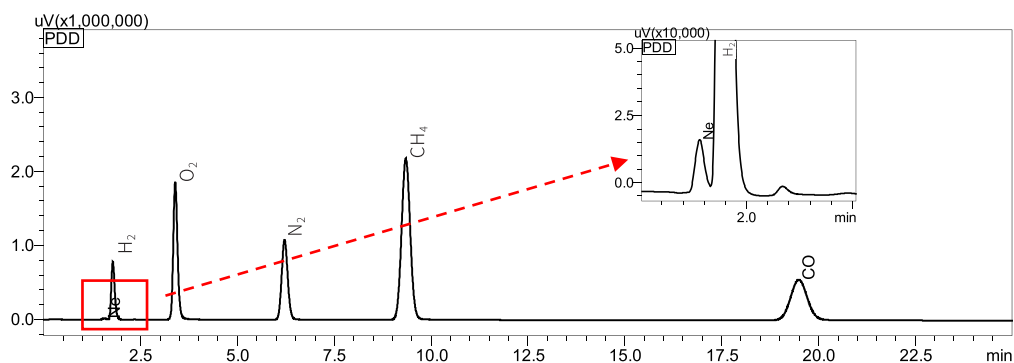


图 1 永久性气体典型谱图 (PHDID)

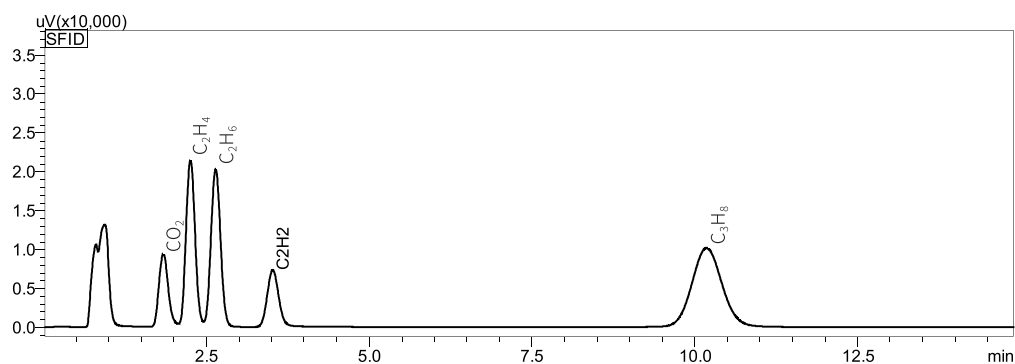


图 2 轻烃典型谱图 (FID)

表 2 高纯氦气中 11 种杂质组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氦气	Neon	7440-01-09	1.558
2	氢气	Hydrogen	1333-74-0	1.780
3	氧气	Oxygen	7782-44-7	3.392
4	氮气	Nitrogen	7727-37-9	6.215
5	甲烷	Methane	74-82-8	9.347
6	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	19.493
7	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	1.839
8	乙烯	Ethylene	74-85-1	2.253
9	乙烷	Ethane	74-84-0	2.640
10	乙炔	Ethyne	74-86-2	3.516
11	丙烷	Propane	74-98-6	10.180

## 2.2 重复性及检出限

通过对 11 种组分的混合标气, 进行连续 5 次的重复性测试, 峰面积 RSD 均小于 5%, 11 种组分重复性良好。

氦气受到 PDHID 离子化效率的影响, 5 次连续分析重复性 RSD% 为 4.852, 可以满足分析的需求。除此以外, 11 种组分的最低检出限也达到非常好的效果, 除氦气外均达到 0.01  $\mu\text{L/L}$  检出限, 完全满足 GB/T 4844-2011 中超纯氦杂质分析需求。

表 3 高纯氦气中 11 种杂质重复性及检出限

序号	中文名称	RSD%	检出限 ( $\mu\text{L/L}$ )
1	氦气	4.852	0.10
2	氢气	0.435	0.01
3	氧气	0.473	0.01
4	氮气	0.908	0.01
5	甲烷	0.277	0.01
6	一氧化碳	0.129	0.01
7	二氧化碳	0.305	0.01
8	乙烯	0.028	0.01
9	乙烷	0.070	0.01
10	乙炔	2.740	0.01
11	丙烷	0.265	0.01

## ■ 结论

本文使用岛津 GC-2014 气相色谱仪结合甲烷转化炉、FID 和 PDHID 检测器建立了高纯氦气中微量杂质的分析方法。采用两个吹扫六通阀自动进样, 超纯氦气做载气表现出良好的重现性和检出限。氦气最低检出限可达 0.10  $\mu\text{L/L}$ , 其余 10 种组分最低检出限均可达 0.01  $\mu\text{L/L}$ , 完全满足 GB/T 4844-2011 对超纯氦杂质分析的需求。

岛津应用云

