ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

хроматэк

Анализ ультранизких концентраций каталитических ядов в этилене и пропилене на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором

Аннотация

В настоящей публикации рассматривается анализ следовых концентраций арсина (AsH_3), фосфина (PH_3), карбонилсульфида (COS), сероводорода (H_2S), оксида диазота (N_2O), диоксида углерода (CO_2) в этилене и пропилене.

Введение

Полимеризация олефинов осуществляется с использованием металлоценовых катализаторов, которые легко отравляются такими каталитическими ядами как арсин и фосфин. С целью обеспечения долгого срока службы катализаторов очень важен контроль этих компонентов в этилене и пропилене.

Использование масс-спектрометрического детектора делает возможным проведение селективного анализа арсина и фосфина в этилене и пропилене с высокой чувствительностью в одном аналитическом цикле. Аналитический комплекс может обеспечивать определение оксида диазота (N_2O), диоксида углерода (CO_2) сероводорода (H_2S) и карбонилсульфида (COS). Комбинация двух капиллярных колонок с различной селективностью неподвижных фаз позволяет эффективно разделять анализируемые компоненты от матрицы этилена и пропилена, в том числе пару COS и пропилен, что весьма затруднительно получить с силиконовыми фазами (Рисунок 1).

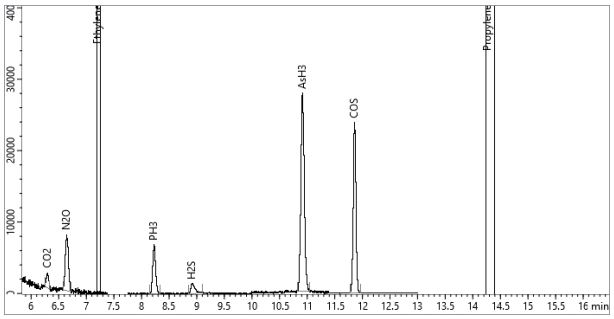

Рисунок 1. Хроматограмма разделения анализируемых компонентов (100 ppb) от матрицы этилена/пропилена.

Методы анализа

- ITM 20060 Phosphine, Arsine, COS, N_2O and CO_2 in monomer gases at ppb – ppm levels, by using GC-MS
- ITM 20136 Determination of hydrogen sulfide at ppm/v level in ethylene, by using GC-MS technique
- UOP 1022-18 Determination of Trace Carbonyl Sulfide and Hydrogen Sulfide in Polymer Grade Ethylene & Propylene by Gas Chromatography Mass Spectrometry
- UOP 1023-18 Determination of Trace Arsine and Phosphine in Polymer Grade Ethylene & Propylene by Gas Chromatography Mass Spectrometry

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 с масс-спектрометрическим детектором
- Испаритель потока сжиженного газа 5.886.063
- Колонка CP-PoraBOND Q (50 м × 0.32 мм)
- Колонка CP-PoraBOND U (25 м x 0.32 мм)

Режим анализа

Хроматограф		
Время анализа	17 мин	
Колонка		
Газ-носитель	Гелий	
Поток газа-носителя	2 мл/мин	
Температура колонки		
60 °C	10 мин	15 °C/мин
160 °C	0 мин	
Порт ввода (кран-дозатор)		
Доза	1 мл	
Температура	80 °C	
Деление потока	1:5	
Масс-спектрометрический детектор		
Режим сканирования	SIM	
Температура ионного источника	160 °C	
Температура переходной линии	160 °C	

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены концентрации компонентов в стандартных смесях, используемых для построения градуировочной характеристики.

Таблица 1. Определяемые компоненты и градуировочные уровни

Компонент	Концентрация, ppb
Фосфин (PH_3)	10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000
Арсин (AsH_3)	9.3; 23; 46; 93; 233; 465; 930
Сероводород (H_2S)	39.5; 99; 198; 395; 791
Карбонилсульфид (COS)	5; 12; 24; 59; 118; 235; 470
Оксид диазота (N_2O)	36; 71; 142; 284; 426
Диоксид углерода (CO_2)	206; 517; 1033; 2067

Результаты и их обсуждение

Минимальная определяемая концентрация

В качестве данных для определения минимальной определяемой концентрации были взяты хроматографические пики с отношением сигнал/шум для каждого компонента около 3:1. Хроматограмма с указанными на ней концентрациями компонентов (ppb) приведена на рисунке 2.

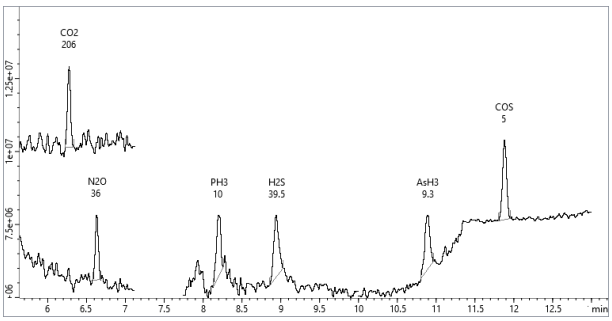

Рисунок 2. Хроматограмма в режиме SIM с концентрациями компонентов в размерности ppb.

Линейность

Градуировочные зависимости были построены по стандартным смесям, указанным в таблице 1 и полученные результаты сведены на рисунке 3. Все компоненты, кроме оксида диазота (N_2O), показывают линейную зависимость с коэффициентами детерминации (R^2) выше 0,998. Градуировочная кривая оксида диазота (N_2O) хорошо описывается полиномиальной функцией.

В таблице 2 приведены данные по диапазону определяемых концентраций, коэффициентам детерминации и относительному среднеквадратическому отклонению градуировочной зависимости для исследуемых компонентов.

Таблица 2. Диапазоны определяемых концентраций

Компонент	Диапазон концентраций, ppb	R^2
Фосфин (PH_3)	10 – 1000	0.9999
Арсин (AsH_3)	10 – 1000	0.9999
Сероводород (H_2S)	40 – 800	0.9990
Карбонилсульфид (COS)	5 – 500	0.9987
Оксид диазота (N_2O)	40 – 500	0.9996
Диоксид углерода (CO_2)	200 – 2000	0.9994

Заключение

Анализатор на базе газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором "Хроматэк-Кристалл" демонстрирует хорошие результаты для определения примесей каталитических ядов в этилене и пропилене. Определяемые концентрации охватывают диапазон от единиц до тысячи ppb с линейностью R^2 выше 0.998.

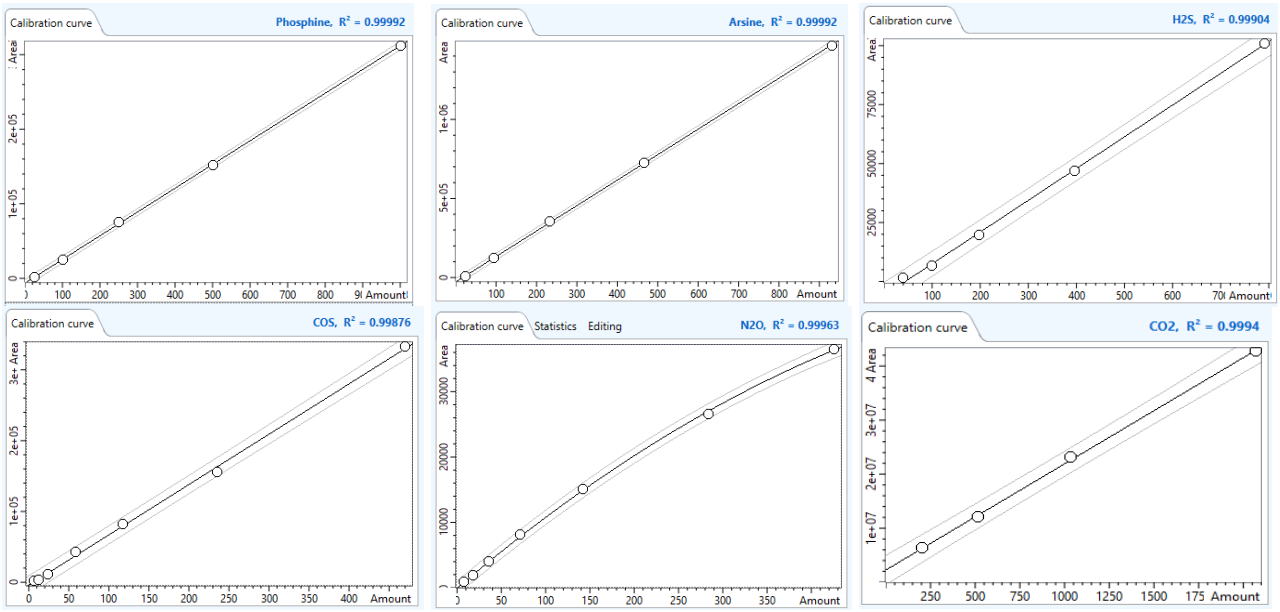

Рисунок 3. Градуировочные зависимости.