

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2016.01.023

等离子体发射检测器在检测高纯氦气中 微量氖气的应用*

胡树国,张体强

(中国计量科学研究院,北京 100029)

摘要 采用等离子体发射检测器(PED)和氦离子放电检测器(DID)对重量法制备的氦气中微量氖气进行了检测,对比了微量氖气在两种检测器上的灵敏度和重复性。结果显示,PED对氖气的检测灵敏度较高,氖气含量在0.03~0.3 $\mu\text{mol/mol}$ 范围与响应值呈良好的线性关系, $r^2=1.000$,检测限小于1 nmol/mol ,测定结果的相对偏差小于2%($n=6$)。利用大气压离子质谱仪对检测限测试结果进行了验证。采用等离子体发射检测器检测氦气中微量氖气的方法,可以降低微量氖气标准物质的定值不确定度,为研制高准确度微量氖气标准物质奠定基础。

关键词 等离子体发射检测器;高纯氦气;微量氖气;检测限;气体标准物质

中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2016)01-0078-03

Application of Plasma Emission Detector in Determination of Trace Neon in High Purity Helium

Hu Shuguo, Zhang Tiqiang

(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract Trace neon in helium prepared by gravimetric method was determined by gas chromatography with plasma emission detector and discharge ionization detector. Sensitivity and repeatability of trace neon in different detector were compared. The results showed that the detection sensitivity of PED was higher, the linear range of neon was 0.03–0.3 $\mu\text{mol/mol}$, the correlation coefficients (r^2) was 1.000, the detection limit was less than 1 nmol/mol , the RSD was less than 2% ($n=6$). By comparing the data of atmosphere pressure ion mass spectrometry, the reliability of the results was verified. The determination of trace neon in helium by plasma emission detector may decrease the uncertainty of neon reference material, which lays the foundation of development of high precision trace neon standard material.

Keywords plasma emission detector; high purity helium; trace neon; detection limit; gas standard material

氦气是主要的工业气体品种之一,被广泛应用于军工、科研、石化、制冷、医疗、半导体、管道检漏、超导实验、金属制造、深海潜水、高精度焊接、光电子产品生产等。在实验室中,氦气主要作为气相色谱仪、气体质谱仪等仪器的载气使用。在氦气应用领域中,使用者对其纯度有着较高的要求,氦气中杂质检测是判断氦气纯度的重要手段。国标GB/T 4844-2011^[1]中给出了4种不同纯度氦气中氖气、氢气、氩气、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和水分共9种杂质含量的指标,并建议除水分外,其它8种组分可以利用氦放电离子化色谱法测定。在这8种杂质中,氖气是比较特殊的一种气体,通常不能通过纯化方法去除;此外,氖气电离能较高,在氦离子放电色谱仪上的响应值低,检测灵敏度不高,在有些检测器仪器上,甚至没有响应信号。

在研制高准确度氦气中微量氖气标准物质过程中,需要准确定量高纯氦气中微量氖气,氖气的检测限及其不确定度对标准物质的定值有很大影响,因此选择合适的仪器定量检测氖气以及确定仪器的检测限是研制标准物质的关键。

蔡体杰^[2]等对微量氖气的检测方法进行了总结。笔者实验室有两台不同原理的放电离子化色谱仪,一台为放电离子化色谱仪(检测器为氦离子放电检测器, DID),另一台为脉冲放电氦离子化色谱仪(检测器为脉冲放电氦离子检测器, PDHID)。配有 DID^[3]或 PDHID^[4-5]检测器的气相色谱仪主要用于高纯气体中杂质的分析和检测,在标准物质研制及气体分析等领域有着广泛应用。通过使用两台

* 国家支撑计划项目(2013BAK10B03)

联系人:胡树国;E-mail:hushg@nm.ac.cn

收稿日期:2015-10-20

色谱仪对微量氖气的检测发现,配有 DID 的色谱仪可以检测到高纯氦气中的氖气,而配有 PDHID 的色谱仪对氖气没有响应,这与文献中报道一致^[3]。除了上述常见的 DID 外,目前新购置了一台配有等离子体发射检测器 (PED) 的气相色谱仪。PED 是一种新型色谱检测器,其原理是在检测器的石英小池周围加以高频、高强度的电磁场,在高频、高强度电磁场的作用下载气和杂质气体被电离为等离子体,等离子体具有较高的能量,样品进入检测器的石英小池之后,被等离子体电离并发出不同波长的光,主组分发出的光不能通过被检测组分的滤光片,这样就避免了主组分的干扰,光信号经光电二极管转化为电信号,因此 PED 检测器是一种选择性光谱检测器^[6]。

笔者利用配有 DID 和 PED 的气相色谱仪对重量法制备的 3 瓶氦气中微量氖气混合气进行了分析比较,结果发现 PED 对氖气的检测灵敏度较高。利用 3 瓶混合气的重量值和在 PED 上的响应值进行线性拟合,得到了微量氖气在 PED 上的检出限,并计算出检出限的不确定度。

1 实验部分

1.1 主要仪器与气体

氦放电离子色谱仪:592 型,美国 GOW-MAC 公司;

等离子体发射色谱仪: MULTIDETEK2 型,美国 LDetek 公司;

大气压离子质谱仪:APIX δ Q 型,美国 Thermo Fisher 公司;

高纯氦气:纯度大于 99.999%,北京氦普北分工业气体有限公司;

高纯氖气:纯度大于 99.999%,北京首钢氧气厂;

氦气中微量氖气混合气体:氖气含量分别为 0.276 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (L0054012[#] 瓶), 0.101 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (305593[#] 瓶), 0.028 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (L0054174[#] 瓶)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 DID 色谱仪

色谱柱:13X 分子筛柱 (3 m \times 3.2 mm); 柱温:80 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度:室温; 放电电压:300 V。

1.2.2 PED 色谱仪

色谱柱:Argotek 柱 (2.4 m \times 3.2 mm); 柱温:45 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度:60 $^{\circ}\text{C}$; 增益值:10。

1.2.3 大气压离子质谱仪

选择离子:20; 放电电压:1200 V。

2 结果与讨论

2.1 氖气在 DID 和 FED 上响应对比试验

选用同一瓶高纯氦气根据重量法原理^[7]利用微量转移技术^[8-9]制备 3 瓶氦气中氖气,瓶号为 L0054174[#] (0.028 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), 305593[#] (0.101 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), L0054012[#] (0.276 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)。分别采用 DID 检测器和 PED 检测器对稀释气 (高纯氦) 和制备的 3 瓶混合气进行分析,结果见表 1。

表 1 稀释气和 3 瓶混合气中氖气在 DID 和 PED 上的响应 ($n=6$)

气体	DID		PED	
	响应值/ (mV \cdot s)	RSD/ %	响应值/ (mV \cdot s)	RSD/ %
稀释气 (高纯氦气)	0	—	0	—
L0054174 [#] 混合气	0	—	381.8	2.0
305593 [#] 混合气	158.1	4	1390.2	0.5
L0054012 [#] 混合气	347.5	3	3839.6	0.5

由表 1 可知,对于 0.1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 以上的微量氖气在 DID 和 PED 检测器上均有响应;当氖气含量下降至 0.03 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 时,在 DID 检测器上没有响应,而在 PED 检测器上响应值仍较高,如图 1 所示。

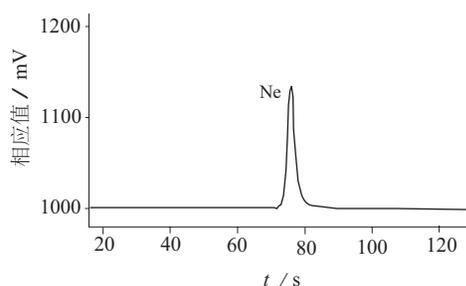


图 1 含量为 0.03 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 氖气在 PED 上的响应

2.2 线性方程

对于 DID 检测器,由于低含量氖气混合气在 DID 上没有响应,无法获得线性方程。利用表 1 中 PED 对混合气体的检测数据,以氖气的含量 (X , $\mu\text{mol}/\text{mol}$) 为横坐标,以响应值 (Y) 为纵坐标进行线性回归,得回归方程为 $Y=13\ 952.3419X-13.0290$, $r^2=1.000$ 。

2.3 检测器的重复性

从表 1 可以看出,随着氦气中氖气含量的降低,氖气在 DID 和 PED 上响应值的相对标准偏差逐渐增大。氖气在 DID 检测器上相应值的相对标准偏差明显大于 PED 检测器。原因可能是 DID 检测器需要通过提高放电电压才能实现检测氖气,而提高放电电压将增大基线噪声;另一方面,低含量的氖气在 DID 上的响应值较小,从而导致重复性变差。PED 检测器具有较高的灵敏度,氖气含量大于 0.1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 时,其 6 次进样测定结果的相对标准偏

差为0.5%;氦气含量低于 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 时,相对标准偏差为2.0%。

2.4 PED检测限的确定

用于制备微量氦气混合气的稀释气(高纯氦气)在PED检测器上没有响应,说明稀释气中的氦气含量低于PED仪器的检测限。当仪器响应值为零($Y=0$)时,可通过拟合的方程计算出 X 值为 0.93 nmol/mol ,由此推断氦气在PED上的检测限为 1 nmol/mol 左右。根据文献方法^[10]计算得检测限的标准不确定度为 0.51 nmol/mol 。

为进一步验证数据的准确性和可靠性,利用高灵敏度大的大气压离子质谱仪^[11-12]对结果进行了核,测试结果显示,稀释气中氦气杂质含量小于 1 nmol/mol ,这与PED检测器上得出的结论相一致。根据PED测试结果,可以给出用于制备3瓶混合气体的稀释气中氦气的含量小于 1 nmol/mol ,考虑到还有其它因素的影响,将PED对氦气检测限的不确定度扩大为 1 nmol/mol 。

假设研制 $1 \mu\text{mol/mol}$ 的微量氦气标准物质,如果以DID色谱仪对稀释气中的氦气进行检测,以检测限 30 nmol/mol 作为不确定度,则由制备引入的相对不确定度至少为3%;而以PED检测限 1 nmol/mol 作为不确定度,引入的相对不确定度为0.1%。由此可见,氦气的检测限对于研制高准确度氦气中微量氦气标准物质非常重要。

3 结语

利用等离子发射检测器PED对3瓶重量法制

用技术革新破解食品安全难题

80后小伙陈建军开发一种试剂,在3~5 min内快速检测出食品中的农药、兽药、毒素、重金属含量,甚至能检测是否转基因。

食品安全大于天。蔬菜农残超标、肉里含有瘦肉精、奶里有三聚氰胺一波又一波的问题,让人觉得吃啥也不放心。与之相对应的,目前食品的国标检测方法成本高、周期长,基层食品安全监管部门很难用上。

陈建军从代理产品做起,2011年某知名火腿肠品牌被检出含有瘦肉精,引起轩然大波。瘦肉精其实主要有3种,使用最多的就是盐酸克仑特罗,其次是沙丁胺醇。陈建军说,他代理的产品检测速度快,价格适中,中标了沙丁胺醇检测项目,这次中标当年让他销售数百万元。但遗憾的是这个产品没有中标盐酸克仑特罗检测,原因是速度不够快。企业把猪肉放在生产线上,每次只停留1 min,当时只有一家企业的产品能1 min出结果。

备的氦气中微量氦气混合气进行了检测,检测灵敏度较高。通过线性拟合,得出了PED对氦气的检测限及检测限的不确定度,为研制高准确度的微量氦气标准物质奠定了基础。配有PED新型检测器的气相色谱仪,在检测微量氦气方面与常规仪器相比具有较高的灵敏度,是目前检测氦气中微量氦气的理想仪器。

参考文献

- [1] GB/T 4844-2011 纯氦、高纯氦和超纯氦[S].
- [2] 蔡体杰,刘雅珍,张扬,等.关于氦离子化检测器气相色谱法分析氦中微量氦[J].低温与特气,2012(4): 85-91.
- [3] 李富勇,郭东方,金伟,等.气相色谱用氦等离子体离子化检测器研究进展[J].分析科学学报,2012(2): 279-284.
- [4] 胡树国,金美兰,盖良京.利用脉冲放电氦电离色谱检测高纯气体中微量无机杂质[J].计量技术,2007(6): 36-38.
- [5] 胡树国,韩桥,李春瑛.高纯甲烷纯气体中的杂质分析——CCQM K66国际比对[J].化学分析计量,2009,18(6): 67-69.
- [6] 黎文宇,张晓红.等离子发射检测器(PED)及相关技术在气相色谱中的应用[J].低温与特气,2014,32(3): 48-54.
- [7] GB/T 5274-2008 气体分析校准用混合气体的制备称量法[S].
- [8] 胡树国,李佳.利用气体微量转移技术制备低含量R12气体标准物质[J].化学分析计量,2012(6): 67-69.
- [9] 胡树国,王德发,王哲.微量气体转移技术在重量法制备气体标准物质中的应用[J].计量学报,2013(1): 72-75.
- [10] 刘渊,建华,王茂仁.直线拟合中的不确定度计算[J].物理与工程,2009,19(2): 25-27.
- [11] 张体强,胡树国,韩桥.大气压电离质谱及其用于超高纯气体分析研究进展[J].岩矿测试,2014,33(6): 775-781.
- [12] 张体强,胡树国,韩桥.大气压电离质谱在超高纯气体纯度分析中的应用[J].分析测试学报,2014,33(7): 854-858.

2013年起,陈建军开始和华中农业大学专家合作开发转基因检测剂。由于检测准确度高、价格只有进口产品的60%,产品很快打开市场。不仅农业部门需要,一些大米加工企业也需要用它来鉴别原料米是否混有转基因。随后又与湖北一些高校开展产学研合作,研发出30多种自有品牌的检测试剂盒。

个人消费市场是陈建军的下一个目标。陈建军说:“我们刚刚研发出一种黄曲霉毒素的检测产品,如果投入市场,老百姓自己就可以在家里检测牛奶里的黄曲霉毒素是否超标,甚至可以检测饭馆里是不是用了地沟油”。黄曲霉毒素是一种食物霉变就可产生的致癌物质,变苦的坏瓜子、花生,里面都含有它。奶牛如果吃了霉变的饲料,牛奶里也可能残留黄曲霉毒素。

陈建军说,虽然我们不是权威的食品安全状况发布机构,但我们希望用自己的产品,帮助大家吃到放心的食品。

(人民日报)