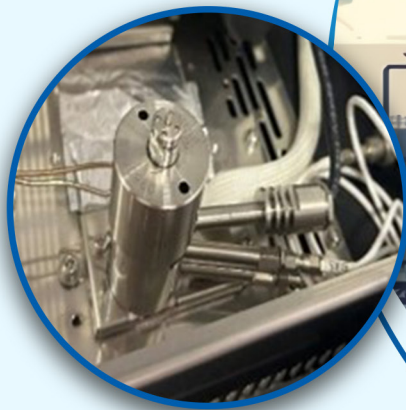


# GC 特殊检测器 (SCD、BID、PDHID) 应用文集 —石化、煤化和电子特气—



# 前言

气相色谱检测器是气相色谱分析法的重要部分，被测组分经色谱柱分离后，是以气态分子与载气分子相混状态从柱后流出的，人肉眼不可能识别。因此，必须要有一个装置或方法，将混合气体中组分的真实浓度 (mg/mL) 或质量流量 (g/s) 变成可测量的电信号，且信号的大小与组分的量成正比，此装置称气相色谱检测器，其方法称气相色谱检测法。气相色谱检测器是一种能检测气相色谱流出组分及其变化的器件，选择合适的检测器对于应用气相色谱检测目标物质至关重要。目前有很多种检测器，其中常用的检测器有氢火焰离子化检测器 (FID)、热导检测器 (TCD)、氮磷检测器 (NPD)、火焰光度检测器 (FPD)、电子捕获检测器 (ECD) 等类型。

检测器通常由两部分组成，传感器和检测电路。传感器是利用被测物质的各种物理性质、化学性质以及物理化学性质与载气的差异，来感应出被测物质的存在及其量的变化。如热导检测器 (TCD) 就是利用被测物质的热导系数和载气热导系数的差异；火焰电离检测器 (FID)、氮磷检测器 (NPD) 等都是利用被测组分在一定条件下可被电离，而载气不电离；火焰光度检测器 (FPD) 就是利用被测物质在一定条件下，可发射不同波长的光，而载气氮气却不发光等等。所以，传感器是将被测物质转换成相应信号的装置。它是检测器的核心。检测器性能的好坏，主要取决于传感器。

随着气相色谱检测器在各应用领域的不断拓展和新产品的开发，加上电子信息的普遍应用，气相色谱检测器向灵敏度更高、选择性更强、操作简便的方向发展。伴随着数字化、智能化、网络化的技术革新，显示系统和控制系统的智能化和精度极大提升，气相色谱迎来蓬勃发展的新时期。

作为全球知名仪器品牌厂商，岛津不仅具有上述常规检测器及其在各行业中的多种应用，而且开发有其他几种特殊检测器并得到了广泛应用，比如脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID)、介质阻挡放电等离子体检测器 (BID)、硫化学发光检测器 (SCD)。这些特殊检测器作为岛津气相色谱分析的利器，具有更高的灵敏度和更好的选择性，对某些痕量组分响应高，抗干扰能力强，数据重现性优异，帮助客户在分析检测其行业样品中发挥着至关重要的作用。

为了满足客户需求和行业发展趋势，岛津特推出了《GC 特殊检测器 (PDHID、BID、SCD) 应用文集》。

本文集仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理 (中国) 有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第 1 章 GC 检测器原理与类型 .....</b>	<b>1</b>
<b>第 2 章 特殊检测器在石化、煤化和电子特气等行业的应用解决方案 .....</b>	<b>5</b>
2.1 硫化学发光检测器 (SCD) 在测定痕量硫化物中的应用 .....	5
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定食品级二氧化碳中痕量硫化物 .....	8
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定氢气中微量形态硫 .....	13
气相色谱法 (MS-SCD 检测器) 测定氢气中痕量硫化物、甲醛及有机卤化物 .....	17
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定天然气中微量有机硫化物 .....	27
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定中间馏分油中含硫化合物 .....	30
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定天然气中的硫组分 .....	35
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定燃料油中硫化物 .....	38
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定啤酒中的挥发性硫化物 .....	41
气相色谱法 (SCD 检测器) 测定苯中痕量噻吩 .....	44
2.2 介质阻挡放电等离子体检测器 (BID) 在高纯气体测定方面的应用 .....	46
气相色谱法 (BID 检测器) 测定石脑油中的微量氧化物含量 .....	48
气相色谱法 (BID 检测器) 分析扩充炼厂气 .....	56
气相色谱法 (BID 检测器) 分析永久性气体 .....	62
气相色谱法 (BID 检测器) 测定香烟中香草醛含量 .....	65
气相色谱法 (BID 检测器) 测定工业用溶剂中水分含量 .....	68
气相色谱法 (BID 检测器) 测定永久性气体含量 .....	77
气相色谱法 (BID 检测器) 测定生活饮用水中微量甲醛含量 .....	81
气相色谱法 (BID 检测器) 测定碳酸二甲酯中水分含量 .....	84
气相色谱法 (BID 检测器) 测定工业乙酸中微量甲酸含量 .....	87
气相色谱法 (BID 检测器) 测定高纯氦气中杂质 .....	90
气相色谱法 (BID 检测器) 测定高纯氢气中杂质 .....	93
2.3 氦离子化检测器 (PDHID) 在化工、半导体行业中的应用 .....	96
气相色谱法 (PDHID 检测器) 测定聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体 .....	97
气相色谱法 (PDHID 检测器) 测定六氟化硫中的痕量杂质 .....	100
气相色谱法 (PDHID 检测器) 分析空分液氧中乙炔及高纯氩气中氮气 .....	103
气相色谱法 (PDHID 检测器) 分析高纯、超纯氮气中痕量杂质 .....	106
<b>附录 气体含量检测项目和岛津仪器应对一览表 .....</b>	<b>109</b>

# 第 1 章 GC 检测器原理与类型

气相色谱检测器(Gas chromatographic detector), 系指用于反映色谱柱后流出物成分和浓度变化的装置。检测原理基于气相色谱法, 这是一种利用物质在气相和固定液相间的分配系数差异来进行样品分析的物理化学分离方法。在气相色谱中, 样品被载气带入色谱柱, 由于样品中各组分的沸点、极性或吸附性能不同, 每种组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配或吸附平衡。由于载气的流动, 这种平衡实际上很难建立起来, 也正是由于载气的流动, 使样品组分在运动中进行反复多次的分配或吸附、解吸。当组分流出色谱柱后, 立即进入检测器, 检测器能够将样品组分的存在与否转变为电信号, 在记录仪上表现为一个个的峰, 称为色谱峰。色谱峰上的极大值是定性分析的依据, 而色谱峰所包涵的面积则取决于对应组分的含量, 故峰面积是定量分析的依据。

气相色谱检测器能够将样品组分的存在与否转变为电信号。用于气相色谱分析的检测器已有数十种之多, 常见的检测器类型包括热导检测器 (TCD)、电子捕获检测器 (ECD)、火焰离子化检测器 (FID) 和氮磷检测器 (NPD) 以及部分特殊检测器如硫化学发光检测器 (SCD)、介质阻挡放电等离子体检测器 (BID)、脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 等见下图1。这些检测器通过不同的原理, 如热导效应、电子捕获、火焰/电离离子化等, 将样品组分的浓度变化转换成可测量的电信号, 从而实现对样品组分的定性分析和定量分析。

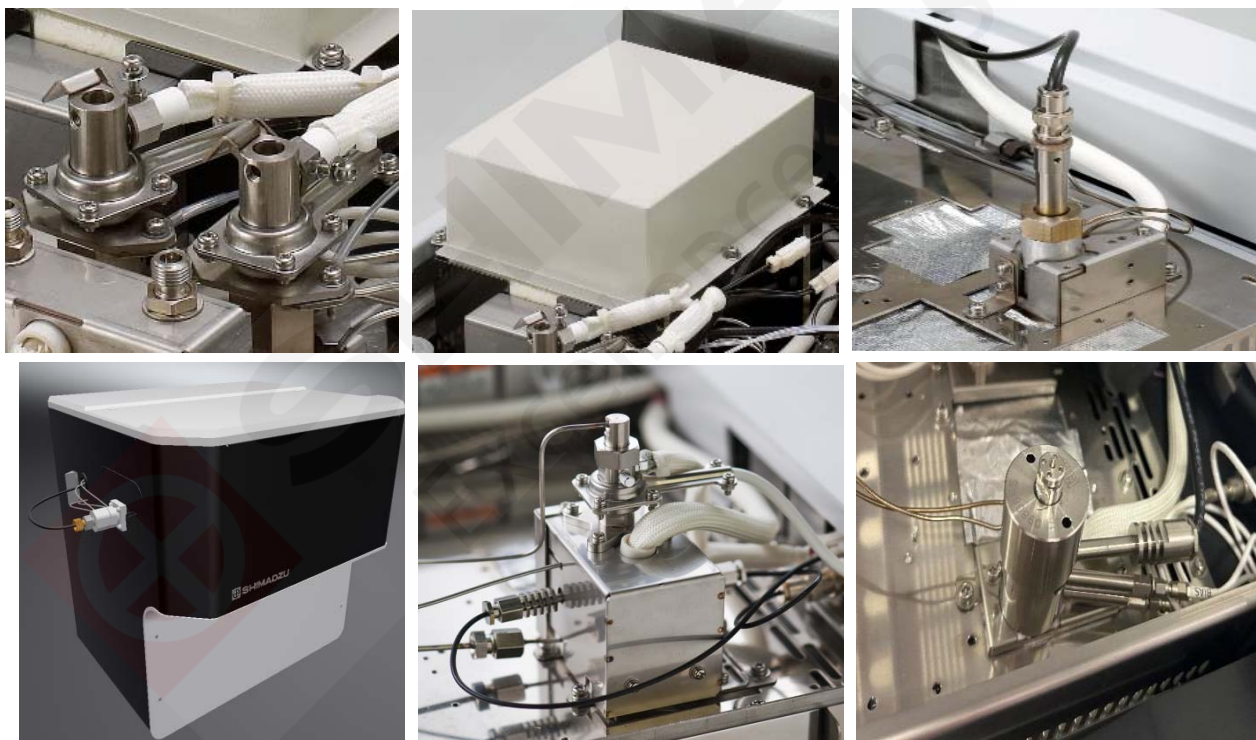


图 1. GC 检测器 (FID、TCD、NPD、SCD、BID、PDHID, 从左到右、自上而下)

## 1 气相色谱检测器原理

### 1.1 热导池检测器 (TCD)

热导池检测器是常用的气相色谱仪检测器。其原理是根据导热元件中不同成分对热丝的影响, 从而产生不同的电信号。该检测器具有灵敏度高、线性范围宽、稳定性好等优点, 适用于分析大多数有机物质和



部分无机物质。

### 1.2 氢火焰离子化检测器 (FID)

氢火焰离子化检测器是一种高灵敏度的气相色谱仪检测器。其原理是将样品在氢气和空气中燃烧，产生离子流。通过收集离子流并测量其电信号，可以对样品进行分析。该检测器适用于分析有机物中的C、H、O等元素，特别适用于分析碳氢化合物。

### 1.3 电子捕获检测器 (ECD)

电子捕获检测器是一种高选择性气相色谱仪检测器。其原理是样品中的电子捕获剂与样品中带负电的成分发生反应，产生电信号。通过测量电信号来分析样品。该检测器适用于分析有机氯和有机磷等带负电的化合物。

### 1.4 火焰光度检测器 (FPD)

火焰光度检测器是一种高选择性气相色谱仪检测器。其原理是将样品在氢气和空气中燃烧产生火焰，通过测量火焰中的发射光谱和荧光光谱来分析样品。该检测仪适用于分析有机硫、有机氮等化合物。

### 1.5 氮磷检测器(NPD)

用于有机磷、含氮化合物的微量分析。氮磷检测器(NPD)热离子发射检测器和碱火焰电离检测器等，对氮、磷化合物的检测特殊性。特点是检测灵敏度高，选择性强，线性范围宽。目前已成为测定含氮化合物最理想的气相色谱检测器，对含磷化合物的灵敏度也高于FPD。

### 1.6 硫化学发光检测器 (SCD)

硫化学发光检测器 (SCD) 是目前公认的检测硫最灵敏、选择性最优且线性范围最宽的检测器。当含硫化合物从色谱柱洗脱时，随载气一起进入燃烧室在高温下(约850°C)先与氧气燃烧为SO<sub>2</sub>，SO<sub>2</sub>被载气携带遇到H<sub>2</sub>被还原为SO，然后和臭氧O<sub>3</sub>发生反应形成激发态SO<sub>2</sub>，后者不稳定由激发态返回至基态时发出特征的蓝色光谱(280-420nm)，通过滤光片后被光电倍增管接收进行检测，从而实现选择性的检测。

FPD和SCD同样都作为对硫化合物选择性检测器，它们的各方面特性对照表如表1所示。

表 1. 两种检测器 SCD/FPD 性能特征对照表

检测器	SCD	FPD
硫检测限	0.5pg/sec	20pg/sec
选择性	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>
动态范围	10 <sup>5</sup> , 线性	10 <sup>3</sup>
猝灭	否	是
等摩尔响应	是	否
填充柱匹配	是	是
检测其他元素	N	P, Sn
相对价格	SSS	S

FPD对含微量硫的样品检测最普及的检测器，与FID一样，易于使用，可以和许多类型柱子匹配。由于火焰反应使硫原子转化成S<sub>2</sub><sup>+</sup>碎片，易造成淬灭，因此对ppb的硫化物分析，需要硫化物与基质完全分离，其最大灵敏度在富氢火焰状态下使用。FPD价格在其他硫检测器中是最低的。

SCD对低含量硫分析的好的检测器，理想状态下可达5至10 (nmol/mol)，无淬灭现象。使用该检测器一段时间后，响应因子会有一定漂移，其反应室内会发生结焦，因此必须避免过载，其选择性可达10<sup>6</sup>。

### 1.7 介质阻挡放电等离子体检测器 (BID)

在氦气中，通过在石英玻璃管（绝缘介质）上加高电压，产生氦等离子体。色谱柱流出的组分在氦等离子体的能量轰击下离子化，收集极收集产生的离子，形成电流，输出色谱峰。氦等离子体具有极高的光子能量（17.7eV），因此PID检测器可以高灵敏度检测除Ne和载气He之外的全部化合物，是真正意义上的下一代通用型检测器。

### 1.8 脉冲氦离子化检测器（PDHID）

脉冲氦离子化检测器是非放射性检测器，对大部分物质均有较高的灵敏度正响应。检测器采用稳定、低能耗脉冲直流电源，使被测组分电离产生信号。电离过程为：氦中放电发射13.5eV~17.7eV连续辐射光进行光电离；高压脉冲加速电子直接电离，或直接电离载气产生基流，产生电信号；标准物质样品经色谱柱分离进入电离区域离子源，亚稳态氦与组分反应电离产生信号，或与杂质反应电离产生基流。产生光离子化，产生的电子聚集在收集电极周围，产生电流信号，通过放大板输出，数据采集器采集数据后，由电脑软件分析得到气体成分。

对于TCD、PID、PDHID这三种检测器，它们都作为通用型检测器，在其他方面还是存在不少差异，它们的性能对照表见表2。

表 2. 三种检测器 TCD/PID/PDHID 性能特征对照表

性能\种类	TCD	PID	PDHID
检测限	≥50(μmol/mol)	≥0.05(μmol/mol)	≥0.01(μmol/mol)
线性	10 <sup>7</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>
通用性	是	是	是
放射性	否	否	否

分析永久性气体比较这两个检测器的灵敏度差异。对于有机化合物，PID检测器的灵敏度是TCD的200倍以上；对于永久性气体，PID检测器的灵敏度是TCD的几十倍以上，而PDHID检测器的灵敏度是PID的两倍以上，可见下图2中所示。

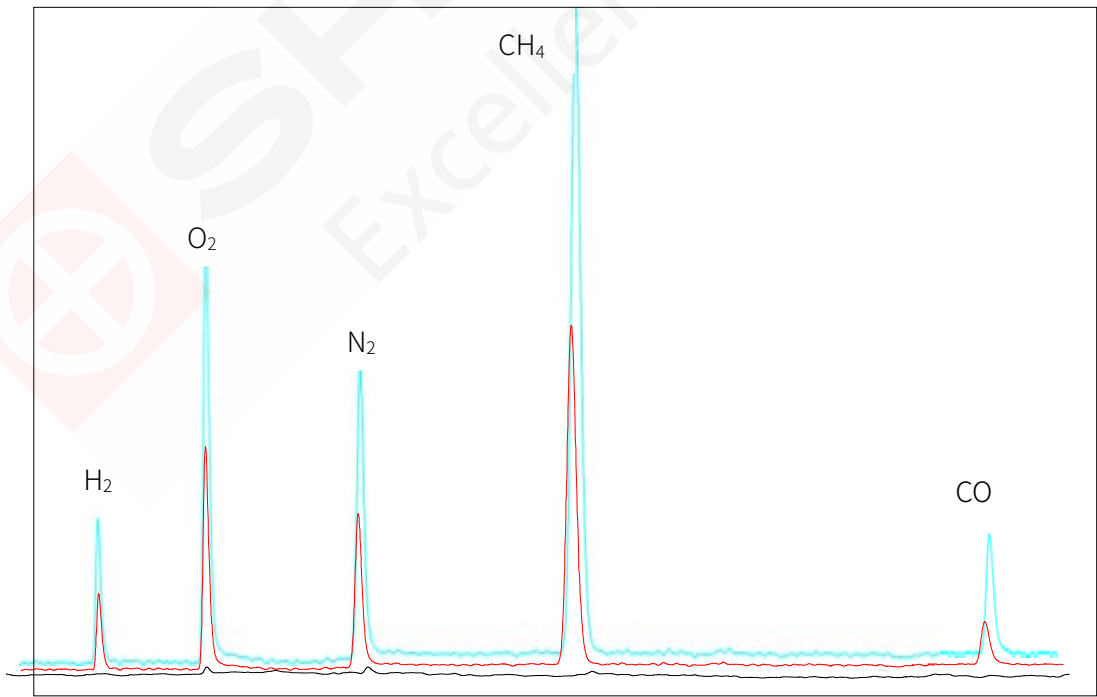


图2. 永久性气体色谱图（分别在TCD/PID/PDHID）

注：TCD：—— PID：—— PDHID：——

## 2 气相色谱检测器分类

### 2.1 根据对被检测样品的响应范围分类

通用型检测器：对绝大多数检测未知均有响应，例如TCD、FID、PDHID、PID、MS等检测器。

选择型检测器：对某一类物质有响应，对其他物质的无响应或很小，例如FPD、SCD、NPD等检测器。

### 2.2 根据检测器的检测方式不同分类

浓度型检测器：测量的是载气中某组分浓度瞬间的变化，即检测器的响应值和组分的浓度成正比，例如TCD、ECD。

质量型检测器：测量载气中某组分单位时间内进入检测器的含量变化，即检测器的响应值和单位时间内进入检测器某组分的质量成正比，例如FID、FPD。

### 2.3 根据信号记录方式不同进行分类

微分型检测器：微分型检测器的响应与流出组分的浓度或质量成正比，绘出的色谱峰是一系列的峰。

积分型检测器：测量各组分积累的总和，响应值与组分的总质量成正比，色谱图为台阶形曲线，阶高代表组分的总量。

### 2.4 根据样品是否被破坏分类

破坏性检测器：组分在检测过程中，其分子形式被破坏，例如FID、NPD、FPD、SCD、PDHID、PID等。

非破坏性检测器：组分在检测过程中，保持其分子结构，例如TCD、PID、ECD等。

气相色谱检测器一般需满足以下要求：

通用性强，能检测多种化合物或选择性强，只对特定类别化合物或含有特殊基团的化合物有特别高的灵敏度；

响应值与组分浓度间线性范围宽，即可做常量分析，又可做微量、痕量分析；

稳定性好，色谱操作条件波动造成的影响小，表现为噪声低、漂移小；

检测器体积小、响应时间快。

# 第 2 章 特殊检测器在石化、煤化和电子特气等行业的应用解决方案

## 2.1 硫化学发光检测器（SCD）在测定痕量硫化物中的应用

### 1. SCD简介

Nexis SCD-2030是为解决实验室需求而开发出的新一代硫化学发光检测系统。其卓越的高灵敏度与稳定性、易维护性以及行业首创的自动化功能，使实验室的效率攀上新的台阶。硫化学发光检测器（SCD）能够高灵敏度检测出硫化物。

### 2. 岛津SCD的优势

提升行业水准的高稳定性：行业首创的水平氧化还原燃烧器，保证了样品有适合的反应时间和空间以提高反应效率，即使柱流量较高时，也能得到高稳定性的分析结果，同时，尾吹气（N<sub>2</sub>）也防止了柱流失对检测器的污染。

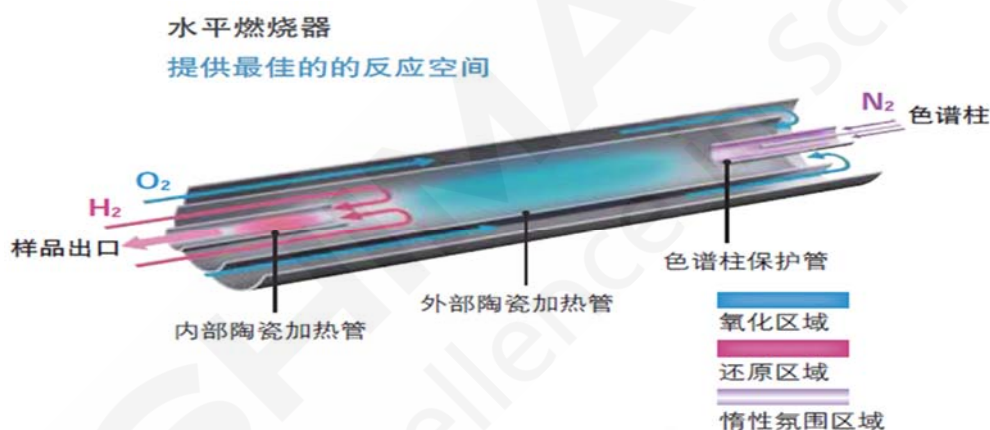


图1. 水平燃烧器

长期稳定性：全新设计的氧化还原燃烧器，可实现长期稳定的分析。我们对汽油中的4种硫化物进行响应稳定性评价，对响应面积与内标物质苯硫醚的面积比变化进行了为期16天的监测。分析方法基于ASTM D5623。16天的面积比相对标准偏差为1.2~1.9%，显示出了卓越的稳定性。

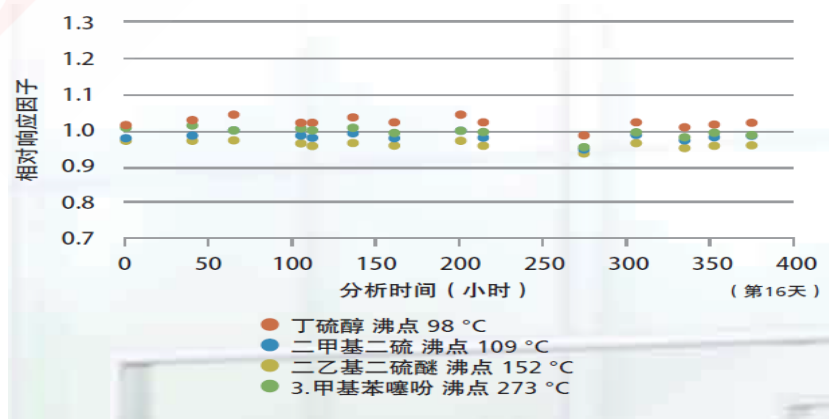


图2. 长期稳定性实验



优异的等摩尔响应：基于汽油中硫化物响应面积与内标苯硫醚的面积比数据，发现各种硫化物虽然结构不同，但都显示出了很接近的灵敏度。即等摩尔响应，即使是无法获得标准样品的化合物，也可以使用其它化合物的标准曲线计算出大致的浓度。因此，Nexis SCD-2030具有很好的等摩尔响应性能。

全面提升的分析效率：通过简化操作和多种自动化功能大幅度提高分析效率。通过独创的水平燃烧器设计，大幅度缩短了以往棘手的内部陶瓷管的更换时间。由于采用了水平方式内部陶瓷管的拆装变得易于操作，也不再需要拆开整个燃烧器，整个更换过程只需要5min。定期对燃烧器进行老化，利于维持高灵敏度。预存老化程序，Nexis SCD-2030通过简单设置即可执行老化功能以保持设备的性能。而且，更换完内部陶瓷管需要重启设备时，可自动执行老化功能。全新设计的高效氧化还原燃烧器，通过稳定的温度控制、高精度的气体流量控制、降低色谱柱流失对检测器的影响，使设备从完全停止状态进入可分析状态所需的时间大幅度缩短。同时，进样口部分的维护无需关闭SCD检测器即可进行。



图3. 水平更换陶瓷管

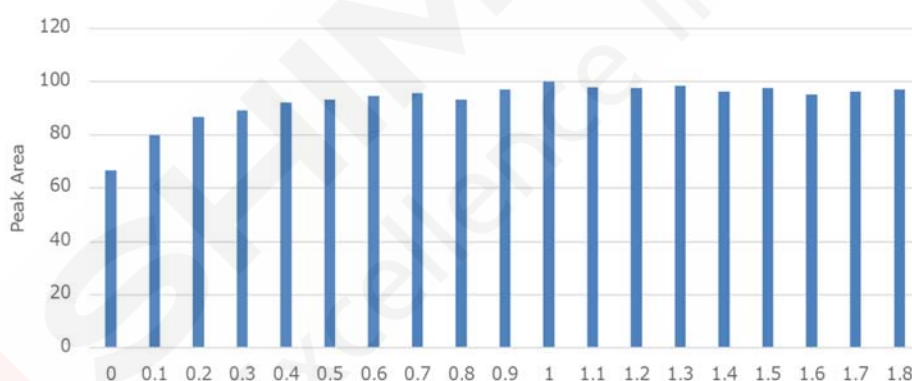


图4. 行业首创的可靠、高效的自动化功能

行业首创的高效自动化功能：和其他普通GC检测器相比，SCD检测器控制单元较多，达到可分析状态的准备工作步骤较为复杂。这些操作之前通常是手动完成的。Nexis SCD-2030具备丰富的自动化功能，气体控制、温度控制、老化等操作可一键解决。与工作站软件配套使用，可以在所需的时间自动启动，系统检测、最佳参数设定、分析的开始、结束、设备停止等，全部自动执行。通过分析自动化提高工作的效率，而且还可以防止检测器因操作失误受损或者分析效果下降。

世界卓越的高灵敏度：一般来说，SCD是检测硫化物的GC检测器中灵敏度最高的一种。其中，Nexis SCD-2030通过采用超短流路、高效氧化还原燃烧器，实现了世界卓越的灵敏度与稳定性。能够准确选择复杂基质中含有的微量硫化物，并进行高精度分析。

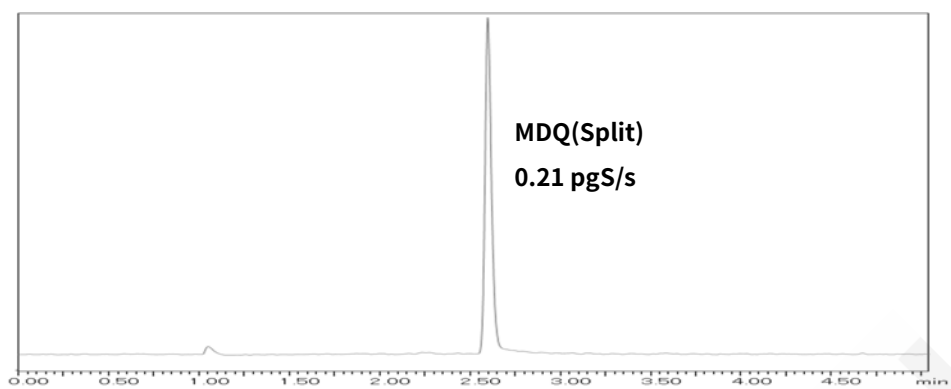


图5. 高灵敏度 (0.3pgs/s)

 SHIMADZU  
Excellence in Science

# 气相色谱法（SCD 检测器）测定食品级二氧化碳中痕量硫化物

**摘要：**本文建立了一种气相色谱法测定食品级 CO<sub>2</sub> 中硫化物的分析方法。使用柱容量较大的 0.53mm 的毛细柱，结合阀进样，配合高灵敏度的岛津 SCD 检测器来完成分析。结果显示：在 8nL/L 的浓度时，单组分硫化物峰面积 RSD 均小于 2.5% (n=6)。本方案重复性好，分析时间短，不用配置昂贵的浓缩仪，可以极大的降低分析成本。

**关键词：**气相色谱仪 硫化学发光检测器（SCD） 食品级二氧化碳 硫化物

食品和饮料中添加的食品级 CO<sub>2</sub> (≥99.5) 中可能存在的微量硫化物杂质不仅因为恶臭会影响产品的口感，当含量较大时甚至会损害人体健康。因此在生产过程及最终产品中对硫化物的含量都有严格的要求。

目前国标 GB1886.228—2016《食品添加剂 二氧化碳》中对食品级 CO<sub>2</sub> 硫化物的要求是：总硫（Total Sulfur，简称 TS，不含 SO<sub>2</sub>）≤0.1μL/L，SO<sub>2</sub>≤1μL/L。本方法主要针对总硫（除 SO<sub>2</sub>）及可能存在总硫中的 13 种硫化物进行检测分析。该方法系统也可以用于环境，天然气等气体样品的微量硫化物的分析。

本方案采用的旗舰型产品 GC-2030，结合岛津 SCD 检测器，在没有浓缩仪辅助的情况下实现了极低的检出限。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 (SCD 检测器)

### 1.2 测定原理

气体样品通过管路与阀进样口相连接，通过切换阀进样。载气把 2 个定量环中的样品分别带到二根色谱柱，其中一根没有固定液的空色谱柱用来分离 TS，另一根 Rtx-1 色谱柱用来分离单组分硫化物。两根色谱柱分离后的组分最后合并在一起进入 SCD 进行检测。

### 1.3 分析条件

35°C(4min)-15°C/min-150°C(2.33min)

载气控制方式：APC 恒压控制

APC1: 40kPa

APC2: 80kPa

进样方式：气体六通阀

SCD 接口温度：200°C

SCD 燃烧器温度：850°C

SCD 氢气流量：80ml/min

SCD 氮气流量：40ml/min

SCD 氧气流量：10ml/min

SCD 臭氧流量：20ml/min

进样方式：阀进样

定量环：1000μL

阀箱温度：50°C

色谱柱：

MC-1 Rtx-1, 60m x 0.53mm x 5um

MC-2 毛细管空柱, 30m x 0.32mm

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气。

表 1. 硫化物标气成分表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	硫化氢	5.12	8	叔丁基硫醇	4.98
2	羰基硫	4.91	9	甲基乙基硫醚	5.00
3	甲硫醇	4.96	10	噻吩	5.00
4	乙硫醇	4.94	11	乙硫醚	4.93
5	二甲基硫醚	4.8	12	正丁硫醇	5.07
6	二硫化碳	4.81	13	二甲基二硫醚	4.97
7	2-丙硫醇	4.98	14	二氧化碳	Balance

测试更低的浓度使用了稀释器稀释，稀释倍数如表2，采用外标法制作标准曲线。

表 2. 硫化物标样和稀释倍数

No.	组分 中文	浓度 μL/L	稀释倍数及稀释后浓度				
			≈120倍 ≈8nL/L	≈100倍≈ 45 nL/L	≈25倍 ≈194 nL/L	≈4倍 ≈1155 nL/L	1倍 ≈5000 nL/L
1	硫化氢	5.12	8.22	46.08	198.60	1182.49	5120
2	羰基硫	4.91	7.88	44.19	190.45	1133.99	4910
3	甲硫醇	4.96	7.96	44.64	192.39	1145.53	4960
4	乙硫醇	4.94	7.93	44.46	191.62	1140.91	4940
5	二甲基硫醚	4.8	7.70	43.20	186.19	1108.58	4800
6	二硫化碳	4.81	7.72	43.29	186.58	1110.89	4810
7	2-丙硫醇	4.98	7.99	44.82	193.17	1150.15	4980
8	叔丁基硫醇	4.98	7.99	44.82	193.17	1150.15	4980
9	甲基乙基硫醚	5	8.02	45.00	193.95	1154.77	5000
10	噻吩	5	8.02	45.00	193.95	1154.77	5000
11	乙硫醚	4.93	7.91	44.37	191.23	1138.60	4930
12	正丁硫醇	5.07	8.13	45.63	196.66	1170.94	5070
13	二甲基二硫醚	4.97	7.97	44.73	192.78	1147.84	4970
14	二氧化碳	Balance					
15	TS	64.47	103.44	580.28	2500.73	14889.62	64470

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析两种标准气体，总硫(TS)这一路先进样，然后单组分硫这一路再进样，然后再通过三通合并在一起由 SCD 检测。各通道分离样品的色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 3 中。

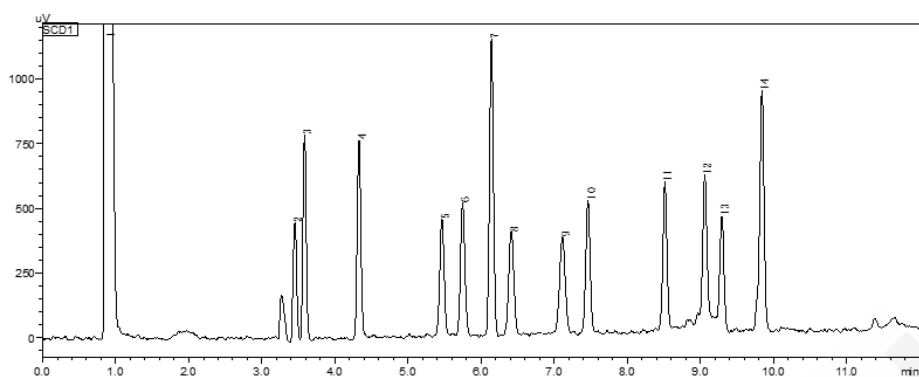


图 1. 硫化物标气稀释至 8uL/L 色谱图

表 3. 硫化物组分名称、CAS 号以及保留时间 (SCD)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	总硫	TS*		0.898
2	硫化氢	H <sub>2</sub> S	7783-06-4	3.451
3	羰基硫	COS	463-58-1	3.582
4	甲硫醇	Methyl Mercaptan	74-93-1	4.325
5	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	75-08-1	5.46
6	二甲基硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	5.743
7	二硫化碳	CS <sub>2</sub>	75-15-0	6.136
8	2-丙硫醇	2-Propanethiol	75-33-2	6.41
9	叔丁基硫醇	2-Methyl-2-propanethiol	75-66-1	7.106
10	甲基乙基硫醚	Ethyl methyl sulfide	624-89-5	7.455
11	噻吩	Thiophene	110-02-1	8.509
12	乙硫醚	Ethyl sulfide	352-93-2	9.055
13	正丁硫醇	Butanethiol	109-79-5	9.285
14	二甲基二硫醚	Dimethyl disulfide	624-92-0	9.836

\* TS 是总硫 Total Sulfur 的简称。

### 3.2 重复性和检出限

使用表2中最低浓度点 (8 nL/L) 标气, 连续进样6次, 考察仪器重复性。峰面积重复性如表4所示, 以3倍信噪比计算各组分的检出限, 结果如表4所示。

表 4. 硫化物重复性 RSD% (n=6)、校正曲线相关系数及检出限(SCD)

No.	中文名称	8nL/L 面积 RSD%	标准曲线相关系数 R <sup>2</sup>	检出限 (nL/L)
1	总硫	0.200	0.9991	1.089
2	硫化氢	1.379	0.9998	1.273
3	羰基硫	0.638	0.9996	0.688
4	甲硫醇	1.339	0.9996	0.756
5	乙硫醇	1.468	0.9995	1.261
6	二甲基硫醚	1.901	0.9995	1.073
7	二硫化碳	0.835	0.9996	0.475
8	2-丙硫醇	1.355	0.9995	1.424
9	叔丁基硫醇	1.652	0.9995	1.610



10	甲基乙基硫醚	1.523	0.9995	1.122
11	噻吩	1.662	0.9995	1.042
12	乙硫醚	2.064	0.9994	1.071
13	正丁硫醇	1.282	0.9996	1.411
14	二甲基二硫醚	1.163	0.9995	0.616

### 3.3 校正曲线

以表 2 中各浓度标气依次进样，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，得到各组分的标准曲线，校正曲线线性相关系数表 4 所示。部分组分标准曲线如下图 2 所示。

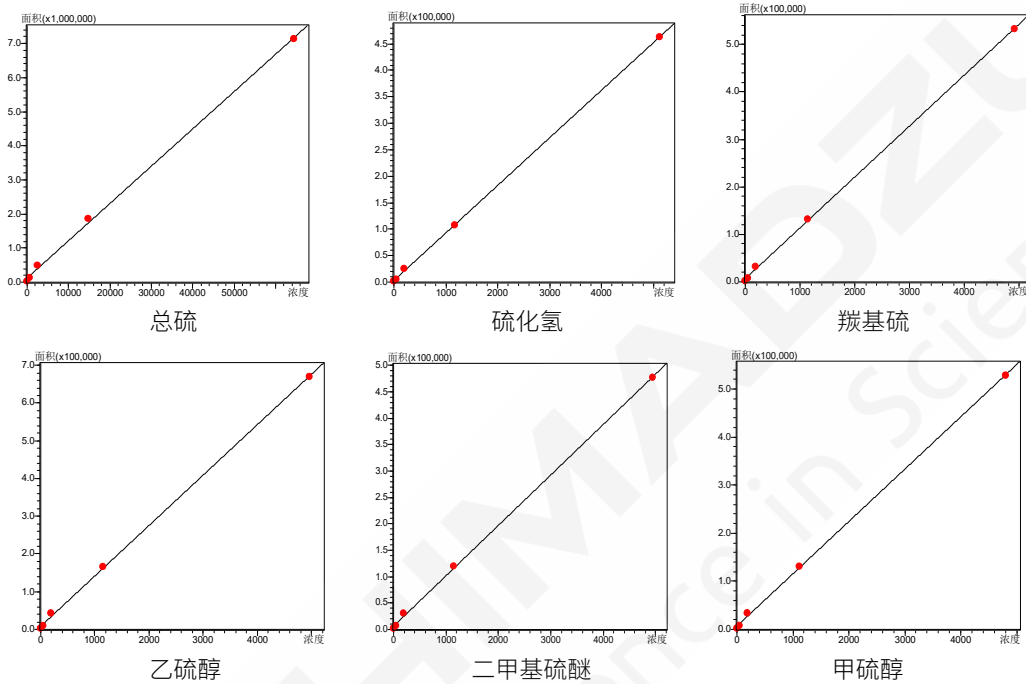


图 2. 部分组分标准曲线

### 3.4 实际样品测试结果

取某食品级二氧化碳气体样品，按上述条件进行测定，样品谱图及分析结果如下图 3 和表 5 所示。

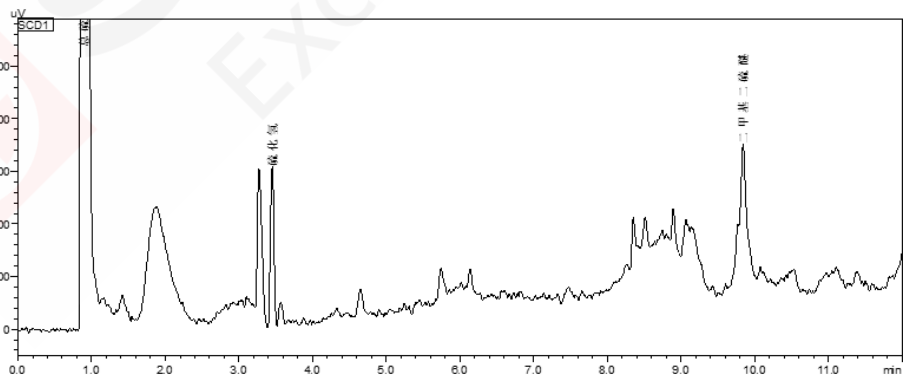


图 3. 样品中硫化物分析色谱图

表 5. 样品中硫化物分析结果

峰号	中文名称	浓度(ng/L)
1	总硫	62.521
2	硫化氢	5.245
14	二甲基二硫醚	1.516

#### 4. 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相仪和 SCD 检测器建立分析食品级 CO<sub>2</sub> 中的硫化物的系统。通过岛津 GC-2030 和高灵敏度检测器 SCD 联合使用，在不使用预浓缩仪器的情况下分析单组分硫浓度在 8ppb 的样品，得到了很高的峰面积响应，峰面积相对偏差 RSD% (n=6) ≤2.1，能满足对食品级 CO<sub>2</sub> 中微量硫化物的分析要求。同时这个系统也可以用于其它气体样品中硫化物的微量分析，因此该分析系统不仅能用在食品级 CO<sub>2</sub> 中的分析监测，还能广泛用在环境、天然气、工业废气等气体组分的检测分析、监测和研究场景。

# 气相色谱法（SCD 检测器）测定氢气中微量形态硫

**摘要：**本文使用岛津气相色谱仪Nexis GC-2030 SCD建立了测定氢气中的微量硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。使用自动气体进样阀，样品经DB-Sulfur毛细柱分离后进入SCD检测；结果显示：上述硫化物检测下限为10ppb(V/V)级；在1.0~20.0mg/m<sup>3</sup>的浓度范围内，10种硫化物标准曲线线性相关系数均优于0.9998；峰面积RSD均优于1%（n=4），本方法重复性和灵敏度良好，分析时间短，可用于氢气种微量硫化物组分的测定。

**关键词：**气相色谱仪 SCD 氢气 形态硫 硫化物

氢气作为工业原料，年消费量超过2500万吨。《中国氢能源及燃料电池产业白皮书》中指出，氢能将成为中国能源体系的重要组成部分。预计到2050年氢能在中国能源体系中的占比约为10%，氢气需求量接近6000万吨，年经济产值超过10万亿元。全国加氢站达到10000座以上，交通运输、工业等领域将实现氢能普及应用，燃料电池车产量达到520万辆/年，固定式发电装置2万台套/年，燃料电池系统产能550万台套/年。

氢能产业将迎来新发展和新机遇，国内现有天然气制氢、煤制氢、可再生能源制氢、电解水制氢、工业副产物制氢等多种方式。不同的生产工艺和纯化方式所产生的杂质各不相同，而其中的硫化物杂质由于其毒性、腐蚀性等特点尤为需要重点监测。

本文使用岛津Nexis GC-2030 SCD建立了测定氢气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 (SCD检测器)

### 1.2 分析条件

进样：惰化气体六通阀 惰化定量环1mL

硫惰化SPL温度：200°C

载气：He

进样方式：分流进样 分流比：10:1

载气控制方式：恒流量 2.0 mL/min

色谱柱DB-Sulfur, 60m×0.32mm×4.2μm

柱温程序：50 °C (1min)-10 °C /min-120 °C

SCD接口温度：200°C

(0min)-30°C/min-180°C(4min)

SCD燃烧器温度：850°C

### 1.3 取样及进样系统

**1.3.1 取样系统：**涂敷等特殊处理内壁的4L高压取样钢瓶及瓶头阀，惰化稳流阀，惰化1/16英寸不锈钢管。

**1.3.2 进样系统：**硫惰化自动六通进样阀；硫惰化1mL定量环，惰化1/16英寸不锈钢管，硫惰化SPL。

## 1.4 自动进样阀事件

表 1. 自动进样阀事件表

时间(分钟)	设备	事件	设定值
0.01	其它	事件	260
1.00	其它	事件	-260

## 1.5 标准气体信息

标准气体四川中测标物科技有限公司生产。氢气为平衡气硫化氢,羰基硫,甲硫醇,乙硫醇一瓶; 其余六种硫化物另外一瓶。详见表 2。

表 2. 混和标准样品浓度以硫计(mg/m<sup>3</sup>)

浓度	1#	2#	3#	4#	5#
硫化氢	0.996	3.01	5.03	15.1	20.0
羰基硫	1.00	3.02	4.99	15.1	20.0
甲硫醇	1.03	3.02	5.15	15.6	20.7
乙硫醇	0.99	2.99	4.94	14.9	19.8
甲硫醚	0.999	2.99	5.00	10.0	20.0
二硫化碳	1.01	3.01	5.03	10.1	20.1
叔丁硫醇	0.998	2.99	5.00	10.0	20.0
甲基乙基硫醚	1.01	2.99	4.98	10.0	20.1
乙硫醚	1.00	3.01	5.02	10.1	20.1
四氢噻吩	0.996	2.99	4.99	10.0	20.0

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好取样系统后完全置换三次; 连接上进样系统后置换5分钟; 按上述分析条件分析。14分钟内完成氢气中10种硫化物的分析, 各种硫化物分离度均优于3.0。典型色谱图见图1和图2。

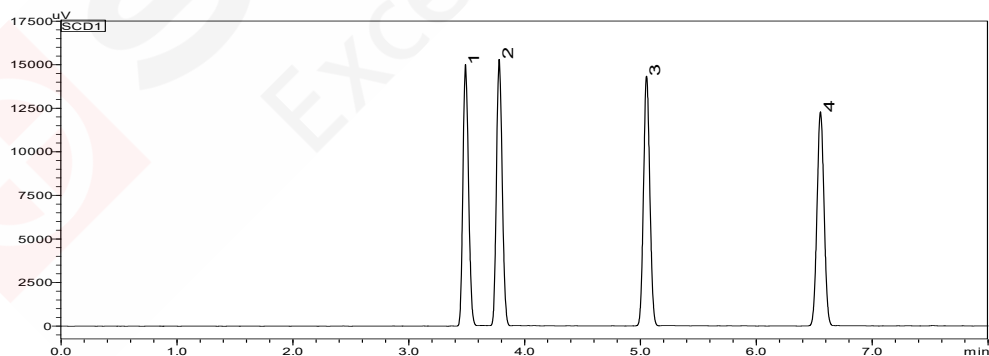


图 1. 氢气中硫化物色谱图-1

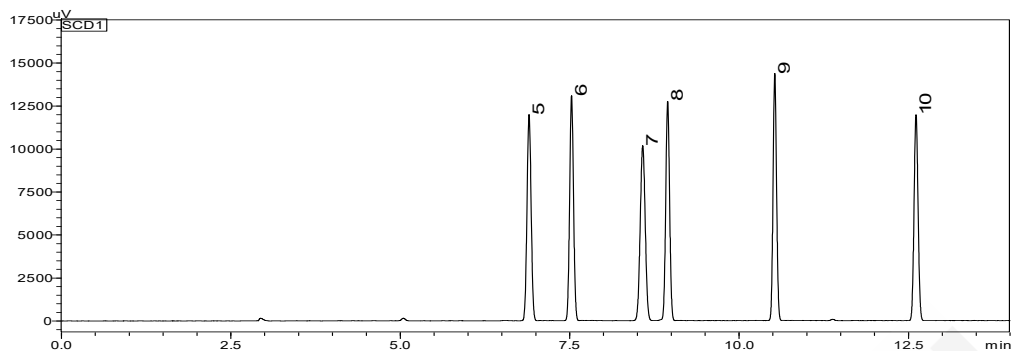


图 2. 氢气中硫化物色谱图-2

## 2.2 标准曲线及线性相关系数

表2中的10瓶混合标准气体按浓度从底到高的次序依次进样分析各4次，以浓度为横坐标，平均峰面积为纵坐标绘制标准曲线，10种有机物的标准曲线如图3所示，线性方程及相关系数见表3。

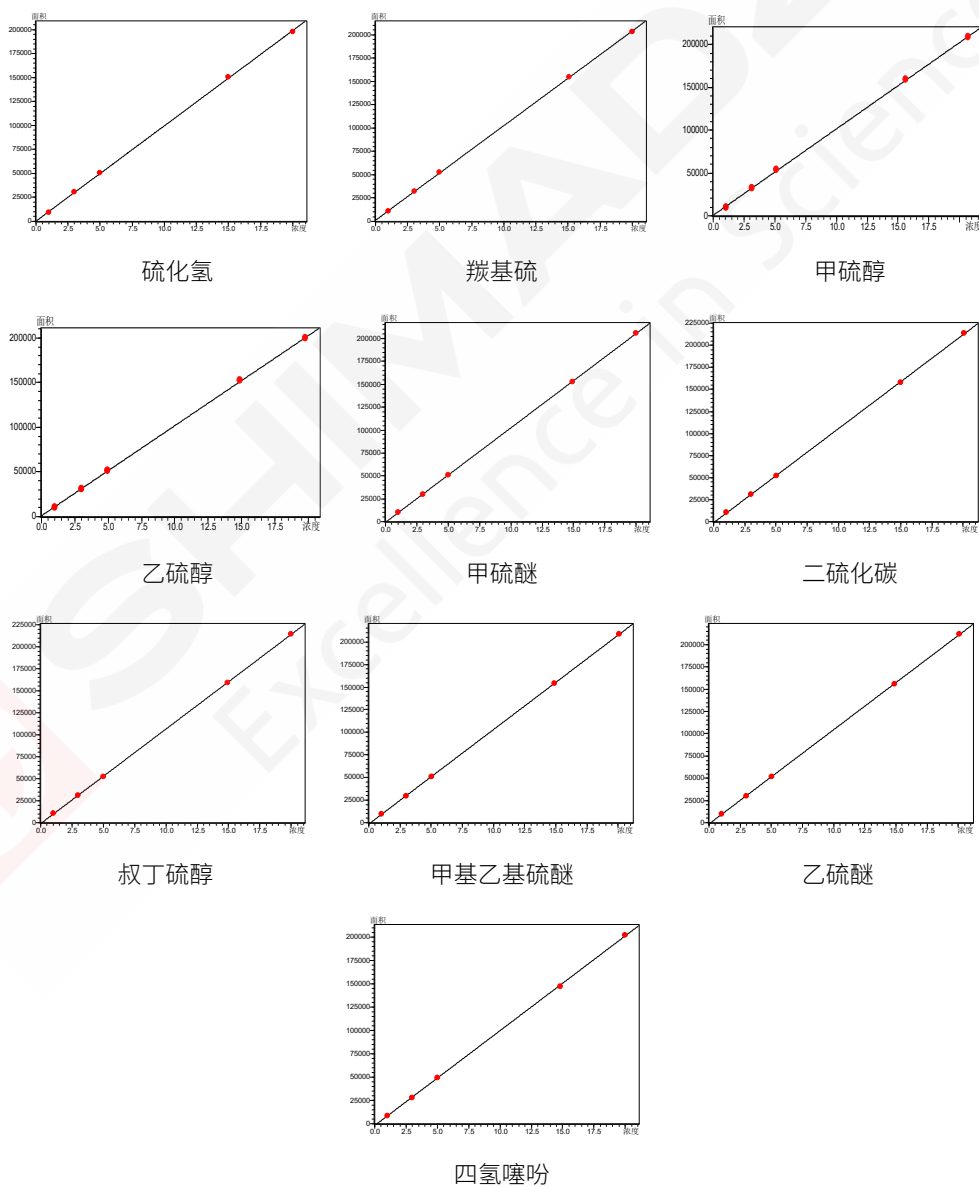


图 3. 10 种硫化物标准曲线



表 3. 10 种硫化物线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R <sup>2</sup> )
硫化氢	Y = 9931.41X + 89.8927	0.99992
羰基硫	Y = 10138.6X + 1219.08	0.99994
甲硫醇	Y = 10102.2X + 515.132	0.99984
乙硫醇	Y = 10086.4X + 911.782	0.99989
甲硫醚	Y = 10306.3X - 615.726	0.99997
二硫化碳	Y = 10659.1X - 1118.35	0.99993
叔丁硫醇	Y = 10753.3X - 987.799	0.99996
甲基乙基硫醚	Y = 10442.0X - 1368.21	0.99996
乙硫醚	Y = 10588.5X - 1355.98	0.99995
四氢噻吩	Y = 10166.0X - 1784.13	0.99991

### 2.3 重复性及检测下限

每瓶硫化物混合标气重复进样4次，测试峰面积重复性，其中以1.0mg/m<sup>3</sup>浓度点标气的重复性最差但也优于1.0%，其余浓度点标准样品的重复性都大大优于1.0%。以1.0mg/m<sup>3</sup>浓度点分析结果为例统计重复性与检测下限见表4。

表 4. 1.0mg/m<sup>3</sup> 浓度点检测结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时(min)	RSD%	LOD(mg/m <sup>3</sup> )
1	硫化氢	hydrogen sulfide	7783-06-4	3.488	0.540	0.012
2	羰基硫	carbonyl sulfide	463-581-1	3.779	0.662	0.011
3	甲硫醇	methyl mercaptan	74-93-1	5.065	0.334	0.016
4	乙硫醇	ethyl mercaptan	75-08-1	6.568	0.336	0.017
5	甲硫醚	dimethyl sulfide	75-18-3	6.898	0.454	0.014
6	二硫化碳	carbon disulfide	75-15-0	7.526	0.442	0.013
7	叔丁硫醇	t-butyl mercaptan	75-66-1	8.576	0.948	0.017
8	甲基乙基硫醚	Methyl ethyl sulfide	624-89-5	8.943	0.871	0.013
9	乙硫醚	diethyl sulfide	352-93-2	10.524	0.954	0.012
10	四氢噻吩	tetrahydrothiophene	110-01-0	12.609	0.473	0.014

### 3. 结论

本方法采用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 SCD 分析氢气中微量硫化物，具有分析时间短、灵敏度高、重复性好等特点；与样品预浓缩装置联机后可以很好满足《GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中硫化物的分析。从标准曲线可以看出 SCD 检测器信号对浓度的响应系数各种硫化物都约为  $1.0 \times 10^4$ ，这为使用一种易得的标准品分析样品的形态硫提供了很大的方便。

# 气相色谱法 (MS-SCD 检测器) 测定氢气中痕量硫化物、甲醛及有机卤化物

**摘要:** 本文采用岛津气质联用仪(GCMS-QP2020NX)和硫化学发光检测器(SCD 检测器), 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样实现高纯氢气中痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。实验表明痕量硫化物最低检出限均优于 0.002nmol/mol, 且在 0.01nmol/mol-10nmol/mol 范围内表现出良好的线性和重复性。甲醛和有机卤化物分析同样达到良好效果, 甲醛在 0.5nmol/mol 的低浓度水平下峰面积 RSD%小于 7% (n=6), 35 种有机卤化物在 2.5nmol/mol 低浓度下的峰面积 RSD%在 0.63-3.00%, 说明整套系统良好的运行稳定性, 完全满足氢燃料电池国标及最新团标的要求。

**关键词:** 氢气 预浓缩 硫化学发光检测 硫化物 甲醛

## 技术特点:

- ❖ GCMS和SCD联用仪器, 一次进样, 实现痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。
- ❖ 采用电制冷预浓缩仪处理后, 浓缩效果好, 检测限低, 满足氢燃料电池标准要求。

2022 年 3 月国家发展改革委、国家能源局联合印发《氢能产业发展中长期规划 (2021-2035 年) 》, 氢能及氢燃料电池产业将迎来新发展机遇。氢气质量是确保燃料电池正常运行的关键因素之一, 比如硫化物、甲酸、甲醛、卤离子等杂质的存在影响燃料电池的催化反应, 降低了电池性能。因此, 有毒杂质分析是氢燃料电池用氢品质控制的重要部分。GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气和最新团体标准 T/CECA-G 0180-2022 氢气中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定预浓缩气相色谱-硫化学发光和质谱法, 明确了氢气中杂质的分析方法和限量值。

本文采用 GCMS-QP2020 NX+SCD, 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样, 实现痕量的硫化物, 甲醛和有机卤化物的分析。该系统无需液氮冷却, 可以实现采样罐、气袋和在线等多种进样方式, 为不同场景下氢气质量控制提供有力保障, 满足氢燃料电池国标及团标的分析要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP 2020 NX+SCD-2030;

CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器;

Kori-xr™ 水汽去除模块;

UNITY-xr™ 热脱附仪

## 1.2 流路图

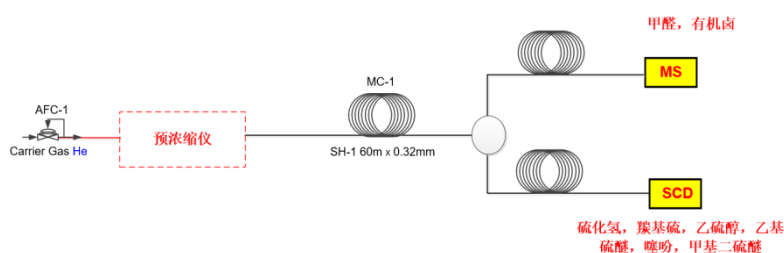


图 1. 预浓缩仪-GCMS/SCD 流路图

## 1.3 分析条件

### 1.3.1 气相色谱

色谱柱:

SH-1, 60m x 0.32mm x 1 $\mu$ m

Shimcap-Deactivated FS, 5m x 0.2mm

控制模式: 恒压, 100kPa

进样口温度: 100°C

程序升温条件:

35°C(10 min)-20°C/min-115°C (1 min) -

25°C/min-245 °C (5 min)

载气: 高纯 He, 纯度 > 99.9995%

### 1.3.2 质谱

离子源温度: 250°C

传输线温度: 250°C

Scan 扫描: 3.60~25.0min

Scan 范围: m/z 29~300

SIM 扫描: 0.2~3.6min: m/z 29、30

### 1.3.3 SCD

加热器温度: 850°C

接口温度: 200°C

H<sub>2</sub> 流速: 80mL/min

O<sub>2</sub> 流速: 10mL/min

N<sub>2</sub> 流速: 40mL/min

### 1.3.4 热脱附

流路温度: 120°C

冷阱吹扫: 50 mL/min (1min)

冷阱低温: -30°C

冷阱高温: 280°C (3min)

脱水模块: -30°C/300°C

### 1.3.5 罐采样条件

样品吹扫: 50 mL/min (4min)

采样体积: 400-800mL (根据实际情况对进样量进行调整)

采样后吹扫: 50 mL/min (5min)

流路温度: 120°C

## 1.4 标准气体信息

硫化物标准气体来自中国测试技术研究院, 内含9种硫化物, 氢气平衡, 浓度为 $1 \times 10^{-6}$  mol/mol。使用高纯氢气稀释硫化物混合标准气体, 稀释后浓度为: 1.0nmol/mol和10nmol/mol。甲醛标气来自中国测试技术研究院, 氢气平衡, 浓度为 $10.0 \times 10^{-6}$  mol/mol。使用高纯氢气稀释至20nmol/mol。采用美国EPA标准TO-15标气 (AIR LIQUIDE公司), 卤化物标气, 氮气平衡, 化合物浓度为 $1 \times 10^{-6}$  mol/mol, 使用高纯氢气稀释浓度至250nmol/mol。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 硫化物分析

#### 2.1.1 硫化物典型谱图

待测标准样品钢瓶与Multi Gas CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器连接，经浓缩后进样分析。按1.2分析条件一次进样完成9种硫化物的同时测定，典型谱图见图2，组分信息如表1所示。

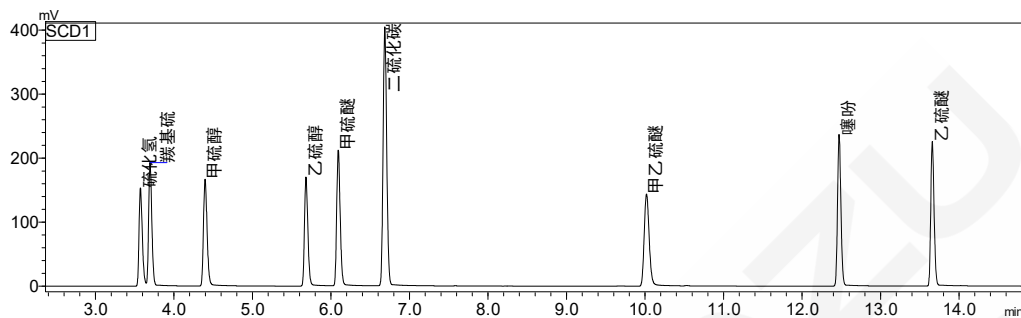


图 2. 硫化物分析典型谱图 (SCD)

表 1. 硫化物组分信息表

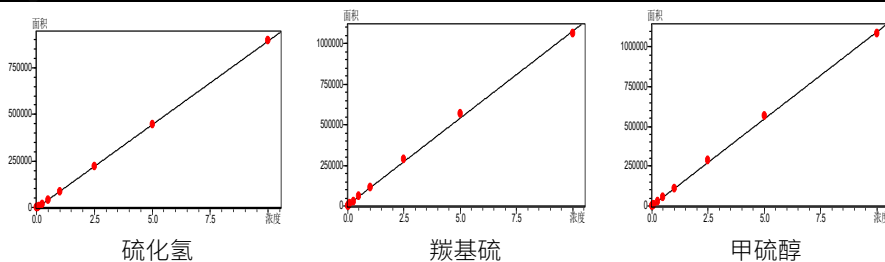
序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	硫化氢	Hydrogen Sulfide	7783-06-4	3.573
2	羰基硫	Carbonyl Sulfide	463-58-1	3.696
3	甲硫醇	Methanethiol	74-93-1	4.396
4	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	75-08-1	5.682
5	甲硫醚	Dimethyl Sulfide	75-18-3	6.093
6	二硫化碳	Carbon Disulfide	75-15-0	6.685
7	甲乙硫醚	Methylthioethane	624-89-5	10.019
8	噻吩	Thiophene	110-02-1	12.472
9	乙硫醚	Diethyl Sulfide	352-93-2	13.658

#### 2.1.2 硫化物分析标准曲线及检出限

为最大限度的扩大校正曲线的覆盖范围，可以满足0.01~10 nmol/mol硫化物的准确分析。硫化物标气采用稀释仪用H<sub>2</sub>稀释为1 nmol/mol和10 nmol/mol两个浓度。通过两个不同浓度标气的苏玛罐进样不同的体积，绘制标准曲线。具体进样体积与浓度请参考附录表2，实际测试时可以根据线性范围调整进样体积和浓度。校正曲线详情参考图3和表3。

表 2. 进样体积与浓度表(nmol/mol)

标气浓度	1 nmol/mol 硫化物标气						10 nmol/mol 硫化物标气			
进样体积 mL	8	16	40	80	200	400	80	200	400	800
实际浓度	0.01	0.02	0.05	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5	10



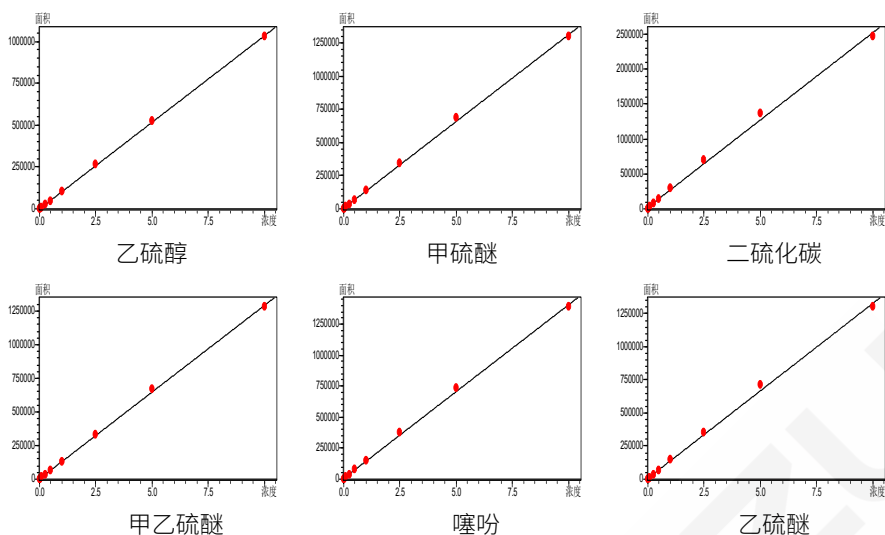


图 3.9 种硫化物标准曲线

表 3.9 种硫化物校准曲线及检出限

编号	组分名称	相关系数 $R^2$	检测限 (nmol/mol)
1	硫化氢	0.9999	0.0015
2	羰基硫	0.9993	0.0008
3	甲硫醇	0.9996	0.0012
4	乙硫醇	0.9999	0.0012
5	甲硫醚	0.9996	0.0008
6	二硫化碳	0.9987	0.0003
7	甲乙硫醚	0.9998	0.0013
8	噻吩	0.9996	0.0007
9	乙硫醚	0.9993	0.0007

上述数据表明 9 种硫化物的最低检出限均低于 0.002nmol/mol，且在 0.01~10 nmol/mol 范围内呈现良好的线性。

### 2.1.3 硫化物分析重复性测试

选择标准曲线低、中、高浓度区间内，4 个代表性浓度点连续进样 6 次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表 4。

表 4.9 种硫化物峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

编号	化合物	保留时间 /min	0.05 nmol/mol	0.25 nmol/mol	1 nmol/mol	8 nmol/mol
1	硫化氢	3.583	2.87	1.75	2.09	0.60
2	羰基硫	3.704	1.07	0.87	1.46	1.26
3	甲硫醇	4.407	3.13	1.61	3.44	0.47
4	乙硫醇	5.691	3.33	1.52	2.16	0.81
5	甲硫醚	6.103	1.08	1.14	0.95	1.01
6	二硫化碳	6.694	1.01	0.41	0.77	0.73
7	甲乙硫醚	10.033	1.53	0.81	1.04	1.07
8	噻吩	12.475	1.05	0.77	0.70	1.19
9	乙硫醚	13.659	1.45	1.17	0.77	1.32



四个浓度点9种硫化物连续6次分析峰面积RSD%在0.41-3.44%，尤其硫化氢、甲硫醇和乙硫醇这些高活性的物质在0.05nmol/mol的低浓度水平下，RSD%依然在3.5%以下。

## 2.2 甲醛分析

### 2.2.1 甲醛分析典型谱图

参照1.2分析条件，对甲醛标气采用GCMS进行分析，分析典型谱图如下图4，组分信息见表5。

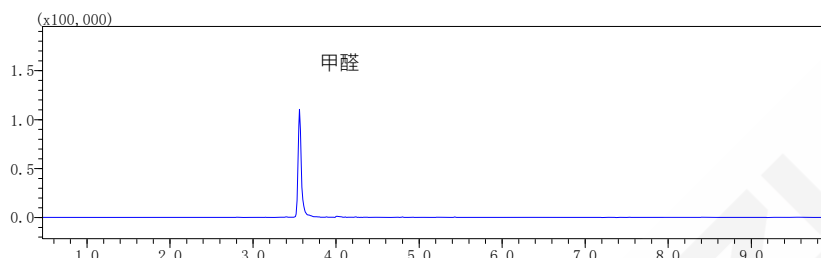


图 4. 甲醛分析典型谱图

表 5. 甲醛组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	3.537

### 2.2.2 甲醛分析标准曲线及检出限

标气经H<sub>2</sub>稀释后浓度为20nmol/mol，进样不同体积绘制标准曲线。进样体积与浓度参照表6，标准曲线如图5，线性及检出限见表7。

表 6. 进样体积与浓度表 (SIM 30)

进样体积 mL	8	20	40	80	200	400	800
浓度 nmol/mol	0.2	0.5	1	2	5	10	20

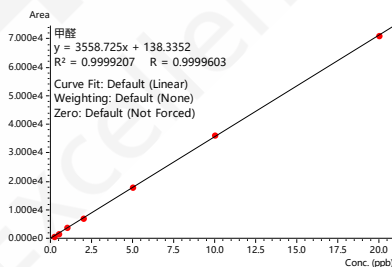


图 5. 甲醛标准曲线

表 7. 甲醛校准曲线及检出限

No.	化合物名称	线性相关系数 R <sup>2</sup>	检出限 (nmol/mol)
1	甲醛	0.9999	0.11

### 2.2.3 甲醛分析重复性测试

取选择标准曲线上低、中、高浓度区间内，3个代表性浓度点连续进样6次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表8。

表 8. 甲醛峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

编号	化合物	保留时间/min	0.5nmol/mol	1nmol/mol	10nmol/mol
1	甲醛	3.537	6.77	4.68	3.59

甲醛在三个浓度点连续6次分析峰面积RSD%在3.59-6.77%之间，尤其在0.5nmol/mol的低浓度水平下，峰面积RSD%依然小于7%。

## 2.3 有机卤化物分析

### 2.3.1 有机卤化物典型谱图

有机卤化物GCMS分析典型谱图如下图6，组分信息见表9。

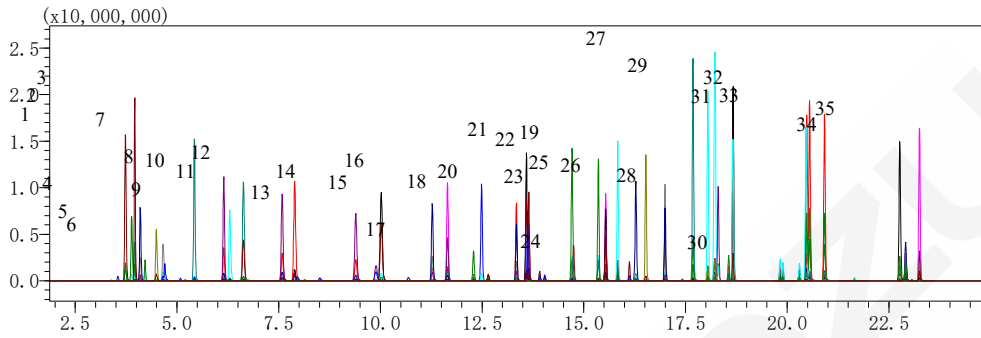


图 6. 有机卤化物分析典型谱图

表 9. 卤化物组分信息表

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	3.732
2	一氯甲烷	Methyl chloride	74-87-3	3.885
3	二氯四氟乙烷	Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	3.962
4	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	4.097
5	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	4.492
6	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	4.657
7	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	5.427
8	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	6.150
9	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	6.291
10	三氟三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	6.632
11	顺 1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2	7.584
12	二氯乙烷	Dichloroethane	107-06-2	7.893
13	反 1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	9.395
14	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.021
15	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.275
16	三氯乙烷	Trichloroethane	71-55-6	11.649
17	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	12.487
18	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	13.343
19	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	13.590
20	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	13.648
21	顺-1,3-二氯-1-丙烯	Cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	14.710
22	反-1,3-二氯-1-丙烯	Trans-1,3-Dichloropropene	542-75-6	15.358
23	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	15.537
24	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	124-48-1	16.279
25	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	16.524
26	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	16.996

27	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	17.684
28	三溴甲烷	Tribromomethane	75-25-2	18.303
29	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	18.668
30	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	20.462
31	间二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	20.480
32	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	20.549
33	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	20.917
34	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	22.767
35	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	23.251

### 2.3.2 有机卤化物分析标准曲线及检出限

通过进样不同体积的250 nmol/mol标气，得到1-100 nmol/mol的标准曲线，进样体积及浓度见表10，部分典型物质标准曲线如图7，有机卤化物标准曲线信息与检出限如表11。

表 10. 进样体积与浓度表(nmol/mol)

进样体积 mL	8	20	40	80	200	400	800
实际浓度	1	2.5	5	10	25	50	100

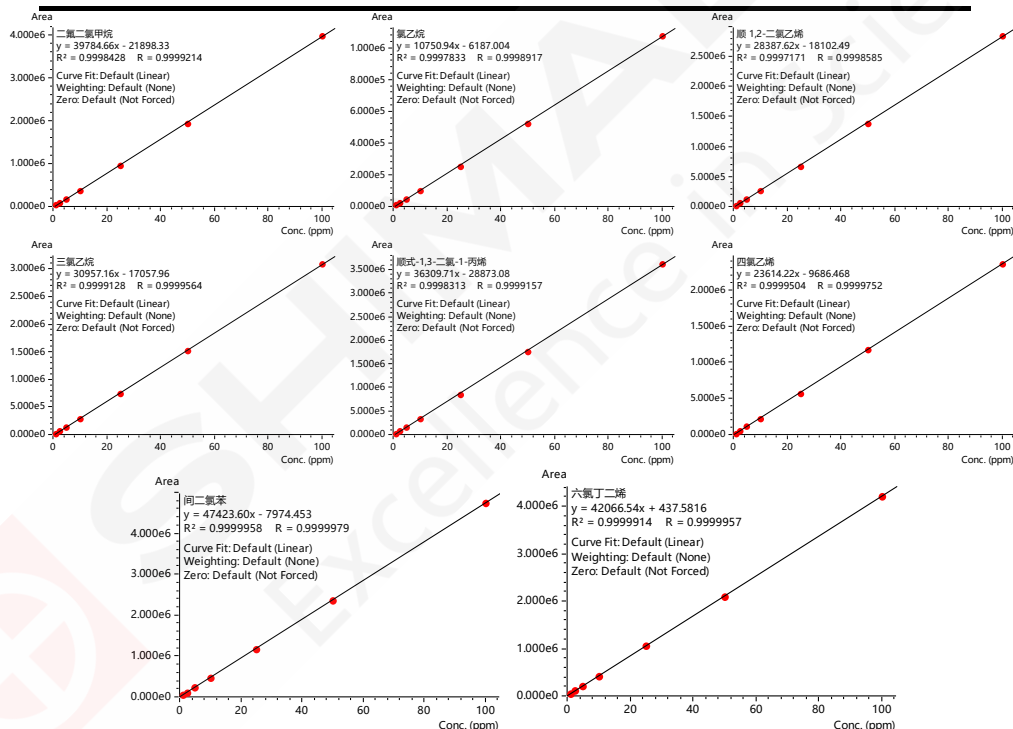


图 7. 典型有机卤化物标准曲线

表 11. 部分有机卤化物标准曲线信息与检出限

No.	化合物名称	相关系数 R <sup>2</sup>	检出限 nmol/mol	No.	化合物名称	相关系数 R <sup>2</sup>	检出限 (nmol/mol)
1	二氯二氟甲烷	0.9999	0.007	19	一溴二氯甲烷	0.9998	0.013
2	一氯甲烷	0.9999	0.451	20	三氯乙烯	0.9999	0.014
3	二氯四氟乙烷	0.9999	0.008	21	顺-1,3-二氯-1-丙烯	0.9999	0.012
4	氯乙烯	0.9998	0.015	22	反-1,3-二氯-1-丙烯	0.9998	0.015
5	溴甲烷	0.9999	0.025	23	1,1,2-三氯乙烷	0.9999	0.014
6	氯乙烷	0.9998	0.031	24	二溴一氯甲烷	0.9999	0.010

7	一氟三氯甲烷	0.9998	0.010	25	1,2-二溴乙烷	0.9999	0.010
8	1,1-二氯乙烯	0.9999	0.015	26	四氯乙烯	0.9999	0.013
9	二氯甲烷	0.9997	0.025	27	氯苯	0.9999	0.008
10	三氟三氯乙烷	0.9999	0.013	28	三溴甲烷	0.9999	0.014
11	顺 1,2-二氯乙烯	0.9999	0.022	29	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9999	0.008
12	二氯乙烷	0.9999	0.017	30	氯代甲苯	0.9999	0.012
13	反 1,2-二氯乙烯	0.9999	0.457	31	间二氯苯	0.9999	0.013
14	三氯甲烷	0.9999	0.016	32	对二氯苯	0.9999	0.018
15	1,2-二氯乙烷	0.9998	0.020	33	邻二氯苯	0.9999	0.106
16	三氯乙烷	0.9999	0.014	34	1,2,4-三氯苯	0.9999	0.010
17	四氯化碳	0.9999	0.013	35	六氯丁二烯	0.9999	0.009
18	1,2-二氯丙烷	0.9999	0.019				

有机卤化物校正浓度范围1~100nmol/mol，线性范围内各种卤化物线性相关系数均大于0.9997以上。

### 2.3.3 有机卤化物分析重复性测试

取选择标准曲线上低、中、高浓度区间内，4个代表性浓度点连续进样6次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表12。35种卤化物在不同浓度下峰面积RSD%在0.63-5.26%之间，尤其在2.5nmol/mol时也能表现出良好重复性。

表 12. 有机卤化物峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

No.	化合物	保留时间 /min	2.5	20	50	100
			nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol
1	二氟二氯甲烷	3.732	1.92	0.43	0.98	3.84
2	一氯甲烷	3.885	1.13	1.39	1.42	4.89
3	二氯四氟乙烷	3.962	1.15	1.40	1.25	4.36
4	氯乙烯	4.097	1.74	1.72	1.55	5.00
5	溴甲烷	4.492	1.82	1.23	1.75	5.10
6	氯乙烷	4.657	1.27	1.16	1.22	4.39
7	一氟三氯甲烷	5.427	1.48	0.88	2.59	4.10
8	1,1-二氯乙烯	6.150	1.82	1.39	1.14	3.73
9	二氯甲烷	6.291	1.54	0.92	1.23	4.31
10	三氟三氯乙烷	6.632	0.96	1.35	2.16	4.74
11	顺 1,2-二氯乙烯	7.584	1.78	0.75	1.40	3.78
12	二氯乙烷	7.893	0.89	0.97	1.74	4.51
13	反 1,2-二氯乙烯	9.395	1.09	1.20	1.06	4.09
14	三氯甲烷	10.021	0.98	0.71	1.65	4.19
15	1,2-二氯乙烷	11.275	1.19	0.56	2.06	3.78
16	三氯乙烷	11.649	1.15	1.00	2.09	3.30
17	四氯化碳	12.487	1.24	0.79	2.60	3.40
18	1,2-二氯丙烷	13.343	3.00	0.58	1.10	4.98
19	一溴二氯甲烷	13.590	2.76	0.97	4.25	4.09
20	三氯乙烯	13.648	2.49	1.29	3.60	5.21
21	顺-1,3-二氯-1-丙烯	14.710	1.14	0.66	1.41	4.49
22	反-1,3-二氯-1-丙烯	15.358	0.85	0.79	1.11	4.29
23	1,1,2-三氯乙烷	15.537	1.10	0.70	1.38	5.14
24	二溴一氯甲烷	16.279	1.39	1.10	2.39	3.87
25	1,2-二溴乙烷	16.524	1.03	1.18	1.40	5.26

26	四氯乙烯	16.996	1.38	1.31	2.94	4.56
27	氯苯	17.684	0.63	1.11	1.17	4.80
28	三溴甲烷	18.303	1.37	1.69	2.89	1.90
29	1,1,2,2-四氯乙烷	18.668	0.67	1.43	2.57	4.66
30	氯代甲苯	20.462	0.90	0.56	2.22	3.38
31	间二氯苯	20.480	1.20	0.96	3.51	2.40
32	对二氯苯	20.549	1.02	1.54	4.53	2.19
33	邻二氯苯	20.917	1.47	0.73	4.17	2.35
34	1,2,4-三氯苯	22.767	1.88	0.88	2.39	3.13
35	六氯丁二烯	23.251	2.46	1.13	2.37	2.16

## 2.4 加标回收测试

采用高纯氢气为样品气，分别添加硫化物4 nmol/mol、甲醛1 nmol/mol，卤化物25 nmol/mol（选择其中28种）进行加标回收测试，结果见表13。

表 13. 硫化物、甲醛和卤化物加标回收率(n=6, RSD%)

No.	化合物	RSD%	平均值	回收率%	No.	化合物	RSD%	平均值	回收率%
1	硫化氢	0.80	4.07	102	20	三氟三氯乙烷	0.50	25.09	100
2	羰基硫	0.43	4.12	103	21	顺 1,2-二氯乙烯	0.60	24.97	100
3	甲硫醇	0.56	4.15	104	22	二氯乙烷	0.80	24.97	100
4	乙硫醇	0.85	4.03	101	23	反 1,2-二氯乙烯	1.40	24.69	99
5	甲硫醚	0.95	4.11	103	24	三氯甲烷	0.64	25.02	100
6	二硫化碳	0.88	4.28	107	25	1,2-二氯乙烷	0.69	24.80	99
7	甲乙硫醚	0.89	4.07	102	26	三氯乙烷	0.38	24.84	99
8	噻吩	1.23	4.12	103	27	四氯化碳	0.58	24.87	99
9	乙硫醚	1.11	4.13	103	28	1,2-二氯丙烷	0.45	25.07	100
10	甲醛	4.91	1.00	100	29	一溴二氯甲烷	0.64	24.88	100
11	二氟二氯甲烷	0.52	24.97	100	30	三氯乙烯	0.82	25.34	101
12	一氯甲烷	2.48	23.55	94	31	顺-1,3-二氯-1-丙烯	0.63	24.71	99
13	二氯四氟乙烷	0.71	25.38	102	32	反-1,3-二氯-1-丙烯	0.87	24.52	98
14	氯乙烯	0.44	24.75	99	33	1,1,2-三氯乙烷	0.67	25.21	101
15	溴甲烷	0.38	25.32	101	34	二溴一氯甲烷	0.93	24.85	99
16	氯乙烷	0.79	24.81	99	35	1,2-二溴乙烷	0.76	25.07	100
17	一氟三氯甲烷	0.40	24.89	100	36	四氯乙烯	0.78	25.64	103
18	1,1-二氯乙烯	0.36	24.56	98	37	三溴甲烷	0.98	25.01	100
19	二氯甲烷	0.60	24.91	100	38	1,1,2,2-四氯乙烷	0.83	26.01	104

结果显示4 nmol/mol的硫化物的加标回收率在101~107%范围内，1 nmol/mol甲醛的加标回收率为100%，一氯甲烷的25 nmol/mol加标回收率为94%，其余27种卤化物在25 nmol/mol的加标回收率94~104%。加标样品良好的回收率展示了系统超高的稳定性。

### 3. 结论

本文采用 GCMS-QP2020 NX+SCD，结合电制冷低温型预浓缩仪，一次进样实现痕量的硫化物，甲醛和有机卤化物的分析，实验表明,痕量硫化物最低检出限可达 0.002 nmol/mol，且在 0.01 nmol/mol-10nmol/mol 范围内表现出良好的线性和重复性。甲醛和有机卤化物分析同样达到理想效果，甲醛的校正浓度范围在 0.2~20 nmol/mol ( $R^2=0.9999$ )，卤化物以一氯甲烷为典型化合物，校正浓度范围 1~100 nmol/mol ( $R^2=0.9997$ )，且甲醛在 0.5 nmol/mol 的低浓度水平下峰面积 RSD%小于 7% (n=6)，2.5 nmol/mol 低浓度下的 35 种有机卤化物峰面积 RSD%在 0.63-3.00%，足以说明整套系统良好的运行稳定性，完全满足 GB/T 37244-2018 及最新团体标准 T/CECA-G 0180-2022 等的要求。该系统无需液氮冷却，可以实现吸附管、采样罐、气袋和在线等多种进样方式，可为不同应用场景客户提供便利，为氢气质量控制提供有力保障。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 气相色谱法（SCD 检测器）测定天然气中微量有机硫化物

**摘要：**本文使用岛津气相色谱仪Nexis GC-2030 SCD建立了测定天然气中的微量甲硫醇、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等有机硫化物的分析方法。使用自动气体六通阀进样，天然气样品经DB-Sulfur毛细柱分离后进入SCD检测；结果显示：上述硫化物检测下限为10ppb(V/V)级；在1.0~20.0 mg/m<sup>3</sup>的浓度范围内，6种硫化物标准曲线线性相关系数均优于0.9999；峰面积RSD均优于1%（n=4），本方法重复性和灵敏度良好，分析时间短，可用于天然气中微量硫化物组分的测定。

**关键词：**气相色谱仪 SCD 硫化物

天然气作为原料和燃料被广泛地用于工业和民用；天然气中的硫化物对其运输、贮存和使用安全及环境均会产生不利影响，微量硫化物的存在不仅会腐蚀设备、污染环境，还会危害人体健康。天然气中硫化物主要包括硫化氢、羰基硫、硫醇、硫醚、噻吩、四氢噻吩及其他硫化物。天然气中微量硫化物的准确分析对天然气净化行业脱硫工艺具有重大的指导意义；硫化物的准确含量是商品天然气最重要的安全、环保和质量指标，是天然气质量检测必不可少的项目。

GB 17820-2018《天然气》质量标准相比于 GB 17820-2012 除了对总硫和硫化氢有相应的要求外还对有机硫中的硫醇提出了具体的要求，气相色谱法分析微量硫化物用外标法定量；FPD,PPFD 等检测器需要一一对应的标准物；而SCD对硫是等摩尔响应检测器,可以用一种容易获得的标准气体计算所有的目标组分，提高了方法的可操作性。本文参考 GB/T 11060.10 和 ASTM D5504 使用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 SCD 建立了测定天然气中微量甲硫醇、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等有机硫化物的方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 (SCD检测器)

### 1.2 分析条件

进样：气体惰化六通阀

惰化定量环：1mL

载气：He

载气控制方式：恒流量 2.0 mL/min

硫惰化毛细进样口温度：200°C

进样方式：分流进样 分流比: 10:1

色谱柱：DB-Sulfur, 60m×0.32mm×4.2μm

柱温程序：50°C(1min)-10°C/min-120°C(0min)  
-30°C/min-180°C(4min)

### 1.3 SCD检测器参数

接口温度：200°C

燃烧器温度：850°C

氢气流量：80 mL/min

氮气流量：40 mL/min

氧气流量：10 mL/min

臭氧流量：25 mL/min

氢气流量：30 mL/m



## 1.4 取样及进样系统

### 1.4.1 取样系统:

涂敷等特殊处理内壁的 4L 高压取样钢瓶及瓶头阀, 惰化稳流阀, 惰化 1/16 英寸不锈钢管。

### 1.4.2 进样系统:

硫惰化自动六通进样阀; 硫惰化 1mL 定理环, 惰化 1/16 英寸不锈钢管, 硫惰化毛细分流进样口。

## 1.5 自动进样阀事件

表 1. 自动进样阀事件表

时间(分钟)	设备	事件	设定值
0.01	其它	事件	260
1.00	其它	事件	-260

## 1.6 标准气体信息

1.6.1 标准气体由四川中测标物科技有限公司生产。

1.6.2 标气浓度以硫计(mg/m<sup>3</sup>), 每瓶六种混和标准样品, 五种浓度; 详见表2。

表 2. 混和标准样品 浓度以硫计(mg/m<sup>3</sup>)

瓶号	81703169#	81703019#	81704076#	82512034#	81703075#
甲硫醇	0.999	2.99	5.00	10.0	20.0
二硫化碳	1.01	3.01	5.03	10.1	20.1
叔丁硫醇	0.998	2.99	5.00	10.0	20.0
乙硫醚	1.00	3.01	5.02	10.1	20.1
四氢噻吩	0.996	2.99	4.99	10.0	20.0

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好取样系统后完全置换三次; 连接上进样系统后置换 5 分钟; 按上述分析条件分析。14 分钟内完成天然气中 6 种硫化物的分析, 各种硫化物分离度均优于 3.0, 典型色谱图见图 1。

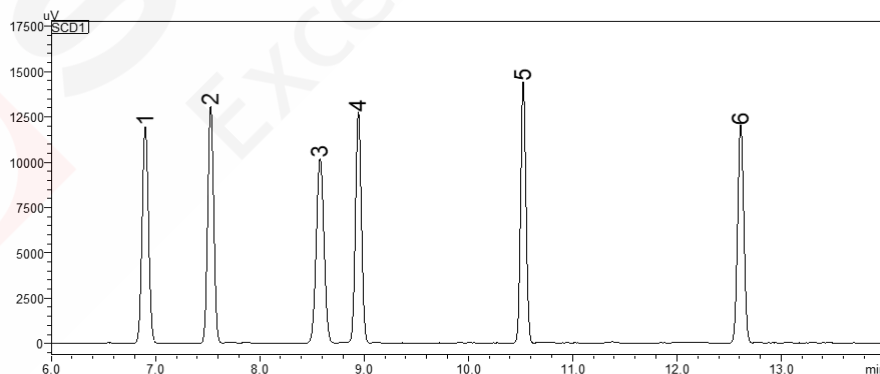


图 1. 6 种硫化物色谱图

### 2.2 标准曲线及线性相关系数

表 2 中的 5 瓶混合标准样品按 81703169#、81703019#、81704076#、82512034#、81703075# 的瓶号顺序浓度从底到高依次进样分析各 4 次, 以浓度为横坐标, 平均峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 6 种有机物的标准曲线如图 2 所示, 线性方程及相关系数见表 3。

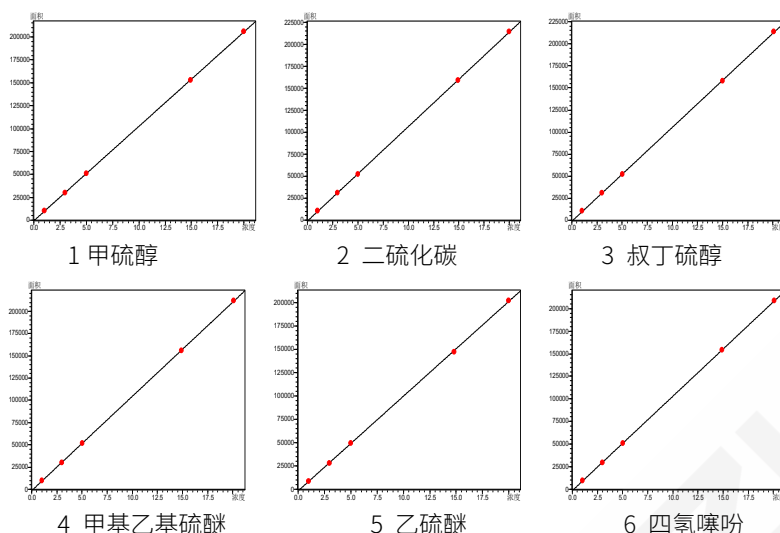


图 2.6 种硫化物标准曲线

表 3.6 种硫化物线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R <sup>2</sup> )
甲硫醇	Y = 10306.3X - 615.726	0.99997
二硫化碳	Y = 10659.1X - 1118.35	0.99993
叔丁硫醇	Y = 10753.3X - 987.799	0.99996
甲基乙基硫醚	Y = 10442.0X - 1368.21	0.99996
乙硫醚	Y = 10588.5X - 1355.98	0.99995
四氢噻吩	Y = 10166.0X - 1784.13	0.99991

### 2.3 重复性及检测下限

每瓶天然气中六种硫化物混合标气重复进样 4 次，测试色谱峰面积重复性，其中瓶号为 81703169# 标准样品(1.0mg/m<sup>3</sup> 浓度点)的峰面积重复性最差但也优于 1.0%，其余各瓶标准样品的峰面积重复性都大大优于 1.0%；以瓶号为 81703169# 标准样品(1.0mg/m<sup>3</sup> 浓度点)分析结果为例统计重复性与检测下限见表 4。

表 4.6 种硫化物检测结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时(min)	RSD%	LOD(mg/m <sup>3</sup> )
1	甲硫醇	methyl mercaptan	74-93-1	6.898	0.454	0.014
2	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	7.526	0.442	0.013
3	叔丁硫醇	t-butyl mercaptan	75-66-1	8.576	0.948	0.017
4	甲基乙基硫醚	Methylthioethane	624-89-5	8.943	0.871	0.013
5	乙硫醚	diethyl sulfide	352-93-2	10.524	0.954	0.012
6	四氢噻吩	Tetrahydrothiophene	110-01-0	12.609	0.473	0.014

## 3. 结论

本方法采用岛津气相色谱仪 Nexis GC-2030 SCD 分析天然气中微量硫化物，具有分析时间短、灵敏度高、重复性好等特点，可以有效地应对 GB/T 11060.10 和 ASTM D5504 的分析要求。从标准曲线可以看出 SCD 检测器信号对浓度的响应系数各种硫化物都在 1.0×10<sup>4</sup> 以上，这为使用一种易得的标准品分析样品的形态硫提供了很大的方便。

# 气相色谱法（SCD 检测器）测定中间馏分油中含硫化合物

**摘要：**本文采用岛津气相色谱仪结合硫化学发光检测器（Nexis GC-2030 SCD）建立了中间馏分油中含硫化合物的测定方法。在 1~100 mg/L 浓度范围内各组分的线性关系良好（相关系数 0.999），方法检出限在 0.05mg/L。浓度为 1 mg/L 的硫化物标样连续进样分析 5 针，峰面积 RSD 小于 4%；2~100mg/L 的硫化物标样连续进样分析 5 针，峰面积 RSD 小于 2%。该方法简单，灵敏度高，可以有效的检测中间馏分油中的含硫化合物。

**关键词：**气相色谱仪 SCD 硫化学发光检测器 中间馏分油 含硫化合物

石油是一个多组分的复杂混合物，其沸点范围很宽，从常温一直到 500℃以上。一般把原油在常压蒸馏时从开始馏出的温度（初馏点）到 200℃之间的轻馏分称为汽油馏分（也称轻油或石脑油馏分），200℃~350℃之间的中间馏分称为煤柴油馏分，或称常压瓦斯油。在加工过程中微量硫化物会导致催化剂中毒，在使用过程中产生的 SO<sub>x</sub> 会对空气造成污染。为了保护环境和降低污染，各国立法对柴油中的硫含量提出了越来越严格的限制。各炼油企业一般采用加氢路线脱除中间馏分油中的含硫化合物。因此，对中间馏分中硫化物的结构组成、类型分布及变化规律展开研究，对脱硫剂和相关工艺的使用至关重要。

通常采用气相色谱结合特殊的检测器是测定各种含硫化合物的最有效方法，包括火焰光度检测器（FPD）、脉冲火焰光度检测器(PFPD)、原子发射光谱检测器（AED）和硫化学发光检测器（SCD）。硫化学发光检测器对硫化物等摩尔响应、灵敏度高，应用广泛。

本文采用岛津 Nexis GC-2030 SCD 系统，建立了中间馏分油中五种硫化物的分析方法，并对某炼油厂中的原料、样品中的硫化物进行了分析。该方法简单、实用，灵敏度高，可广泛用于炼油厂的中间控制。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 (SCD检测器)

### 1.2 分析条件

色谱柱: HP-PONA, 50 m×0.2 mm×0.5 μm

柱温程序: 120℃-1.5℃/min-275℃(10 min)

进样口温度: 350℃

流速控制方式: 恒流速

速度: 1 mL/min

进样方式: 分流进样

分流比: 50

检测器: SCD-2030

接口温度: 200℃

燃烧管温度: 850℃

检测器气体: H<sub>2</sub> 80 mL/min

N<sub>2</sub>: 40 mL/min

O<sub>2</sub>: 10 mL/min

O<sub>3</sub>: 25 mL/min

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

石科院提供的硫化物（苯并噻吩、二苯并噻吩、4-甲基二苯并噻吩、4,6-二苯基二苯并噻吩、2,8-二苯基二苯并噻吩、2,4,6-三甲基二苯并噻吩）标准液体标样，进样量 1  $\mu\text{L}$ ，进样分析制作标准曲线。

### 2.2 样品制备

中间馏分油样品，使用 1.5mL 样品瓶取样，进样分析，进样量 1  $\mu\text{L}$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 硫化物标准品色谱图

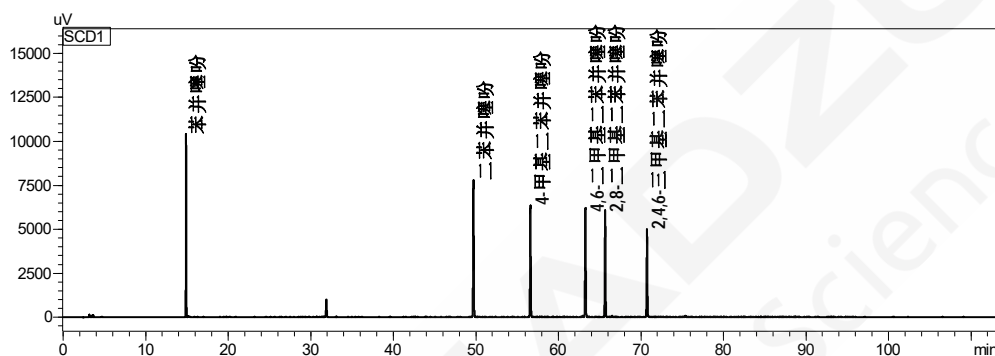


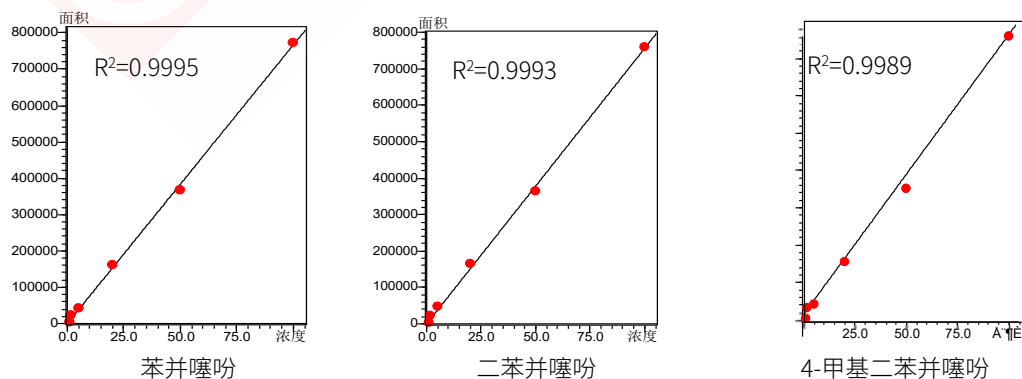
图 1. 硫化物标准品的色谱图 (5 mg/L)

表 1. 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	CAS	保留时间 (min)
1	苯并噻吩	95-15-8	14.944
2	二苯并噻吩	132-65-0	49.837
3	4-甲基二苯并噻吩	7372-88-5	56.683
4	4, 6-二甲基二苯并噻吩	1207-12-1	63.345
5	2,8-二甲基二苯并噻吩	1207-15-4	65.732
6	2, 4, 6-三甲基二苯并噻吩	185393-79-7	70.946

### 3.2 标准曲线和检出限

按照 2.1 步骤分别取标样 1 - 6，其浓度分别为 1、2、5、20、50、100 mg/L 的五种硫化物标准品，取 1  $\mu\text{L}$  进样分析。以浓度为横坐标，目标化合物峰面积为纵坐标制作标准曲线，如图 2 所示。



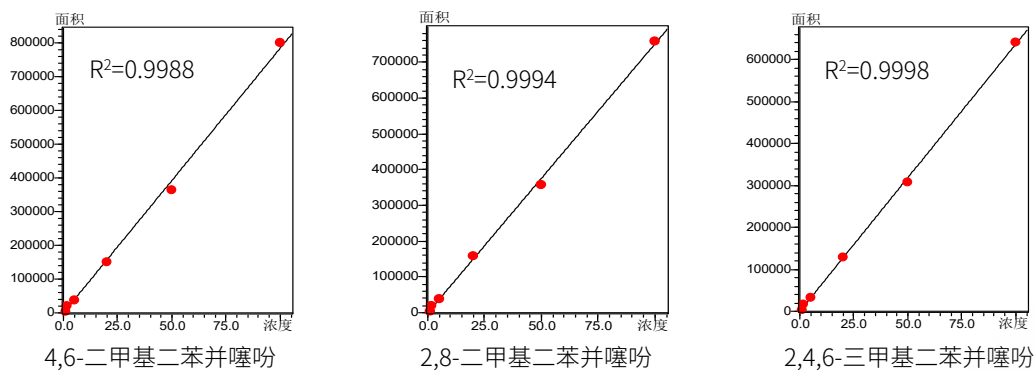


图 2. 硫化物的标准曲线

### 3.3 重复性实验

标样 1 - 6, 取 1  $\mu\text{L}$  进样分析, 连续进样 5 次, 考察仪器的重复性。实验测定结果见表 2。根据标准品数据, 计算硫化物的检出限, 检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

表 2. 硫化物的峰面积重复性 RSD (n=5) 及标样 3 (5mg/L) 的检出限

No.	组分名称	标样 1 RSD%	标样 2 RSD%	标样 3 RSD%	标样 4 RSD%	标样 5 RSD%	标样 6 RSD%	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	苯并噻吩	1.39	1.51	1.38	1.64	1.40	1.18	31
2	二苯并噻吩	3.74	1.29	1.29	1.69	1.34	1.21	50
3	4-甲基二苯并噻吩	3.00	1.64	1.51	1.47	1.47	1.05	52
4	4,6-二甲基二苯并噻吩	3.43	1.35	1.23	1.34	1.32	1.09	48
5	2,8-二甲基二苯并噻吩	3.27	1.62	1.44	1.24	1.27	1.05	52
6	2,4,6-三甲基二苯并噻吩	1.98	1.62	1.32	1.04	1.14	1.23	64

### 3.4 样品测试结果

取样中间馏分油样品, 按照 2.2 样品制备步骤取样, 上机分析。检出色谱图及测试结果如下:

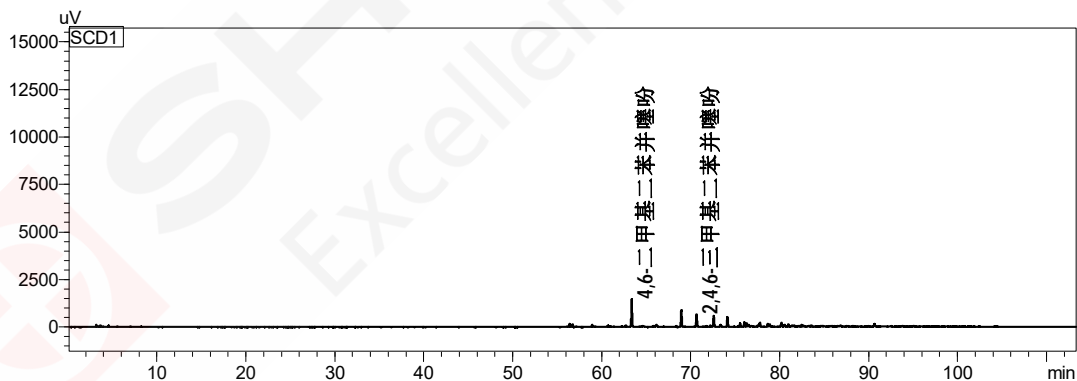


图 3. 中间馏分硫样品 (样品-1)

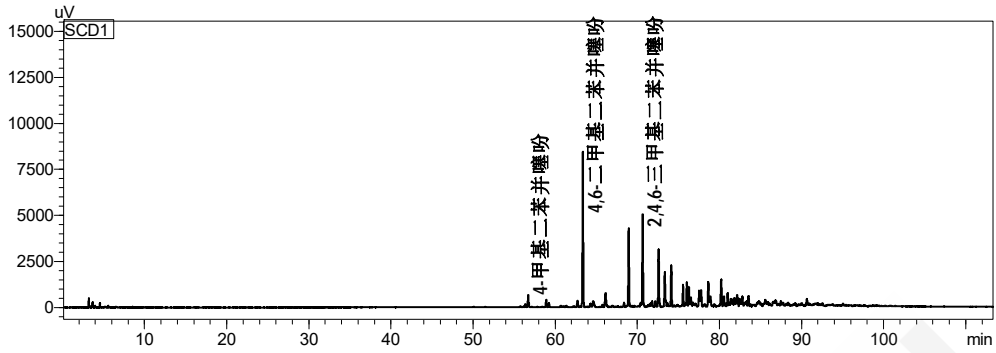


图 4. 中间馏分硫样品 (样品-2)

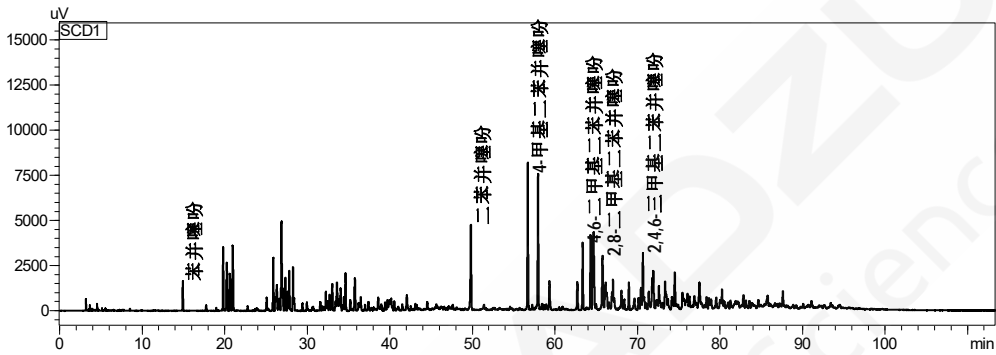


图 5. 中间馏分硫样品 (样品-3)

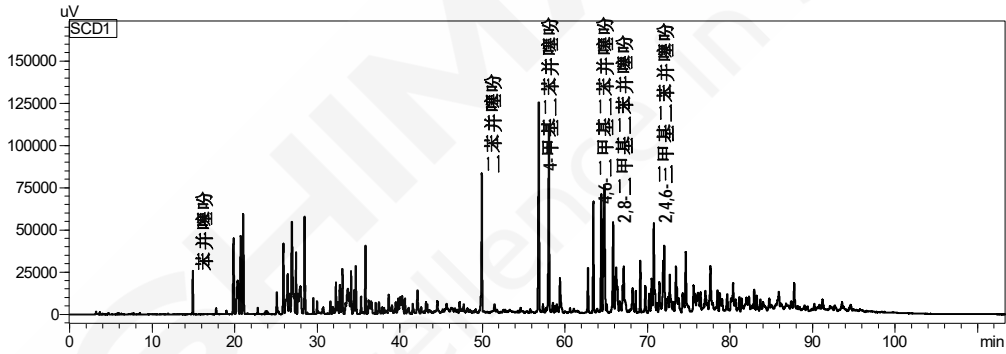


图 6. 中间馏分硫样品 (样品-4)

表 3. 中间馏分油样品测试结果

No.	组分名称	样品-1 mg/L	样品-2 mg/L	样品-3 mg/L	样品-4 mg/L
1	苯并噻吩	-	-	0.584	15.336
2	二苯并噻吩	-	-	3.205	74.962
3	4-甲基二苯并噻吩	-	0.065	6.334	121.539
4	4,6-二甲基二苯并噻吩	1.72	7.322	3.549	54.185
5	2,8-二甲基二苯并噻吩	-	-	3.287	64.989
6	2,4,6-三甲基二苯并噻吩	0.42	5.221	3.087	59.1

#### 4. 结论

本文利用岛津岛津 Nexis GC-2030 SCD 系统建立了中间馏分油中五种硫化物的分析方法。在 1~100 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数为 0.999。除了最低浓度 1 mg/L 的样品连续进样 5 针，峰面积 RSD 均小于 4%，其他 5 个浓度的标样连续进样 5 针，峰面积 RSD 均小于 2%。该方法样品不需要做复杂前处理，直接称样上机分析就能得到结果，可以更简单快捷的分析微量硫化物。





## 气相色谱法（SCD 检测器）测定天然气中的硫组分

**摘要：**在石油化学工业产品的制造上，天然气中存在的微量硫化物会加重因设备的腐蚀以及催化剂反应的阻碍所导致的品质恶化，所以，一般情况下会从制造流程中去除。因此，微量硫化物的分析不仅对石油化学产品的品质管理有重要意义，对制造设备的安全性管理以及制造流程的评价也有非常重要的意义。本应用报告中，介绍使用硫化学发光检测系统 NexisSCD-2030 以依据 ASTM D5504 的条件对天然气中的挥发性硫成分（14 种）进行分析并对线性和重现性进行确认。

### 1. 样品的准备

准备了 14 种硫化物混合气体（气体①）、稀释用气体（氮）（气体②）以及标准天然气（气体③）的 3 种标准气。在样品的调整中，使用了 200mL 的注射器。各种气体的成分组成如表 1 所示。

表 1 硫化物混合气及稀释气

14 种硫化物混合气体		稀释用气体	
化合物	浓度	化合物	浓度
硫化氢	0.93ppm	氮气平衡气	99.9995%
羰基硫	0.96ppm	标准天然气	
甲硫醇	0.99ppm	甲烷平衡气	86.595%
乙硫醇	0.98ppm	氮气	0.1%
二甲基硫醚	1.00ppm	二氧化碳	0.3%
2-丙硫醇	0.95ppm	乙烷	8.5%
叔丁硫醇	1.09ppm	丙烷	3.5%
1-丙硫醇	1.00ppm	正己烷	0.05%
甲基乙基硫醚	0.98ppm	异戊烷	0.05%
噻吩	1.02ppm	正戊烷	0.05%
二乙基硫醚	0.99ppm	异丁烷	0.4%
正丁硫醇	0.95ppm	正丁烷	0.4%
二甲基二硫化物	0.97ppm	氧气	0.06%

### 2. 实验部分

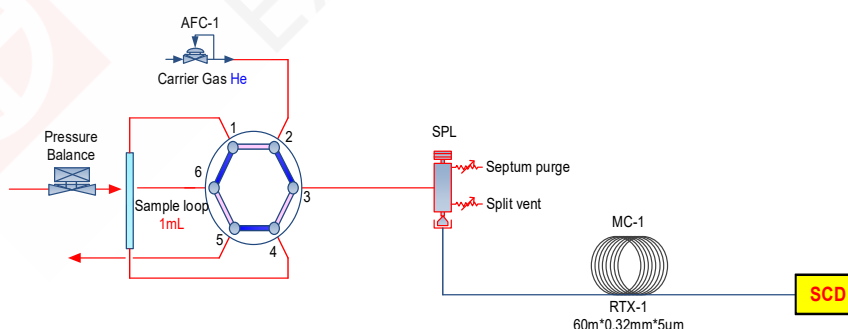


图 1. 流路图

本系统的构成如图 1 所示。在该系统中，搭载有可独立温控的气体分析专用的分流/不分流单元 SPI (Splitter Injector)。样品通过进样 6 通阀导入 GC。为了防止微量硫化物的吸附，在全样品流路（阀、定量环、气体配管、SPL、色谱柱等）使用了惰性部件。

分析条件如下:

主机: Nexis GC-2030

进样阀六通阀定量环: 1ml

进样口: SPL

色谱柱: SH-Rtx-1, 60 m X 0.53 mm X 7 μm

保护柱: Deactivated fused silica tubing,  
0.3 m X 0.32 mm

检测器: SCD

进样口温度: 150°C

分流比: 1: 9

载气: He

载气模式: 恒流 (6ml/min)

升温程序: 30°C (1.5 min) -10°C/min -200°C  
(3 min)

检测器: SCD-2030

接口温度: 200°C

燃烧管温度: 850°C

检测器气体: H<sub>2</sub> 100 mL/min

N<sub>2</sub> 10 mL/min

O<sub>2</sub> 12 mL/min

O<sub>3</sub> 25 mL/min

### 3. 实验结果

在 ASTM D5504 中, 对硫成分的定量指定了外标法。在本讨论中, 对 14 种硫化物做了线性。使用稀释用气体 (气体②) 对 14 种硫化物混合气体 (气体①) 进行稀释, 配制了 4 种浓度 (50ppb, 100ppb, 500ppb, 1ppm) 的 14 种硫化物混合样品。该色谱如图 2 所示。此外, 各成分的线性以及 1ppm 的峰面积重现性 (n=5) 的结果如表 3 所示。使用 NexisSCD-2030, 无论样品浓度如何, 都能够利用氧化还原燃烧器的高反应效率和电子式流量控制器的精密流量控制稳定地检测出硫化物。任何组分的标准曲线的相关系数 R<sup>2</sup> 均在 0.999 以上且有良好的线性和峰面积重现性。

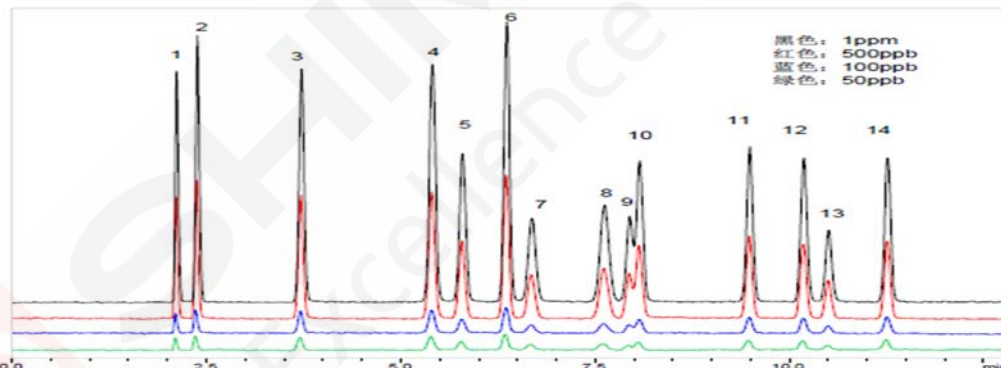


图 2. 14 种硫化物混合样品的色谱 (50ppb, 100ppb, 500ppb, 1ppm)

表 2. 14 种硫化物标准下的线性、重现性

化合物	线性(50ppb, 100ppb, 500ppb, 1ppm) R <sup>2</sup>	重现性 n=5(1ppm), Peak Area RSD%
硫化氢	0.9999	1.09
羰基硫	0.9999	0.35
甲硫醇	0.9998	0.91
乙硫醇	1.0000	0.90
二甲基硫醚	0.9998	0.68
二硫化碳	1.0000	0.29
2-丙硫醇	0.9998	1.39
叔丁硫醇	0.9999	0.51

1-丙硫醇	0.9994	2.15
甲基乙基硫醚	0.9995	0.68
噻吩	0.9998	1.06
二乙基硫醚	0.9996	0.85
正丁硫醇	0.9997	2.31
二甲基二硫化物	0.9997	0.87

#### 4. 结论

ASTM5504 的系统适合性试验，对碳氢化合物共存下的硫化物的分析性能进行评价。为了了解本系统对碳氢化合物的影响，使用稀释气体（氮）（气体②）对 10mL 的 14 种碳氢化合物混合气体（气体①）稀释 20 倍，配制了 14 种硫化物标准气体（各 50ppb）。为了进行比较，在 10mL 的 14 种碳硫化物混合气体（气体①）中加入包含碳氢化合物的标准天然气（气体③），并稀释 20 倍，配制了 14 种硫化物天然气（各 50ppb）。

得到的色谱图如图 3 所示。14 种硫化物标准气体（各 50ppb）：（黑色）以及 14 种硫化物天然气（各 50ppb）：（红色）的色谱中，同样检测出了 14 种成分的硫化物。此外，根据标准天然气（气体③）：（蓝色）的色谱，可以发现未检测出天然气中的碳氢化合物成分。根据这些结果可知，Nexis SCD-2030 不受碳氢化合物的骤冷的影响，能够选择性地检测出低浓度的硫化物。

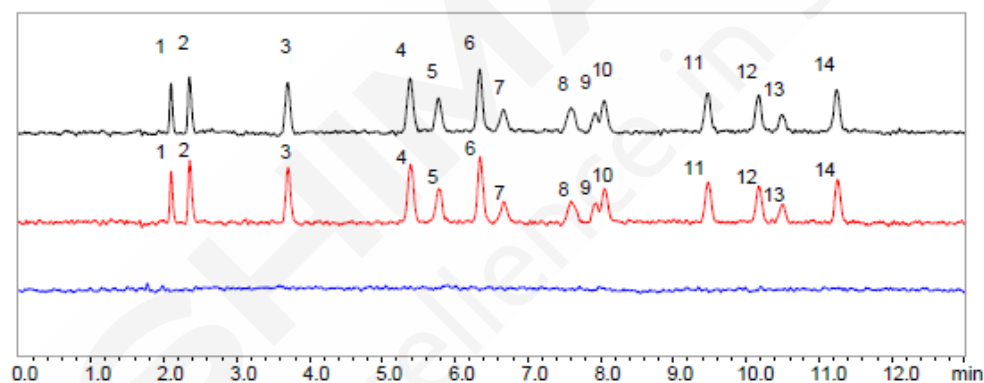


图 3. 标准样品，实际样品，标准天然气的色谱分析

黑色：14 种硫化物混合标准气体（各 50ppb）

红色：14 种硫化物混合标准气体（各 50ppb）

蓝色：标准天然气（各 50ppb）

# 气相色谱法 (SCD 检测器) 测定燃料油中硫化物

**摘要:** 在ASTM D5623中, 在汽油等具有约230°C以下的最终沸点的燃料的硫化物分析中, 使用了气相色谱仪的硫化学发光检测器 (GC-SCD)。Nexis SCD-2030将碳氢化合物的骤冷影响降到最低, 对复杂的碳氢化合物基质中含有的硫化物也显示出高选择性以及线性。本应用报告中, 介绍使用NexisSCD-2030对ASTM D5623的目标硫化物组分的分析。

## 1. 实验部分

设备配置和分析条件如表 1 所示。为了防止低浓度硫化物被吸附, 使用惰性处理的样品气化室 SPL-2030(P/N:S221-77100-61)。

主机: Nexis GC-2030 /AOC-20i plus	柱温箱: 40 °C(3 min)-10 °C/min -250 °C(16 min)
色谱柱: SH-Rxi-1MS, 30 m x 0.32 mm x 4 μm	接口温度: 200°C
Detector: SCD-2030	燃烧管温度: 850°C
进样体积: 1 μL	检测器气体:
分流比: 1:9	H <sub>2</sub> : 100 mL/min,
进样口温度: 275 °C	N <sub>2</sub> : 10 mL/min,
载气: He	O <sub>2</sub> : 12 mL/min,
载气模式: 恒流 (2.8 mL/min)	O <sub>3</sub> : 25mL/min

## 2. 结果与讨论

### 2.1 硫标准样品的色谱

使用 ASTM D5623 目标硫化物 19 种成分配制了 STD1 (10 种成分、甲苯溶剂) 以及 STD2 (9 种成分、正己烷溶剂)。考虑溶剂对于目标组分峰值的影响, 使用了甲苯、正己烷 2 种溶剂。在各标准样品中作为内标 (I.S.) 使用了 1ppm 苯硫醚。10μg/g 的 STD1 以及 STD2 的色谱如图 1 所示。

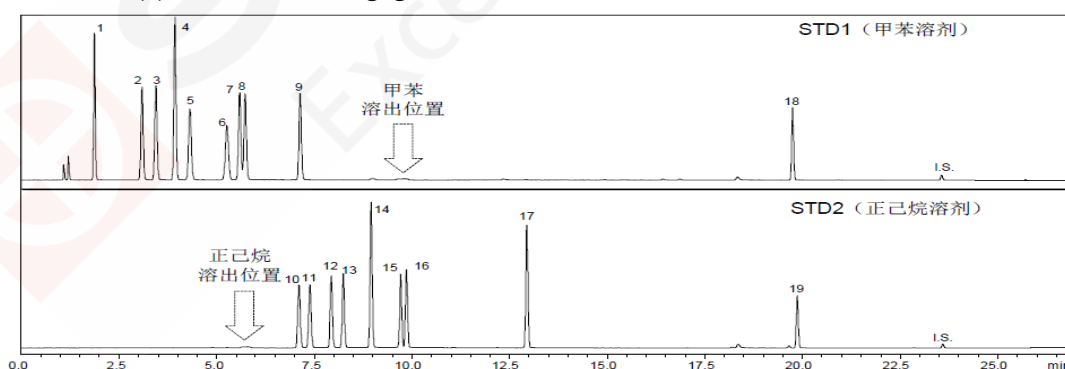


图 1. 19 种硫化物色谱图 (各 10μg/g)

### 2.2 硫标准样品的重现性以及线性:

使用目标组分和内标的面积比, 确认了硫化物的重现性和线性 (表 2)。通过 0.1~100 μg/g 中各成分的重现性 RSD%(n=5)和直线性得到了良好的结果。作为参考, 2-丙硫醇和二甲二硫的标准曲线如图 2

表 1. 各种硫化物面积比重现性和直线性(浓度  $\mu\text{g/g}$ )

化合物	0.1 $\mu\text{g/g}$	1 $\mu\text{g/g}$	10 $\mu\text{g/g}$	100 $\mu\text{g/g}$	R <sup>2</sup>
甲硫醇	7.1	1.8	5.1	3.0	0.9999
乙硫醇	6.5	1.5	3.7	2.3	0.9999
二甲基硫醚	6.8	1.3	3.7	2.4	0.9999
二硫化碳	7.3	1.9	4.4	2.7	0.9999
2-丙硫醇	6.7	1.4	2.9	2.0	0.9999
2-甲基-2-丙硫醇	9.7	2.8	2.5	1.9	0.9999
1-丙硫醇	6.3	1.4	2.9	1.9	0.9999
噻吩	6.7	1.7	2.8	2.2	0.9999
丁炔醇 I	8.5	3.4	1.7	2.4	0.9999
2-甲基-1-丙硫醇	8.5	3.1	1.7	2.3	0.9999
二乙基硫醚	4.8	2.9	1.9	2.3	0.9999
1-丁硫醇	9.1	3.8	1.8	2.4	0.9999
二硫化物	1.9	2.6	2.1	2.3	1.0000
2-甲基噻吩	9.7	3.2	1.8	2.3	0.9999
3-甲基噻吩	6.0	2.8	1.5	2.4	0.9999
二乙基二硫醚	3.7	2.8	1.8	2.4	0.9999
5 甲基苯并噻吩	9.4	1.5	1.9	1.8	0.9999

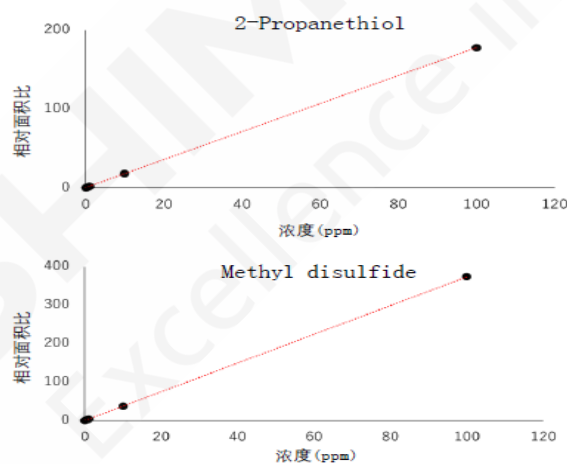


图 2. 硫化物的标准曲线

### 2.3 硫标准样品的分析长期稳定性

Nexis SCD-2030 在行业中首次采用横向放置方式的氧化还原室，通过充分确保室内的反应空间和反应时间，促进样品的氧化还原反应，实现了稳定的分析。为了评价分析的长期稳定性，将表 2 所示的 19 种硫化物配制为 10 $\mu\text{g/g}$  (硫浓度)，连续分析了 16 天。对沸点不同的 4 种成分、1-丁硫醇 甲基二硫化物，二乙基二硫醚，3-甲基苯丙噻吩 (沸点 98 $^{\circ}\text{C}$ ~273 $^{\circ}\text{C}$ ) 和苯硫醚 (内标) 的响应因子变动和绝对面积值变动监测 16 天的结果如图 4 所示。各图表示连续分析的平均值，作为误差范围通过误差线表示了标准偏差的 3 倍 (3 $\sigma$ ) 的值。关于每天的分析数据，响应因子以及绝对面积值全部在标准偏差的 3 倍值以下，获得了良好的长期稳定性以及日内重现性。

表 2. 长期稳定性分析中的硫化物的相对标准偏差

化合物	1-丁硫醇	甲基二硫化物	二乙基二硫醚	3-甲基苯并噻吩
响应因子 RSD(%)	1.4	1.2	1.9	1.6
绝对面积 RSD(%)	3.5	3.6	3.8	3.4

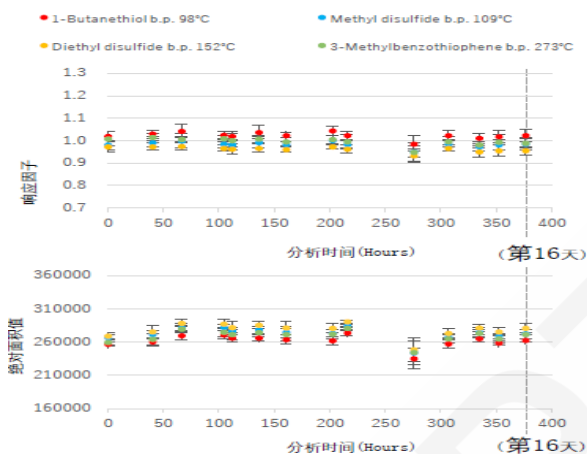


图 3. 响应因子（相对面积值）和绝对面积值的时间推移

### 3. 结论

通过对 ASTM D5623 的目标硫化物组分进行的标准验证和长期稳定性实验，证明 Nexis SCD-2030 对此标准有很好的适用性。

# 气相色谱法（SCD 检测器）测定啤酒中的挥发性硫化物



图 1. Nexis SCD-2030

**摘要：**啤酒的制造工序、制造后的保存方法会产生影响啤酒口味的挥发性硫化物。此外，有时还会生成影响啤酒品质并造成涩味的物质。但是，硫化物临界值虽然非常低，但微量浓度也会对品质存在影响，所以，需要进行浓缩等前处理和高灵敏度的分析。在本应用报告中，使用作为硫化物的选择性检测器的硫化学发光检测器（SCD）以及顶空进样器，对市售的 3 种不同品牌的啤酒中的挥发性硫化物进行了分析。

## 1. 样品的准备

作为样品准备了 3 种不同品牌的啤酒。不对这些室温下的啤酒样品进行脱气，称量 5g，封入顶空进样瓶，然后作为内标，加入 5 $\mu$ L 乙基甲基硫化物水溶液，相当于 100pL/g，进行密封。将此进样瓶放入顶空进样器，进行分析。关于二甲基硫醚，硫甲基乙酸甲酯

二甲基二硫化物，甲基硫醚，使用标准添加法进行定量，所以，对于 5g 啤酒，添加了各硫化物 5 $\mu$ L，以达到与下列表 1 的浓度相当的添加量。

表 1. 在 5g 啤酒样品中添加的各硫化物的浓度(pL/g)

成分	1	2	3	4
二甲基硫醚	0	10	5	10
硫甲基乙酸甲酯	0	10	5	1
二甲基二硫化物	0	10	5	1
甲基硫醚(IS)	100	100	100	100

## 2. 实验部分

主机: Nexis GC-2030 / SCD-2030 / HS-20

柱温箱温度: 45 °C

传输线温度: 95 °C

传输线温度: 95 °C

瓶压: 150 kPa

样品瓶保温时间: 40 min

加压时间 : 1 min

瓶加压平衡时间 : 0.1 min

加压时间: 1 min

加载加压时间: 0.1 min

进样时间: 1 min

冲洗时间: 5 min

进样模式: 分流 分流比:5

载气:He

载气模式:恒定线速度 (45 cm/sec)

色谱柱:SH-Rxi-1 MS, 30 m  $\times$ 0.32 mm  
 $\times$  4.00  $\mu$ m



升温程序:35 °C(5 min)-5 °C/min -100 °C-10 °C  
/min -230 °C(5 min)

检测器:硫化学发光检测器 (SCD)

接口温度:200°C

燃烧温度:850°C

检测器气体流量:

H<sub>2</sub>: 80.0 mL/min

N<sub>2</sub>: 40.0 mL/min

O<sub>2</sub>: 10.0 mL/min

O<sub>3</sub>: 25.0 mL/min

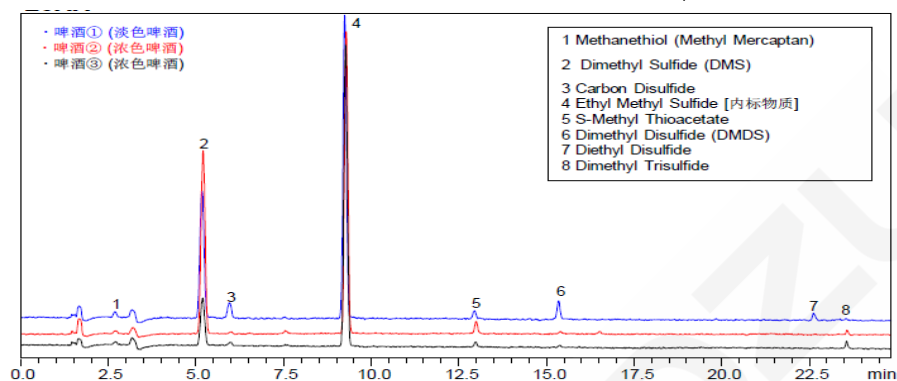


图 2. 3 种啤酒的色谱图

### 3. 结果与讨论

3 种啤酒的色谱如图 1 所示。可以检测出 7 种不同的硫化物。对二甲基硫醚，硫甲基乙酸甲酯，二甲基二硫化物，甲基硫醚使用标准添加法进行了定量。各啤酒中的 3 种硫化物的定量结果如表 3 所示。此外，作为参考，啤酒③中的二甲基硫醚各添加量的色谱放大图如图二所示，标准曲线如图三所示。

表 2. 各啤酒中的硫化物的定量结果(pL/g)

化合物	啤酒 1	啤酒 2	啤酒 3
二甲基硫醚	66	96	18.6
硫甲基乙酸甲酯	7.23	11.6	3.97
二甲基二硫化物	1.93	0.106	0.054

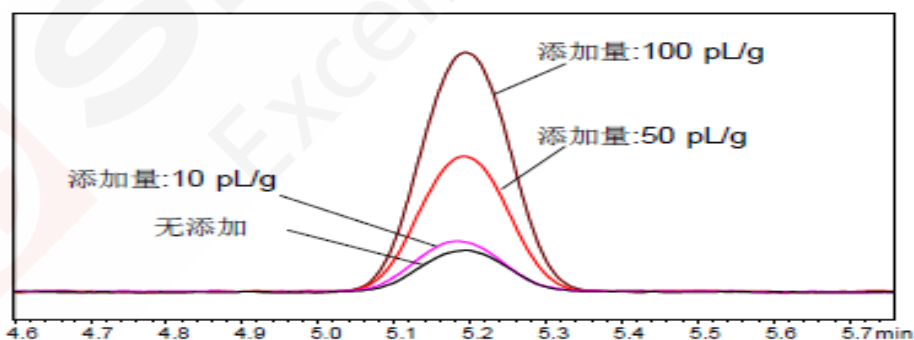


图 3. 啤酒③的 Dimethyl Sulfide 各添加量的色谱

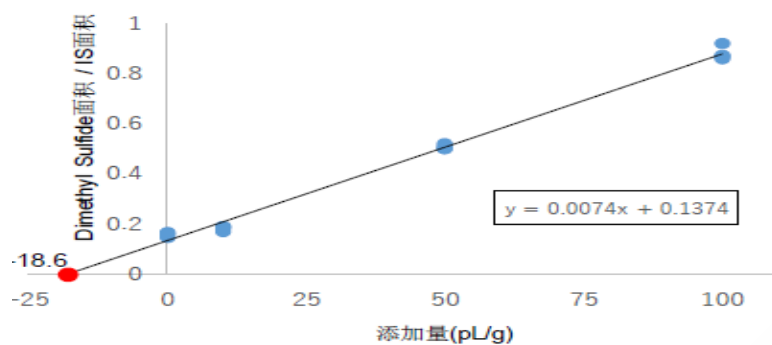


图 4. 啤酒③的 Dimethyl Sulfide 的标准曲线

#### 4. 结论

在没有对啤酒进行浓缩处理的情况下，检测出了 7 种对啤酒口味产生影响的挥发性硫化物。并且，可以对各啤酒中含有的硫化物进行定量和定性。

## 气相色谱法（SCD 检测器）测定苯中痕量噻吩

**摘要：**噻吩和硫化物的燃烧产生的硫的氧化物污染环境，也能使催化剂中毒，因此，油品的生产过程，对于硫的指标控制，需要高灵敏度的硫分析手段，过往我们介绍过 FPD 检测器分析手段。根据 ASTM D7011 标准，介绍灵敏度更高的 SCD-2030 检测手段，灵敏度接近 0.03 mg/kg。如上图所示，新一代的 SCD-2030 表现了超高的灵敏度和稳定性，下面介绍苯中噻吩的分析案例。

### 1. 实验部分

主机 : Nexis GC-2030/AOC-20i plus	升温程序 : 40 °C (2 min) - 10 C/min - 100 °C
色谱柱 : SH-Rtx™-WAX, 30 m × 0.32 mm × 1 μm	(1 min)
检测器: SCD-2030	接口温度 : 200 °C
进样体积 : 1 μL	炉温 : 850 °C
进样模式 : Split	检测器气体流量 :
分流比 : 5	H <sub>2</sub> : 100 mL/min,
进样温度 : 125 °C	N <sub>2</sub> : 10 mL/min,
载气 : He	O <sub>2</sub> : 12 mL/min,
载气模式 : 恒流(2.00 mL/min)	O <sub>3</sub> : 25 mL/min

苯中痕量噻吩标样准备：准备不含噻吩的苯稀释溶液，苯中噻吩标准溶液，10ppb 到 1000ppb,如图 2 所示，色谱峰分别为 50ppb 苯中噻吩，10ppb 苯中噻吩，不含噻吩的苯溶液，高纯苯。从图上可以看出，高纯苯有几个 ppb 的响应，所以配置苯中噻吩标准溶液时，需要准备不含噻吩的苯溶液，尤其是分析低含量噻吩时。

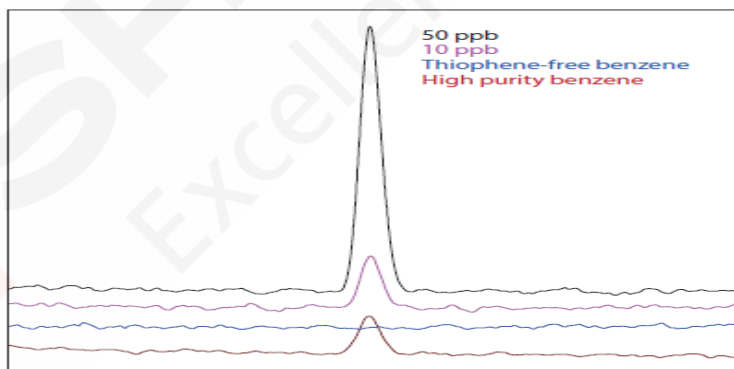


图 1. 痕量噻吩对比图

样品分析：如图 3 所示，为了便于比较，不同色谱峰的基线上下移动开。需要注意的是分析过程中，不含噻吩的苯在 1min-2min 之间有少量硫化物的响应。表 2 所示，在 10ppb 时，保留时间和面积的相对标准偏差是 n 等于 6，S/N 的灵敏度是 5.37。如果我们把检出下限设为 S/N 为 10，通过计算我们得出检测限约为 18ppb.显而易见，此次分析有很高的灵敏度，低于 ASTM D7011 要求的 0.03 mg/kg ( $\approx 25$  ppb (v/v))。

## 2. 结果与讨论

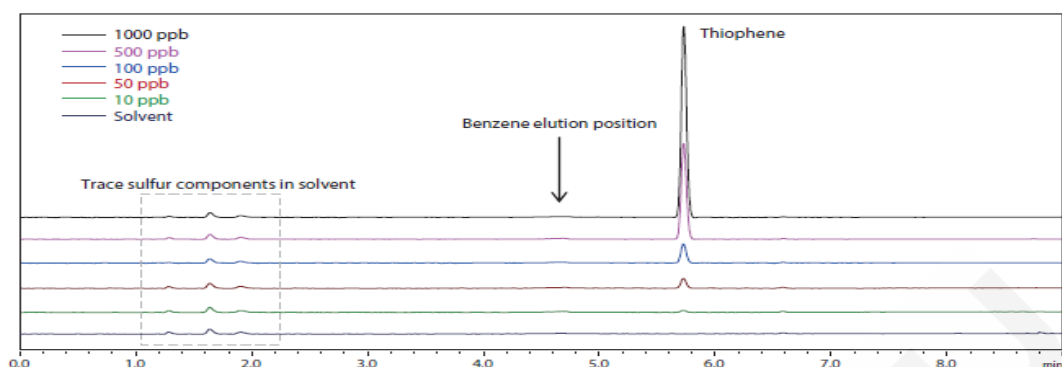


图 2. 不同浓度噻吩对比

表 1. 浓度、保留时间及面积重复性

浓度 (ppb)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	信噪比
10	0.027	9.47	5.37
50	0.006	0.58	30.0
100	0.015	0.39	57.9
500	0.011	0.57	280
1000	0.013	0.51	544

标准曲线：如图 4 的标准曲线  $R^2$  值高于 0.9999，有很好的线性，在 FPD 分析时，由于检测原理原因，面积和浓度建立曲线对数关系。在 SCD 分析时，面积和浓度完全是线性关系。

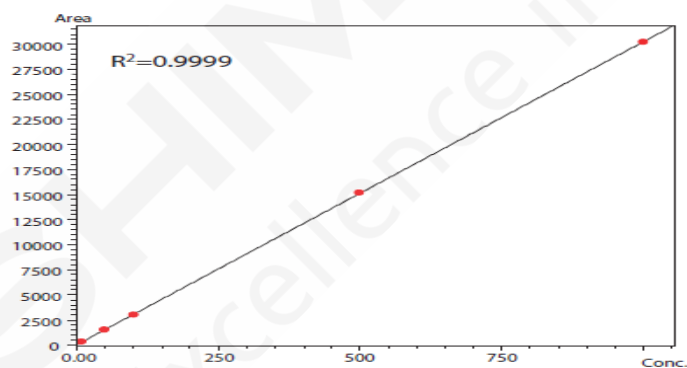


图 3. 标准曲线

## 3. 结论

根据 ASTM D7011 标准，我们测试了 Nexis SCD-2030 分析苯中痕量噻吩的检测系统。SCD-2030 有一流的灵敏度的和稳定性，显示出了良好的线性和重复性，完全符合 ASTM D7011 标准的分析要求。

## 2.2 介质阻挡放电等离子体检测器（BID）在高纯气体测定方面的应用

### 1 岛津 BID 简介

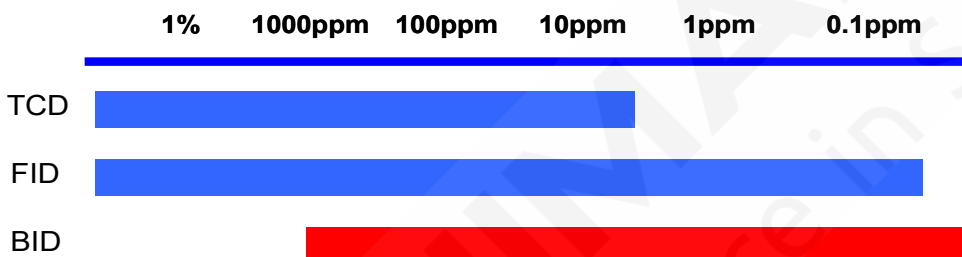
在氦气中，通过在石英玻璃管（绝缘介质）上加高电压，产生氦等离子体。色谱柱流出的组分在氦等离子体的能量轰击下离子化，收集极收集产生的离子，形成电流，输出色谱峰。氦等离子体具有极高的光子能量（17.7eV），因此 BID 检测器可以高灵敏度检测除 Ne 和载气 He 之外的全部化合物，是真正意义上的下一代通用型检测器。

### 2 岛津 BID 的优势

BID 是岛津全新开发的通用型检测器，通过介质阻挡放电产生的氦等离子体进行电离（离子化）。英文全称 Barrier Discharge Ionization Detector，BID 能够检测除 He（载气）和 Ne 之外的所有有机和无机化合物。

#### 2.1 高灵敏度

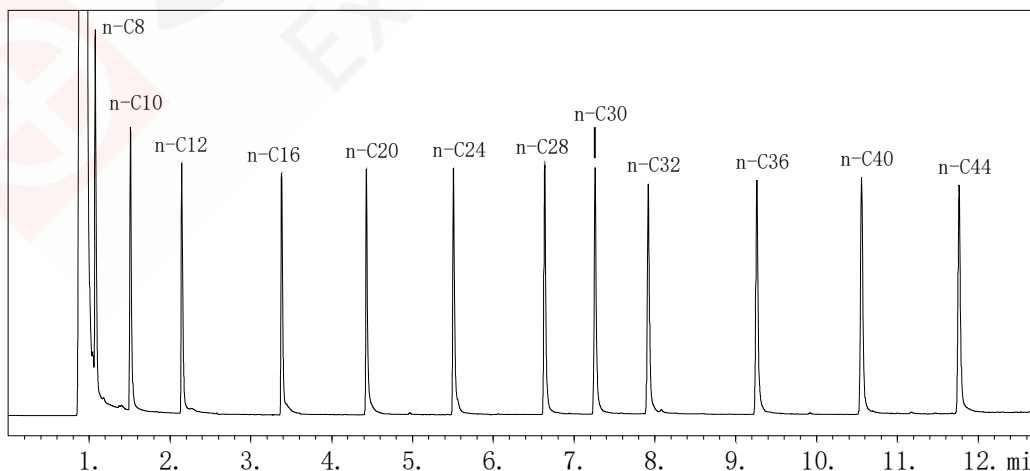
灵敏度高于 TCD 百倍以上，高于 FID 两倍以上。



注:图中所示为推荐检测浓度范围，实际分析中可能会因化合物结构、分析条件和仪器的不同而有所差异。

#### 2.2 高通用性

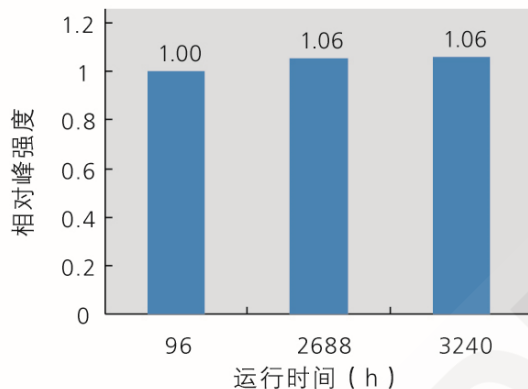
单检测器解决方案轻松应对复杂分析需求。分析高沸点化合物-BID 的设置温度可达 350 °C。色谱柱柱温升至 340 °C，完全满足 n-C<sub>44</sub> 以下石蜡混合物（沸点 545 °C）的分析要求。BID 支持气体和高沸点液体样品分析。



## 2.3 高稳定性

介质阻挡放电等离子体生成技术保证仪器长期稳定性。

长期分析稳定性实验：在仪器连续运行 96h、2688h、3240h 时读取峰强度值，96h 时响应值设定为 1，计算 2688h 和 3240h 的数值，其差异可以忽略。



痕量气体分析重现性实验：样品中各组分浓度为 5ppm，采用定量环进样方式对样品进行一系列重现性实验，峰面积的重现性良好，RSD 在 0.84%–1.80%之间。

	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	2263	10988	24335	26144	22263	14507	32211	45399
2	2240	10936	23998	26184	22043	14466	32808	44402
3	2280	10932	24752	26537	22435	14781	32986	44883
4	2336	10462	24032	26413	22250	14705	32386	45049
5	2237	11009	23660	26413	22515	15210	32312	45202
6	2216	11058	24172	26348	22398	14915	32909	44878
7	2230	10949	23955	27004	22604	14941	32838	45059
8	2291	10956	24687	26642	22659	14992	32871	45295
9	2253	11011	24379	26550	22426	15246	33058	45515
10	2237	11189	24741	26679	22685	15075	32792	45751
Ave.	2258	10949	24271	26491	22428	14884	32717	45143
RSD%	1.57	1.71	1.54	0.95	0.90	1.80	0.92	0.84

为了方便客户的体验，它还具有简化系统，减少操作难度；提高灵敏度、降低成本；安全、稳定、无维护等优势。

## 3 BID 的应用

目前较为成熟的应用于乙烯的杂质分析、乙酸中痕量甲酸和丙酸分析、人工光合成研究中的反应产物分析、锂离子电池内部产生气体分析等方面。

# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定石脑油中的微量氧化物含量

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器, 30min 内完成液态烃中微量含氧化物分析。采用压力反吹系统, Rtx-1 为预柱 和 Gs-OxyPLOT 毛细管柱分析微量含氧化物, BID-2010 Plus 进行检测; 该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1.5%, 检出限和定量限低, 适合汽油中微量含氧化物的分析。

**关键词:** GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 微量 含氧化物

石脑油作为乙烯的原料, 其质量越来越受到人类的关注, 主要含有烷烃、环烷烃、芳烃、烯烃及微量的硫化物和痕量氧、氮、氯等, 成分复杂。石脑油中的过量的含氧化合物往往会引起催化剂的中毒, 如果含氧化合物中的杂质甲基叔丁基醚含量高于1000mg/kg, 将会导致裂解后的丙烯, 乙烯中醇类含量增高, 引起生产负荷降低, 甚至停车, 严重危及装置安全。

本文结合欧洲标准UOP 960-06, 优化了石脑油中的含氧化物测定的色谱条件, 结合岛津最新开发通用型介质阻挡放氦离子体检测器 (BID), 选取串联毛细管色谱柱, 采用自动进样器进样, 在含氧化物全部进入主分析柱, 而重烃还保留在预柱时, 启动压力反吹模式, 建立了一次进样便可同时检测18中微量含氧化物的气相色谱法, 该方法操作简便, 分离效果及重复性良好, 采用BID检测器; 灵敏度高, 能在化工原料石脑油的生产控制和质量监控中取得非常好的效果。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

色谱柱1: Rtx-1, 20m x 0.53mm x 1 $\mu$ m

色谱柱2: Gs-OxyPLOT, 10m x 0.53mm x 10 $\mu$ m

色谱柱温程序: 50 $^{\circ}$ C (1min) -10 $^{\circ}$ C/min-100 $^{\circ}$ C (1min) -1 $^{\circ}$ C/min-110 $^{\circ}$ C (0min) -10 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C (2min)

进样口温度: 220 $^{\circ}$ C

进样方式: 分流进样 (分流比: 30:1)

载气: 高纯氦气

分流进样口压力: 58.7 (6.1min) -20kpa/min-15kpa (25min)

辅助压力: 48kpa

柱流量: 9 mL/min

进样量: 1 $\mu$ L

BID检测器温度: 250 $^{\circ}$ C

### 1.3 样品前处理

**1.3.1** 称取乙基叔丁基醚, 甲基叔丁基醚, 二异丙醚, 正丙醛, 甲基叔戊基醚, 异丁醛, 正丁醛, 甲醇, 异戊醛, 正戊醛, 乙醇, 正/异丙醇, 异/仲/叔丁醇, 正丁醇, 叔戊醇各0.5g, 溶于异辛烷中, 定容至100ml, 作为母液备用, 将母液稀释到50、100、200、400、500、600、800和1000 $\mu$ g/mL。

**1.3.2** 称取0.05g乙二醇二甲醚, 溶于异辛烷中, 定容至10 mL, 作为内标溶液的母液。将此溶液稀释至1000 $\mu$ g/mL, 作为待加的内标溶液。

**1.3.3** 用移液枪移取200 $\mu$ L 1000 $\mu$ g/mL的内标溶液加到0.8 mL的1.3.1中8个浓度的溶液中, 此内标溶液浓



度为200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 2. 结果讨论

### 2.1 流路图

两通道、压力反吹、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 石脑油中微量的氧化物通过自动进样器进入分流/不分流进样口, 经预柱 Rtx-1 分离, 当最后一个氧化物进入主分析柱 Gs-OxyPLOT, 而重烃还保留在预柱时, 迅速降低 SPL 的压力, 启动压力反吹系统将重烃组分从分流出口反吹出去。保留时间如表 1 和表 2 所示。

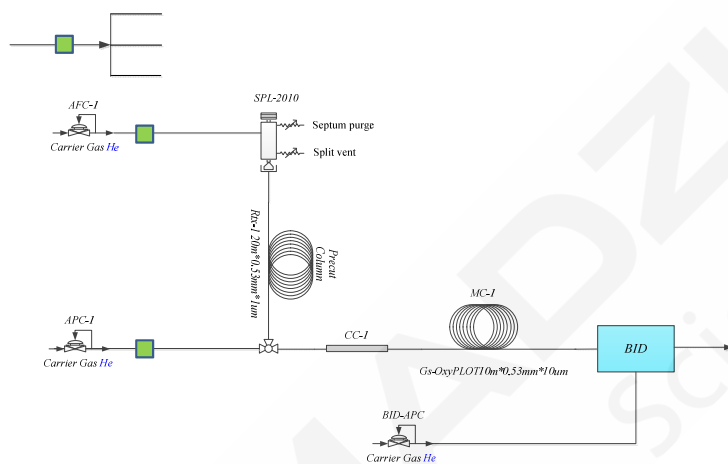


图 1. 流路图

### 2.2 色谱图

使用配置的 18 中组分的氧化物标样, 参考上述条件, 得到的色谱图如下。从图 2 可知, 反吹条件下, 汽油 (本文中由于样品购买限制, 采用汽油代替) 中氧化物在 30min 内完成分析, 各组分分离良好。从图 3 可知, 不反吹条件下, 汽油中氧化物在 30min 内完成分析, 各组分分离良好, 反吹与不反吹相比, 分析时间并无大影响。

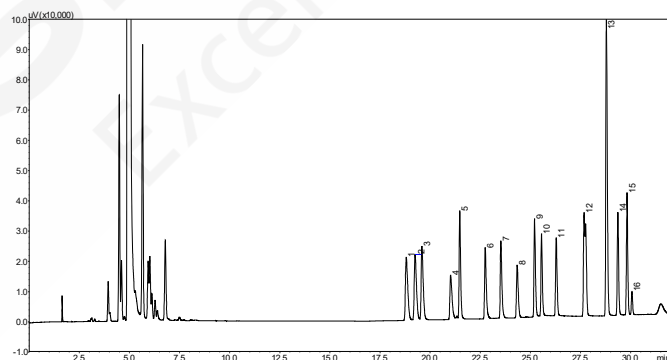


图 2. 氧化物色谱图(反吹)

表 1. 各组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	乙基叔丁基醚	ETBE	637-92-3	18.753
2	甲基叔丁基醚	MTBE	1634-04-4	19.190
3	二异丙醚	DIPE	108-20-3	19.536
4	正丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	20.972
5	甲基叔戊基醚	TAME	994-05-8	21.427
6	异丁醛	Isobutyraldehyde	78-84-2	22.699
7	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	23.481
8	甲醇	Methanol	67-56-1	24.293
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	25.164
10	正戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	25.503
11	乙醇	Ethanol	64-17-5	26.237
12	正/异丙醇	i,n-propanol	71-23-8/67-63-0	27.632
13	异/仲/叔丁醇	i,s,t-butanol	78-83-1/78-92-2/75-65-0	28.75
14	正丁醇	n-butanol	71-36-3	29.308
15	叔戊醇	t-pentanol	75-85-4	29.765
16	乙二醇二甲醚	1,2-dimethoxyethane	110-71-4	30.005

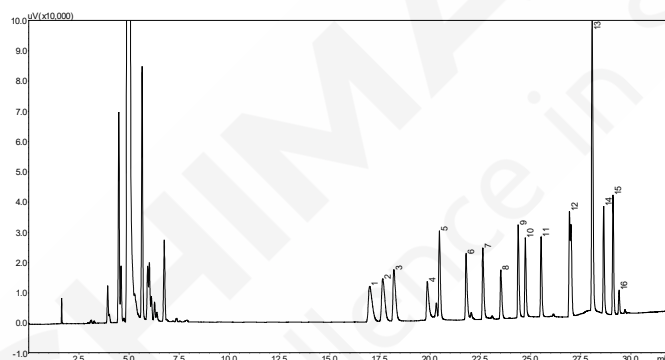


图 3. 氧化物色谱图(不反吹)

表 2. 各组分保留时间

No.	组分名称	保留时间(min)	No.	组分名称	保留时间(min)
1	乙基叔丁基醚	17.054	9	异戊醛	24.387
2	甲基叔丁基醚	17.663	10	正戊醛	24.733
3	二异丙醚	18.223	11	乙醇	25.524
4	正丙醛	19.879	12	正/异丙醇	26.943
5	甲基叔戊基醚	20.456	13	异/仲/叔丁醇	28.079
6	异丁醛	21.797	14	正丁醇	28.627
7	正丁醛	22.631	15	叔戊醇	29.091
8	甲醇	23.529	16	乙二醇二甲醚	29.374

## 2.3 标准曲线

将浓度分别为 50、100、200、400、500、600、800、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液进样测定，制作标准曲线如下图 4 所示。

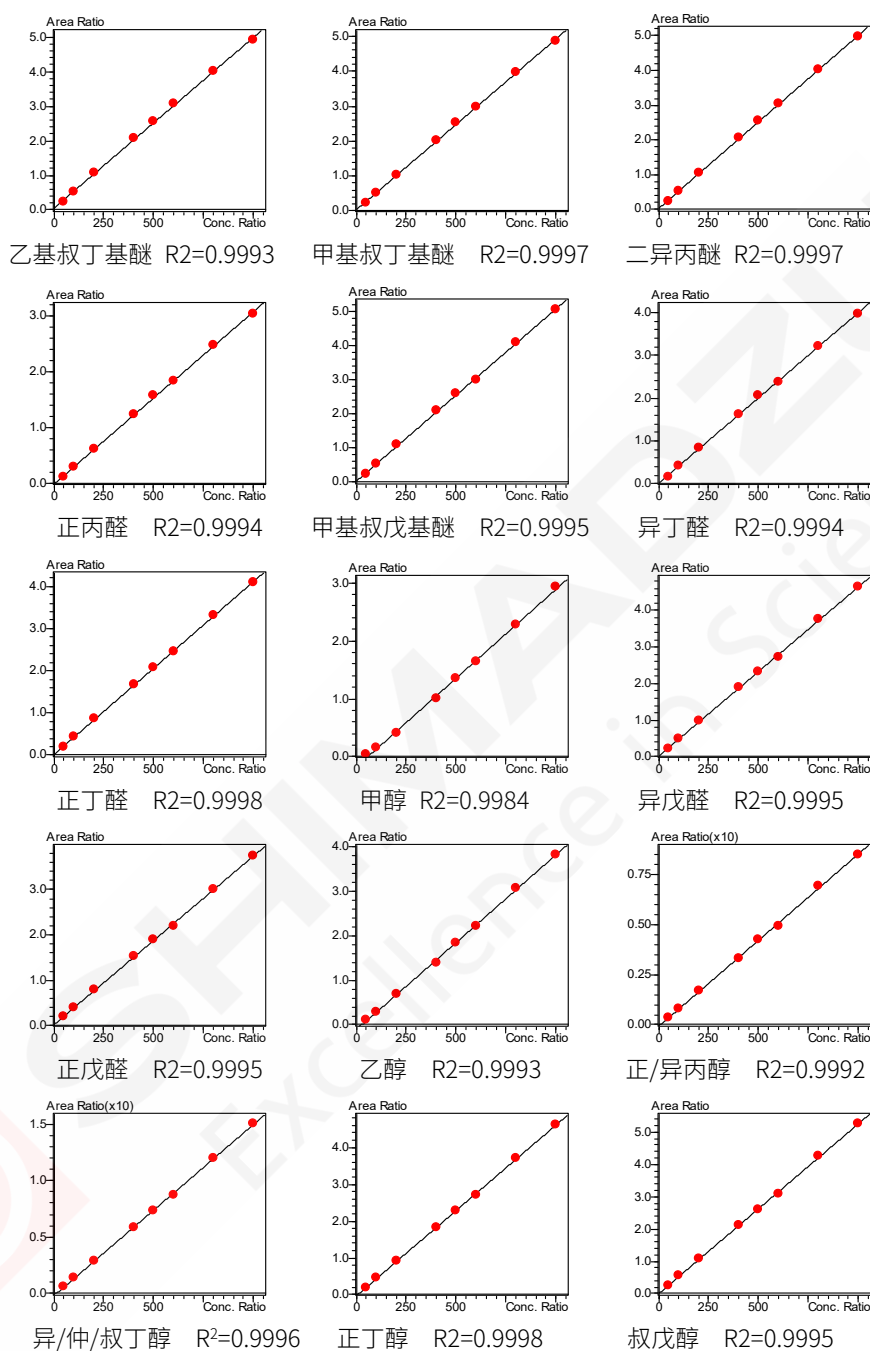


图 4. 氧化物标准曲线

## 2.4 检出限及重复性

以 50-1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 8 个不同浓度的标准溶液系列，分流比为 30:1 和 2:1 依据上述条件，3 倍信噪比计算检出限，10 倍信噪比计算定量限，重复进样 6 次(此重复性实验分流比为 30:1)，面积重复性良好，RSD 小于 1.5%。

表 3. 氧化物 (反吹) 面积重复性 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $n=6$ )

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	0.9604	1.1445	0.7649	0.5308	0.6972	0.4836	0.8631	0.4447
2	甲基叔丁基醚	1.0064	1.1814	0.9022	0.9993	0.7040	0.7530	0.9106	0.9022
3	二异丙醚	1.1568	1.0970	1.1036	0.7072	0.6312	0.9396	0.7564	0.9229
4	正丙醛	0.6374	0.9337	1.0594	0.6279	0.5402	0.8901	0.6209	0.5896
5	甲基叔戊基醚	1.1495	1.2089	0.6552	0.5910	0.6162	0.9605	0.7679	0.5767
6	异丁醛	1.2390	0.9639	1.0458	0.9960	0.5433	0.7412	0.8162	0.8259
7	正丁醛	1.2041	1.1640	1.0210	0.9944	0.9588	0.4573	0.7183	0.6262
8	甲醇	0.9416	1.0946	0.8511	1.0883	0.7298	0.6873	0.7628	0.9031
9	异戊醛	1.1133	0.8597	1.1808	0.9783	0.7893	0.9902	0.7774	0.8348
10	正戊醛	1.2938	0.9318	1.1047	0.4572	0.8638	0.5763	0.9532	0.9291
11	乙醇	1.2081	1.0039	0.8421	0.7474	0.8065	0.9864	0.6486	0.5920
12	正/异丙醇	0.9108	1.0705	0.9584	0.9696	0.6746	0.6953	0.7915	0.7851
13	异/仲/叔丁醇	0.7844	1.1028	1.0619	0.7989	0.8089	0.8028	0.9787	0.7176
14	正丁醇	1.0846	1.1589	0.9291	0.8995	0.6442	0.8432	0.6317	0.9780
15	叔戊醇	1.3261	0.8841	0.9994	0.9541	0.7992	0.9116	0.8463	0.6786
16	乙二醇二甲醚	0.9118	0.9512	0.5279	0.8454	0.8609	0.5632	0.9853	0.5834

表 4. 氧化物 (不反吹) 面积重复性 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  $n=6$ )

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	0.8514	0.9417	0.9196	0.7658	0.7537	0.5957	0.7629	0.6745
2	甲基叔丁基醚	0.7381	0.9540	1.0529	0.5675	0.6875	0.6588	0.7098	0.5963
3	二异丙醚	0.8594	1.2223	1.0791	0.6961	0.6800	0.4809	0.8861	0.5956
4	正丙醛	1.2132	1.2877	0.4620	1.0091	0.9436	0.7913	0.9197	0.5462
5	甲基叔戊基醚	1.4075	1.1504	0.6619	0.8380	0.9855	0.5909	0.7197	0.7506
6	异丁醛	1.2162	0.8271	0.6985	0.7941	0.9598	0.4960	0.8371	0.6935
7	正丁醛	1.1453	0.9968	1.0602	0.8567	0.8968	1.0874	0.7576	0.6438
8	甲醇	1.3460	1.0213	1.0722	1.0292	0.5840	0.9183	0.9000	0.8353
9	异戊醛	0.6526	1.0783	1.0807	0.9509	0.8673	0.5066	0.6185	0.5790
10	正戊醛	0.6688	1.3125	0.6469	0.9115	0.9423	0.6767	0.6229	0.6151
11	乙醇	1.3246	0.8565	1.0347	0.9409	0.9156	0.8398	0.3807	0.7051
12	正/异丙醇	1.3465	0.7340	0.8171	0.8229	0.9265	0.7102	0.5621	0.6105
13	异/仲/叔丁醇	1.2132	1.1383	0.7539	0.8853	0.9248	0.5303	0.7655	0.4662
14	正丁醇	0.9426	0.9276	0.9202	1.1035	0.6687	0.6684	0.6722	0.7870
15	叔戊醇	0.9384	1.2367	0.6589	0.6967	0.6390	0.7663	0.6365	0.6697
16	乙二醇二甲醚	1.1140	0.6785	0.5612	0.9229	0.8968	1.0399	0.9846	0.8170

表 5. 最低检测限及定量限

组分	分流比=30:1		分流比=2:1	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
乙基叔丁基醚	0.2036	0.6787	0.0437	0.1455
甲基叔丁基醚	0.1992	0.6640	0.0709	0.2362
二异丙醚	0.1723	0.5744	0.1389	0.4631
正丙醛	0.2890	0.9632	0.1204	0.4014
甲基叔戊基醚	0.1193	0.3976	0.0426	0.1419
异丁醛	0.1854	0.6180	0.0695	0.2317
正丁醛	0.1648	0.5494	0.0624	0.2081
甲醇	0.2749	0.9165	0.1636	0.5455
异戊醛	0.1282	0.4274	0.0465	0.1551
正戊醛	0.1534	0.5114	0.0551	0.1838
乙醇	0.1672	0.5574	0.0755	0.2518
正/异丙醇	0.0657	0.2189	0.0258	0.0858
异/仲/叔丁醇	0.0421	0.1404	0.0172	0.0574
正丁醇	0.1222	0.4074	0.0417	0.1389
叔戊醇	0.1047	0.3488	0.0357	0.1189
乙二醇二甲醚	0.0041	0.0138	0.0006	0.0020

## 2.5 实际样品检测和加标回收

**2.5.1 汽油空白样品的配制:** 称取 0.2g 汽油样品于 1mL 的异辛烷中溶解, 加入 200 $\mu$ g/mL 的内标。

**2.5.2 汽油加标样品的配制:** 按照 2.5.1 再配制一份相同的空白溶液, 加入 500 $\mu$ g/mL 的 1.3.1 溶液。

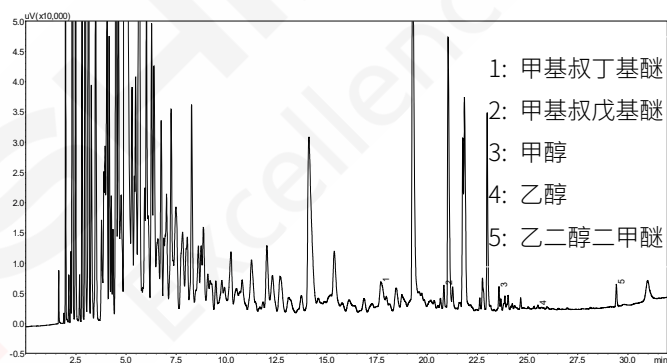


图 5. 汽油空白色谱图(不反吹)

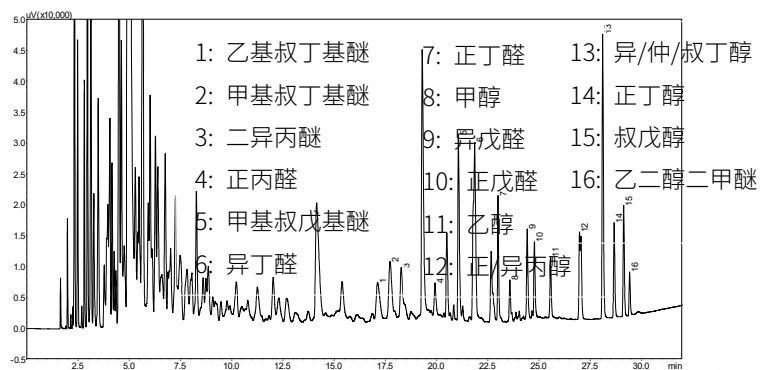


图 6. 汽油加标(500µg/mL)色谱图(不反吹)

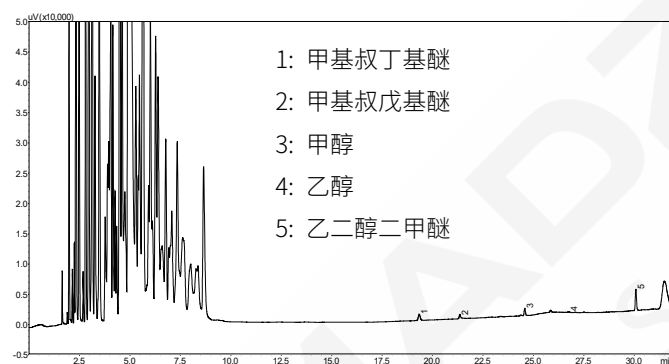


图 7. 汽油空白色谱图(6.1 min 反吹)



图 8. 汽油加标(500µg/mL)色谱图(6.1 min 反吹)

表 6. 加标回收结果 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

No.	组分	汽油 1#	汽油 2#
1	乙基叔丁基醚	ND	ND
2	甲基叔丁基醚	408.06	425.23
3	二异丙醚	ND	ND
4	正丙醛	ND	ND
5	甲基叔戊基醚	188.31	218.73
6	异丁醛	ND	ND
7	正丁醛	ND	ND
8	甲醇	854.58	845.43
9	异戊醛	ND	ND
10	正戊醛	ND	ND
11	乙醇	212.51	206.87
12	正/异丙醇	ND	ND
13	异/仲/叔丁醇	ND	ND
14	正丁醇	ND	ND
15	叔戊醇	ND	ND
16	乙二醇二甲醚	200	200

### 3. 结论

使用岛津 Tracera 气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于石脑油中微量含氧化物的定性、定量分析。



# 气相色谱法 (BID 检测器) 分析扩充炼厂气

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器, 10min 内完成扩充炼厂气 C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> 的分析。采用四阀七柱系统, Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体, BID-2010 Plus 进行检测; Rt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析有机烃类 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub><sup>+</sup>, FID1 检测; Rtx-1 分析烃类 C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, FID2 检测。该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1%, 检出限低, 硫化氢及其他组分 LOD 小于 10ppm, 适合扩充炼厂气的快速分析。本系统包含岛津热值软件。

**关键词:** GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 炼厂气 BID-2010 Plus 热值软件

炼厂气是石油加工过程中的副产物, 含有大量可利用的低级烃类和永久性气体, 可用作各种化工产品的原材料。原产地不同, 炼厂气的组成、浓度范围差异很大。依据 GPA-2286 标准, 增加了对炼厂气中微量重烃 C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 进行检测分析。

岛津最新开发通用型 BID 检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector)。利用高纯 He 气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量 (17.7eV), 可以离子化并测定除 Ne 和载气 He 外的全部化合物, 是下一代通用型检测器。

本文介绍了 Tracera-ERGA 系统, 采用四阀七柱、BID-2010 Plus+FID 检测器三通道快速分析炼厂气方法。该方法的优点是速度快, 10min 完成永久性气体和烃类化合物分析; 灵敏度高, 采用 BID 检测器; 重复性好, 采用第三代 AFC&APC。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

色谱柱1: Porapak-N, 1m 80/100目	(6min)
色谱柱2: Porapak-N, 1m 80/100目	进样口温度: 100°C
色谱柱3: OV-1, 1m 80/100目	进样方式: 分流进样 (分流比: 3:1)
色谱柱4: Rtx-MS-5A, 30m×0.53mm×50um	载气: 高纯氦气
色谱柱5: Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um	载气控制方式: 恒压力, 10mL/min
色谱柱6: Rt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PLOT, 30m×0.53mm×10um	BID检测器温度: 200°C
色谱柱7: Rtx-1, 30m×0.32mm×5um	FID1检测器温度: 200°C
柱温程序: 65°C (1min) -10°C/min-150°C	FID2检测器温度: 200°C

## 2. 结果讨论

### 2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O 和 C<sub>3</sub><sup>+</sup>反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反吹放空; 第三

个十通阀用于分析永久性气体 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub><sup>+</sup>；第四个流通阀用于分析 C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>。保留时间如表 1，表 2 和表 3 所示。

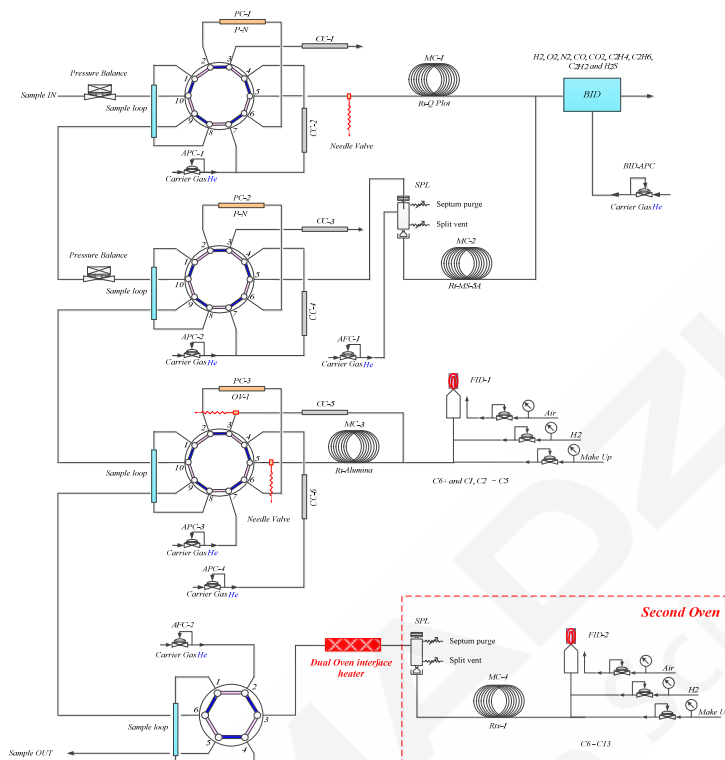


图 1. Tracera-ERGA 流程图

## 2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的标准炼厂气，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图 2 可知，永久性气体包含 H<sub>2</sub>S 在 5min 内完成分析，分离度良好。从图 3 可知，碳烃化合物 5.6min 内完成分析，分离良好。从图 4 可知，C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 分离良好，且 10min 内完成分析。

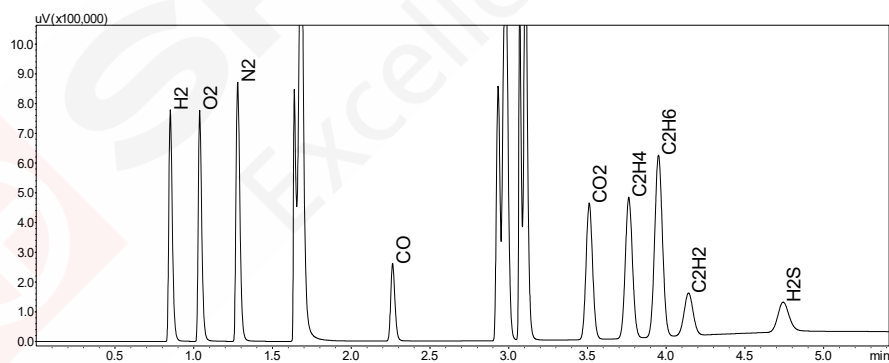


图 2. 炼厂气色谱图(BID)

表 1. 组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	H <sub>2</sub>	1333-74-0	0.851
2	O <sub>2</sub>	7782-44-7	1.038
3	N <sub>2</sub>	7727-37-9	1.279
4	CO	630-08-0	2.263
5	CO <sub>2</sub>	124-38-9	3.511
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	3.762
7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	3.951
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	4.142
9	H <sub>2</sub> S	7783-6-4	4.743

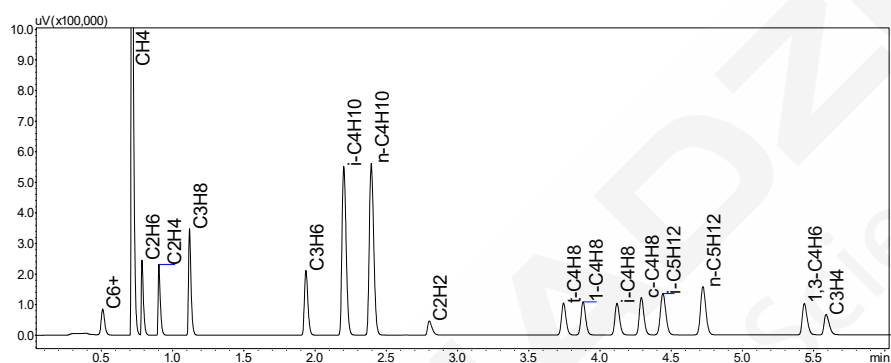


图 3. 炼厂气色谱图(FID1)

表 2. 烃类 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	-	0.509
2	CH <sub>4</sub>	74-82-8	0.715
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	0.785
4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	0.904
5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	1.119
6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	1.936
7	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	2.201
8	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	2.394
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	2.801
10	t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	624-64-6	3.744
11	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	106-98-9	3.881
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	115-11-7	4.119
13	c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	590-18-1	4.29
14	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	78-78-4	4.442
15	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	4.723
16	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106-99-0	5.434
17	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	74-99-7	5.587

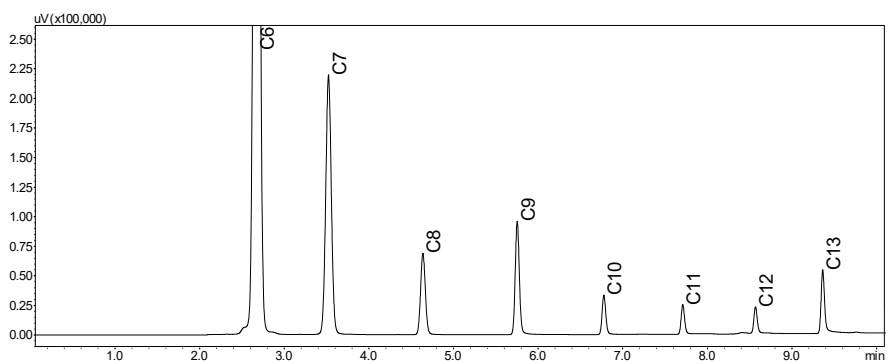


图 4. 炼厂气色谱图(FID2)

表 3. 烃类 C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	107-83-5	2.672
2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	142-82-5	3.523
3	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	111-65-9	4.639
4	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	921-47-1	5.753
5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1072-16-8	6.777
6	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	17302-28-2	7.709
7	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1632-71-9	8.569
8	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	17312-77-5	9.363

### 2.3 检出限及重复性

使用标准炼厂气，依据上述条件，分流比为3:1，以3倍信噪比计算检出限，无机气体(BID)各组分检出限见表4；分流比为22:1，以3倍信噪比计算检出限，有机气体(FID1)各组分检出限见表5；分流比为20:1，以3倍信噪比计算检出限，有机气体(FID2)各组分检出限见表6；重复进样6次，面积重复性良好，RSD小于0.5%。

表 4. 炼厂气面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD ppm
1	H <sub>2</sub>	1221080	1217638	1220585	1221434	1219877	1221352	1220328	0.12	6.12
2	O <sub>2</sub>	1201943	1201078	1203779	1201378	1199380	1203229	1201798	0.13	1.85
3	N <sub>2</sub>	1514715	1511981	1517955	1514142	1514211	1518090	1515182	0.16	3.39
4	CO	486535	487959	489768	487103	487895	488835	488016	0.24	1.15
5	CO <sub>2</sub>	1334791	1337904	1338552	1336785	1331065	1326637	1334289	0.35	1.24
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1510314	1513120	1514393	1512294	1504769	1499412	1509050	0.38	0.61
7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2109195	2114540	2115465	2112086	2102367	2095589	2108207	0.37	0.47
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	576087	576805	576730	576121	573434	571868	575174	0.35	1.03
9	H <sub>2</sub> S	512847	508727	510989	511634	508666	511887	510792	0.34	1.51

表 5. 炼厂气面积重复性及最低检测限(FID1) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD %	LOD ppm
1	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	158635	159528	157812	158950	157935	159468	158721	0.46	0.78
2	CH <sub>4</sub>	2260978	2263842	2260462	2257665	2259217	2260266	2260405	0.09	15.24
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	250953	252296	250088	250690	250620	251215	250977	0.30	2.62
4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	246691	248406	245741	246742	246307	247263	246858	0.37	2.63
5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	422193	423686	420984	420729	421473	422789	421976	0.27	1.87
6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	359603	360636	358828	358030	359391	359498	359331	0.24	2.85
7	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1122725	1124390	1121285	1116596	1120435	1122212	1121274	0.24	2.15
8	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1215908	1215589	1213446	1207766	1213136	1214267	1213352	0.24	2.14
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	100365	100322	99905	99464	99998	99892	99991	0.33	6.66
10	t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	230623	230484	229812	228829	229949	230079	229963	0.28	2.69
11	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	245654	245826	245177	244002	245320	245292	245212	0.26	2.78
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	235678	235537	234706	233834	235066	235184	235001	0.28	2.93
13	c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	275596	274932	274172	273547	274261	274654	274527	0.26	2.51
14	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	360506	360475	359229	358347	358743	358699	359333	0.26	2.24
15	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	409180	408223	408125	406197	407397	407559	407780	0.24	1.93
16	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	245078	244855	244317	243179	244158	244869	244409	0.29	2.97
17	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	166867	166934	166314	165446	166053	166660	166379	0.34	4.79

表 6. 炼厂气面积重复性及最低检测限(FID2) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD ppm
1	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5546550	5553548	5535946	5541872	5546550	5546550	5545169	0.11	2.78
2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1018848	1028846	1023021	1019161	1028345	1028345	1024428	0.46	1.24
3	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	271844	272315	273850	274521	273765	275368	273611	0.48	2.83
4	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	330625	331098	330956	330576	331289	331963	331084	0.15	1.93
5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	102720	103219	102187	103165	102267	102980	102756	0.43	1.54
6	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	71138	71563	71765	71237	71986	71683	71562	0.45	2.73
7	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	62221	62976	62367	62843	62356	62667	62572	0.48	3.13
8	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	163457	162980	162789	163126	163583	162891	163138	0.20	3.76

### 3. 结论

采用岛津的Tracera-ERGA气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于炼厂气的定性、定量分析。结合岛津热值计算软件，可以自动计算炼厂气中的热值、分子重量、相对密度、沃泊指数等参数。同时，岛津能根据用户的要求，提供单炉箱扩充炼厂气分析仪器和其他不同配置的炼厂气分析仪器。



# 气相色谱法 (BID 检测器) 分析永久性气体

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器, 6min 内完成永久性的分析。采用两阀四柱系统, Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体, BID-2010 Plus 进行检测。该系统峰面积重现性良好, RSD 小于 1%, 检出限低, LOD 小于 10ppm, 适合永久性气体的快速分析。

**关键词:** GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 永久性气体 BID-2010 Plus 热值

永久性气体 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 和 $CO_2$ 等组分是气体分析领域中常规的分析项目, 如高炉煤气、水煤气、化工气、合成气、填埋气的检测分析中包含这些组分。了解这些组分, 追踪浓度变化, 对实际生产中有着重要的指导意义。目前常用的方法有二阀四柱双TCD检测器方法及一阀两柱单TCD检测器方法。前者检测限低, 后者分析时间长、线性范围窄, 检测限低。

岛津最新推出了通用型BID检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector)。利用高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量(17.7eV), 可以离子化并测定除Ne和载气He外的全部化合物, 是下一代通用型检测器。

本文介绍了Tracera 永久性气体分析仪, 采用二阀四柱、BID-2010 Plus检测器, 快速分析永久性气体。该方法的优点是速度快, 6min完成永久性气体; 灵敏度高、线性范围宽, 采用BID检测器; 重复性好, 采用第三代AFC&APC。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

色谱柱1: Porapak-N, 1m 80/100目  
色谱柱2: Porapak-N, 1m 80/100目  
色谱柱3: Rt-MS-5A, 30m×0.53mm×50um  
色谱柱4: Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um  
柱温程序: 60°C (8min)

进样口温度: 100°C  
进样方式: 分流进样 (分流比: 3:1)  
载气: 高纯氦气  
载气控制方式: 恒压力, 10mL/min  
BID检测器温度: 200°C

## 2. 结果讨论

### 2.1 流路图

单通道、两阀、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  和  $CO$ ,  $CO_2$  和  $H_2O$  反吹放空; 第二个十通阀用于分析  $CO_2$ ,  $H_2O$  和  $C_2^+$  反吹放空。保留时间如表 1 所示。



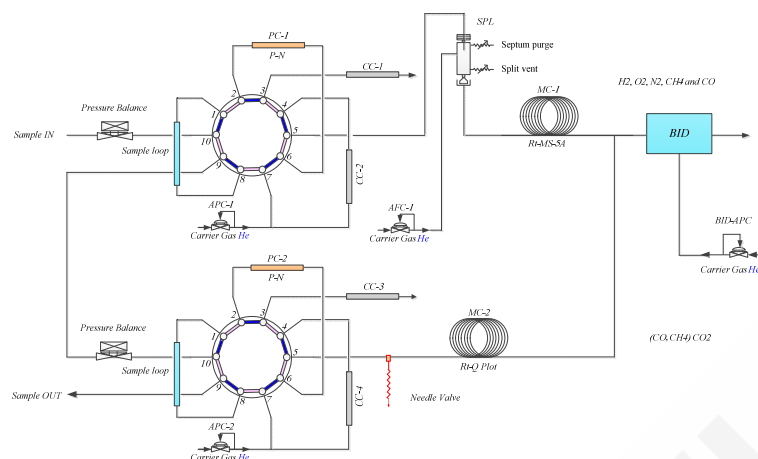


图 1. Tracera-永久性气体分析流路图

## 2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的永久性气体标样，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图 2 可知，永久性气体 6min 内完成分析，分离度良好。

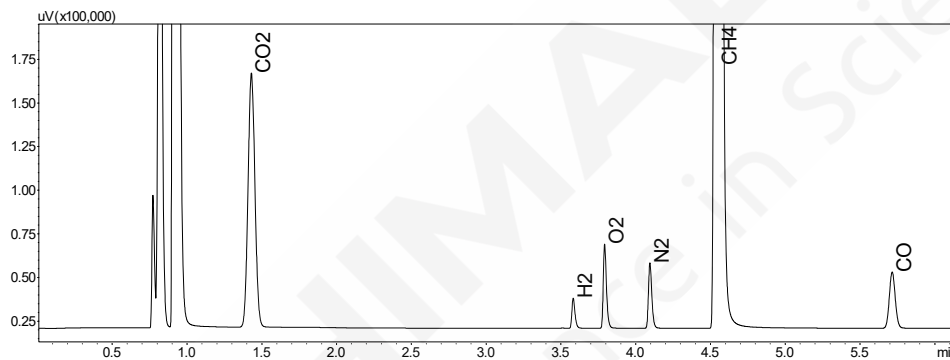


图 2. 永久性气体色谱图(BID)

表 1. 各组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	CO <sub>2</sub>	124-38-9	1.431
2	H <sub>2</sub>	1333-74-0	3.583
3	O <sub>2</sub>	7782-44-7	3.792
4	N <sub>2</sub>	7727-37-9	4.095
5	CH <sub>4</sub>	74-82-8	4.549
6	CO	630-08-0	5.715

## 2.3 检出限及重复性

使用标准永久性气体，依据上述条件，分流比为 3:1，3 倍信噪比计算检出限，无机气体(BID)各组分检出限见表 2；重复进样 6 次，面积重现性良好，RSD 小于 1%。

表 2. 天然气面积重现性及最低检测限(BID) (n=6)

No	组分名	1	2	3	4	5	6	RSD%	LOD( ppm)
1	CO <sub>2</sub>	470032	471370	472933	472237	482767	472368	0.97	1.6
2	H <sub>2</sub>	25002	25066	24961	25096	24960	24872	0.32	9.1
3	O <sub>2</sub>	71608	71708	71596	71803	71867	71695	0.15	3.3
4	N <sub>2</sub>	59189	59303	59176	59207	59293	59074	0.14	4.2
5	CH <sub>4</sub>	6340428	6334126	6318911	6320137	6323685	6312882	0.16	4.8
6	CO	88734	88994	88791	88932	88935	88732	0.13	4.8

### 3. 结论

采用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器，分析了永久性气体，6min 内完成分析。实验结果表明，该方法分析速度快、检测限低、重复性好，能很好地用于高炉煤气、水煤气、化工气、合成气、填埋气中永久性气体的检测与分析。同时，岛津能根据用户的需求，提供不同配置的永久性气体分析仪器。

# 气相色谱法(BID 检测器)测定香烟中香草醛含量

**摘要:** 本文建立了使用岛津 GC+PID-2010 Plus 检测器测定香烟中香草醛的方法。在 0.1~10 mg/L 浓度范围内, 待测组分的相关系数大于 0.999。对 0.5mg/L 的标准溶液连续 6 针进样, 峰面积的 RSD% 小于 5%。在 0.25mg/kg 加标浓度下, 回收率为 116.23%, 完全满足日常对香烟烟丝中香草醛添加剂分析检测的要求。

**关键词:** GC+PID-2010 Plus 香烟烟丝 香草醛

香草醛 (Vanillin), 别名香兰素, 化学名 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛, 具有香荚兰香气及浓郁的奶香, 为香料工业中用量和产量最大的品种。其用途十分广泛, 在食品、日化、烟草工业中作为香原料、矫味剂或定香剂。据欧盟专家委员会 2000 年 2 月 24 日报导, 大剂量可导致头痛、恶心、呕吐、呼吸困难, 甚至损伤肝、肾等。

香烟, 是烟草制品的一种, 为广大人们生活必需品。而在追求低焦油含量的当前, 如何保证口感不受损害, 多种香味添加剂成为烟企的成功关键。来自烟草业的资料显示, 目前, 三千多种天然香料和七千多种合成香料共同构成了烟用添加剂的选择范围, 现在使用率最多的是: 葡萄糖、蜂蜜、香草醛、薄荷、中药等提高香烟可口性的成分; 维生素、矿物质、水果、蔬菜、氨基酸等可让人感到有健康效益的成分; 咖啡因、牛磺酸等与能量和活力有关的成分。而这些成分, 都是烟草控制框架公约提出“禁止”或“限制”的。

目前, 对香草醛的测定, 主要是分光光度法、荧光法、离子选择电极法、硫代巴比妥酸光度法等, 但这些方法线性范围窄且灵敏度低。本文建立了利用岛津最新推出的下一代通用型检测器介质阻挡放电氦离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector-BID) 针对香烟中的香草醛的气相色谱检测方法, 具有简便可靠、快速、准确的优点。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + PID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

GC 条件:

色谱柱: Rtx-5sil MS,

30m × 0.25mm × 0.25μm

柱温程序: 80°C (5min) -15°C/min-200°C-

20°C/min- 280°C (5min)

进样口温度: 200°C

载气控制方式: 恒线速度 (25.1 cm/sec)

进样方式: 分流, 分流比: 1:1

进样量: 1μL

载气: 氦气

检测器温度: 280 °C

放电气流量: 50mL/min

吹扫流量: 10mL/min

### 1.3 样品制备

准确称取 2g 烟丝于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 乙腈超声萃取 30 min, 3000rpm 离心 10min, 取上层清液, 转移至梨形瓶, 旋转浓缩, 定容至 1 mL, 待测。

## 2. 结果

### 2.1 标准样品色谱图

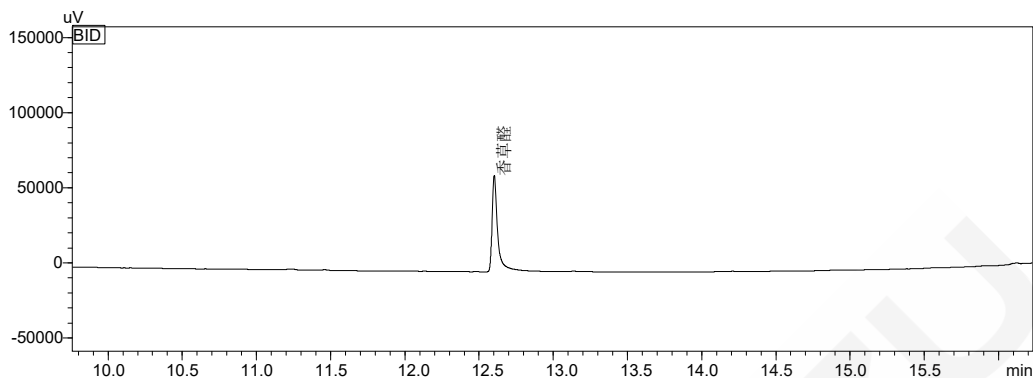


图 1. 标准样品色谱图 (5 mg/L)

表 1. 香草醛组分信息

中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
香草醛	Vanillin	121-33-5	12.60

### 2.2 标准曲线及检出限

使用乙腈配制混合标准系列，浓度分别为0.1、0.5、1、5、10mg/L，标准曲线如图2所示。以0.5 mg/L标样为基础，以3倍信噪比计算最低检出限，结果见表2。

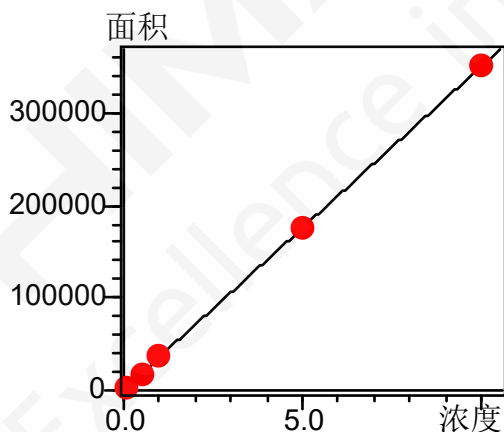


图 2. 香草醛标准曲线

表 2. 标准曲线相关系数及最低检出限

化合物名称	相关系数 $R^2$	检出限 (mg/L)
香草醛	0.9999	0.042

### 2.3 重复性

用浓度为 0.5mg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD%为 2.74%。详细结果见表 3。

表 3. 香草醛面积重复性结果 (n=6)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%
香草醛	17838	17160	17573	17374	17736	17616	17499	2.74

## 2.4 回收率测试

选取市售某品牌香烟进行回收率试验，加标浓度为 0.25mg/kg，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率和 RSD%结果见表 4。

表 4. 样品加标回收率结果 (%)

化合物名称	平均回收率	RSD%
香草醛	116.23	0.26

## 2.5 实际样品检测

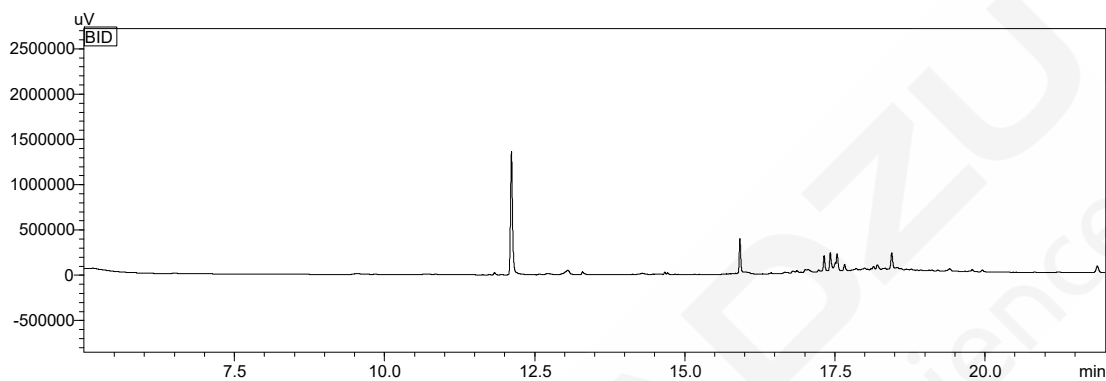


图 3. 实际样品色谱图

表 5. 实际样品检测结果

名称	保留时间 (min)	检测值 (mg/L)
香草醛	12.60	未检出

## 3. 结论

使用岛津气相色谱仪最新检测器介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector -BID) 对香烟中的添加剂香草醛进行定性定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高。在 0.1~10 mg/L 浓度范围内，相关系数大于 0.999。对 0.5mg/L 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD%为 2.74%，0.25mg/kg 加标回收率为 116.23%，完全满足日常的香烟中香草醛分析检测要求。

# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定工业用溶剂中水分含量

**摘要:** 本文建立了使用岛津 GC-2010 Plus 结合 BID 检测器测定工业用溶剂 (丙酮、甲醇) 中水分含量的方法。在 0.001%~1%浓度范围内线性关系良好, 相关系数  $r$  大于 0.999。0.01%的水标样重复进样 6 次, 其峰面积重复性良好, RSD%小于 2%。该方法可用于工业用溶剂中水分含量的快速定量测定。

**关键词:** BID (介质阻挡放电等离子体检测器) 水 工业用溶剂 丙酮 甲醇

水分常存在于各种化工产品中, 水分含量的多少直接影响着化工产品的质量, 快速测定化工产品中的水分含量有利于其生产过程中的质量控制。

目前检测化工产品中水分测定的方法主要有: GB/T 6284-2006 干燥减量法、GB/T 6283-2008 卡尔费休法、GB/T 2366-2008 气相色谱法, 其中干燥减重法只适用于固体化工产品, 卡尔费休法虽然通用, 但使用大量的有机试剂且易受主观因素的干扰; 气相色谱 (GC-TCD) 法操作简单, 但TCD检测器灵敏度不高, 对于化工产品中微量水分不易分析。

岛津最新推出的BID检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector), 利用高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量(17.7eV), 可以检测除Ne和载气He以外的所有化合物, 是下一代通用型检测器, 其灵敏度为TCD检测器的100倍。

本文利用岛津BID检测器, 建立了一种测定工业用溶剂中水分含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 适用性强, 适用于工业用溶剂中水分含量的快速分析, 有利于工业用溶剂生产过程中的质量控制。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

GC条件:	进样方式: 分流
色谱柱: InertCap WAX, 30m×0.25mm×0.25 $\mu$ m	分流比: 10
柱温程序: 60°C (2min) -8°C/min-150°C (5min)	进样量: 0.5 $\mu$ L
进样口温度: 250°C	载气: 氦气
载气控制方式: 恒线速度 (25 cm/sec)	检测器温度: 250 °C
	放电气流量: 100mL/min
	吹扫流量: 5mL/min

### 1.3 样品前处理

样品无需进行处理, 直接吸取0.5  $\mu$ L进样分析即可。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准谱图

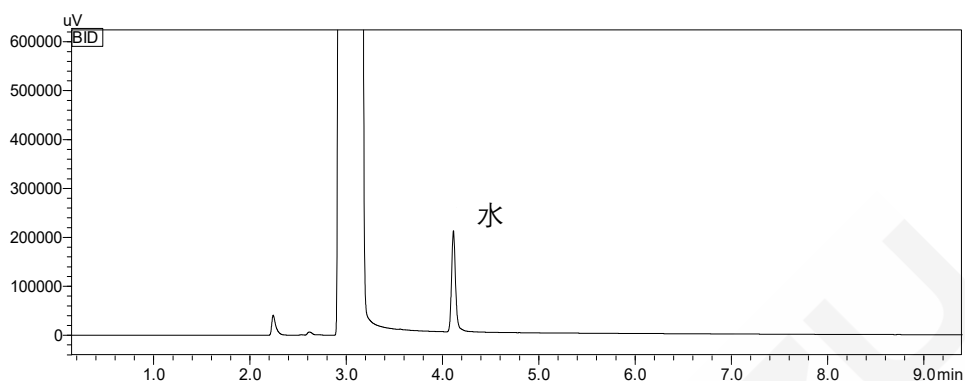


图 1. 水标液色谱图 (0.01%)

表 1. 水组分信息及保留时间

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	水	water	7732-18-5	4.114

### 2.2 标准曲线及相关系数

使用甲醇溶液配制标准溶液，浓度分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1%，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图2。以0.001%标准溶液响应值计算仪器检出限（3倍信噪比），结果如表2所示。

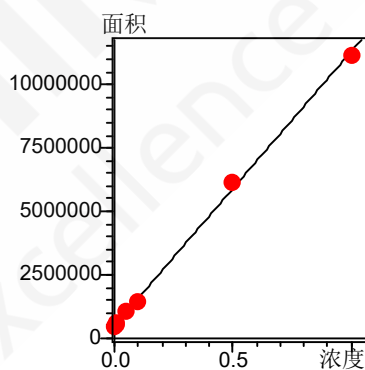


图 2. 水标准曲线

表 2. 相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 $R^2$	检出限 (%)
1	水	0.9994	0.00005

### 2.3 重复性

用浓度为 0.01% 的标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，结果见图 3 及表 3 所示。



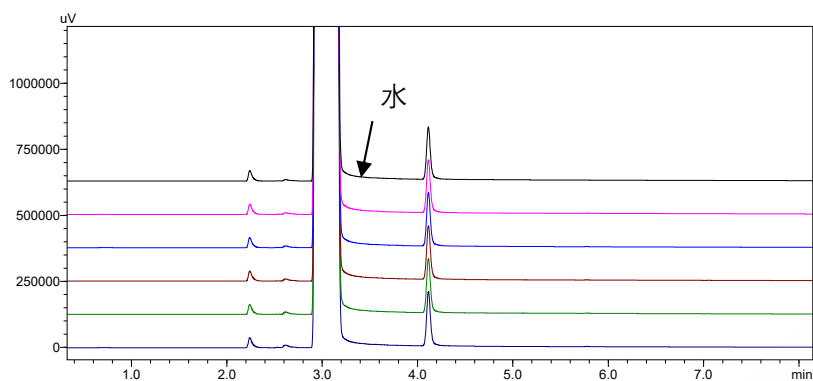


图 3. 重复性结果 (n=6)

表 3. 面积重复性结果 (n=6)

No	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%
1	水	585871	592699	597171	600750	606477	607746	598452	1.40

## 2.4 BID与TCD灵敏度比较

取 0.05%的水标样分别进 GC-BID 和 GC-TCD 进行分析，比较其对水的灵敏度（TCD 进样量为 1 $\mu$ L，而 BID 进样量为 0.5 $\mu$ L），其结果见图 4 所示。

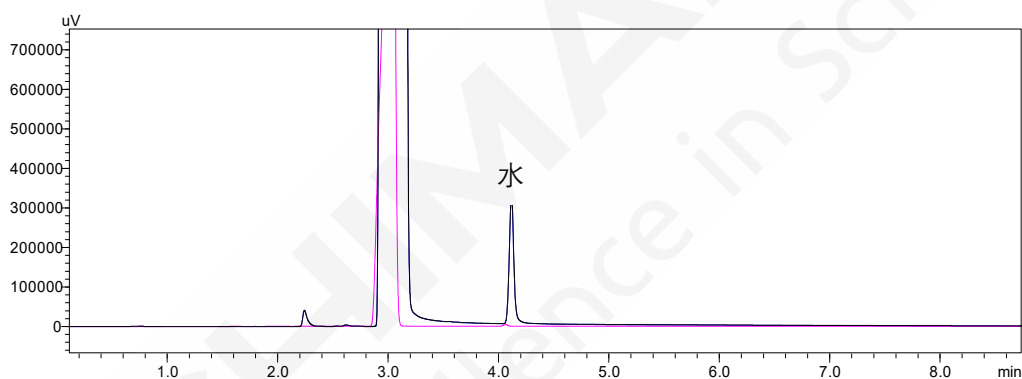


图 4 BID 与 TCD 检测器对水的灵敏度比较 (黑色为 BID 测定结果，粉色为 TCD 测定结果)

其中 TCD 测定 0.05%水的峰面积为 12195，BID 测定 0.05%水的峰面积为 975039，BID 检测器的灵敏度显著高于 TCD 检测器，这将有利于溶剂中微量水分的测定。

## 2.5 样品测定结果

取工业用丙酮和甲醇样品，吸取 0.5  $\mu$ L 直接进样分析，丙酮样品中水含量测定谱图如下图 5 所示，丙酮和甲醇样品中水含量定量结果如下表 4 所示。

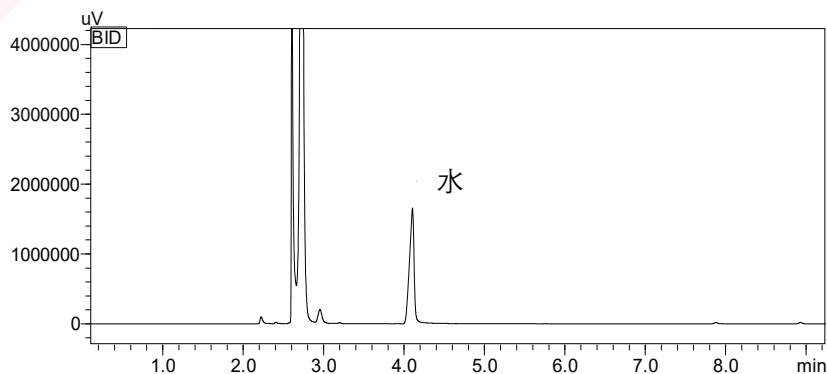


图 5. 丙酮样品水含量测定谱图

表 4. 丙酮和甲醇中水含量测定结果

No.	溶剂名称	定量结果 (%)
1	丙酮	0.308
2	甲醇	0.020

### 3. 结论

采用岛津 GC+RID-2010 Plus 检测器测定工业用溶剂中水分含量，方法操作简单，无需进行前处理，方法检测灵敏度高，在 0.001~1%浓度范围内标准曲线线性良好，重复性好，可用于工业用溶剂中水分含量的快速测定。



# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定乙烯中微量气体组分

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪, 采用三阀六柱系统, Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体, BID-2010 Plus 进行检测; Rt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析有机烃类, FID 进行检测。该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1.5%, 检出限低, 适合乙烯气中微量组分的测定。

**关键词:** GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 乙烯 微量

乙烯中微量组分通常包括一些永久性气体, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烃类化合物, 氮氧化物, 苯系物, 硫化物, 含氯化合物, 本文在ASTM-D5234方法的基础上,结合岛津新开发的BID检测器,建立了新的分析方法,其优点是重复性好,灵敏度高。

岛津最新开发通用型BID检测器,即介质阻挡放电氦等离子体检测器,英文为Barrier Discharge Ionization Detector。高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体,放出高能光子能量(17.7eV),可以离子化除Ne和载气He外的全部化合物,是下一代通用型检测器。

本文结合ASTM-D5234,采用三阀六柱、BID-2010 Plus+FID检测器双通道测定乙烯气体中的微量组分。该方法的优点是使用吹扫阀,排除了空气中氧氮对微量气体的干扰,各组分分离良好,灵敏度高,采用BID检测器;重复性好,采用第三代AFC&APC。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

阀1定量环:1mL

阀2定量环:1mL

阀3定量环: 100uL

控制模式:

AFC1: 150kPa, APC1: 120kPa, APC2: 240kPa

APC3: 170kPa, APC4: 100kPa, APC5: 110kPa

色谱柱1: Rt-MS-5A, 30m×0.53mm×50um

色谱柱2: Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um

色谱柱3: Rt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30m×0.53mm×10um

柱温程序:

50°C (5min) -5°C/min- 60°C(0min)-

15°C/min-120°C(5min)

进样口温度: 200°C

进样方式: 分流进样 (分流比: 2)

载气: 高纯氦气

载气控制方式: 恒压力, 150kpa

BID检测器温度: 200°C

FID检测器温度: 200°C

## 2. 结果讨论

### 2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析 CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub><sup>+</sup>反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,CO 和 CO<sub>2</sub> 的反吹放空; 第三个十通阀用于分析永久性气体 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>。保留时间如表 2 和表 3 所示。

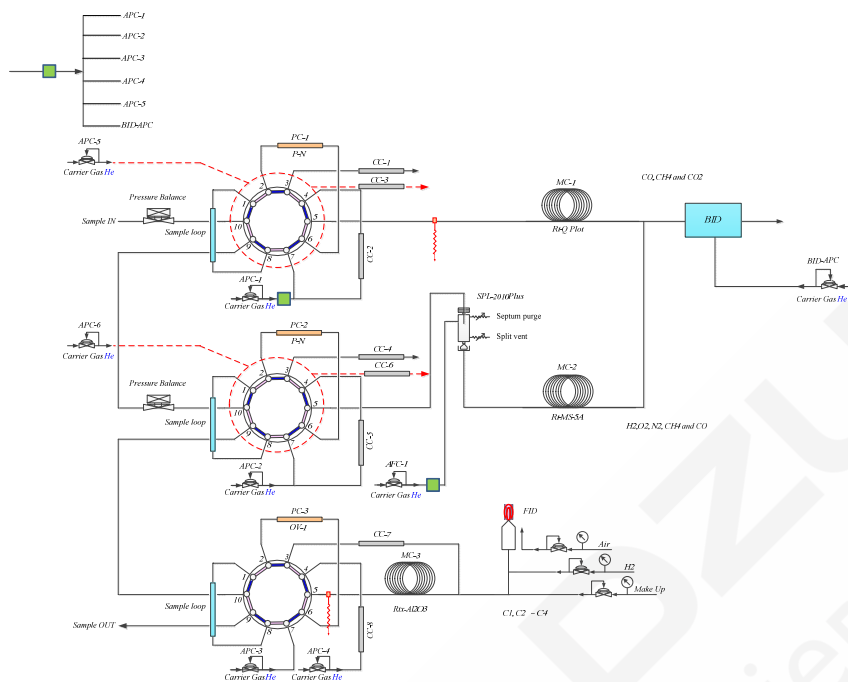


图 1. 流路图

## 2.2 标气

表 1. 标气组成、CAS 号及浓度

No.	组分名	CAS 号	Conc.(ppm)
1	H <sub>2</sub>	1333-74-0	5.7
2	O <sub>2</sub>	7782-44-7	6.0
3	N <sub>2</sub>	7727-37-9	11.8
4	CO	74-82-8	5.0
5	CO <sub>2</sub>	630-08-0	6.2
6	CH <sub>4</sub>	74-82-8	7.1
7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	34.5
8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	Balance gas
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	5.3
10	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	5.5
11	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	5.2
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	75-28-5	5.4
13	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	106-97-8	5.8
14	t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	624-64-6	5.5
15	n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	106-98-9	5.2
16	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	115-11-7	5.3
17	c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	590 - 18 - 1	5.1
18	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (甲乙炔)	74 - 99 - 7	5.5
19	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (丙二烯)	463 - 49 - 0	5.6
20	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	106 - 99 - 0	5.5

## 2.3 色谱图

使用上海伟创气体提供的乙烯中微量组分气，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图 2 和图 3 可知，各组分分离良好。

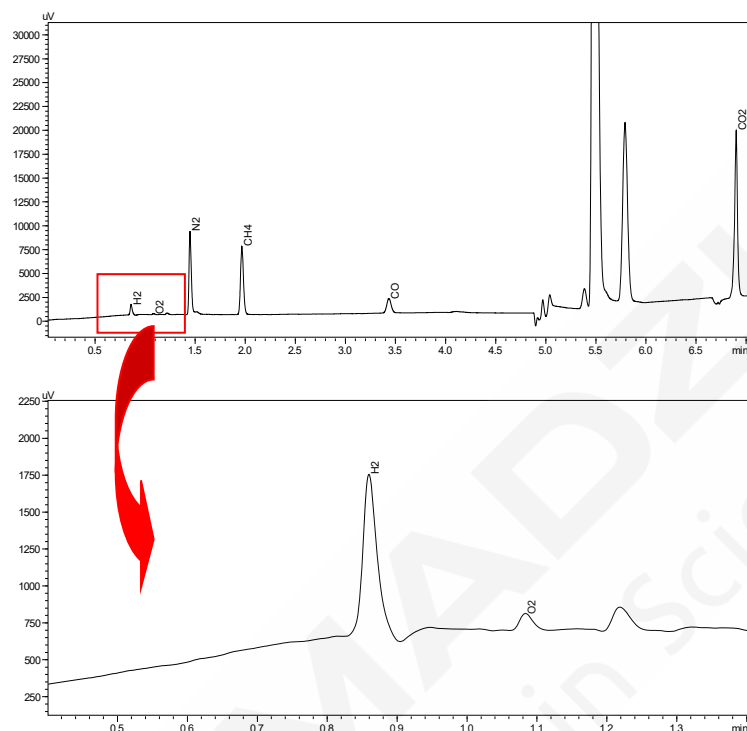


图 2. 永久性气体色谱图(BID)

表 2. 各组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	保留时间(min)
1	H <sub>2</sub>	0.859
2	O <sub>2</sub>	1.083
3	N <sub>2</sub>	1.447
4	CH <sub>4</sub>	1.965
5	CO	3.431
6	CO <sub>2</sub>	6.902

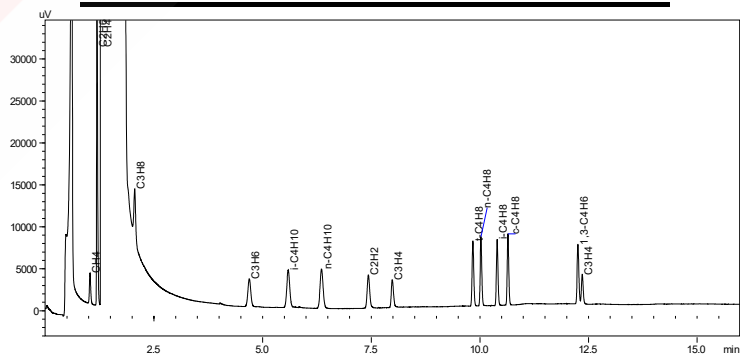


图 3. 碳氢化合物色谱图(FID)

表 3. 各组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	保留时间(min)
1	CH <sub>4</sub>	1.030
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.191
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.296
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.057
5	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.695
6	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.591
7	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.358
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7.434
9	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (丙二烯)	7.983
10	t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9.840
11	n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10.025
12	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10.397
13	c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10.646
14	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	12.257
15	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (甲乙炔)	12.356

### 2.3 检出限及重复性

使用乙烯中微量组分气，依据上述条件，分流比为 2:1，3 倍信噪比计算检出限，无机气体(BID)各组分检出限见表 4；3 倍信噪比计算检出限，有机气体(FID)各组分检出限见表 5；重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 0.5%。

表 4. 无机气体面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

ID	Compound	RSD%(Aera)	LOD%
1	H <sub>2</sub>	0.61	0.0778
2	O <sub>2</sub>	1.08	0.7117
3	N <sub>2</sub>	0.84	0.0099
4	CH <sub>4</sub>	0.47	0.0119
5	CO	0.84	0.0548
6	CO <sub>2</sub>	0.74	0.0047

表 5. 有机气体面积重复性及最低检测限(FID) (n=6)

ID	Compound	RSD%(Aera)	LOD%
1	CH <sub>4</sub>	0.26	0.0208
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.04	0.0017
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.08	N
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.30	0.0133
5	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.61	0.0221
6	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.13	0.0174
7	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.48	0.0165
8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.53	0.0196
9	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (丙二烯)	0.94	0.0221
10	t-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.10	0.0098
11	n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.37	0.0093

12	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.32	0.0097
13	c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.29	0.0090
14	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.43	0.0104
15	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (甲乙炔)	0.91	0.0145

### 3. 结论

采用岛津 Tracera 气相色谱仪器，具有灵敏度高、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于乙烯中微量组分的定性、定量分析。





# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定永久性气体含量

**摘要:** 本文建立了使用岛津 GC-2010 Plus+BID 检测器测定永久性气体的方法。实验中通过单根色谱柱 RT-MSieve 5A 对永久性气体进行分离, 利用通用型检测器 BID 进行检测, 在标准曲线浓度范围内线性关系良好, 相关系数  $R^2$  大于 0.998; 峰面积重复性良好, RSD% 小于 5%。该方法可用于永久性气体的快速定量测定。

**关键词:** BID (介质阻挡放电等离子体检测器) 永久性气体

永久性气体是常温下不能液化的气体, 主要包括  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$  和  $CO$ , 这些组分是气体分析领域中常规的分析项目, 如高炉煤气、水煤气、化工气、合成气、填埋气的检测分析中包含这些组分。了解这些组分, 追踪浓度变化, 对实际生产中有着重要的指导意义。目前常用的方法有二阀四柱双 TCD 检测器方法及一阀两柱单 TCD 检测器方法。

岛津最新推出的 BID 检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector)。利用高纯 He 气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量 (17.7 eV), 可以检测除 Ne 和载气 He 以外的所有化合物, 是下一代通用型检测器, 且具有比 TCD 和 FID 更高的灵敏度。

本文利用岛津 BID 检测器, 建立了一种利用气体进样器直接进样测定永久性气体含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 适用性强。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

GC 条件:	进样方式: 分流
色谱柱: RT-MSieve 5A, 30m × 0.53mm ID	进样量: 1mL
柱温程序: 60°C (10min) - 20°C/min - 200°C (1min)	载气: 氦气
进样口温度: 120°C	检测器温度: 280°C
载气控制方式: 恒线速度 (55cm/sec)	放电气流量: 50mL/min
	吹扫流量: 10mL/min

### 1.3 样品前处理

样品无需进行处理, 通过气体进样器定量环直接进样 1mL 分析即可。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准谱图

由于标气中氩气峰与氧气峰较难分离, 故使用两组标气, 第一组为氩气做平衡气, 第二组为氢气做平衡气,  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  用第一组标气定量,  $N_2$  用第二组标气定量, 色谱图如下。

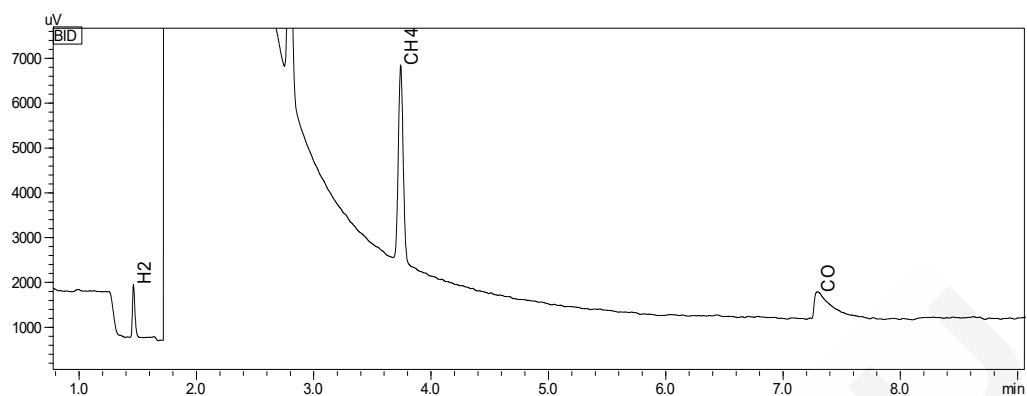


图 1. 标气 1: 氩气为平衡气

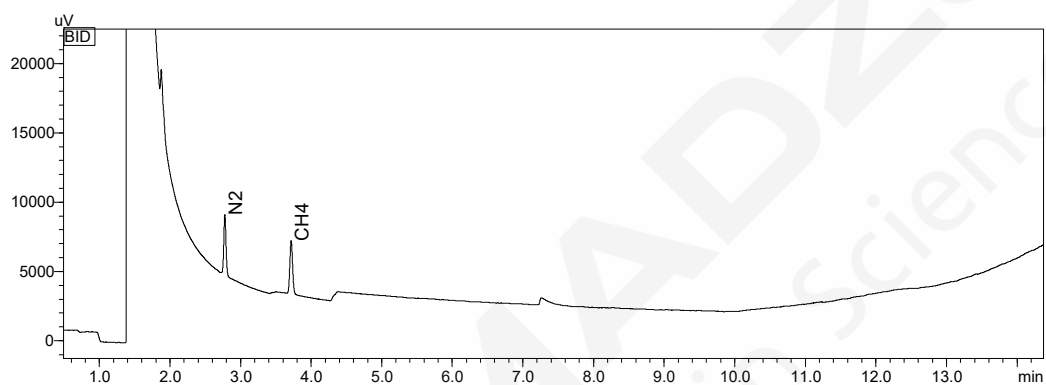


图 2. 标气 2: 氢气为平衡气

表 1. 各组分信息及保留时间

名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
氢气(H <sub>2</sub> )	Hydrogen	133-74-0	1.464
甲烷(CH <sub>4</sub> )	Methane	74-82-8	3.741
一氧化碳(CO)	Carbon monoxide	630-08-0	7.293
氮气(N <sub>2</sub> )	Nitrogen	7727-37-9	2.777

## 2.2 标准曲线及相关系数

标准曲线各点浓度见表 2，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图 3。以最低浓度响应值计算仪器检出限（3 倍信噪比），结果如表 3 所示。

表 2. 标准曲线中各组分浓度(μg/mL)

组分名	1	2	3	4	5
氢气	0.039	0.049	0.098	0.196	0.392
甲烷	0.041	0.052	0.104	0.208	0.416
一氧化碳	0.040	0.050	0.100	0.200	0.400
氮气	0.106	0.133	0.266	0.532	1.064

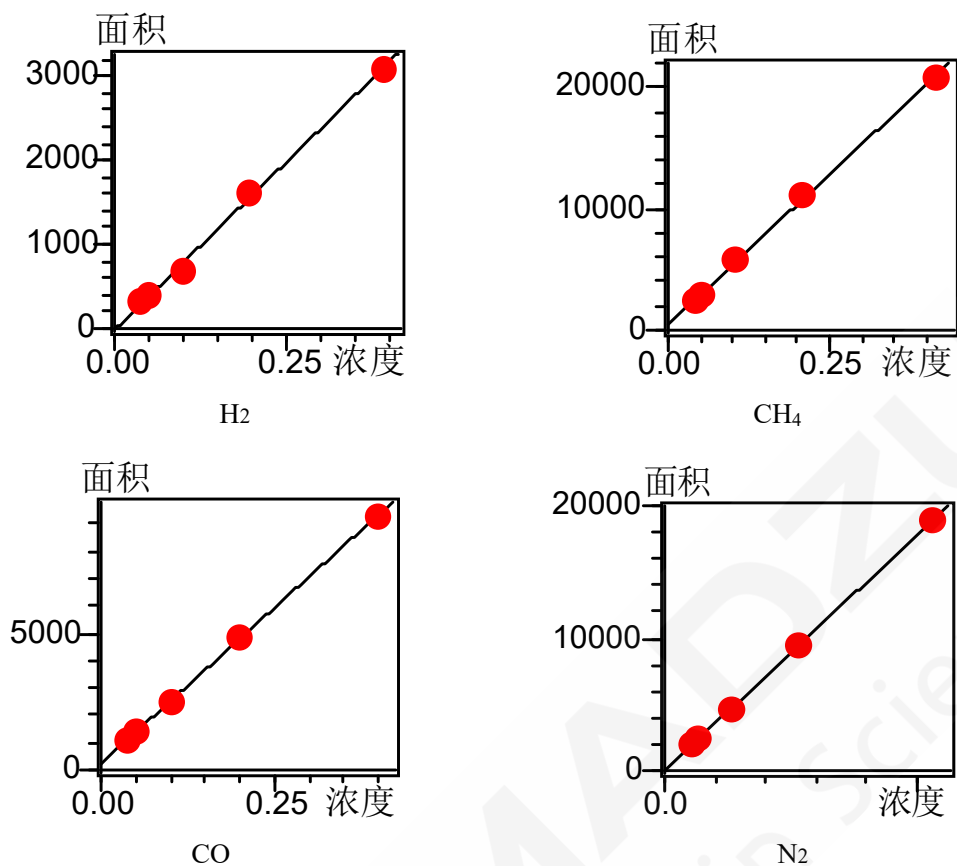


图 3. 标准曲线

表 3. 相关系数及检出限

组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
氢气	0.998	0.030
甲烷	0.999	0.008
一氧化碳	0.999	0.039
氮气	0.999	0.018

### 2.3 重复性

用同一浓度的标准气体，重复进样 5 次，面积重复性良好，RSD% 小于 5%。详细结果见表 4。

表 4. 面积重复性结果 (n=5)

组分名	浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	1	2	3	4	5	平均值	RSD%
氢气	0.098	810	831	840	824	840	829	1.52
甲烷	0.104	5457	5394	5672	5290	5193	5401	3.37
一氧化碳	0.100	2188	2258	2159	2384	2266	2251	3.87
氮气	0.266	4886	4675	4454	4437	4334	4557.2	4.87

### 2.4 样品测定结果

将室内空气直接注入进样器进行分析，定量结果如下表 5 所示。

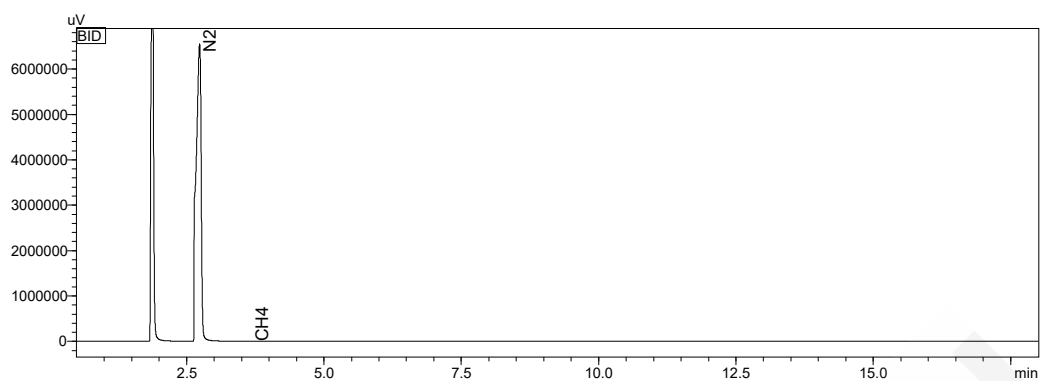


图 4. 实际样品测试谱图

表 5. 实际样品定量结果

组分名称	定量结果 (μg/mL)
氢气	未检出
甲烷	3.9
一氧化碳	未检出
氮气	236453.9

### 3. 结论

采用岛津 GC-2010 Plus+PID 检测器测定永久性气体含量，方法操作简单，无需进行前处理，方法检测灵敏度高，标准曲线线性良好，重复性好，完全满足日常的分析检测要求。

# 气相色谱法（BID 检测器）测定生活饮用水中微量甲醛含量

**摘要：**本文建立了使用岛津 GC+BID-2010 Plus 检测器测定生活饮用水中微量甲醛的方法。在标准曲线浓度范围内线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.999；峰面积重复性良好，RSD%小于 5%。该方法可用于生活饮用水中微量甲醛的快速定量测定。

**关键词：**BID（介质阻挡放电等离子体检测器） 甲醛 生活饮用水

甲醛具有刺激性，主要用于酚类、三聚氰胺等有机物的生产，生活饮用水中本身不含甲醛，其主要来自工业排放物和二氧化氯、臭氧消毒而氯化氧化的副产物；水中有机物通过一定的热解也可产生一定的甲醛。

近年来，人们对甲醛的污染及其对人体的伤害越来越重视；研究发现，人体皮肤接触甲醛气体会导致皮肤受刺激和过敏性皮炎；长期呼吸过量的甲醛会导致人体中枢神经系统功能丧失，严重的会致癌，《生活饮用水卫生标准》中自来水甲醛含量不得超过每升0.9毫克，因此为了保障生活饮用水的安全，需要进行甲醛的检测和控制。

测定甲醛含量较多采用分光光度法，但灵敏度低，难以适应水样中低浓度甲醛的测定。岛津最新推出的BID检测器，即介质阻挡放电氦等离子体检测器（Barrier Discharge Ionization Detector）。利用高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体，放出高能光子能量(17.7eV)，可以检测除Ne和载气He以外的所有化合物，是下一代通用型检测器，且具有比FID更高的灵敏度。

本文利用岛津BID检测器，建立了一种直接进样测定生活饮用水中微量甲醛含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，适用性强。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

GC条件：

色谱柱：InertCap WAX，

30m×0.25mm×0.25μm

柱温程序：50℃（5min）-10℃/min-150℃  
（2min）

进样口温度：250℃

载气控制方式：恒线速度（40 cm/sec）

进样方式：分流

分流比：10

进样量：0.5μL

载气：氦气

检测器温度：280℃

放电气流量：100mL/min

吹扫流量：10mL/min

### 1.3 样品前处理

样品无需进行处理，直接吸取 0.5μL 进样分析即可。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准谱图

甲醛标准溶液色谱图。

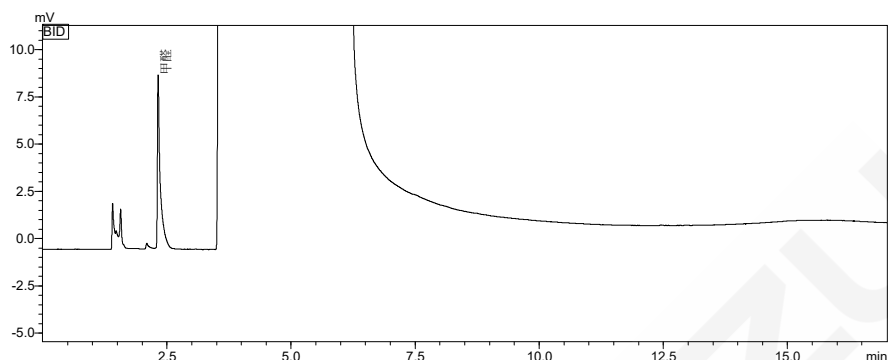


图 1. 甲醛标液色谱图 (10µg/mL)

表 1. 甲醛组分信息及保留时间

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	甲醛	formaldehyde	50-00-0	2.351

### 2.2 标准曲线及相关系数

使用超纯水配制甲醛标准溶液，浓度分别为0.1、1、5、10、50µg/mL，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图2。以0.1µg/mL标准溶液响应值计算仪器检出限（3倍信噪比），结果如表2所示。

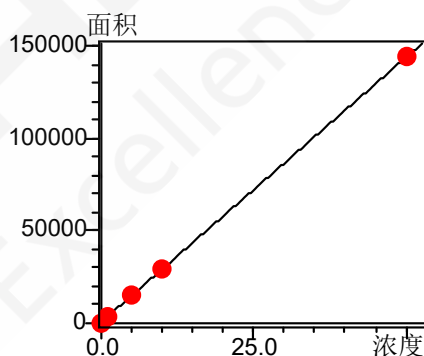


图 2. 甲醛标准曲线

表 2. 相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 (µg/mL)
1	甲醛	0.9999	0.045

### 2.3 重复性

用浓度为1µg/mL的标准溶液，重复进样6次，面积重复性良好，RSD%为3.83%。详细结果见表3。

表 3. 甲醛面积重复性结果 (n=6)

No	组分名	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	甲醛	2197	2161	2143	2158	2316	2336	3.83

## 2.4 样品测定结果

取适量自来水，吸取 0.5 $\mu$ L 直接进样分析，定量结果如下表 4 所示。

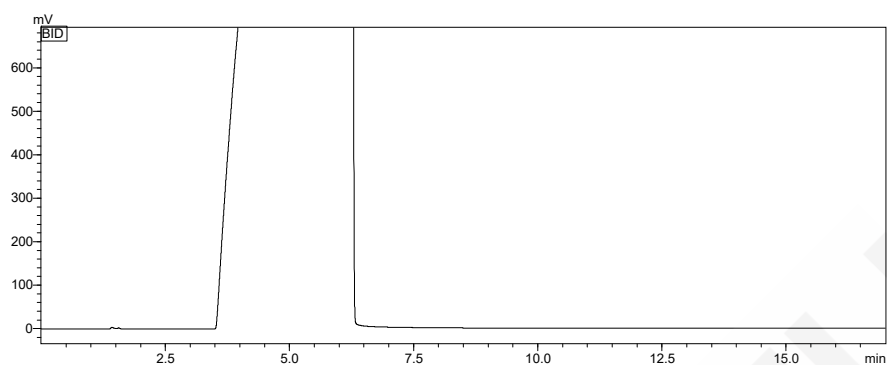


图 3. 实际样品测试谱图

表 4. 实际样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 ( $\mu$ g/mL)
1	甲醛	未检出

## 3. 结论

采用岛津 GC-2010 Plus+PID-2010 Plus 检测器测定生活饮用水中微量甲醛含量，方法操作简单，无需进行前处理，方法检测灵敏度高，在 0.1~50 $\mu$ g/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，重复性好，完全满足日常的甲醛分析检测要求。

# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定碳酸二甲酯中水分含量

**摘要:** 本文建立了岛津 GC-2010 Plus 结合 BID 检测器测定碳酸二甲酯 (DMC) 中水分含量的方法。在 0.001%~0.1%浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999。含水量 0.01%的 DMC 溶液重复进样 6 次, 其峰面积重复性良好, RSD%小于 2%。该方法可用于碳酸二甲酯中水分含量的快速定量测定。

**关键词:** BID (介质阻挡放电等离子体检测器) 水 碳酸二甲酯

水分常存在于各种化工产品中, 水分含量的多少直接影响着化工产品的质量, 快速测定化工产品中的水分含量有利于其生产过程中的质量控制。

目前检测化工产品中水分测定的方法主要有: GB/T 6284-2006 干燥减量法、GB/T 6283-2008 卡尔费休法、GB/T 2366-2008 气相色谱法, 其中干燥减重法只适用于固体化工产品, 卡尔费休法虽然通用, 但使用大量的有机试剂且易受主观因素的干扰; 气相色谱 (GC-TCD) 法操作简单, 但TCD检测器灵敏度不高, 对于化工产品中微量水分不易分析。

岛津推出的BID (Barrier Discharge Ionization Detector, 英文简称BID) 检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器, 利用高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量(17.7eV), 可以检测除Ne和载气He以外的所有化合物, 是下一代通用型检测器, 其灵敏度为TCD检测器的100倍。

碳酸二甲酯 (Dimethyl carbonate, 英文简称DMC) 是一种低毒、环保性能优异、用途广泛的化工原料。DMC分子结构中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团, 具有多种反应性能, 是一种重要的有机合成中间体。DMC在生产中具有使用安全、方便、污染少、容易运输等特点, 是一种具有发展前景的"绿色"化工产品。

DMC中水分含量测定属于生产过程中一个重要的技术指标。本文利用岛津BID检测器, 建立了一种测定DMC中水分含量的方法, 该方法操作简单, 适用性强, 适用于化工产品DMC中水分含量的快速分析, 有利于生产过程中的质量控制。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

色谱柱: SH-Polar D, 60m×0.25mm×0.25μm	进样方式: 分流 分流比: 10
柱温程序: 60°C(5min)-2°C/min- 100°C(1min)-20°C/min- 200°C(2min)	进样量: 0.5 μL 载气: 氦气 检测器温度: 250 °C
进样口温度: 250°C	放电气流量: 50mL/min
载气控制方式: 恒线速度 (25 cm/sec)	吹扫流量: 5mL/min



## 2. 样品前处理

样品无需进行处理，直接吸取0.5  $\mu\text{L}$ 进样分析即可。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标准色谱图

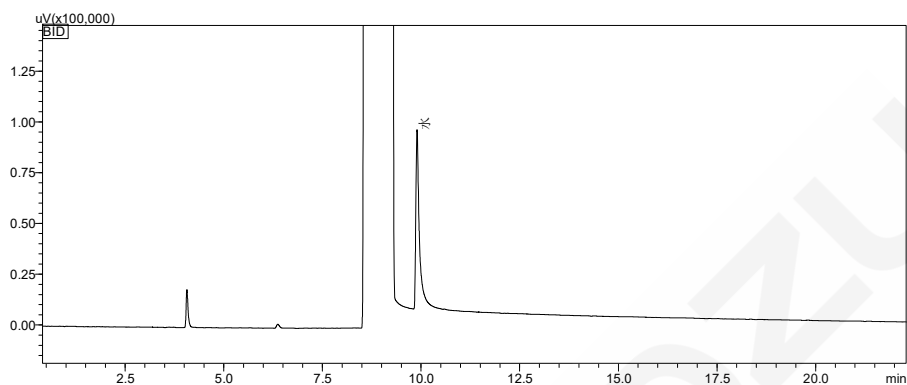


图1. 标准色谱图 (含水量 0.1%)

表1. 水组分信息及保留时间

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	水	water	7732-18-5	9.939

### 3.2 标准曲线

使用DMC配制标准溶液，含水量分别为0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%，以含水量为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图2。以0.001%标准溶液响应值计算仪器检出限（3倍信噪比），结果如表2所示。

表2. 相关系数及检出限

No.	化合物	相关系数	检出限(%)
1	水	0.9992	0.0001

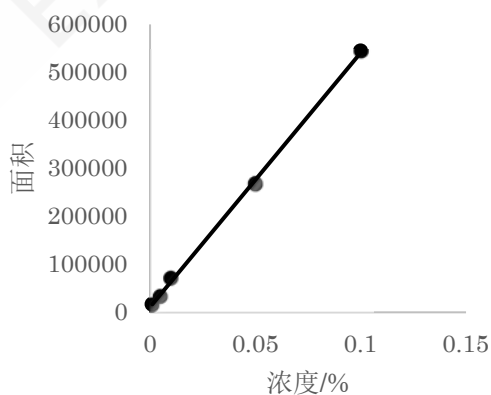


图2. 标准曲线

### 3.3 重复性实验

用含水量0.01%的DMC溶液，重复进样6次，面积重复性良好，结果见图3及表3所示。

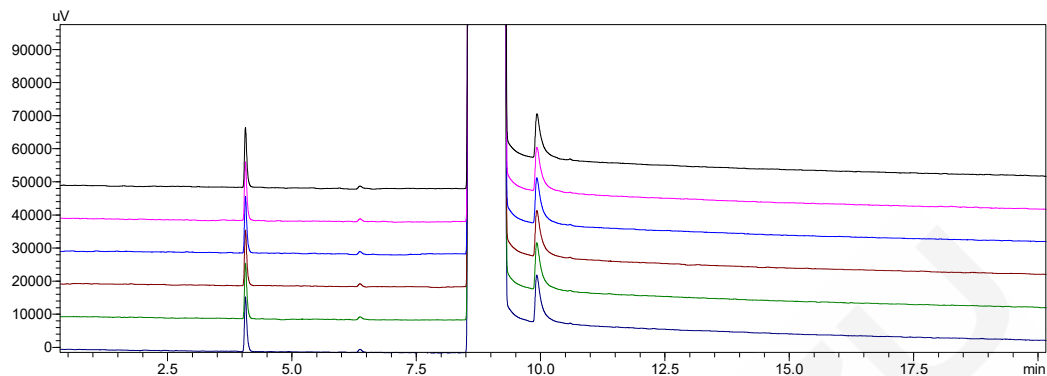


图3. 重复性结果 (n=6)

表 3. 峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD%
水	104610	106580	105854	103804	104913	109158	1.80

### 3.4 样品测试

吸取0.5  $\mu$ L DMC样品直接进样分析，样品中水含量测定谱图如下图4所示，结果如下表4所示。

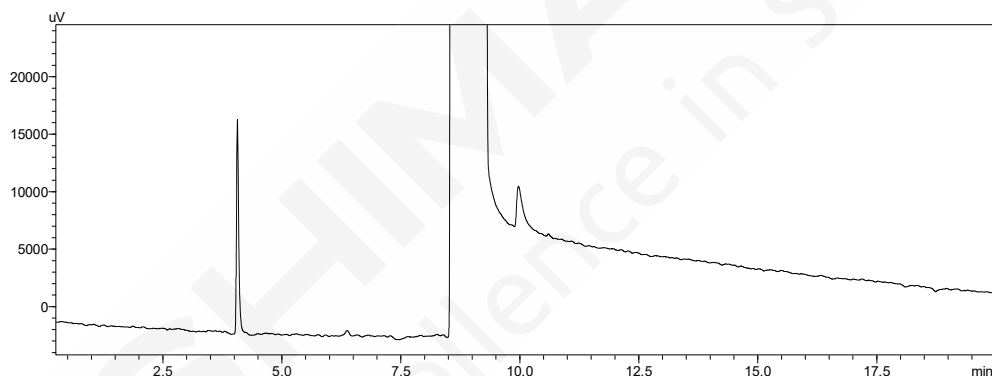


图4. 样品测试谱图

表 4. 样品中水含量测定结果

No.	样品名称	水含量%
1	DMC	0.002

## 4. 结论

采用岛津 Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus) 测定 DMC 中水分含量，方法操作简单，无需进行前处理，在 0.001~0.1%浓度范围内标准曲线线性良好，重复性好，可用于 DMC 水分含量的快速测定。

# 气相色谱法 (BID 检测器) 测定工业乙酸中微量甲酸含量

**摘要:** 本文建立了使用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪结合 BID 检测器测定工业乙酸中甲酸含量的方法。在 0.001%~0.5%浓度范围内线性关系良好, 相关系数  $r$  大于 0.999。0.01%的甲酸标样重复进样 6 次, 其峰面积重复性良好, RSD%小于 2%。该方法可用于工业乙酸中微量甲酸含量的快速定量测定。

**关键词:** BID (介质阻挡放电等离子体检测器) 甲酸 工业乙酸

随着原油价格的上涨和未来石油及天然气资源的短缺, 人们越来越依托于煤化工产业的发展。

乙酸是煤化学合成过程中重要的原料。乙酸可用于生产聚乙烯、醋酸纤维、聚乙烯醇, 以及合成纤维和织物等。乙酸的生产在未来几年仍被广泛需求, 据估计, 2010年在中国乙酸的产量为73万吨。

乙酸的纯度决定了煤化学合成最终产品的质量, 甲酸是乙酸中的主要杂质之一。利用气相色谱法分析乙酸中甲酸含量已报道, 因甲酸在FID检测器上响应非常低, 通常使用TCD进行检测。例如, GB/T 1628-2008 《工业用冰乙酸》中利用填充柱和GC-TCD对其进行分析。标准要求优等乙酸中甲酸含量小于0.05%, 利用TCD检测器其灵敏度达不到标准要求, 会影响最终甲酸的准确定量。

岛津最新推出的BID检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector), 利用高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量(17.7eV), 可以检测除Ne和载气He以外的所有化合物, 是下一代通用型检测器, 其灵敏度为TCD检测器的100倍。

本文利用岛津BID检测器, 建立了一种测定工业乙酸中微量甲酸含量的方法, 该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 适用性强, 适用于工业乙酸中微量甲酸的分析, 有利于保障化学合成最终产品的质量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID-2010 Plus)

### 1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱: InertCap WAX,

30m×0.25mm×0.25μm

柱温程序: 60°C(2min)-8°C/min-150°C(5min)

进样口温度: 250°C

载气控制方式: 恒线速度 (25 cm/sec)

进样方式: 分流

分流比: 10

进样量: 1.0 μL

载气: 氦气

检测器温度: 250 °C

放电气流量: 70mL/min

吹扫流量: 5mL/min

### 1.3 样品前处理

样品无需进行处理, 直接吸取 1.0 μL 进样分析即可。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准谱图

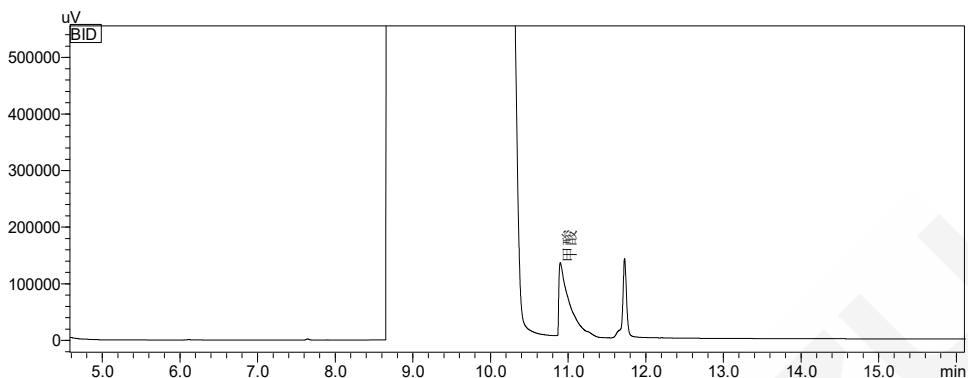


图 1. 甲酸标液色谱图 (0.05%)

表 1. 甲酸组分信息及保留时间

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	甲酸	Formic acid	64-18-6	10.740

### 2.2 标准曲线及相关系数

使用乙酸溶液配制标准溶液，浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5%，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图 2。以 0.001% 标准溶液响应值计算仪器检出限（3 倍信噪比），结果如表 2 所示。

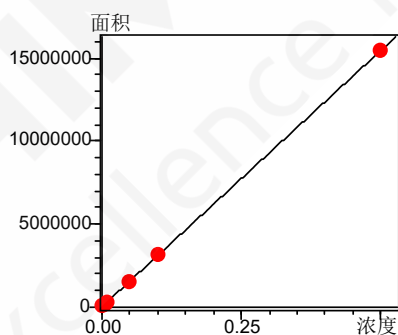


图 2. 甲酸标准曲线

表 2. 相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 (%)
1	甲酸	0.99998	0.00005

### 2.3 重复性

用浓度为 0.01% 的标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，结果如表 3 所示。

表 3. 甲酸面积重复性结果 (n=6)

No	组分名	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	甲酸	352869	363833	367052	364370	367744	370922	1.71

### 2.4 BID 与 TCD 灵敏度比较

取 0.05% 的甲酸标样分别进 GC-BID 和 GC-TCD 进行分析，比较其不同检测器对甲酸的灵敏度，其结果见图 3 所示。

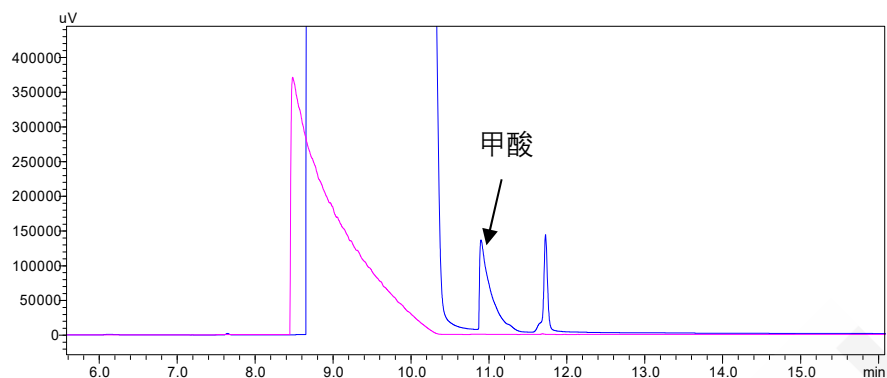


图 3. BID 与 TCD 检测器对甲酸的灵敏度比较 (蓝色为 BID 测定结果, 粉色为 TCD 测定结果)

其中 TCD 测定 0.05%甲酸的峰面积为 6815, BID 测定 0.05%甲酸的峰面积为 1224518, BID 检测器的灵敏度显著高于 TCD 检测器, 这将有利于乙酸溶剂中微量甲酸的测定。

## 2.5 样品测定结果

取一工业乙酸样品, 吸取 1.0  $\mu\text{L}$  直接进样分析, 实际样品测试图见图 4, 定量结果见表 4 所示。

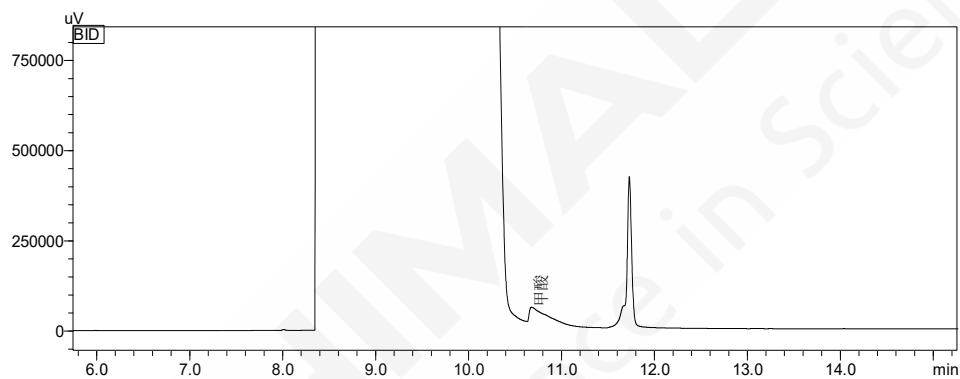


图 4. 实际样品测试谱图

表 4. 实际样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 (%)
1	甲酸	0.016

## 3. 结果

采用岛津 GC+BID-2010 Plus 检测器测定工业乙酸中甲酸含量, 方法操作简单, 无需进行前处理, 方法检测灵敏度高, 在 0.001~0.5%浓度范围内标准曲线线性良好, 重复性好, 完全满足乙酸中微量甲酸分析检测要求。

# 气相色谱法(BID 检测器)测定高纯氦气中杂质

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪, 结合高灵敏度、通用型 BID 检测器建立了分析高纯氦气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样, 分析高纯氦气中微量 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 具有灵敏度高、稳定性强的特点。使用 BID 检测器方法检出限 H<sub>2</sub><1.0ppm, 其他组分<0.5ppm; 重复性好, RSD%≤2.0%; 使用在线开关阀, 连接好标气或者催化反应气, 设定方法后, 可实现无人值守, 快速分析。

**关键词:** 气相色谱仪 BID检测器 高纯氦气

氦气是主要的工业气体品种之一, 被广泛应用于军工、科研、石化、制冷、医疗、半导体、管道检漏、金属制造等领域。在航空航天、飞机制造业、太空飞行作业中用作氦气净化氢气系统; 地面和飞行流体系统将其用作增压剂。

高纯氦气的制备通常有空分法、冷凝法及氢液化法等。氦气中的杂质一般有Ne、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>和水。在GB/T 4844-2011《纯氦、高纯氦和超纯氦》中均给出了明确的限定。

按GB/T 4844-2011的要求, 高纯氦气中Ne、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>的指标均在5ppm以下, 对于常规的TCD检测器, 显然很难满足分析需求。岛津特有的BID检测器(介质阻挡放电等离子体检测器)主要通过介质阻挡放电产生的氦等离子体进行电离(离子化), 可以离子化并测定除Ne和载气He外的全部化合物, 是一种灵敏度极高的通用型检测器。对于有机化合物, BID检测器的灵敏度是FID的两倍以上, 对于无机气体, BID检测器的灵敏度是TCD的几十倍以上。

本文采用岛津GC-2010 Pro系统气相, 结合BID检测器, 建立了针对高纯氦气中杂质分析的系统, 具有灵敏度高, 重复性好的特点。

需要注意的是, 由于Ne的离子化能量高于He的离子化能量, 因此该BID检测器方案无法对Ne的含量进行分析。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪 (BID 检测器)

### 1.2 催化反应装置

本系统由一个PB阀, 两个六通阀, 三根色谱分析柱, 一个BID检测器组成。同时配置在线开关阀(P.B Valve), 耐压0-0.9mPa, 可设置批处理, 可自动连续进样, 快速完成标准曲制作。

连接好标准钢瓶气(标气)后, 打开PB阀, 样品进入定量环, 充分冲洗后, 关闭PB阀。依次打开阀2, 阀1, 通过切换阀进样, 载气把定量环中的样品带到分析柱分离, H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO在5A色谱柱上分离, CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>在Q-Plot色谱柱上分离, 由BID检出。最后将六通阀复位。各组分出峰谱图如下图1所示。

### 1.3 分析条件

进样方式：气体吹扫六通阀

定量环：0.5mL 1.0mL

柱温程序：40°C

SPL 温度：150°C 150°C

SPL 控制模式：压力

SPL 分流比：3

BID 温度：200°C

BID Make up: 100mL/min

阀箱温度：50°C

色谱柱: Rt-Q PLOT, 60m x 0.53mm x 20 $\mu$ m

Rt-Msieve 5A, 30m x 0.53mm x 50 $\mu$ m

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

标准气体由大连大特气体有限公司提供。标气组分浓度分别如表1。

表 1. 高纯氮气中各组分含量表( $\mu$ L/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	H <sub>2</sub>	1.98	6	CO <sub>2</sub>	1.93
2	O <sub>2</sub>	1.54	7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.02
3	N <sub>2</sub>	2.0	8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.16
4	CH <sub>4</sub>	2.05	9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.95
5	CO	2.0	10	He	平衡

### 2.2 样品制备

标准钢瓶气通过专用减压阀后，通过1/16不锈钢管与PB阀连接，置换管路中残留气体后进样分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

待测标准气体钢瓶连接好后置换管路和定量环，按照上述条件分析，H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>在 BID 检测器上依次出峰。样品组分及出峰保留时间如表 2 所示。谱图如图 1。

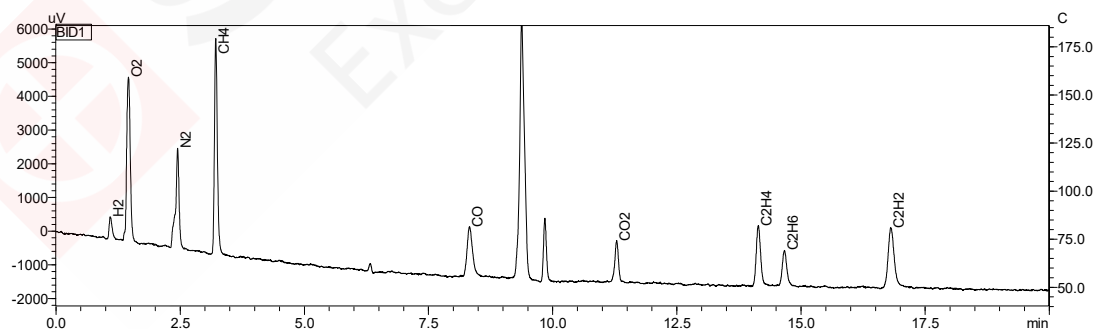


图 1. 高纯氮气中各组分色谱图

表 2. 高纯氦气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	H <sub>2</sub>	1333-74-0	1.091
2	O <sub>2</sub>	7782-44-7	1.411
3	N <sub>2</sub>	7727-37-9	2.412
4	CH <sub>4</sub>	74-82-8	3.180
5	CO	630-08-0	8.291
6	CO <sub>2</sub>	128231-55-0	11.253
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	14.142
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	14.668
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	16.807

### 3.2 实验重复性和检出限

标样连续进样3次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表3。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表3所示。

表 3. 高纯氦气中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 (μL/L)

No.	组分名称	面积 RSD%	检出限
1	H <sub>2</sub>	1.816	0.61
2	O <sub>2</sub>	0.654	0.06
3	N <sub>2</sub>	0.701	0.14
4	CH <sub>4</sub>	0.136	0.06
5	CO	1.209	0.27
6	CO <sub>2</sub>	0.840	0.32
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.980	0.23
8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.593	0.41
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.425	0.22

## 4. 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 机型，结合 BID 检测器，实现对高纯氦气中微量 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 含量的分析，和常规的 TCD+FID 多阀多柱系统相比，几个指标在一个检测器上实现检测，降低了设备成本和操作维护难度，同时具有配置简单、灵敏度高、重复性好的特点。



# 气相色谱法(BID 检测器)测定高纯氢气中杂质

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪, 结合高灵敏度、通用型 BID 检测器建立了分析高纯氢气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样, 分析高纯氢气中微量 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>, 具有灵敏度高、稳定性强的特点。使用 BID 检测器方法检出限 < 0.5ppm; 重复性好, RSD% ≤ 1.0%; 使用在线开关阀, 连接好标气或者催化反应气, 设定方法后, 可实现无人值守, 快速分析。

**关键词:** 气相色谱仪 BID 高纯氢气

高纯氢气是指纯度等于或高于99.999%的氢气, 高纯氢气的应用非常广泛, 可用于电子工业、精细化工、医药中间体、冶金、食品加工、建材浮法玻璃、航天等领域。

氢气的来源较广, 在工业上, 可通过烃类蒸气转化法、烃类部分氧化法、煤气化法、甲醇裂解和氨裂解法、水分解法以及副产氢气提纯等方法, 不同的来源和工艺路线会使高纯氢产品中含量一定量的微量杂质, 如O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等, 这些杂质的存在对产品品质、后续工艺都会存在负面影响, 如在PSA工艺中, 氢气的CO、CO<sub>2</sub>含量超标会引起聚丙烯、聚乙烯装置反应中止, 从而导致装置停车, 若CH<sub>3</sub>OH、H<sub>2</sub>O超标, 会引起反应气内静电波动, 使得聚合反应产物结块, 严重时可能发生爆聚。因此GB/T 3634.2-2011《氢气 第2部分: 纯氢、高纯氢和超纯氢》对高纯氢气中杂质含量做了比较严格的规定。

按GB/T 3634.2-2011的要求, 高纯氢气中O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>的指标均在5ppm或5ppm以下, 对于常规的TCD检测器, 显然很难满足分析需求。岛津特有的BID检测器(介质阻挡放电等离子体检测器)主要通过介质阻挡放电产生的氦等离子体进行电离(离子化), 可以离子化并测定除Ne和载气He外的全部化合物, 是一种灵敏度极高的通用型检测器。对于有机化合物, BID检测器的灵敏度是FID的两倍以上, 对于无机气体, BID检测器的灵敏度是TCD的几十倍以上。

本文采用岛津 GC-2010 Pro 系统气相, 结合 BID 检测器, 建立了针对高纯氢气中杂质分析的系统, 具有灵敏度高, 重复性好的特点。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪 (BID 检测器)

### 1.2 催化反应装置

本系统由一个PB阀, 两个六通阀, 三根色谱分析柱, 一个BID检测器组成。同时配置在线开关阀(P.B Valve), 耐压0-0.9mPa, 可设置批处理, 可自动连续进样, 快速完成标准曲制作。

连接好标准钢瓶气(标气)后, 打开PB阀, 样品进入定量环, 充分冲洗后, 关闭PB阀。依次打开阀2, 阀1, 通过切换阀进样, 载气把定量环中的样品带到分析柱分离, O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO在5A色谱柱上分离, CO<sub>2</sub>在Q-Plot色谱柱上分离, 由BID检出。最后将六通阀复位。各组分出峰谱图如下图1所示。

### 1.3 分析条件

进样方式：气体吹扫六通阀

定量环：0.5mL 1.0mL

柱温程序：40°C

SPL 温度：150°C 150°C

SPL 控制模式：压力

SPL 分流比：3

BID 温度：200°C

BID Make up：100mL/min

阀箱温度：50°C

色谱柱：Rt-Q PLOT，60m x 0.53mm x 20 $\mu$ m

Rt-Msieve 5A，30m x 0.53mm x 15 $\mu$ m

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

标准气体由大连大特气体有限公司提供。标气组分浓度分别如表1。

表 1. 高纯氮气中各组分含量表( $\mu$ L/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	O <sub>2</sub>	49.4	4	CO	5.16
2	N <sub>2</sub>	1.96	5	CO <sub>2</sub>	5.2
3	CH <sub>4</sub>	4.92	6	H <sub>2</sub>	平衡

### 2.2 样品制备

标准钢瓶气通过专用减压阀后，通过1/16不锈钢管与PB阀连接，置换管路中残留气体后进样分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

待测标准气体钢瓶连接好后置换管路和定量环，按照上述条件分析，O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>在BID检测器上依次出峰。样品组分及出峰保留时间如表2所示。谱图如图1。

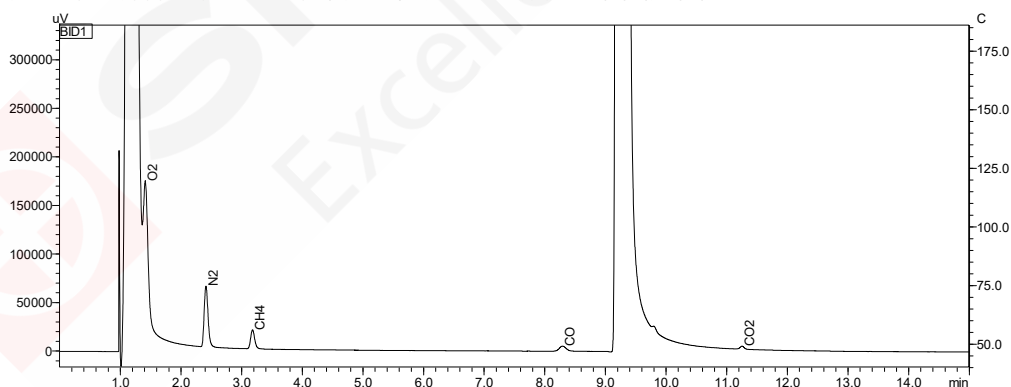


图 1. 高纯氮气中各组分的色谱图

表 2. 高纯氮气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	O <sub>2</sub>	7782-44-7	1.411
2	N <sub>2</sub>	7727-37-9	2.412
3	CH <sub>4</sub>	74-82-8	3.180
4	CO	630-08-0	8.291
5	CO <sub>2</sub>	128231-55-0	11.253

### 3.2 实验重复性和检出限

标样连续进样3次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表3。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表3所示。

表 3. 高纯氢气中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 ( $\mu\text{L/L}$ )

No.	组分名称	面积 RSD%	检出限
1	O <sub>2</sub>	0.506	0.13
2	N <sub>2</sub>	0.384	0.16
3	CH <sub>4</sub>	0.468	0.05
4	CO	0.732	0.20
5	CO <sub>2</sub>	1.20	0.35

### 4. 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 机型，结合 BID 检测器，实现对高纯氢气中微量 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 含量的分析，和常规的 TCD+FID 多阀多柱系统相比，几个指标在一个检测器上实现检测，降低了设备成本和操作维护难度，同时具有配置简单、灵敏度高、重复性好的特点。

## 2.3 氦离子化检测器(PDHID)在化工、半导体行业中的应用

### 1 PDHID 简介

气体工业是国民经济的基础行业，随着国民经济的快速发展，气体工业特别是高纯和超高纯气体以及电子用气体行业也蓬勃发展。气体中痕量杂质的检测是生产高纯气体和电子工业用气的关键环节，而这些气体中微量杂质的分析一直是色谱分析的难点，原有的热导等色谱检测器均无法满足高纯气体分析的要求。

### 2 岛津 PDHID 的优势

脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 是一种灵敏度极高的通用型检测器，对几乎所有无机和有机化合物均有很高的响应，特别适合高纯气体的分析，是唯一能够检测至 ng/g (ppb) 级的检测器。

PDHID利用在氦气中稳定的、低能耗、脉冲DC放电作为离子源。过柱的洗脱液沿着从放电区发出的氦气流相反的方向流动，被氦气放电发出的光子离子化。斜线电极聚焦发生的电子到收集电极，在那改变稳定电流，电流再被量化为检测器输出。能与带常规放射源的检测器相当或更优。在氦气光化电离模式下的PDHID为石油化学或炼油厂环境的火焰离子检测器一个极好的替代产品，而它火焰和氢气的使用存在问题。另外，当氦气放电气体与适当的惰性气体如氩、氦或氙(决定于期望的截止点)混合时，PDHID可作为特殊光化电离检测器用于脂肪族化合物、芳香族、胺以及其它物质选择检测。使用PDHID测定氧气中的永久性气体和轻烃杂质。PDHID检测器为通用型、非破坏性检测器，所以在测定气体中无机和有机组分时，灵敏度高，测定简单快速。

PDHID最突出的性能特征是：①ppb级的灵敏度的通用性的响应；②操作中必须小心控制污染；③常有异常响应出现。此三特征是相互联系的，且均与检测条件密切相关。载气纯度、色谱柱流失和系统的气密性等均是通过杂质污染方式影响灵敏度；极化电压、载气流速和气密性通过灵敏度变化产生正常和异常响应等。下将讨论这些检测条件的选择，从中加深对性能特征的理解。

载气纯度和流速载气纯度对HID的响应起着十分重要的作用。载气纯度低，噪声大、灵敏度低、线性范围窄。

### 3 岛津 PDHID 的应用

PDHID广泛用于其他气相色谱检测器难以检测的化合物（如无机气体、全氟碳、水、甲酸和甲醛等）的痕量检测。如高纯气中痕量杂质的分析、气体和液体样品中痕量水的检测、某些芳香族化合物和空气中某些污染物的直接测定、以及气相色谱裂解产物的分析等。

# 气相色谱法（PDHID 检测器）测定聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体

**摘要：**本文采用配置脉冲放电氦离子化检测器（PDHID）的岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体的方法，利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀与填充柱系统组合，在 9min 内完成分离并测定聚合级烯烃中 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 等组分。该方法灵敏，O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的检出限 < 15 nmol/mol，H<sub>2</sub> 和 CO 的检出限 < 40 nmol/mol；所有检测的组分峰面积重复性良好，6 次进样 RSD < 0.4%。本方法满足 ASTM D8098-17 和 T/CIESC 0021-2022 方法要求，可用于石油化工、煤化工中聚合级烯烃中痕量永久性气体监测和分析，也可用于高纯气体中部分杂质气体的测定。

**关键词：**气相色谱仪 脉冲放电氦离子化检测器 乙烯 丙烯 永久气体

乙烯和丙烯产品是石油化工生产中重要的基本原料，主要用于生产聚乙烯、聚丙烯等树脂材料。在聚合反应过程中，烯烃原料中存在的微量氢、氧、甲烷和二氧化碳等杂质会影响催化剂活性和聚合物分子量分布等性能，给生产企业带来严重的经济损失。

针对这些痕量杂质分析，常规的热导检测器和 FID 检测器很难达到痕量检出限要求。脉冲放电氦离子化检测器（PDHID）是一种通用的高灵敏度检测器，在 ASTM D8098-17 标准中，利用该检测器对 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 烃中痕量的 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 检测。中石化北京化工研究院牵头制定的团体标准 T/CIESC0021-2022 也用 PDHID 测定了这些永久性气体组分。这两个标准中均使用了毛细管色谱柱作为主分析柱，但柱容量较小，使用成本相对较高。

本文在岛津 GC-2030 气相色谱仪上，利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀与填充柱系统组合，采用 PDHID 检测，成功建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 的分析检测方法，分析时间在 9min 以内。这为聚烯烃企业生产中快速、简便的监控、分析乙烯和丙烯产品中的永久气体含量提供了一种新的解决方案，也适用于从事乙烯丙烯产品检测的机构。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030（PDHID 检测器）

### 1.2 测定原理

样品经气化后通过进样口管路与夹套吹扫十通进样反吹阀相连，使用夹套吹扫六通阀进行色谱柱切换。载气将定量环中的样品导入预分离柱 PQ，主要组分被反吹，样品中永久性气体经过分析柱 PQ，经过分析柱分离，当 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 全部进入 13X 分子筛分析柱分离后，六通阀将 CO<sub>2</sub> 切换入另一路径 PQ 分析，之后均被 PDHID 检测。

### 1.3 分析条件

柱箱温度：50℃

PDHID 温度：150℃

载气：He（纯度 99.9999%）

进样方式：夹套吹扫十通阀进样，1mL

阀箱温度：50℃

色谱柱：

PQ 80/100 mesh, 3.2×2.1mm×1.0m

PQ 80/100 mesh, 3.2×2.1mm×2.0m

MS-13X 80/100 mesh, 3.2×2.1mm×3.0m

PQ 80/100 mesh, 3.2×2.1mm×4.0m

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，标气组分浓度列于表1，氦气平衡。

表 1. 标气组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)
1	氢	5.05
2	氧	5.01
3	氮	5.25
4	甲烷	4.96
5	一氧化碳	5.05
6	二氧化碳	5.00

### 2.2 样品制备

使用高压钢瓶采样的烯烃样品，需要打开阀门经过气化器均匀气化，并将气化出口与色谱仪进气口连接，若采集样品为气态，可直接连接进气口按设定程序进样分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体样品，样品导入后由 1m PQ 预分离，然后经过 2m PQ 和 3m MS-13X 串联的填充色谱柱，H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 按顺序分离出峰，CO<sub>2</sub> 经过两根串联的 PQ 分析后，在 CO 和 CH<sub>4</sub> 之间流出并被 PDHID 检测。标准样品的色谱图如图 1 所示，各组分的保留时表 2 中。

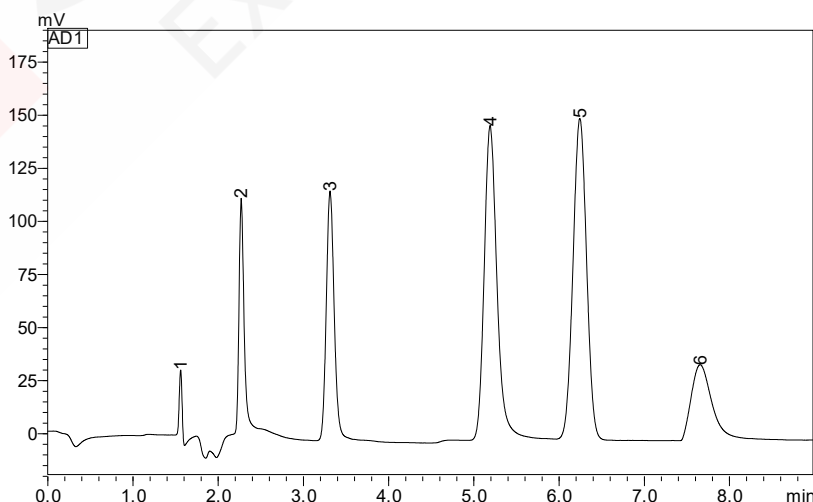


图 1. 永久性气体组分分析色谱图

(1—氢气, 2—氧气, 3—氮气, 4—甲烷, 5—二氧化碳, 6—一氧化碳)

表 2. 永久性气体组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢	Hydrogen	1333-74-0	1.559
2	氧	Oxygen	7782-44-7	2.269
3	氮	Nitrogen	7727-37-9	3.312
4	甲烷	Methane	74-82-8	5.190
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.243
6	一氧化碳	Carbon oxide	630-08-0	7.655

### 3.2 实验重复性和检出限

使用2.1标样连续进样6次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表3中。根据标准品数据，计算永久性气体组分的检出限(S/N=3)，如表3所示。

表 3. 永久性气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限(nmol/mol)
1	氢	0.32	35.4
2	氧	0.22	10.4
3	氮	0.13	10.3
4	甲烷	0.13	7.7
5	二氧化碳	0.19	7.6
6	一氧化碳	0.32	33.6

## 4. 结论

本文利用配置脉冲放电氦离子化检测器的岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了聚合级乙烯、丙烯中痕量永久性气体的测定方法。利用夹套吹扫十通阀和夹套吹扫六通阀并与填充柱系统组合，在 9min 内完成聚合级烯烃中痕量 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 的分离并实现高灵敏度检测。方法对于 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的检出限 < 15 nmol/mol，H<sub>2</sub> 和 CO 的检出限 < 40 nmol/mol，结果重复性良好，6 次进样各组分峰面积 RSD 值 < 0.4%。本方法符合 ASTM D8098-17 和 T/CIESC 0021-2022 要求，可用于石油化工、煤化工中聚合级烯烃的质量监测和杂质气体快速分析，也可用于高纯气体中部分杂质气体的测定。



# 气相色谱法 (PDHID 检测器) 测定六氟化硫中的痕量杂质

**摘要:** 采用高灵敏度的 PDHID 检测器, 完成一次进样同时分析电子级六氟化硫中的永久性气体 (O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>) 和氟化碳组分 (CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)。分析时间在 30 分钟内, 使用目标组分浓度在 10ppm 左右的标样进行分析, 重现 RSD≤2%。

**关键词:** 气相色谱仪 氦离子化检测器 (PDHID) 六氟化硫

电子级六氟化硫 (SF<sub>6</sub>) 主要用作电子和半导体工业中化学气相沉积的清洗剂和等离子蚀刻剂, 广泛用于 TFT—LCD、半导体和太阳能面板等领域。根据国标 GB 12022-2014 《工业六氟化硫》, 常规的 TCD, FID 对氟化碳灵敏度低, 检测限比较高, 不太适合用于高纯度电子级 SF<sub>6</sub> 的分析。本次实验采用了具有高灵敏度的脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID), 不仅对氟化碳化合物有响应, 也对永久性气体 (如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>) 有响应, 本实验一次进样同时完成 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 和氟化碳化合物的分析。本方案采用岛津旗舰型产品 GC-2030, 配合高灵敏度 PDHID 检测器, 在 30 分钟内完成整个分析过程。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 (PDHID 检测器)

### 1.2 测定原理

为了防止 SF<sub>6</sub> 中杂质可能的腐蚀, 样品管路和定量环在不进样时使用载气进行吹扫。在进样时通过阀切换使气体样品进入样品管路和定量环, 然后通过阀切换使定量环中的样品进入色谱柱系统的预分析柱 (Porapak Q)。经过预柱分离后的 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CF<sub>4</sub> 先通过阀切换至 MS-13X 柱进行分离, 后面的 CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、及少量混合在 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 的 SF<sub>6</sub> 通过中心切割进入 Porapak Q 进行分离, 处于 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 中间的 SF<sub>6</sub> 通过阀切换至放空管路排空, 后面的 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 再通过中心切割至 Porapak Q 进行分离, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 后面的 SF<sub>6</sub> 再次进行切换至放空, 两路分离的组分最后合并一路进入检测器检测分析。

### 1.3 分析条件

柱温:	APC5: 410kPa
60°C(22.5min)-30°C/min-120°C(1.17min) -	APC6: 410kPa
(-30°C/min) -60°C (2.33min)	进样方式: 气体六通阀
载气控制方式: APC 恒压控制	定量环: 1000μL
APC1: 438kPa	色谱柱:
APC2: 100kPa	Porapak Q (80/100) , 3.2mm x 2mm x 8m
APC3: 300kPa	MS-13X (60/80) , 3.2mm x 2mm x 2m
APC4: 100kPa	



## 2. 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气。

表 1. 六氟化硫标气含量表 (μL/L)

No.	中文名称	浓度
1	氩气	9.86
2	氮气	9.86
3	一氧化碳	9.91
4	四氟化碳	10.21
5	二氧化碳	10.07
6	六氟乙烷	10.49
7	八氟丙烷	10.35
8	六氟化硫	Balance

## 3. 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体, 分析色谱图如图 1 所示, 各组分保留时间列于表 2 中。

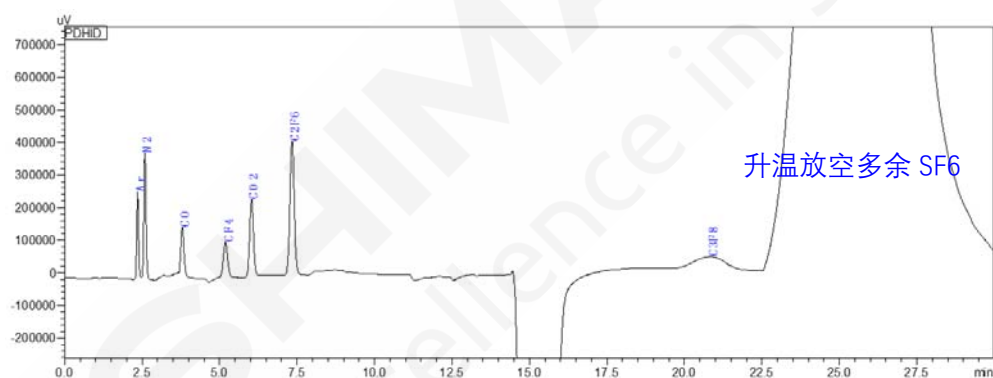


图 1. 六氟化硫标气色谱图

表 2. 六氟化硫标气组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	化学式	CAS	保留时间 (min)
1	氩气	Ar	7440-37-1	2.354
2	氮气	N <sub>2</sub>	7727-37-9	2.588
3	一氧化碳	CO	630-08-0	3.794
4	四氟化碳	CF <sub>4</sub>	75-73-0	5.188
5	二氧化碳	CO <sub>2</sub>	124-38-9	6.031
6	六氟乙烷	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	76-16-4	7.339
7	八氟丙烷	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	76-19-7	20.830

### 3.2 实验重复性

连续进样5次，考察分析系统的重复性。峰面积重复性结果如图2和表3所示。

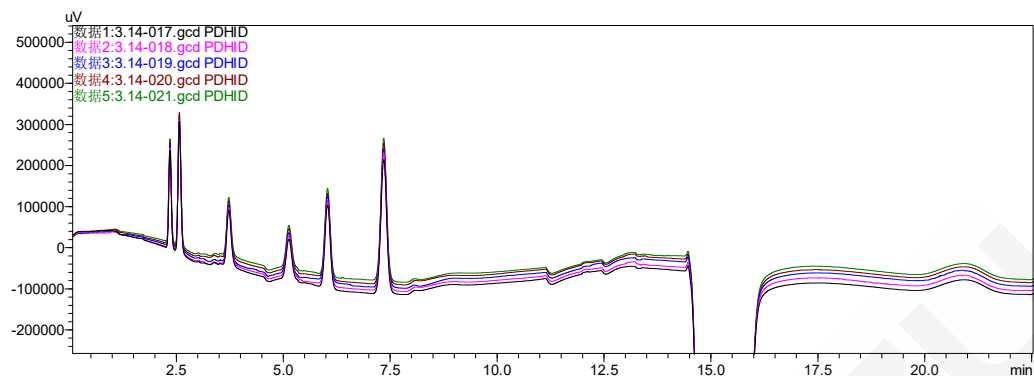


图 2. 六氟化硫标气重现色谱图 (n=5)

表 3. 六氟化硫标气峰面积重现性 (n=5) 和检测限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限( $\mu\text{L/L}$ )
1	氩气	1.836	0.108
2	氮气	1.239	0.083
3	一氧化碳	1.868	0.196
4	四氟化碳	1.053	0.267
5	二氧化碳	1.632	0.130
6	六氟乙烷	1.783	0.084
7	八氟丙烷	1.204	0.919

### 4. 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相仪和 PDHID 检测器建立分析  $\text{SF}_6$  中微量杂质系统。使用 PDHID 检测器，一次进样同时完成  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和氟化碳化合物的分析。该方法分析周期为 30min，10ppm 时  $\text{RSD} \leq 2\%$ ，重复性良好，可以应用于电子级  $\text{SF}_6$  中痕量杂质的连续分析。

# 气相色谱法（PDHID 检测器）分析空分液氧中乙炔及高纯氩气中氮气

**摘要：**本文使用岛津 GC-2030 气相色谱仪，结合脉冲氦离子化检测器（PDHID）和中心切割技术，一台色谱可同时满足液氧中微量乙炔和氩气中微量氮气两个关键指标的测定。分析重复性和灵敏度较高，连续五次重复进样相对标准偏差（RSD）小于 1%，最低检出限氮气 12nL/L、乙炔 9nL/L，远远优于国标的要求。

**关键词：**气相色谱仪 空分 液氧 高纯氩气

空分装置是石油化工、冶金等行业重要的配套装置之一，将空气深度冷却成液体，然后根据各组分离点等性质的差异生产高纯度的O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar等。

液氧具有广泛的工业和医学用途，液氧的总膨胀比高达860:1，因为这个优点它在现代被广泛应用于工业生产的各个领域。液氧生产中碳氢化合物尤其乙炔含量是企业安全生产的重要安全指标。乙炔超过其溶解度后会以固体的形式析出，固体的乙炔具有较高的活性，有爆炸的危险，必须定期监控。而且乙炔的含量往往比较低，基本ppb级别，参照GB/T28125.1-2011的要求，乙炔的最低检出限需要达到20ppb。

高纯氩气是空分行业另一个主要产品，在冶金、电子电器等行业用途广泛，氩气生产中粗氩塔精馏后N<sub>2</sub>是最难分离的物质，由于沸点与Ar非常接近，精馏过程中气体成分、温度、压力流量、阻力、液面等工艺参数都会影响精馏效果，也就是说氩气中氮气的含量是反映精馏效果的重要参考指标，为对工艺进行及时调整需要对氩气中氮气含量进行连续检测。参照GB/T 10624-1995的要求合格品氮气含量需小于5μL/L、优等品小于2μL/L。

液氧和氩气是空分行业主要的产品，液氧中乙炔含量是安全生产的重要指标，高纯氩气中微量氮气含量是生产控制工艺调整的直接参照指示物，为同时满足空分行业两个重要指标的检测，本文采用岛津GC-2030气相色谱仪，双定量环单PDHID检测器，通过中心切割技术放空大部分氩气及全部氧气，消除主组分对待分析物质的干扰，实现两个指标高灵敏度分析，连续五次重复进样相对标准偏差（RSD）小于1%，最低检出限氮气12ppb、乙炔9ppb，远远优于国标的要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030（PDHID 检测器）

### 1.2 分析条件

进样：气体吹扫十通阀 定量环 1mL

色谱柱：

Porapak-N, 80/100 mesh 1.0M

Porapak-N, 80/100 mesh 2.0M

MS-5A, 80/100 mesh 3m

MS-5A, 80/100 mesh 2m

载气：高纯 He 纯度>99.99995%

APC1 (He): 278 kPa

APC2 (He): 280 kPa

APC3 (He): 339 kPa

APC4 (He): 300 kPa

APC5 (He): 400 kPa

APC6 (He): 50 kPa

柱箱温度：50℃

PDHID 温度：100

## 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

自动吹扫十通进样阀；1mL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. 高纯氩气中各组分含量表( $\mu\text{L/L}$ )

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	H <sub>2</sub>	5.22	7	CO <sub>2</sub>	5.28
2	N <sub>2</sub>	10.04	8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.99
3	CH <sub>4</sub>	5.70	9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.25
4	CO	5.65	10	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.02

注：由于在 13X 分子筛上出峰位置重合，且液氧分析时 CO<sub>2</sub> 及以前组分全部被放空，所以标气仅配置以 Ar 为背景的进行测试。

## 2. 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检测器完成氮气、乙炔的分析，典型谱图见图1，组分信息如表2所示。

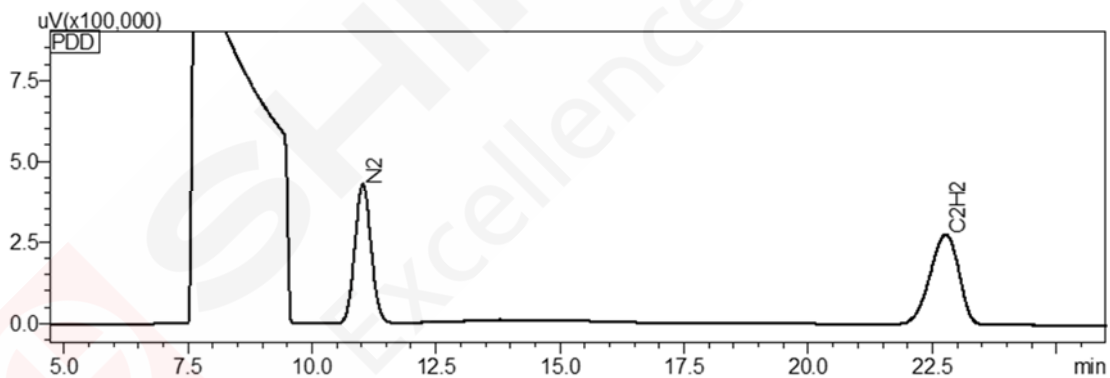


图 1. 典型谱图 (PHDID)

表 2. 高纯氩气中氮气、乙炔组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	氮气	Nitrogen	7727-37-9	11.029
2	乙炔	Ethyne	74-86-2	22.779

### 2.2 重复性及检出限

通过对表1混合标气进行连续5次的重复性测试，峰面积RSD均小于1%，组分重复性良好。

Ar中N<sub>2</sub>测试时通过放空阀V<sub>2</sub>放空绝大多数的Ar，消除Ar对N<sub>2</sub>的干扰，重复性结果表明切割效果良好。同样液氧分析时，切割放空乙烷及以前的所有组分（包含H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）完全消除氧气对C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的干扰。消除干扰后，两种物质的最低检出限均在20ppb以内。

表 3. 高纯氩气中杂质重复性 (n=5) 及检出限

No.	化合物	峰面积					RSD (%)	检出限 (μL/L)
		1	2	3	4	5		
1	N <sub>2</sub>	9737347	9715118	9680129	9665988	9646289	0.381	0.012
2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11147762	11160540	11142629	11156029	11159639	0.07	0.009

### 3. 结论

本文使用岛津最新型GC-2030气相色谱，结合PDHID检测器和中心切割技术，实现对液氧中微量乙炔、氩气中微量氮气的高重复性、高灵敏度分析，连续五次重复进样RSD均小于1%，最低检出限氮气12ppb、乙炔9ppb，远远优于国标的要求。两个关键指标的测试整合在一台色谱中实现，降低设备成本和仪器操作的难度。

# 气相色谱法 (PDHID) 分析高纯、超纯氮气中痕量杂质

**摘要:** 本文建立了高纯、超纯氮气中杂质的分析方法, 一次进样可实现高纯和超纯氮气中氢气、氧气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等 8 种杂质的分析。通过连续分析实验表明仪器稳定性良好, 峰面积相对标准偏差均小于 1%, 8 种组分最低检出限均优于 30ppb, 部分组分检出限可达 10ppb, 完全满足 GB/T 8979-2008 中对于高纯、超纯氮气中杂质的分析需求。此外, 该方法采用通用性更强的脉冲氦离子化检测器 (PDHID), 给客户的维护和使用带来更大便利。

**关键词:** 气相色谱仪 PDHID 高纯氮气 超纯氮气 杂质

近几年随着微电子行业的迅猛发展, 电子元件和半导体元件的生产过程中, 需要大量高纯度和高洁净度的氮气。如作为大规模集成电路、彩色显像管、液晶及半导体元件处理的氮气源保护, 或运用在清洗、密封、置换、蒸发等工作中。

空分装置在生产高纯度氮气过程中, 为提高氮气纯度大多采用常温吸附、低温精馏、高温吸附等方法去除杂质。通过上述工艺处理实现 $N_2$ 纯度达99.99%以上。

随着对高纯氮气体纯度要求的提升, 除了不断的优化净化、除杂工艺外, 如何准确、快速的对氮气纯度进行准确分析也成为急需解决的问题。《GB/T 8979-2008 纯氮、高纯氮和超纯氮》中给出了高纯氮气的具体要求及杂质分析方法, 但低含量 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$ 需要采用氧化锆检测器, 该检测器相比于PDHID检测在通用性、市场覆盖率、维护保养等诸多因素上不占优势, 且价格相对较高。

本文采用岛津GC-2014气相色谱, 配备PDHID检测器, 采用多阀多柱配置和中心切割技术, 一次进样完成高纯氮气中 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 等8种主要杂质的分析, 通过切割时间的优化, 成功消除背景 $N_2$ 对上述痕量杂质的影响, 完全满足GB/T 8979-2008关于高纯、超纯氮气中杂质含量分析的要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2014 (PDHID 检测器)

### 1.2 分析条件

进样: 气体十通阀 定量环 1mL

PDD 温度: 100°C

色谱柱:

APC1 压力: 370kpa

Porapak N, 3.2mm x 2mm x 1m

APC2 压力: 280kpa

Porapak N, 3.2mm x 2mm x 2m

APC3 压力: 380kpa

Porapak Q, 3.2mm x 2mm x 2m

APC4 压力: 320kpa

MS-13X, 3.2mm x 2mm x 2m

APC5 压力: 400kpa

载气: 高纯 He 纯度 > 99.99995%

APC6 压力: 140kpa

柱温程序: 60°C (15min)

### 1.3 标准气体信息

标准气体如下表1，由大连大特气体有限公司生产。

表 1. 高纯氮气混合标气含量表(μL/L)

序号	组分	浓度	组分	组分	浓度
1	氢气	2.970	5	二氧化碳	3.050
2	氧气	5.020	6	乙烷	2.220
3	甲烷	2.210	7	乙烯	2.210
4	一氧化碳	2.940	8	乙炔	2.250

## 2. 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五次，按1.2分析条件进行分析，仪器分为上下两个通道，双定量环交替进样。

为防止外部空气的渗入，首先选择通道2进行进样，通道1通过双BP阀密封，待O<sub>2</sub>出峰后，通过V<sub>4</sub>的交替切割放空降低背景N<sub>2</sub>造成的影响，并借助MS-13X色谱柱将残余背景组分与待测组分彻底分开，达到理想的分析效果。待通道2结束分析以后通道1开始进样，通过V<sub>2</sub>尽可能多的放空CO<sub>2</sub>以前的组分，消除N<sub>2</sub>对CO<sub>2</sub>的影响。

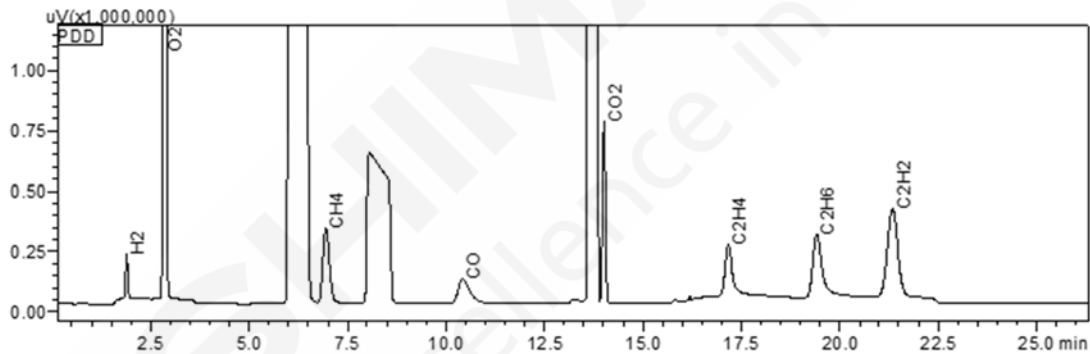


图 2. 高纯氮气中杂质典型谱图

表 2. 高纯氮气中杂质名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢气	Hydrogen	1333-74-0	1.883
2	氧气	Oxygen	7782-44-7	2.850
3	甲烷	Methane	74-82-8	6.944
4	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	10.424
5	二氧化碳	Carbon Dioxide	124-38-9	14.018
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	17.168
7	乙烷	Ethane	74-84-0	19.417
8	乙炔	Ethyne	74-86-2	21.341

## 2.2 重复性实验

高纯氮气分析系统由于需要对痕量杂质实现准确分析，仪器稳定尤为关键。微量空气的渗入都会造成基线和分析结果的变化，这就需要选择合格的外部载气、仪器色谱柱及模块长期稳定。为验证系统稳定性及检出限，采用表2标准气体连续6次分析，实验结果见表3。

表3. 气体组分的峰面积重复性RSD% (n=6) 及检出限

No.	中文名称	峰面积 RSD%	检出限 ( $\mu\text{L/L}$ )
1	氢气	0.342	0.0143
2	氧气	0.225	0.0015
3	甲烷	0.172	0.0063
4	一氧化碳	0.379	0.0258
5	二氧化碳	0.173	0.0036
6	乙烯	0.598	0.0093
7	乙烷	0.358	0.0075
8	乙炔	0.118	0.0054

实验表明8种杂质连续分析重现性良好，峰面积相对标准偏差均小于1%，同时仪器检出限表现良好，所有物质的最低检出限均低于30ppb，完全满足GB/T 8979-2008 中超纯氮气分析需求。

## 3. 结论

本文建立高纯氮气 PDHID 分析系统，一次进样可实现氮气氢气、氧气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等8种组分的分析。通过连续分析实验表明仪器稳定性良好，峰面积相对标准偏差均小于1%，此外PDHID检测器表现出很好的检出限，8种组分最低检出限均低于30ppb，部分物质检出限可达10ppb、完全可以满足GB/T 8979-2008 中高纯、超纯氮气杂质分析的需求。并且该方法采用PDHID检测器使用范围更宽，成本更低，便于后续客户维护和使用。



## 附录 气体含量检测项目和岛津仪器应对一览表

序号	检测领域	检测项目	岛津应对仪器	参考标准	页码
1	食品	二氧化碳中硫化物	Nexis GC-2030	GB 1886.228-2016	8
		啤酒中硫化物	Nexis GC-2030	GB/T 22105.1-2008	41
		香烟中香草醛	GC-2010 Plus		65
		生活饮用水中甲醛	GC-2010 Plus	GB 5749-2022	81
2	电子特气	六氟化硫中杂质	Nexis GC-2030	DL/T 920-2005	100
3	高纯气体	高纯氮中杂质	GC-2010 Pro	GB/T 4844-2011	90
		空分液氧中乙炔	Nexis GC-2030	GB/T 28125.1-2011、GB/T 10624-1995	103
		高纯氩气中氮气	Nexis GC-2030	GB/T 28125.1-2011、GB/T 10624-1995	103
		高纯氮中杂质	GC-2014	GB/T 8979-2008	106
4	氢能	氢气中微量硫	GC-2010 Pro	GB/T 3634.2-2011	13
		氢气中硫、甲醛、卤化物	GCMS-QP 2020 NX+SCD-2030	GB/T 37244-2018、T/CECA-G 0180-2022	17
		氢气中杂质	GC-2010 Pro	GB/T 3634.2-2011	93
5	化工	天然气中硫	Nexis GC-2030	GB 17820-2018、GB/T 11060.10、ASTM D5504	35
		中间馏分油中硫	Nexis GC-2030	NB/SH/T 6032-2021	30
		燃料油中硫	Nexis GC-2030	ASTM D5623	38
		苯中噻吩	Nexis GC-2030	ASTM D7011	44
		石脑油中氧化物	GC-2010 Plus	UOP 960-06	48
		扩充炼厂气	GC-2010 Plus	GPA-2286	56
		碳酸二甲酯中水	GC-2010 Plus	GB/T 2366-2008	84
		乙酸中甲酸	GC-2010 Plus	GB/T 1628-2008	87
	乙烯、丙烯中永久性气体	Nexis GC-2030	ASTM D8098-17	97	

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构的区域分布状况, 不作为任何测绘、绘制或其他用途。

本产品资料所宣传的内容, 以本版本为准, 资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知。

印刷日期: 2024

## 岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
邮政编码: 610063 B座12层  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601  
邮政编码: 400011  
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市南山区粤海街道高新南七道18号高新技术产业园区R3-B座一楼  
邮政编码: 518057  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

## 株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
电话: 81(75)823-1111 传真: 81(75)811-3188  
URL: <http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所  
的注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 © 标志之处。  
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。