

Determination of trace dichloroethane by mass spectrometry

Shi Yuan

Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing

Abstract: A method for the determination of Trace Ethylene dichloride (EDC) by prima δ B process industrial mass spectrometer was established. The method can be used for on-line quantitative analysis of trace EDC in the inlet gas on the experimental device of ethylene epoxidation reaction. Compared with off-line chromatographic analysis, mass spectrometry analysis is fast and convenient for real-time tracking of EDC at the inlet of the experimental device, and the error caused by the analysis results in the sampling process of off-line chromatographic analysis is eliminated.

Key words: Keywords mass spectrometry; Dichloroethane; Epoxidation of ethylene

Received: 2019-10-19; Accepted: 2019-11-08; Published: 2019-11-27

质谱法测定微量二氯乙烷

石 原

北京石油化工学院，北京

邮箱: yshi64@163.com

摘 要: 建立了 Prima 8 B 过程工业质谱仪测定微量二氯乙烷 (EDC) 的分析方法, 在乙烯环氧化反应实验装置上, 使用该方法能够对入口气体微量 EDC 进行在线定量分析。与离线色谱分析相比, 质谱法分析速度快, 便于对实验装置入口气体 EDC 进行实时跟踪, 同时排除了在离线色谱分析取样过程中对分析结果造成的误差。

关键词: 质谱法; 二氯乙烷; 乙烯环氧化反应

收稿日期: 2019-10-19; 录用日期: 2019-11-08; 发表日期: 2019-11-27

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



乙烯氧化制环氧乙烷生产过程是在银催化剂作用下, 乙烯催化氧化生成环氧乙烷反应。在这个过程中要加入微量二氯乙烷 (EDC) 作为反应的调节剂,

以改善催化剂的选择性和活性。在银催化剂的评价过程中,反应系统中的催化剂对 EDC 非常敏感,加入量过多会使催化剂中毒而失去活性,加入量过少会引起催化剂床层“飞温”,同时在评价催化剂优良性能的工艺条件过程中,有时会根据催化剂在不同活性期间对反应器入口反应气中的 EDC 的含量进行适时调整,使催化剂保持长期良好的性能,这就要求对入口反应气中 EDC 的含量进行及时、准确的分析。因此,实现对微反装置入口反应气中 EDC 含量快速、准确的分析是银催化剂评价工作中的一项重要工作。

目前国内工业生产装置和实验装置中的微量 EDC 分析大都采用实验室色谱仪进行离线分析。由于中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院(简称燕化研究院)银催化剂微型反应器评价装置需要长周期日夜不停的运转,人工离线分析工作效率低,同时离线分析的取样过程也会带来分析误差。反应器进出口气体分析常量组分采用 Thermo Electron 公司型号为 VG Prima δ B 过程工业质谱仪进行分析,数据可靠,而对组分中的微量 EDC 质谱仪分析达不到精度要求,一直采用离线色谱仪分析。本工作通过查阅大量文献资料,对 Prima δ B 过程工业质谱仪分析方法的改进,实现过程工业质谱仪对银催化剂微反评价装置反应原料气中的微量 EDC 进行准确在线定量的分析。

1 实验方法

1.1 实验仪器及试样气

仪器采用英国 Thermo Electron 公司的 Prima δ B 过程工业质谱仪。质谱工作站对仪器进行控制,并通过 GASWORKS 控制软件输出结果;64 通道快速取样阀进行不同流路的自动切换取样。试样为银催化剂微反评价装置反应原料气,气体组成如下(摩尔分数):

C_2H_4	30%
CO_2	2%
O_2	7%
EDC	$< 2.0 \times 10^{-6}$
N_2	平衡气

1.2 实验条件

离子源	电子轰击型离子源
离子源温度	140 ℃
电子能量	70 eV
离子能量	1 002 V
捕获电流	42.0 μA
检测器	微通道盘式二次电子倍增器
电子倍增器电压	1 400 V
真空度	2.00×10^{-4} Pa
质量过滤器	0.4 T(质量数 28,1 000 V 离子能)
质谱仪环境温度	20 ℃

2 实验结果

2.1 EDC 分析质量位的选择及仪器背景噪声信号强度测量

为了分析某个气体混合物,第一步标识出需要监控的适当质量位,以避免或尽量减少被扫描的质量位的谱图交迭,否则会导致质谱峰与几种气体相关联。对于微量 EDC 的质量位选择,也必须遵循避免或尽量减少谱图交迭的规则。

经过对 He 和 EDC 混合气的扫描发现,EDC 的质量位主要贡献在 62 和 98 处,2 个质量位从表面上看,都没有与常量组分质量位的交迭。质量 62 处峰强度和 98 处峰强度比值大约为 4 倍。这也说明 EDC 的质量位 62 的峰稳定性比质量位 98 峰的稳定性好。按照常理,应该选择质量位 62 作为 EDC 的分析质量位,但在乙烯环氧化反应原料气(尤其是环氧乙烷和乙二醇工业生产装置的反应原料气中微量乙二醇的干扰。经过考察,质量位 98 不会受其他组分的影响,可以作为 EDC 的分析质量位。

使用仪器分析方法分析待测试样气体中微量组分时,待测组分质量位的峰强度应为扣除仪器背景噪声信号强度(背景强度)。

选 2 瓶不同种类的气体作为背景强度测量的气体,一瓶不含 EDC(此试样气除不含 EDC 外,其他组分的组成与待测试样气的组成基本一致)通入质谱仪,

检测质量位 98 处的质谱峰强度作为本底；另一瓶高纯氮气（纯度 99.999%），通入质谱仪检测质量位 98 处的质谱峰强度，在上述仪器实验条件下测定，结果见表 1。

表 1 质谱仪背景测量结果

背景测量气体种类	质量位 98 处的质谱峰强度/A
不含 EDC 试样气	0.62×10^{-13}
高纯氮气	0.60×10^{-13}

由表 1 可得到仪器在质量位 98 处的背景噪声信号强度为 $0.61 \times 10^{-13} \text{ A}$ 。

2.2 定量分析

2.2.1 工作曲线

采用常压配气法配置 EDC 含量为 $(0.2 \sim 1.6) \times 10^{-6}$ （摩尔分数）的 4 组钢瓶气（其他气体组成同上），作为乙烯环氧化反应原料气体。用色谱分析得到 EDC 的浓度作为标准浓度，然后将 4 组气体分别进入质谱仪分析，得到对应的质谱峰强度（已扣除仪器背景强度），作 EDC 标准浓度与质谱峰强度关系的工作曲线（见图 1）。

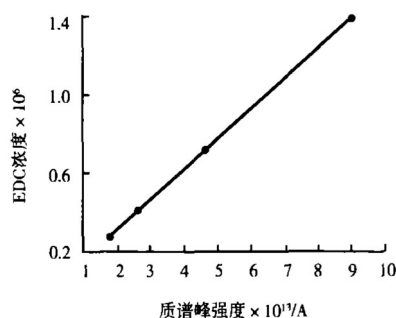


图 1 EDC 浓度与质谱峰强度关系

从图 1 可看出，EDC 浓度与质谱峰强度是线性对应关系。

2.2.2 试样分析

测定待测气体。分析试样时过程质谱仪操作条件与工作曲线时相同（注意

质谱仪环境温度也应相同)。从质谱工作站输出结果得到 EDC 质谱峰强度, 然后由工作曲线查出待测气体 EDC 的含量。

2.3 方法准确度考察

用 5 组反应原料气作为待测气体试样, 进行在线 EDC 分析, 并与离线色谱分析结果对比, 结果见表 2。

表 2 试样 EDC 在线质谱与离线色谱分析比较

试样号	在线质谱 EDC $\times 10^6$	离线色谱 EDC $\times 10^6$
1	0.26	0.28
2	0.32	0.32
3	0.70 ^a	0.73
4	1.39 ^a	1.39
5	1.62	1.60

从表 2 可看出, 质谱与色谱分析结果中 EDC 含量基本一致, 证明该方法分析数据可靠。

2.4 方法精密度考察

对于本实验方法的测定结果, 可用通过计算相对标准偏差 (RSD) 来描述分析结果的离散程度, 以了解分析结果的重复性。

取一组气体试样, 做 6 次平行分析, EDC 含量质谱分析结果见表 3。

表 3 精密度的实验

项 目	EDC测得值 $\times 10^6$
分析次数	
1	0.29
2	0.27
3	0.27
4	0.30
5	0.30
6	0.30
平均	0.29
RSD	0.09

由表 3 可见, 该方法重复性好。

3 结论

1) 采用在线质谱法分析银催化剂微反评价装置入口反应气中的微量 EDC, 分析结果的准确度和精密度能够满足实验要求。

2) 在线质谱法分析速度快, 可实现对银催化剂微反评价装置入口反应气中微量 EDC 含量实时监测分析; 此方法可适用于环氧乙烷和乙二醇工业生产装置入口反应气中微量 EDC 的分析。

3) 由于 EDC 含量很低, 分析结果对仪器环境温度变化敏感, 日常分析应注意质谱仪环境温度与作工作曲线时保持一致。

参考文献

- [1] 蒋文贞, 张来荣. 改进工业色谱仪分析微量二氯乙烷[J], 石化技术, 2000, 7(1): 21.