

多维色谱分析乙烯中的杂质

概述

大量乙烯中的杂质浓度对整个聚合反应和产品传输都有极大的影响。比如，如果含氧化物的存在会导致运输过程中产生爆炸物，其他物质也会对聚合过程产生不可逆的效果。另外，不同纯度的乙烯的售价也不相同。以下表格为几种确定需要检测的物质以及他们的检测限。

H2	1.0ppm
O2	1.0ppm
N2	1.0ppm
CO	0.1ppm
CO2	0.1ppm
CH4	1.0ppm
C2H6	1.0ppm
C2H2	0.1ppm
C3H8	1.0ppm

原理

由于分析组分的复杂性，因此一般需要 2-3 台的 GC 配制不同的检测器和色谱柱来分离、定性和定量这些组分。双通道系统则利用双 TCD，一个通道使用氦气作为载气检测氢气，另一个通道则使用氮气作为载气分析其他需要检测的无机气体组分。另外，C1-C3 等烃类物质则选择 PLOT 氧化铝色谱柱以及 FID 检测器来分析。赛里安 456-GC 可以同时安装 3 个进样口和 3 个检测器，提供高效可扩展的分析能力。

系统概述

赛里安 456-GC 采用双 TCD 加 FID，三个检测器同时使用。为了更大的灵活性，所有的阀均装在多阀阀箱中。每一个阀都有 GC 自动控制，这样可以使复杂气体分析更为简便。EFC 的使用，也可以提高样品进入分析柱的精度和重复性，从而使峰型更好，结果更准确。

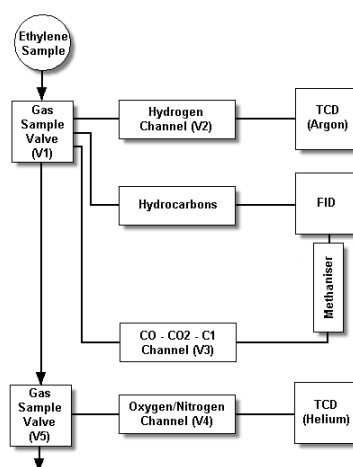


图 1: 流程图

实验过程

(参考图 1)

456-GC 允许 3 个检测器同时工作。

整个样品分析流程如下：样品被同时进入 4 个分析通道，其中 2 个通道分析的样品进入同一个检测器。进样口是由 2 个阀（V1 和 V5）来组成，其中 V1 为 14 通阀将样品分为 3 个流路，V5 为常规的气体六通阀。

氢气通道 (氩气作为载气)

样品通过一个六通反吹阀（V2）进入一根串联在 5Å 分子筛色谱柱之前的多孔聚合物色谱柱。多孔聚合物色谱柱可以保护分子筛不被大量乙烯干扰。一旦氢气被洗脱至检测器，阀进行反吹，用相同的载气将其他杂质排出，辅助用载气会持续将载气通入 TCD。

氧氮通道 (氮气作为载气)

样品通过一个六通反吹阀 (V4) 进入一根串联在 13X 分子筛色谱柱之前的多孔聚合物色谱柱。多孔聚合物色谱柱可以保护分子筛不被大量乙烯干扰。一旦氧氮被洗脱至检测器, 阀进行反吹, 用相同的载气将其他杂质排出, 辅助用载气会持续将载气通入 TCD。

一氧化碳、二氧化碳、甲烷通道

样品通过一个六通反吹阀 (V3) 进入一根长的多孔聚合物色谱柱。一旦二氧化碳等被洗脱至检测器, 阀进行反吹, 用相同的载气将其他杂质排出, 辅助用载气会持续将载气通入 FID。在一氧化碳、二氧化碳进入 FID 之前, 它们会经过镍催化装置, 从而转变为甲烷, 这样就可以通过 FID 检测低浓度一氧化碳和二氧化碳。

烃类通道

样品通过分流/不分流进样口进入毛细管色谱柱。这边两根毛细管色谱柱串联, 第一个为 CP-SIL-5 的延迟柱, 另一个为 PLOT 氧化铝的色谱柱。其中 PLOT 氧化铝色谱柱为该通道分离的关键。同时进样口的压力传感器确保整个系统流量的准确性和稳定性。进样口还可以采用压力升级模式来输送样品进入色谱柱, 这样可以有效提高色谱峰的峰型, 提高检测能力。

扩展分析

该分析只需要对氧氮进行定量。气体进样阀 V5 将样品送入该通道。因为采用该方法可以只将样品中的氧氮组分送入色谱柱。所以在这个方法中, 阀 V1, V2, V3 可以不用激活。

样品通过一个六通反吹阀 (V4) 进入一根串联在 13X 分子筛色谱柱之前的多孔聚合物色谱柱。多孔聚合物色谱柱可以保护分子筛不被大量乙烯干扰。一旦氧氮被洗脱至检测器, 阀进行反吹, 用相同的载气将其他杂质排出, 辅助用载气会持续将载气通入 TCD。

由于样品中所有重组分都在色谱柱前段被吹扫, 因此很明显整个吹扫的过程比较长。为了加快分析流程, V4 阀一开始在反吹位, 因此当 GC 处于待机状态时, 色谱柱始终保持吹扫状态。当开始分析运行 V4 阀切换到柱前吹扫状态。在阀 V5 切换至进样状态前设置大约很短的时间 (0.2min), 这样可以使整个系统稳定。氧氮组分的洗脱速度非常快 (少于 1.75min), 洗脱完则运行结束。之后阀 V4 回到初始状态, 吹扫样品中重组分。为了保证从结束到下一次运行开始之间的时间充足, 色谱柱的平衡时间设置为 1min。

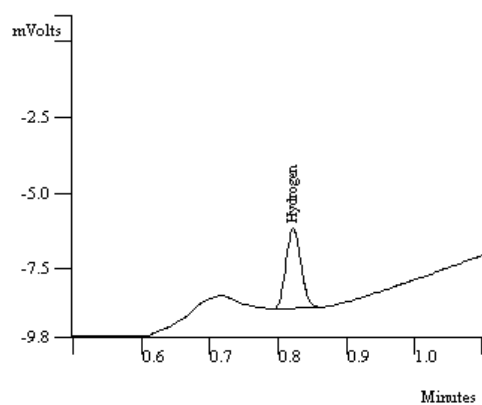


图 2: 氢气通道

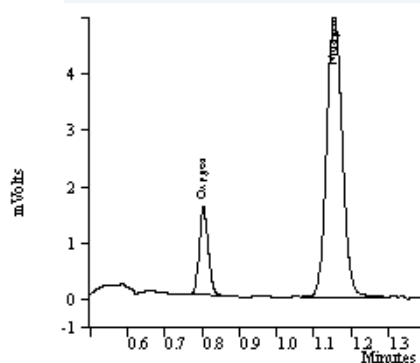


图 3: 氧氮通道

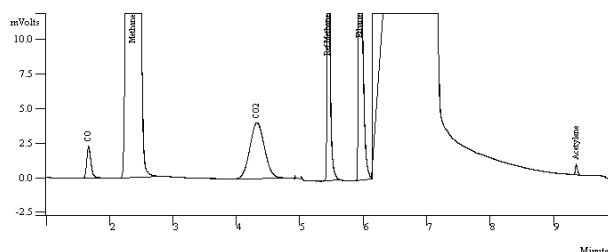


图 4: CO+CO2 和烃类通道

Peak Name	Result (ppm)	Ret Time	Time Offset	Peak Area	Width	Sep. Code	Status Codes
Hydrogen	20.10	0.749	0.000	3344	1.2	BB	
Oxygen	0.00	0.802	0.006	2688	1.6	BB	
Nitrogen	0.00	1.153	0.010	14718	2.7	BB	
CO	0.00	1.711	0.001	9972	4.2	BB	
Methane	0.00	2.423	0.000	6833314	6.1	BB	
CO2	0.00	4.424	0.000	56146	14.9	BB	
Ref Methane	0.00	5.466	0.001	78618	2.1	BB	
Ethane	0.00	5.995	0.001	154264	2.8	BP	
Acetylene	0.00	9.885	-0.041	967	1.8	BB	

图 5: 最终结果

实验结果

Component	Concentratio	%RSD
H2	21 ppm	1.5
N2	105 ppm	6.4
CO	1 ppm	0.8
CH4	500 ppm	0.4
CO2	4.5 ppm	0.7
C2H6	500 ppm	0.9
C2H2	5 ppm	6.3

表 1: 组成表 (RSD n=15)

总结

在一台仪器上采用优化色谱柱和专用检测器的方法可以有效检测乙烯中的杂质。3 个检测器同时使用，最大化的分析各类物质，减少分析时间。使用 GC 的独立时间事件模式和阀配置，有效缩短色谱柱平衡和分析方法的开发。EFC 的使用则更好的稳定流速，使峰型更好，提高烃类物质检测的灵敏度。独立的氧氮通道设计无需额外的分析时间即可进行额外的分析。即使是低浓度的分析（1ppm 级别）依旧可以保证良好的重复性。

PLOT 氧化铝柱上烃类物质的检出限可以到达 ppb 级别。即便高达 99% 的乙烯浓度会干扰相邻组分的浓度测定，但是使用了专用气路控制则的分析仪可以克服该现象带来的检测困难。

通过对系统的优化，氢气的最低检测限可以到达 1ppm。考虑到氢气的保留时间以及阀切换的干扰，该检出限以及重复性也是相当出色的。