

GCMS 法测定聚合级乙烯、丙烯中磷化氢和砷化氢

SYS-GC-020

摘要： 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合六通气体进样阀，建立了聚合级乙烯、丙烯中磷化氢和砷化氢的测定方法。结果显示：在 $100 \mu\text{L}/\text{m}^3 \sim 1 \text{ mL}/\text{m}^3$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。取浓度为 $200 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的标气连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 值均小于 4%，精密度良好。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于乙烯丙烯中磷化氢和砷化氢的检测。

关键词： GCMS 六通阀 磷化氢 砷化氢 惰性化进样口

技术特点：

- ❖ 哈氏合金六通进样阀实现乙烯、丙烯中磷化氢和砷化氢组分的在线分析。
- ❖ 全惰性化管路和进样口，上位独立阀箱，仪器硬件支持复杂样品的放空。

乙烯和丙烯经聚合反应后可以制得聚乙烯和聚丙烯。其中，聚乙烯具有优异的耐低温性能和化学稳定性，能耐大多数酸碱的侵蚀，常用作工程塑料、薄膜制品、管材、注射成型制品、电线包裹层等；聚丙烯因具有良好的可塑性、接枝、复合功能被广泛应用于服装、毛毯等纤维制品、医疗器械、汽车、自行车、零件、输送管道、化工容器等生产。

乙烯丙烯中在生产过程中的磷化物和砷化物在蒸汽裂解和催化裂化的过程中可分解成磷化氢和砷化氢留存于乙烯丙烯单体中，使催化剂中毒。因此，生产乙烯丙烯单体的工艺要严格控制丙烯中磷化氢

和砷化氢的含量，减少对下游聚丙烯催化剂的毒性。

乙烯、丙烯中微量的磷化氢、砷化氢常用氦离子化检测器（PDD）和质谱检测器（MSD）进行检测。其中使用 PDD 检测时，检出限在 $100 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 左右，达不到聚烯烃催化剂对检出限的要求。而 MSD 采用选择离子模式配合惰性化气路和进样口分析时，检出限可达到 $5 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 以下，满足分析要求。

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合六通气体进样阀，建立了聚合级乙烯、丙烯原料中 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 级别磷化氢、砷化氢的分析方法，考察了方法的精密度、准确度和检出限，满足分析要求。

实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：PoraBOND Q 50 m×0.32 mm×5 μm

升温程序：40°C (5 min)_15°C /min_150°C (1 min)

进样方式：分流

分流比：10:1

进样口温度：150°C

载气控制方式：恒流

色谱柱流量：4 mL/min

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：180°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集模式：SIM，选择离子信息见表 1

1.3 标准使用气的配制

使用大特配置的标气，磷化氢和砷化氢均为 1 mL/m³，氮气本底。

■ 结果与讨论

2.1 标准气体色谱图

标准气体色谱图如图 1 所示，各组分信息详见表 1，磷化氢和砷化氢质量色谱图见图 2。

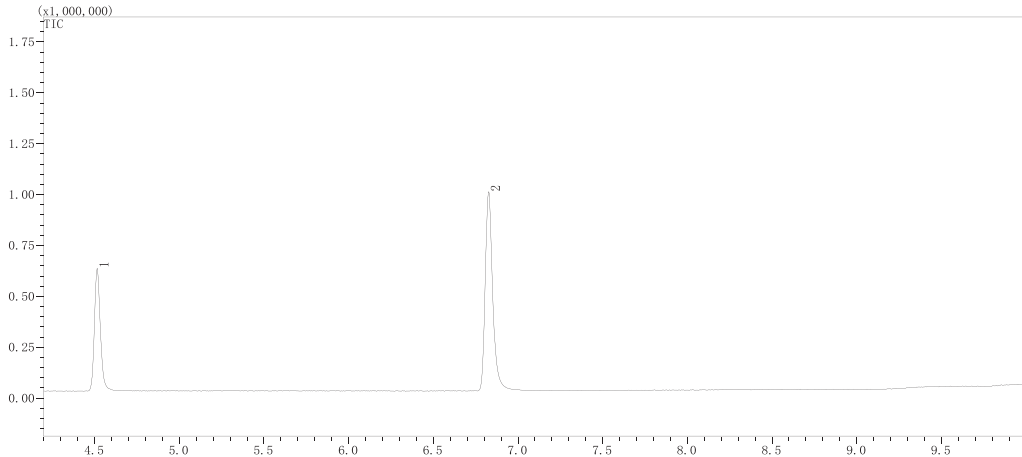


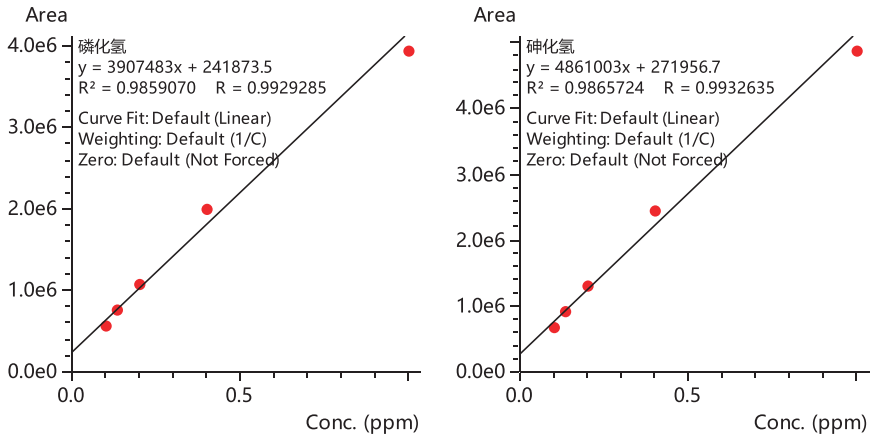
图 1 标准气体色谱图 (磷化氢、砷化氢浓度为 1.0 mL/m³)

表 1 三次测试结果汇总

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	磷化氢	Phosphine	7803-51-2	4.635	34	33
2	砷化氢	Arsine	7784-42-1	6.904	76	75,78

2.2 标准曲线

磷化氢和砷化氢的原始标气浓度为 1 mL/m³，又分别用配置了 100、133、200 和 400 μL/m³ 四个不同浓度点的标气，采集上述五个点浓度标气制作标准曲线。标准曲线见图 2，两个组分的线性相关系数见表 2。



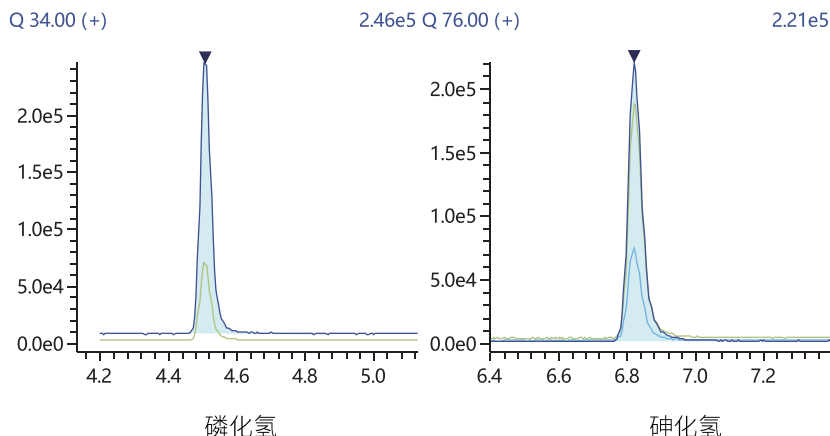


图 2 标准曲线及质量色谱图

2.3 重复性、检出限

用浓度为 $200 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 进行 6 次分析，得到的峰面积重复性数据如表 2 所示。取浓度为 $100 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 标气以 3 倍信噪比计算得到两个组分的检出限，结果见表 2。

表 2 化合物线性相关系数、重复性结果、检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面 RSD (%) (n=6)	检出限 ($\mu\text{L}/\text{m}^3$)
1	磷化氢	0.993	3.36	3.1
2	砷化氢	0.993	3.76	1.2

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合六通进样阀，建立了乙烯、丙烯中磷化氢和砷化氢的分析方法。结果显示：在 $100 \mu\text{L}/\text{m}^3 \sim 1 \text{ mL}/\text{m}^3$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。以浓度为 $200 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 的标气连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 范围均小于 4%。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足乙烯、丙烯中磷化氢和砷化氢的检测要求。

岛津应用云

