

GC-BID 测定乙烯中微量气体组分

GC-078

摘要：本文利用岛津公司 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-Al₂O₃ 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，C₁-C₄ 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，灵敏度低。

岛津公司最新开发通用型 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。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪

1.2 分析条件

阀 1 定量环 :1 mL

阀 2 定量环 :1 mL

阀 3 定量环 : 100 μ L

控制模式 : AFC1: 150 kPa, APC1: 120 kPa, APC2: 24 0

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

色谱柱 1: Rt-MS-5A, 30 m \times 0.53 mm \times 50 μ m

色谱柱 2: Rt-Q PLOT, 30 m \times 0.53 mm \times 20 μ m

色谱柱 3: Rt-Al₂O₃, 30 m \times 0.53 mm \times 10 μ m

柱温程序: 50 $^{\circ}$ C (5 min) _ 5 $^{\circ}$ C/min _ 60 $^{\circ}$ C (0 min)_

15 $^{\circ}$ C/min _ 120 $^{\circ}$ C (5 min)

进样口温度: 200 $^{\circ}$ C

进样方式: 分流进样 (分流比: 2:1)

载气: 高纯氦气

载气控制方式: 恒压力, 150 kPa

BID 检测器温度: 200 $^{\circ}$ C

FID 检测器温度: 200 $^{\circ}$ C

1.3 样品制备

取污水 1 mL, 5000 rpm 离心 10 min, 取上清液进样分析。

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 CO₂ 和 C₂₊ 反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H₂, O₂, N₂, CH₄, CO 和 CO₂ 的反吹放空; 第三个十通阀用于分析永久性气体 C1-C4。保留时间如表 1 和表 2 所示。

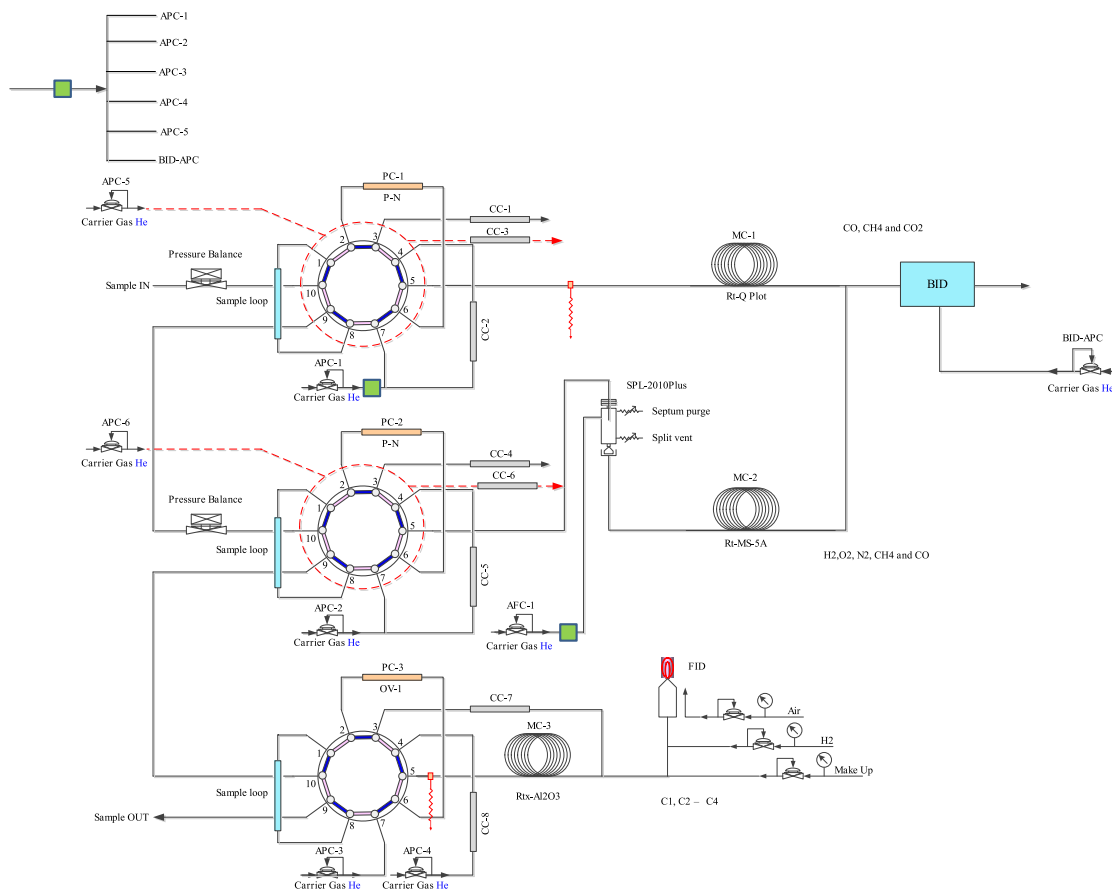


图1 流路图

2.2 标气

表1 标气组成、CAS 号及浓度

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

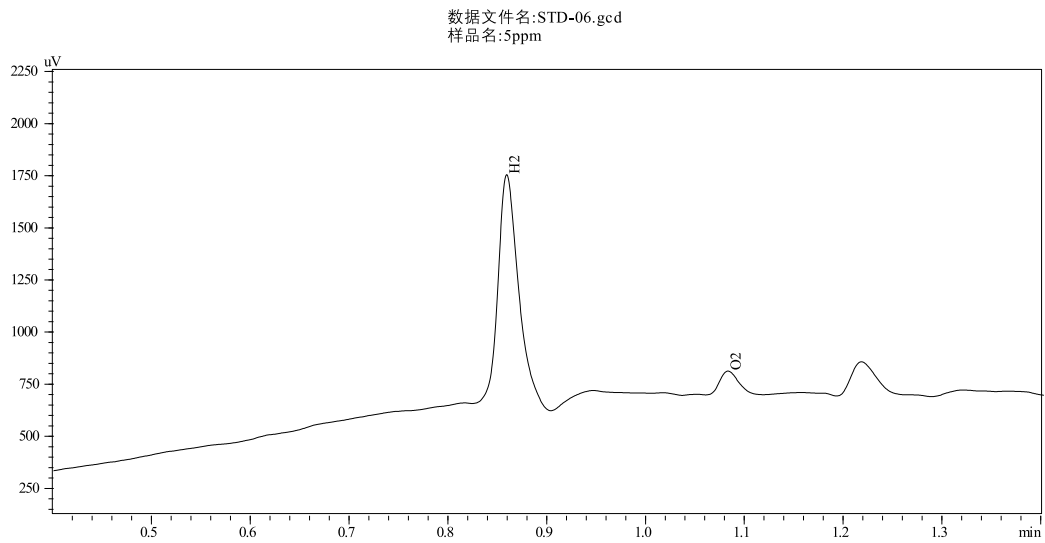
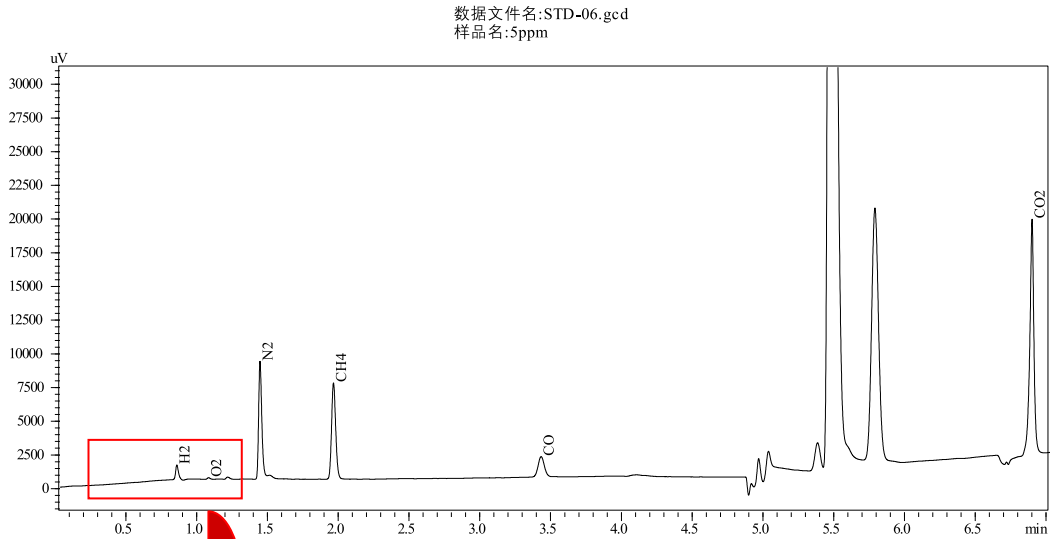


图2 永久性气体色谱图(BID)

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 ₂	0.859
2	O ₂	1.083
3	N ₂	1.447
4	CH ₄	1.965
5	CO	3.431
6	CO ₂	6.902

数据文件名:STD-06.gcd
样品名:5ppm

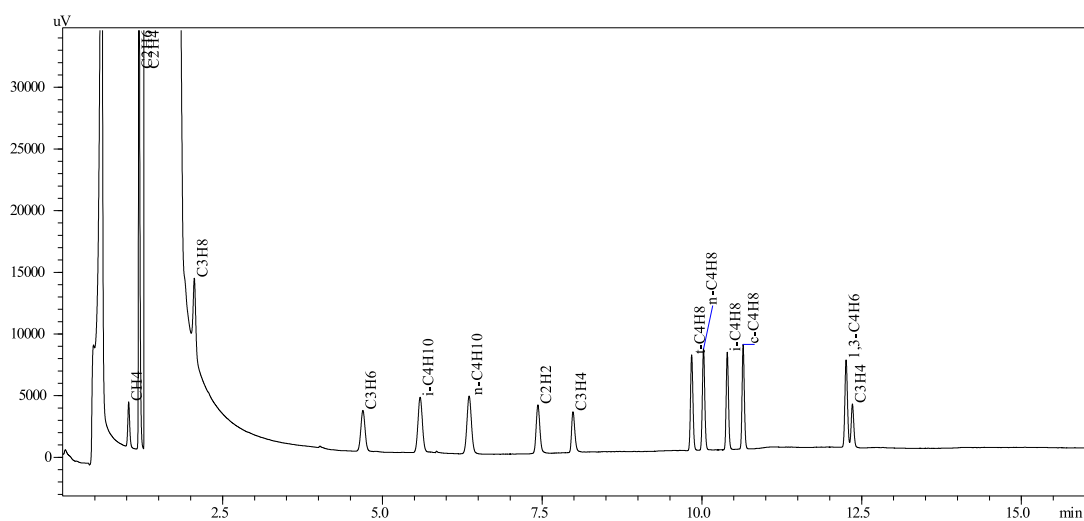


图3 碳氢化合物色谱图(FID)

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 ₄	1.030
2	C ₂ H ₆	1.191
3	C ₂ H ₄	1.296
4	C ₃ H ₈	2.057
5	C ₃ H ₆	4.695
6	i-C ₄ H ₁₀	5.591
7	n-C ₄ H ₁₀	6.358
8	C ₂ H ₂	7.434
9	C ₃ H ₄ (丙二烯)	7.983
10	t-C ₄ H ₈	9.840
11	n-C ₄ H ₈	10.025
12	i-C ₄ H ₈	10.397
13	c-C ₄ H ₈	10.646
14	1,3-C ₄ H ₆	12.257
15	C ₃ H ₄ (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 1；3 倍信噪比计算检出限，有机气体 (FID) 各组分检出限见表 2；重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 0.5 %。

表4 无机气体峰面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

No.	组分名称	RSD%(面积)	LOD
1	H ₂	0.61	0.0778
2	O ₂	1.08	0.7117
3	N ₂	0.84	0.0099
4	CH ₄	0.47	0.0119
5	CO	0.84	0.0548
6	CO ₂	0.74	0.0047

表5 有机气体峰面积重复性及最低检测限(FID) (n=6)

No.	组分名称	RSD%(面积)	LOD
1	CH ₄	0.26	0.0208
2	C ₂ H ₆	0.04	0.0017
3	C ₂ H ₄	0.08	N
4	C ₃ H ₈	0.30	0.0133
5	C ₃ H ₆	0.61	0.0221
6	i-C ₄ H ₁₀	1.13	0.0174
7	n-C ₄ H ₁₀	0.48	0.0165
8	C ₂ H ₂	0.53	0.0196
9	C ₃ H ₄ (丙二烯)	0.94	0.0221
10	t-C ₄ H ₈	0.10	0.0098
11	n-C ₄ H ₈	0.37	0.0093
12	i-C ₄ H ₈	0.32	0.0097
13	c-C ₄ H ₈	0.29	0.0090
14	1,3-C ₄ H ₆	0.43	0.0104
15	C ₃ H ₄ (甲乙炔)	0.91	0.0145

结论

采用岛津公司的 GC-2010 Plus 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。