

Ar 放电型检测器

叶 芬 林丛敬 罗春荣 廉继友 林炳承 张玉奎

中国科学院大连化学物理研究所
(中国大连色谱技术研究开发中心 116012)

随着高纯 Ar 在国防、科技、工业各领域的广泛应用，高纯 Ar 纯度的分析，对提高气体质量，保证用户合理使用，开发新材料和净化工艺有着积极的作用。为此要求发展一种新的、灵敏度更高、价格适宜的检测器，以解决目前普遍采用多台色谱仪和组合式分析仪在分析和定量上的困难。本文研制的检测器采用直流高压放电式园筒型结构，与国内、外研究及生产的放电型检测器相比⁽¹⁻⁵⁾具有敏感度高、响应范围宽、操作简单、方法简便等特点，可以直接分析高纯 Ar 的主要杂质。

原理简述

检测器线路简图见图 1

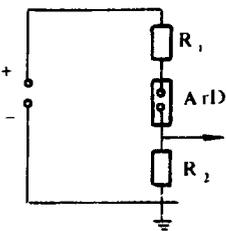


图 1 检测器线路简图

直流高压通过 R_1 加到 ArD 上，选择适当直流高压，在检测池内将发生稳定的气体放电。放电电流通过 R_2 得到输出信号。在放电过程，产生电离态的 Ar^+ 及亚稳态的 Ar^* ，当它们同杂质气体产生非弹性碰撞时，将使较低电离势的杂质气体电离。另外，较低电离势的气体在高速自由电子撞击下也能产生少量电流。在电离过程还存在离子复合，取决于气体的电子亲和能，如 O_2 分子虽然有较低电离势 (12.5eV)，但有较强电子亲和势 (2.73eV) 因此总产生负峰。由于池内气体

电离及复合过程随工作条件而异，十分复杂，到目前尚未见到理论上的定量描述，但不影响检测器的工作性能，选择合适的放电条件即可得到较好的工作状态。

实验部分

(一) 检测器的结构 检测器采用圆筒型结构 (正极为园棒型，负极为圆筒型)，与尖端型放电相比，在相同电极距离的条件下，虽然尖端型的起始激发电压稍低，放电电流较大 (35-60 μA)，但噪声大，信号小，电流不稳，而且对电极的加工和安装要求很高。而圆筒型虽然起始激发电压稍高，但放电更为稳定。只要调节外加电压就很容易控制两电极处于稳定的电晕放电状态，放电电流对进入电晕区域的气体组成变化很敏感，通过直接测量放电电流的变化，就可以测定 Ar 中的杂质。电极距离对起始激发电压、稳定放电状态及检测器的工作特性均有影响，一般采用 1.5—2 mm 为宜。

(二) 色谱系统 色谱流路见图 2。

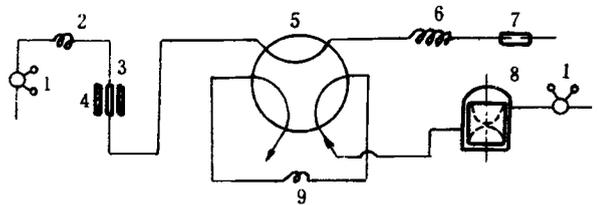


图 2 色谱气路简图

1. 减压阀, 2. 阻力管, 3. 净化器, 4. 加热炉, 5. 六通阀,
6. 色谱柱, 7. 指数稀释瓶, 8. 取样管, 9. 检测器

检测器的工作特性在图 3 所示色谱系统中考察，柱温 40℃；载气为高纯 Ar，

柱子为 $0.8\text{ m} \times \Phi 3\text{ mm}$ 的 13X 分子筛, 取样管 0.5 ml , 净化器内装铝 16 (700°C)。

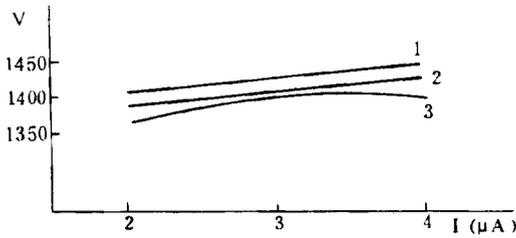


图3 伏安曲线

1. $u=11\text{ ml/min}$, 2. $u=18\text{ ml/min}$, 3. $u=34\text{ ml/min}$

(三) 检测器的工作特性 1. 伏安特性: 在固定限流电阻的条件下, 测伏安特性如图 3。由图 3 可以看出: 工作电流从 $2\text{--}4\ \mu\text{A}$, 电压变化 $< 4\%$ 。载气流速的影响也不大, 此时检测器处于稳定的电晕放电区域, 组分浓度与峰高呈线性关系。但放电电流超过 $4\ \mu\text{A}$, 电压稍增, 电流就剧增, 检测器迅速过渡到辉光放电状态, 此时噪声也明显增加, 实验无法进行。2. 载气流速对放电电流和峰高的影响: 实验证明, 载气流速对放电电流只有微弱的影响, 即对系统气路的稳流要求不是太高。

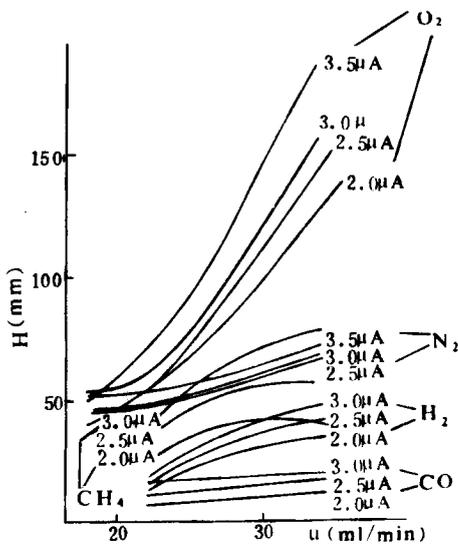


图4 u-H 曲线

图 4 为流速对峰高的影响曲线, 由图可以看出: 载气流速增加, 各组分的峰高都增加, 其中 O_2 峰增加最明显, 考虑到分离情况, 一般采用 30 ml/min 左右。3. 放电电流对峰高的影响: 固定限流电阻阻值, 调节外加电压以改变放电电流, 测配各组峰高随 I 的变化如图 5。从图可以看出各组分峰高都随放电电流增加而增

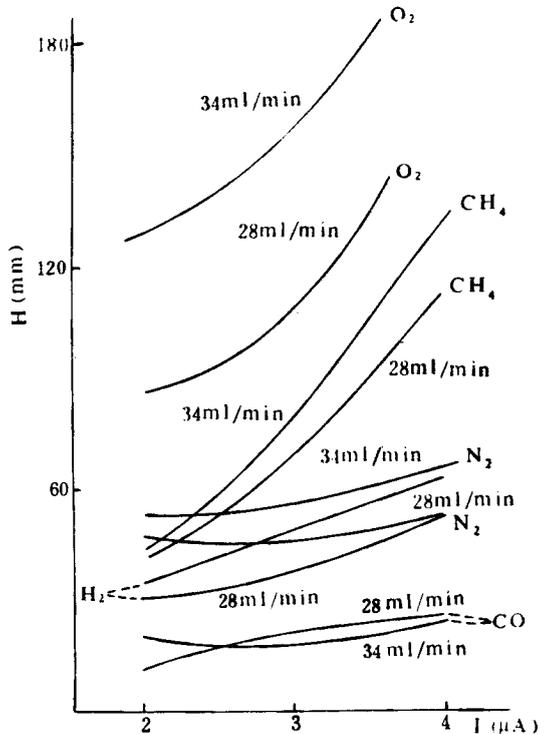


图5 H-I 曲线

加, 其中 O_2 、 CH_4 最明显, 但放电电流过大, 噪声明显增加, 甚至发生击穿现象, 所以一般选用 $2.5\text{--}3.0\ \mu\text{A}$ 为宜。4. 检测器的线性范围: 采用图 3 流程, 在流速 27 ml/min , 放电电流 $3.0\ \mu\text{A}$, 放大器衰减 2^3 , 微处理器 C-RIB 衰减 2^3 条件下, 用指数稀释瓶配样, 测检测器的线性和动态曲线如图 6、7。由图可以看出: H_2 、

O₂、N₂、CH₄、CO 具有 10² 的线性范围。5. 检测器的噪信比: 在 C-R1B 衰减 2⁴, 其它条件同图 6, 并用配样代替稀释

瓶, 测各组分的噪信比和最小检测浓度, 见表 1 及谱图 8。

由表 1 可以看出, 各组分的噪信比可

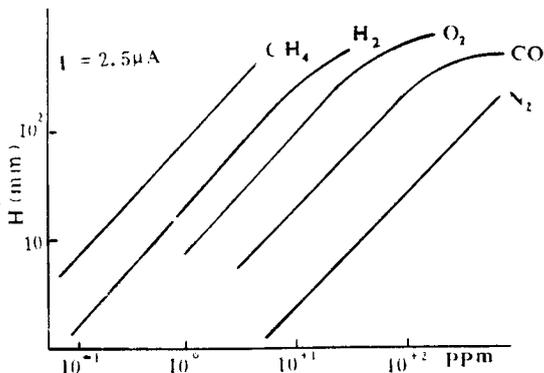


图 6 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 的动态曲线

配样组成为 H₂: 2.1 ppm, O₂: 6.5 ppm, N₂: 53 ppm,

CH₄: 1.0 ppm, CO: 26 ppm.

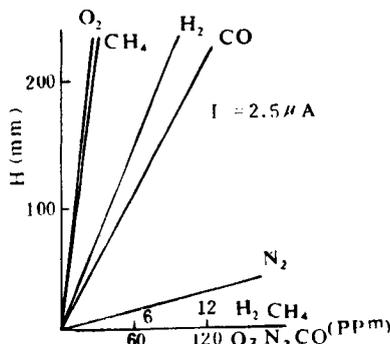


图 7 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 的线性曲线

配样组成同图 6。

表 1 各组分的 最小检测浓度、噪信比

组 分	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
C(ppm)	0.02	0.02	0.66	0.01	0.40
S(g/s)	2.1 × 10 ⁻¹³	5.8 × 10 ⁻¹²	1.7 × 10 ⁻¹⁰	2.9 × 10 ⁻¹³	7.2 × 10 ⁻¹²

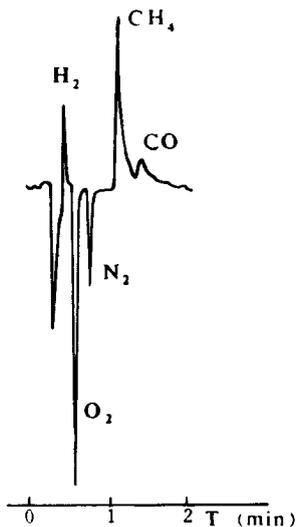


图 8 配样分析谱图

达 10⁻¹³g/s, 检测极限可达 10 ppb, 因此, 此检测器可用于 99.995% 纯度 Ar 中痕量杂质的分析。

结 论

(一) 直流高压圆筒式气体放电检测器

具有敏感度高, 响应范围宽, 结构简单、性能稳定, 无放射污染。可与通用型色谱仪联用等特点。(二) 本文给出了检测器的原理、结构和色谱流程, 考察了稳定放电的条件和检测器的工作特性。实验证明, 较佳工作条件为: 电压 1400 V, 放电电流 2.5—3.0 μA, 载气流速 30 ml/min, 此条件下噪信比可达 10⁻¹³g/s, 检出极限为 10 ppb。(三) 由于检测器的超负荷行为, 其线性动态范围仅 10², 但它特别适合于高纯气体杂质组分的分析, 本文给出氩中 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 各组分配样的分析谱图, 此检测器可以分析 99.995% Ar 中的所有杂质, 和 N₂ 中的 H₂ 和 O₂。

参 考 文 献

- (1) H.P. Williams and J.D. Winefordner, J. Gas Chromatogr., 6, 11 (1968).
- (2) R.S. Bramen and A. Dynakd., Anal. Chem. 40, 95

(下转 107 页)

- (19) A.Heyrand et al., J. liq. Chromatogr. 3,721(1980).
- (20) C.A.White et al., J. Chromatogr., 264,99(1983).
- (21) D.Noel et al., J. Liq. Chromatogr., 2, 1325(1980).
- (22) R.Schwarzenbach, J. Chromatogr., 117,205(1976).
- (23) N.Tomiya et al., Anal. Biochem., 163,489(1987).
- (24) W.Blanken et al., Anal. Biochem., 145,322(1985).
- (25) V.K.Dua et al., J. Chromatogr., 126,731(1976).
- (26) F.M.Rabel et al., J. Chromatogr., 126,731(1976).
- (27) E.F.Hounsell et al., J. Liq. Chromatogr., 7, 661(1984).
- (28) R.Mark et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 85,3291(1988).
- (29) R.D.Rocklin et al., J. Liq. Chromatogr. 6,1577(1983).
- (30) W.T.Wang et al., Anal. Biochem., 141,366(1984).
- (31) N.Tomiya et al., Anal. Biochem., 163,489(1987).
- (32) S.Takasaki et al., Methods Enzymol., 83,263(1981).
- (33) C.C.Chen et al., J.Chromatogr., 122,322(1981).
- (34) E.Coles et al., J. Chromatogr., 139,1(1985).
- (35) J.R.Chapman, Inst. Food Sci. Technol. Proc., 18,59(1985).
- (36) B.H.Kevin et al., J. Chromatogr., 389,183(1987).
- (37) R.W.Goulding, J. Chromatogr., 103, 229(1975).
- (38) 方积年, 药学报, 19,46(1984).
- (39) R.W.Klingler, Starch, 37,111(1985).
- (40) W.Praznik et al., J. Chromatogr., 387,467(1987).
- (41) Ji-nian Fang et al., Phytochem., 24,2619(1985).
- (42) 魏远安等, 药学报, 24, 532 (1989)
- (43) K.Kyoko et al., J. Chromatogr., 321,145(1985).
- (44) K.Shoichi et al., J. Chromatogr. 319,205(1985).
- (45) L.Yu et al., J. Appl. Polymer Sci., 33,1909(1987).
- (46) W.Praznik, Starch, 38,292(1985).
- (47) D.Firoz et al., J. Chromatogr., 435,1(1988).
- (48) N.B.Beaty et al., J. Chromatogr., 418,203(1987).
- (49) R.M.Alosp et al., J. Chromatogr., 246,227(1982).

(收稿日期: 1989年6月15日)

(上接 121 页)

(1968).

- (3) S.F.A.E公司产品介绍, 1987.
- (4) 四川化工研究院, 化工自动化及仪表, (5),20 (1957).
- (5) E.R.Fisher and J.Mccarty, Jr., Anal.Chem. 37. 1207(1965).

(收稿日期: 1989年12月28日)

Chunrong, Lian Jiyo, Lin Bingcheng and Zhang Yukui, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 116012.

The composition and specifications of a home-made argon discharge detector has been examined. It has been proved that this detector is suitable for the estimatin of impurities in argon: H₂, O₂, CH₄ and CO. The detectivity is 10 ppb (based on CH₄). The noise-signal ratio is 10⁻¹³g/s (based on CH₄ or H₂).