

# 气相色谱法（PDHID 检测器）测定六氟化硫中的痕量杂质

## SYS-GC-004

**摘要：**采用高灵敏的 PDHID 检测器，一次进样同时完成电子级六氟化硫中永久性气体（O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>）和氟化物（CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>）的分析。使用标样进行分析（浓度 10 μL/L），连续 5 次进样分析，重复性 RSD<2%。整个分析时间 30 min 左右。

**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。

本方案采用岛津公司的旗舰型产品 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。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2030（配置 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	: 60°C (22.5 min)-30°C /min-120°C (1.17 min) - (-30°C /min) -60°C (2.33 min)		
载气控制方式	: APC 恒压控制	APC5	: 410 kPa
APC1	: 438 kPa	APC6	: 410 kPa
APC2	: 100 kPa	进样方式	: 气体六通阀
APC3	: 300 kPa	定量环	: 1000 μL
APC4	: 100 kPa	色谱柱	: Porapak Q (80/100) 3.2 mm x 2 mm x 8 m MS-13X (60/80) 3.2 mm x 2 mm x 2 m

## ■ 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

## ■ 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。

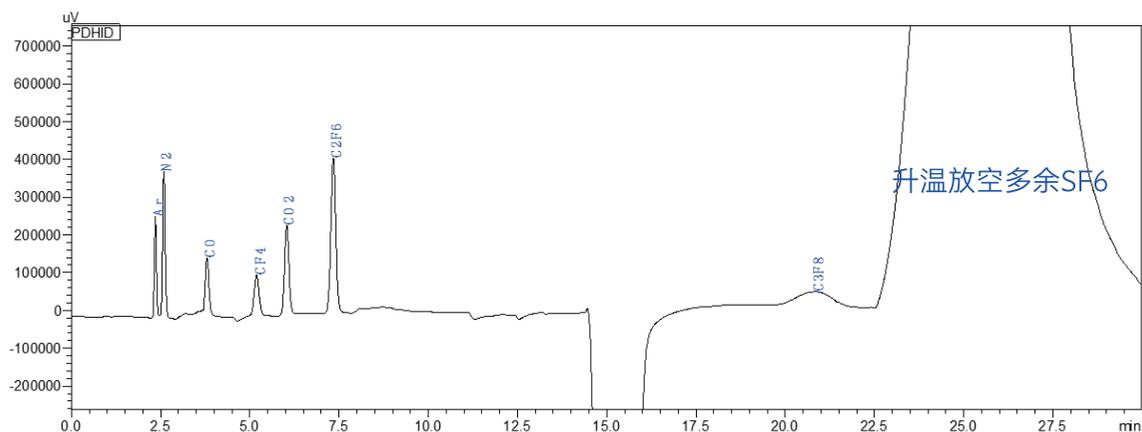


图 1 六氟化硫标气色谱图

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 4 所示。

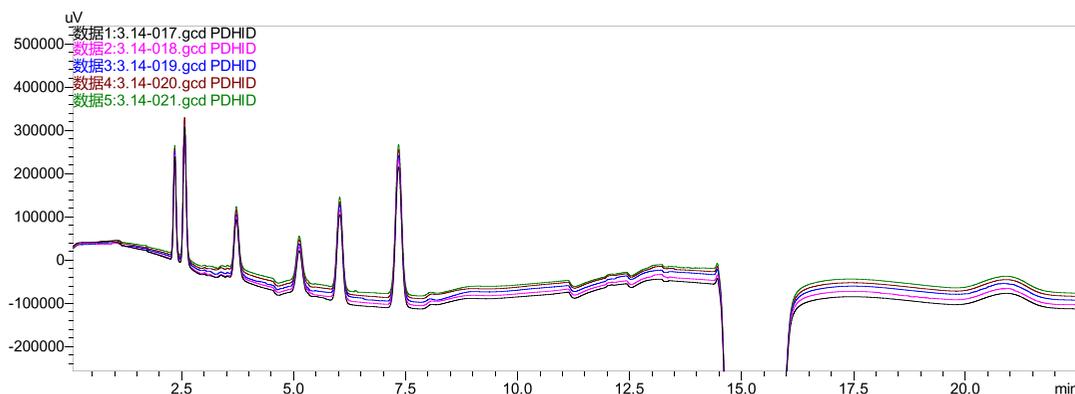


图 2 六氟化硫标气重现色谱图 (n=5)

表 3 六氟化硫标气峰面积重复性 (n=5) 和检测限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (μL/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	四氯化碳	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

### ■ 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相仪和 PDHID 检测器建立分析 SF<sub>6</sub> 中微量杂质系统。使用 PDHID 检测器，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。该方法分析周期为 30 min，10 ppm 时 RSD≤2%，重复性良好，可以应用于电子级 SF<sub>6</sub> 中痕量杂质的连续分析。

岛津应用云

