

乙烯、丙烯中痕量硫化氢、磷化氢、砷化氢、羰基硫的测定

---气相色谱质谱联用法

高丽 刘文民 徐媛 石小兵

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 赛默飞世尔(上海)仪器有限公司

关键词

硫化氢(H_2S), 磷化氢(PH_3), 砷化氢(AsH_3), 羰基硫(COS)

摘要

本实验采用赛默飞气相色谱质谱联用仪(ISQ系列)针对乙烯、丙烯中痕量硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的分析建立了快速检测方法。该方法对于ppb-ppm级别的硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的分析具有良好的线性, 能够满足工业上对于上述四种化合物痕量分析的检出限要求, 且操作简单方便, 快速高效。

1. 引言

随着中国经济的快速发展, 中国对聚乙烯, 聚丙烯的需求量也在迅猛增长, 对于高品质的原料乙烯、丙烯的需求也越来越高。在乙烯或丙烯聚合反应过程中, 聚烯烃装置的聚合催化剂对于硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫非常敏感, 即使是ppb级别的含量也会造成催化剂中毒, 导致重大经济损失。因此为了更好地保持催化剂活性, 延长催化剂的使用寿命, 必须严格控制这几个组分的含量。

国内早期的聚乙烯, 聚丙烯装置由于生产规模小, 产量低, 检测要求不高, 一般采用比色法等手段进行检测, 随着近年来聚烯烃装置的生产负荷及产量的不断提高, 对乙烯、丙烯原料的品质要求也越来越高, 原来比色法等手段已经满足不了现阶段对产品的检测要求; 对于这些ppb级别的杂质检测, 现阶段大多采用GC/ICPMS及GC/SCD两种仪器相结合来实现这四种组分的检测, 但分析设备价格昂贵, 操作繁琐, 维护成本也很高。

赛默飞推出高灵敏度的GCMS联用仪为硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫检测提供可靠解决方案, 实现一次进样, 同时检测乙烯或丙烯中的四种组分(硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫)。分析系统运行稳定, 维护简单, 可以为工业生产提供准确的检测数据。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

- 2.1.1 ThermoFisher Trace 1300 气相色谱仪
- 2.1.2 ThermoFisher ISQ系列单四极杆质谱仪
- 2.1.3 六通气体进样阀
- 2.1.4 气体稀释仪
- 2.1.5 标准气体

2.2 标准气体信息

2.2.1 标准气体组分信息(表1)

表1: 标气组分信息

中文名	英文名	CAS	分子式	分子量
硫化氢	hydrogen sulfide	7783-06-4	H_2S	34
磷化氢	Phosphine	7803-51-2	PH_3	34
砷化氢	Arsine	7784-42-1	AsH_3	78
羰基硫	Carbonyl sulfide	463-581-1	COS	60

2.2.2 标准气体：

2.2.2.1 稀释气：高纯乙烯、高纯丙烯

2.2.2.2 乙烯为底标准气体

组分名	H ₂ S	PH ₃	AsH ₃	COS	乙烯
浓度（ppm/V）	0.987	0.972	0.989	0.984	平衡气

2.2.2.3 丙烯为底标准气体

组分名	H ₂ S	PH ₃	AsH ₃	COS	丙烯
浓度（ppm/V）	1.03	0.958	0.985	1.01	平衡气

2.2.3 标准气体稀释6个浓度点绘制校准曲线：

采用气体稀释仪配置浓度为10ppb-100ppb的6个浓度点的标准气体，分别进样测试，并绘制校准曲线。

2.3色谱条件

色谱柱：专用色谱分析柱

柱温：35℃(14min) 5℃/min 70℃ 25℃/min 120℃；

进样量：100 μL；

载气：氦气

流速：1.5ml/min

2.4质谱条件

传输线温度：150℃

离子源温度：180℃

表2：标气组分的保留时间

保留时间（min）	组分名	离子(m/z)
14.9	H ₂ S	34
15.3	PH ₃	34
18.4	AsH ₃	76,78
20.4	COS	60,62

2.5分析流程图

乙烯、丙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫分析方案配置六通气体进样阀，用于实现样品的气体进样，分析参考流程图如下：

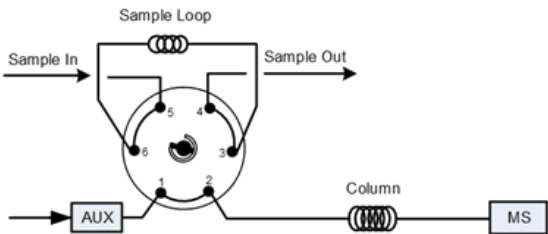


图1. 分析流程图

3. 实验结果与讨论

3.1 乙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫标准气体样品测试及多点校准曲线绘制

3.1.1采用上述仪器分析方法，将硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫四种组分从乙烯主组分中完全分离检测，可以在23分钟内获得良好的色谱峰，图2为乙烯为底标气中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的TIC色谱图。

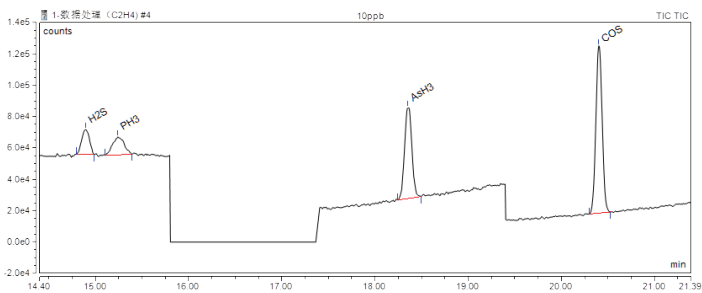


图2. 乙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的TIC色谱图

3.1.2采用上述仪器分析方法，对硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫进行6个浓度点的校准曲线绘制，其线性相关系数R²均大于0.9990，线性关系良好。硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫浓度范围、线性相关系数、检出限（S/N >3）结果见表3；各组分在低浓度点的重复性测试结果见表4；四个化合物的校准曲线见图3。

表3：乙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的浓度范围、线性相关系数及检出限

化合物	浓度范围(ppb/V)	相关系数(R ²)	检出限(ppb/V)
H ₂ S	10-100	0.9990	5
PH ₃	10-100	0.9991	5
AsH ₃	10-100	0.9996	2
COS	10-100	0.9995	2

表4：乙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫在低浓度点的重复性测试结果

组分名	浓度(ppb/V)	峰面积 (counts*min)					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
H ₂ S	12.3	1412	1517	1410	1485	1480	3.26
PH ₃	12.11	1336	1350	1369	1461	1331	3.89
AsH ₃	12.32	4606	4758	4819	5022	5096	4.10
COS	12.26	7479	7664	7823	8178	8175	3.95

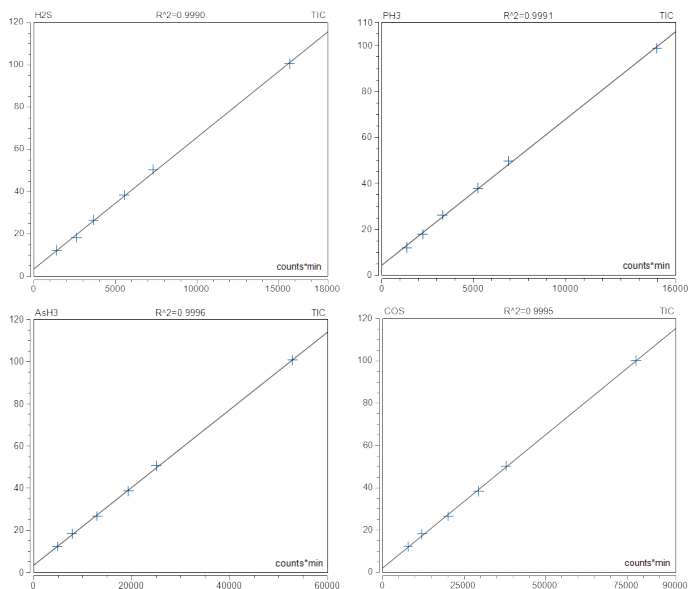


图3. 乙烯中四种化合物校准曲线

3.2 丙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫标准气体样品测试及多点校准曲线绘制

3.2.1 采用上述仪器分析方法，将硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫四种组分从丙烯主组分中完全分离得到检测，在23分钟内获得良好的色谱峰，图4为丙烯为底标气中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的TIC色谱图。

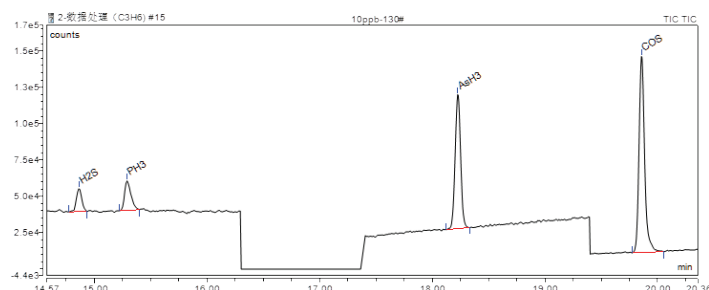


图4. 丙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫TIC色谱图

3.2.2 采用上述仪器分析方法，对硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫进行6个浓度点的校准曲线绘制，线性相关系数 R^2 均大于0.9987，线性关系良好。硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫浓度范围、线性相关系数、检出限 ($S/N > 3$) 结果见表5；各组分在低浓度点的重复性测试结果见表6；四个化合物的校准曲线见图5。

表5: 丙烯中硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的线性范围、线性相关系数及检出限、RSD

化合物	浓度范围(ppb/V)	相关系数(R^2)	检出限(ppb/V)
H ₂ S	10-100	0.9997	5
PH ₃	10-100	0.9998	5
AsH ₃	10-100	0.9995	2
COS	10-100	0.9987	2

表6: 丙烯中硫化氢、磷化氢在低浓度点的重复性测试结果

组分名	浓度 (ppb/V)	峰面积 (counts*min)					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
H ₂ S	10.3	662	647	609	607	637	3.79
PH ₃	9.58	1054	1025	1081	1169	1085	4.98
AsH ₃	9.85	4090	4394	4309	4188	4328	2.85
COS	10.1	5917	6054	6255	5745	5734	3.70

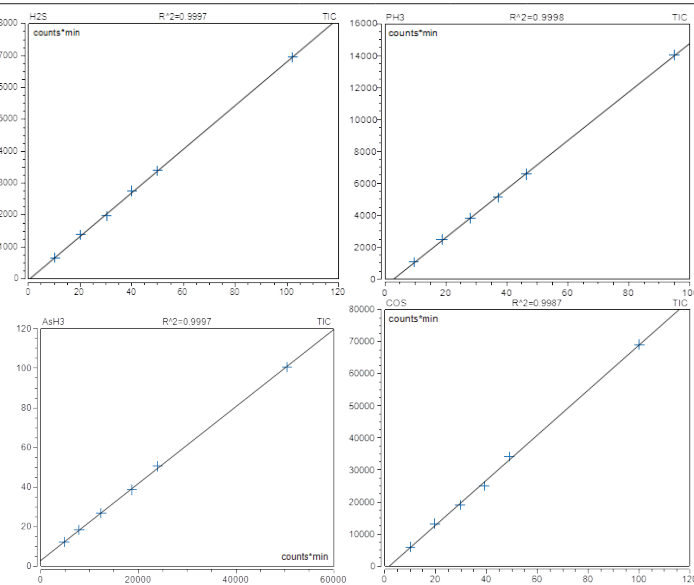


图5. 丙烯中四种化合物线性方程图

4. 结论

高纯乙烯、丙烯中微量硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫的检测，一直属于聚合反应中的重要监测项目。现阶段大多采用GC/ICPMS及GC/SCD两种仪器相结合来实现这四种组分的检测，但分析设备价格昂贵，操作繁琐，维护成本也很高，性价比低。本方法采用赛默飞的ISQ系列气质联用仪检测痕量硫化氢、磷化氢、砷化氢和羰基硫，一次进样，四个组分同时得到分离检测，且灵敏度高，重现性好，分析快速简单，维护方便。一台仪器完成高纯乙烯、丙烯中四种痕量杂质的检测，完全满足工业生产中对于该检测项目的要求。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com