

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0007—03

# ECD 检测 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体的色谱分析研究<sup>\*</sup>

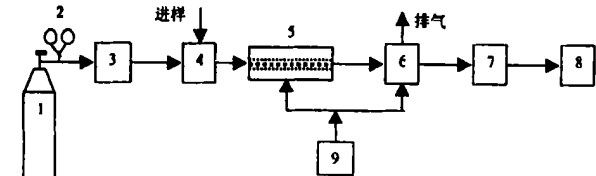
邵 辉, 王凯全

(江苏石油化工学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用气相色谱仪、电子捕获检测器 (ECD), 对 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体进行了分析, 考察了色谱柱制备、色谱分析条件等。为 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体在示踪技术方面的应用, 提供了色谱分析技术支持。  
关键词: ECD 检测器; 色谱柱; 色谱操作条件; 多卤化合物  
中图分类号: O 659 文献标识码: A

## 1 色谱分析系统

为了分析 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体, 使用的色谱仪是北京分析仪器厂生产的 SP—2308 型气相色谱仪, 选用电子捕获检测器 (ECD)。其分析流程如图 1 所示。



1. 载气(高纯氮); 2. 压力表; 3. 净化器; 4. 六通阀; 5. 色谱柱;  
6. ECD; 7. 信号控制器; 8. 数据处理器; 9. 温度控制器

图 1 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体色谱分析流程示意图

### 1.1 电子捕获检测器 (ECD)

电子捕获检测器属于放射性离子化检测器的一种, 其结构如图 2 所示。检测室内仅有放射源 (63Ni) 和收集极两个主要部件, 结构非常简单。ECD 检测器对卤化物、含磷、硫、氧的化合物、硝基化合物、金属有机物、多环芳烃等气体有很高的灵敏度和选择性<sup>[1]</sup>。特别是对多卤化物的色谱

分析, 本研究通过实验室的色谱标定可知, 其检测灵敏度达  $10^{-12}$  (体积分数), 检测线性范围约为  $10^3 \sim 10^4$ 。实验室实际标定的 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr 色谱分析浓度与色谱峰高 (mm) 的关系如图 3 所示 (使用双对数坐标, 其色谱操作条件见 1.3 色谱分析系统调试)。

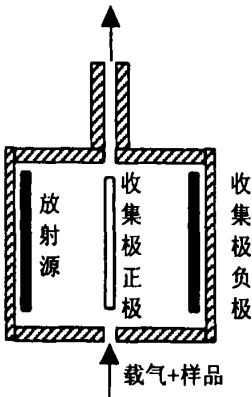


图 2 ECD 结构示意图

### 1.2 色谱分析柱

色谱柱是色谱分析的另一关键因素。为了满足对 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体的分离、快速定性定量的色谱分析要求, 对选用色谱柱的类型、材质、几何尺寸形状、充填料等因素进行了实验考察。最后选

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2002—06—10  
基金项目: 江苏省 2001 年省高校自然科学研究指导性计划项目 (12—1—03); 江苏石油化工学院科技基金资助  
作者简介: 邵辉 (1955—), 男, 安徽寿县人, 教授, 主要从事安全工程专业的教学与研究。

用内径 3 mm 长 5 m 的不锈钢柱、充填 60~80 目的 5 Å 分子筛 ( $\text{Ca}_6 [(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)]_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  + 粘合剂)、螺旋形状的充填色谱柱,对  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的色谱分析达到了极好的效果。

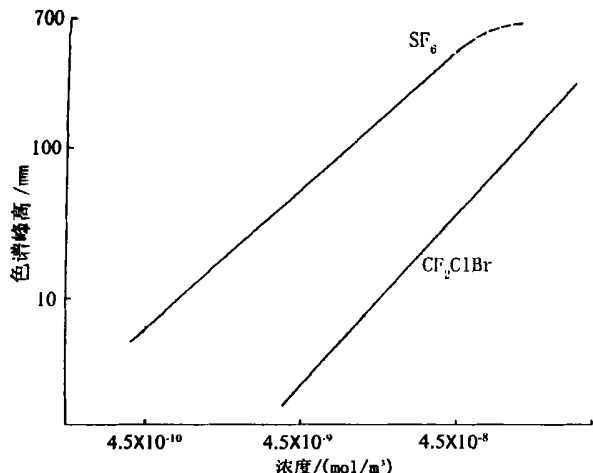


图 3  $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_2\text{ClBr}$  色谱分析浓度与色谱峰高标定曲线

色谱柱制备要经过空柱的成形、清洗、充填料的制备、柱子的充填、柱子的老化等过程。应注意以下一些问题:

(1) 柱子成形要流畅、圆滑,不能有拐角、死角,空柱清洗要干净。可用 10%  $\text{NaOH}$  冲洗空柱若干次,然后用清水连续冲洗 12 h 以上,最后用蒸馏水冲洗若干次。柱子冲洗干净后,放入恒温烘箱内烘烤备用。

(2) 将 5 Å 分子筛破碎过筛制成粒径 60~80 目,然后用蒸馏水将分子筛清洗干净,在清洗过程中要防止分子筛进一步破碎。洗净的分子筛放入恒温烘箱内加热至 200 °C 烘烤 15 h,加热过程应控制升温速率。

(3) 柱子充填要均匀、密实,充填过程中要防止 5 Å 分子筛在柱子中破碎。装好的柱子要标明起始端,防止在接入色谱系统时出错。

(4) 将制备好的柱子接入色谱系统(不要连接 ECD),加温进行老化,老化条件为:用高纯氮作载气,载气流量 80 mL/min;柱温 340 °C;柱前压 0.3 MPa;老化时间 13 h。

### 1.3 色谱分析系统调试

在完成相应的准备工作,将 ECD 接入色谱气路,进行详细的气路、电路检查无误后,进行了全面的色谱分析系统调试。调试的目的就是为了获得  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的最佳色谱分析效果及对应的色谱分析操作条件。调试就是不断改变色谱系统

的各参数(如温度、压力、流速、进样量、输入输出高阻、脉冲宽度、基流选择、载气等)及参数组合,求得  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的最佳分离效果和较高分析灵敏度的过程。通过色谱分析系统调试得到的最佳调试条件为:①载气。使用 99.999% 的高纯氮,载气流量为 50 mL/min;②温度。柱温 70 °C,检测器温度室温;③基流补偿选择“—”;脉冲选择“2”;输入高阻选择  $10^9 \Omega$ ;④进样。使用 0.5 mL 定量管进样。

对  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的色谱分析调试结果见表 1。

表 1  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的色谱分析调试结果

名称	色谱峰高/mm	浓度/(mol/m <sup>3</sup> )	保留时间
$\text{CF}_2\text{Br}_2$	65	$6.9 \times 10^{-3}$	21 min 8 s
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	65	$2.4 \times 10^{-7}$	18 min 30 s
$\text{CF}_2\text{ClBr}$	14	$2.7 \times 10^{-7}$	4 min 53 s
$\text{SF}_6$	23	$9.3 \times 10^{-9}$	1 min 10 s

说明:表中数据是用单一气体进行测试的,定量使用色谱峰高法,其浓度的配制是依据其色谱峰的尖锐程度(参见图 4)。

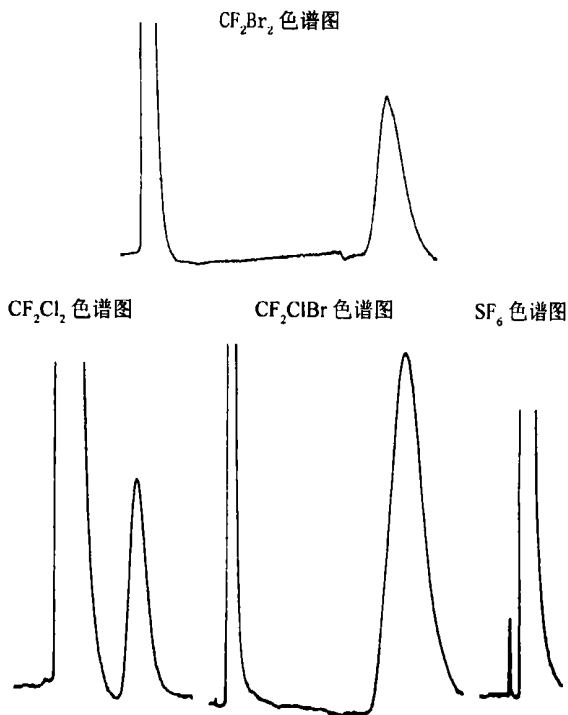


图 4  $\text{SF}_6$  等多卤化合物气体的分析色谱图

## 2 $\text{SF}_6$ 等多卤化合物气体的分析色谱图及色谱分析主要影响因素

2.1 分析色谱图

在上述的色谱操作条件下对 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr、SF<sub>6</sub> 4 种多卤化合物气体的色谱分析谱图如图 4 所示。由色谱图可见，在所研究的色谱分析系统和操作条件下，对 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体的色谱分析具有良好的定性与定量分析效果。对使用 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体作为示踪剂，促进示踪技术在安全、环境保护领域中的应用，提供了可靠、精确的色谱分析技术支持。

2.2 色谱分析主要影响因素

在实验研究中，发现载气、载气流量、色谱柱温度、检测器温度等参数都直接影响色谱分析结果。检测器温度、载气流量、色谱柱温度对色谱分析的影响见表 2~表 4。

表 2 检测器温度对 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr 分析的影响

名称	28.5℃		70.0℃	
	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr
浓度/(nmol/m <sup>3</sup> )	35.7	370.0	35.7	370.0
峰高/mm	72	30	51	26
分离度	1.00	0.74	1.00	0.54

由表 2 可知，随着检测器温度的升高，样品的响应值（峰高）和 CF<sub>2</sub>ClBr 的分离度都降低。所以在同时分析 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr 时，检测器温度宜采用室温。

表 3 柱温对 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr 分析的影响

名称	60℃		70℃		80℃	
	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr
浓度/(nmol/m <sup>3</sup> )	17.8	299.0	17.8	299.0	17.8	299.0
峰高/mm	21	12	35	26	31	25
保留时间/s	68.5	357.0	67.0	227.0	65.0	187.0
分离度	1.00	0.92	1.00	0.87	1.00	0.41

由表 3 可以看出，随着柱温的增加，样品的响应值（峰高）由增加再减小的变化。而保留时间减小，柱效（即分离度）越来越差。综合考虑，柱温

选择 70℃ 较好。

表 4 载气流量对 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr 分析的影响

名称	16.5 mL/min		49.0 mL/min		81.5 mL/min	
	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr	SF <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> ClBr
浓度/(nmol/m <sup>3</sup> )	17.8	299.0	17.8	299.0	17.8	299.0
峰高/mm	25	22	22	24	19	26
保留时间/s	142	436	68	230	44	146
分离度	1.00	0.73	1.00	0.58	1.00	0.38

由表 4 可以看出，载气流量的影响较为复杂。随着流量的增加，样品的响应值（峰高），SF<sub>6</sub> 减小，而 CF<sub>2</sub>ClBr 增加；保留时间均减小，柱效（即分离度）越来越差。综合考虑，流量选择 50 mL/min 较好。

3 结 论

(1) 研究证明，应用电子捕获检测器（ECD）配合 5 Å 分子筛色谱柱分析 SF<sub>6</sub> 等多卤化合物气体具有良好的定性和定量分析效果。为促进示踪技术在安全、环境保护领域中的应用，提供了色谱分析技术支持。

(2) 通过色谱分析实验，给出了 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>ClBr、SF<sub>6</sub> 4 种多卤化合物气体的色谱分析谱图（图 4）以及载气流量、色谱柱温度、检测器温度对多卤化合物气体色谱分析的主要影响因素（表 2~表 4），这些实验资料可供实际分析时使用。

(3) 色谱操作条件是色谱分析成败的关键，对于不同类型的色谱分析系统应通过实际分析调试，找出其对应的最佳分析操作条件，本研究所提供的操作条件可供实际调试参考。

参考文献:

[1] 成都科学技术大学分析化学教研室. 分析化学手册 [M]. 第四分册. 北京: 化学工业出版社, 1991.

**Study of Chromatographic Analysis about ECD Detect Gas of Multi—halide SF<sub>6</sub> etc**  
SHAO Hui, WANG Kai—quan  
(Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)  
**Abstract:** In this paper, we treat the preparation of chromatographic column and operation conditions of chromatogram, and analyses Gas of Multi—halide SF<sub>6</sub> etc by GC, ECD. It offers technical sustain about applications of Gas of Multi—halide SF<sub>6</sub> etc about trace technology.  
**Key words:** electron capture detector; chromatographic column; operation condition of chromatogram; Multi—halide