

各种液化石油气中硫化物的分析

应用文摘

引言

液化石油气中低浓度含硫化合物例如硫化氢（H₂S），COS（羰基硫）和甲硫醇的分析很有挑战性。首先系统必须是惰性的；不锈钢会吸附 H₂S 和其它含硫化合物。其次，所用色谱柱必须能够分离所感兴趣的组分。尽管使用了高选择性的脉冲火焰光度检测器（PFPD），大量的烃类还会淬灭 PFPD 的信号。

实验

LPG 类型的样品以气态的形式通过 2 个串接的气体进样阀进样。一个微气化装置置于进样阀前以确保完全的气体状态。样品通道全部都是 Ultimet^{al} 脱活的保证系统惰性预防硫组分吸附。

如果大量的样品主体是丙烷，H₂S 是通过通道 A 的非极性色谱柱分析的。COS 是通过通道 B 的 Bond Q 色谱柱分析的。甲硫醇可以都经过上述 2 根色谱柱分析。但是如果样品的主体是丁烷，甲硫醇用 BOND Q 柱分析。因为它和通道 A 的非极性柱出峰的丁烷共流出。分析参数列在表 1 中。

赛里安仪器公司开发了 2 通道配置用于此类分析。每个通道都配置了 PFPD 检测器，如图 1 所示。

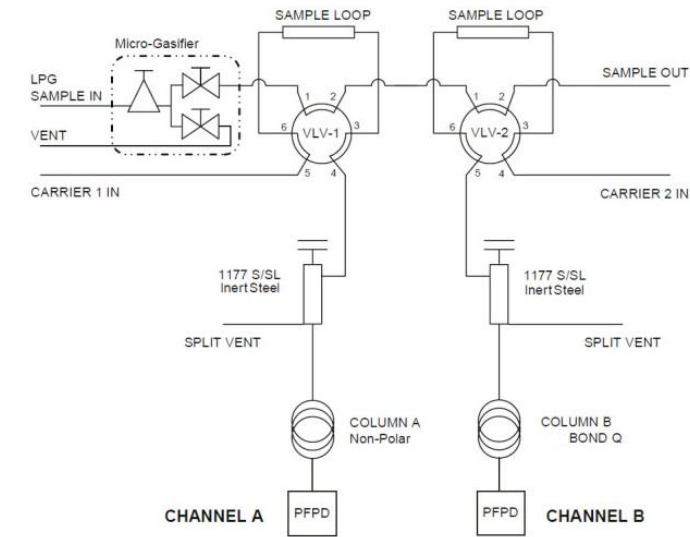


图 1. 双通道系统原理图

表 1. 分析参数

定量管体积	100 微升
通道 A	220°C, Split 1:30
通道 B	220°C, Split 1:20
柱箱	35°C, 12°C/min to 250°C (1.25min)
柱 A	SCION-5, 30m x 0.32mm x 5µm
柱 B	BOND Q 25m x 0.32mm
载气	氦气, 2mL/min
PFPD	200°C
空气 1&2	17mL/min, 10mL/min
氢气	13mL/min

样品包括了以氮气为平衡气的硫化物校正标样。丙烷和丁烷作为基质也做了分析。

结果

校正混合物用于验证系统的性能。非常重要的一点是氮气不能淬灭这 2 个检测器。图 2 和图 3 是这 2 个通道的校正标样色谱图。通道 A 的非极性柱显示 COS 和丙烷共流出。H2S 和甲硫醇分离的很好可以完美的用于定量。图 4 是基质丙烷通道 A 分析色谱图。

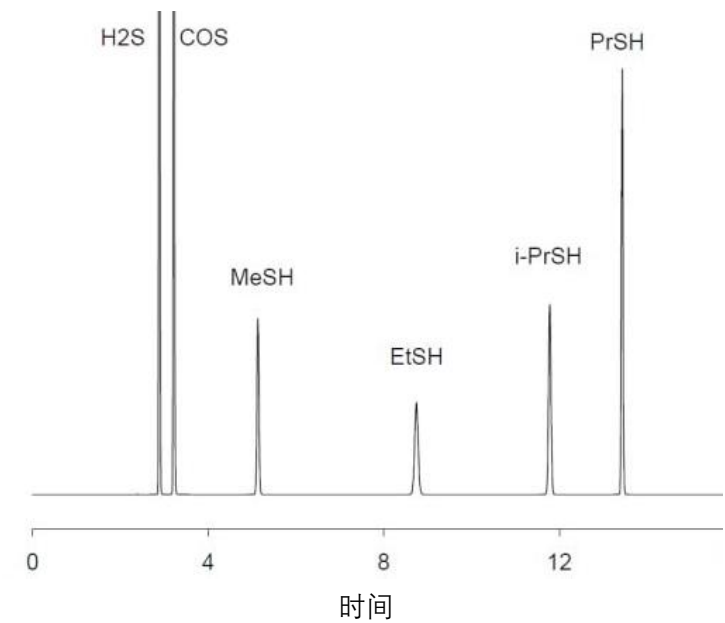


图 2. 校正标样中的硫化物-非极性柱

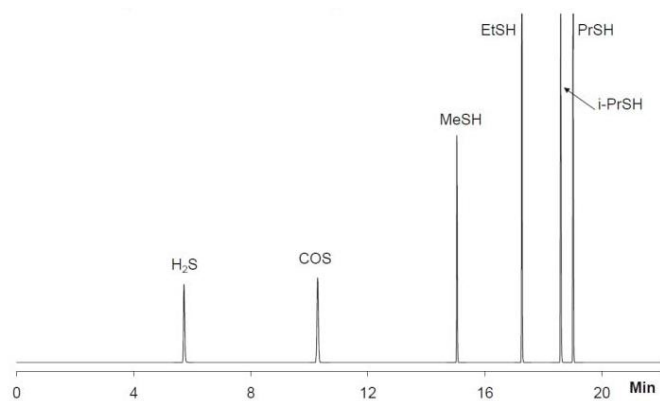


图 3. 校正标样中的硫化物-BOND Q

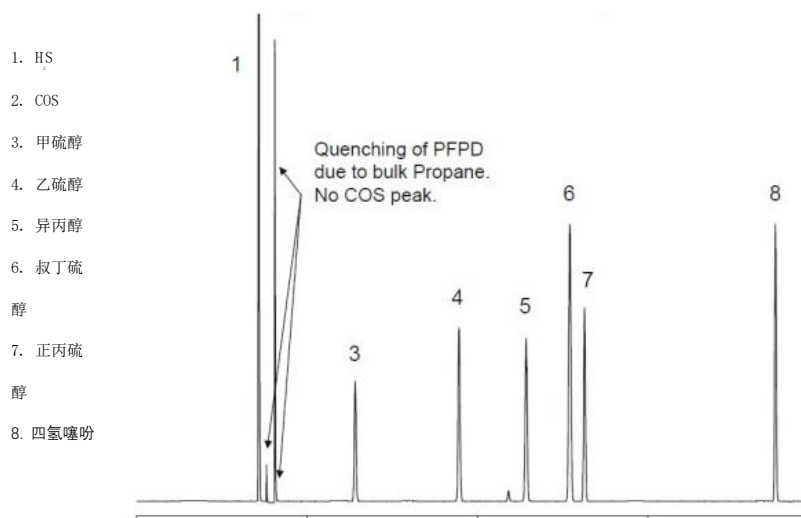


图 4.丙烷中的硫化物-非极性柱

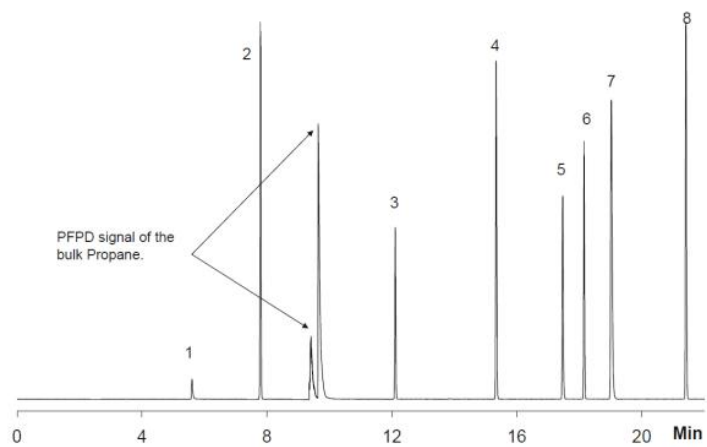


图 5. 丙烷中的硫化物-BOND Q

图 6 和图 7 是丁烷基质中硫化物成分分析色谱图。在通道 A 的非极性柱上，基质丁烷和甲硫醇共流出而引起的 PFPD 的淬灭。这样就在通道 B 的 BOND Q 柱上分析。

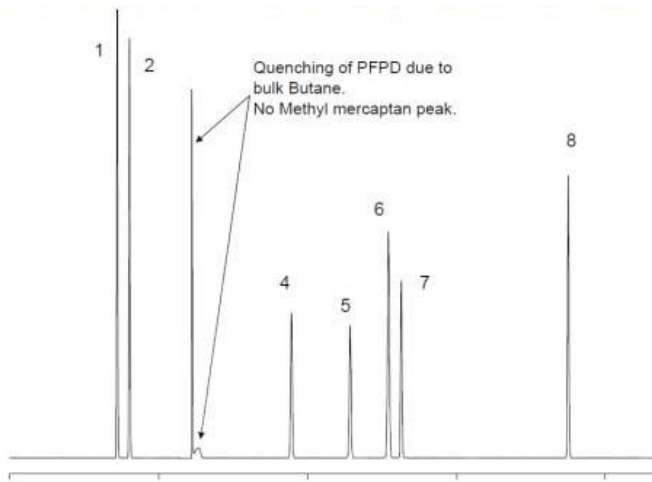


图 6. 丁烷中的硫化物-非极性

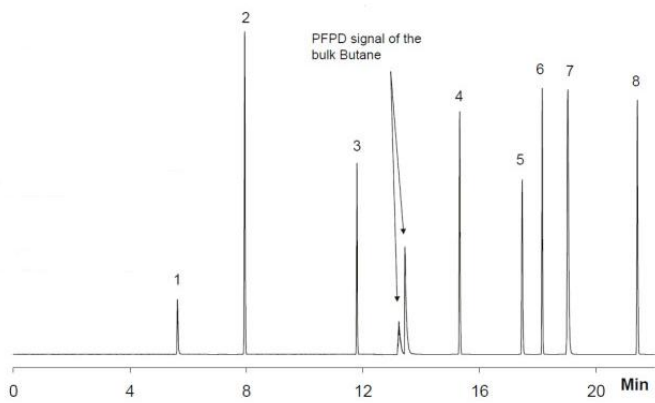


图 7. 丁烷中的硫化物-BOND Q

分析了 15 次校正混合物用于验证。数据在附录的表 2 和 3 中。图 8 是通道 A 的重复性。

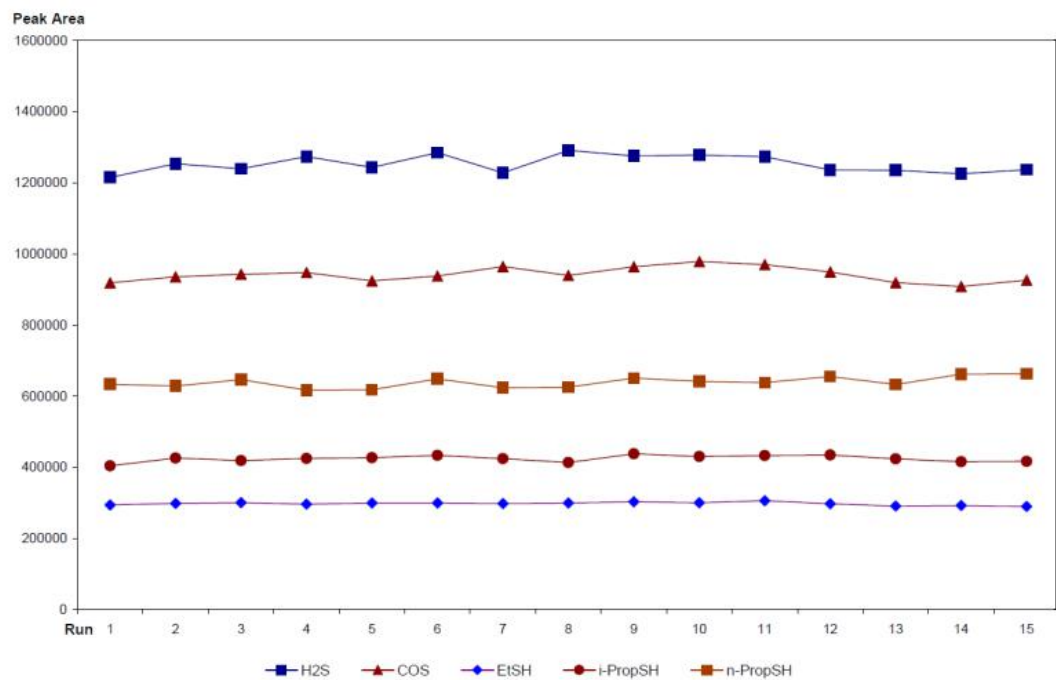


图 8. 通道 A 的重复性数据

结论

这台定制的赛里安 456GC 对 LPG 中的硫化物分析有数不尽的好处。微型气化装置能使 LPG 直接导入 GC，无需样品预处理。Ultimet 样品通道确保含有低浓度硫化物的样品分析无故障进行。对于不同的样品通过此双通道方法增加了灵活性。2 根不同的色谱柱每根都接一个 PFPD 检测器确保不受样品基质的影响极好的将 H₂S，COS 和甲硫醇分离。重复性数据显示系统完美适合于这些低浓度硫化物的分析。

附录

表 2. 通道 A 的重复性数据

Run	H2S	COS	MeSH	EtSC	i-propSH	n-propSH
1	1215606	918906	327886	294361	404068	633667
2	1254247	935746	328676	298754	425778	628584
3	1239701	943248	332392	300742	419173	646792
4	1274378	948168	335003	296093	425080	617068
5	1243905	924324	339181	299545	426836	618302
6	1285376	937870	338153	299489	433643	648998
7	1228259	964881	335009	298247	424477	623804
8	1291766	939709	335747	299883	413521	625520
9	1275770	964140	341016	302965	437842	651128
10	1278718	979071	341823	299995	430574	641596
11	1273792	970358	335827	305986	432967	638665
12	1236414	949312	330520	297651	434679	655549
13	1235316	919577	329219	291021	423661	632948
14	1225871	908744	322353	292467	415695	661764
15	1237259	926690	320472	289776	416298	662962
Ave	1253092	942050	332885	297786	424298	639156
Std Dev	24587	20763	6360	4406	9218	15062
RSD%	2.0	2.2	1.9	1.5	2.2	2.4

表 3. 通道 B 的重复性数据

Run	H2S	COS	MeSH	EtSC	i-propSH	n-propSH
1	54562	687805	827495	1594184	1424799	1628308
2	538184	677330	824772	1583903	1439569	1642325
3	532203	693217	846290	1612155	1463529	1634377
4	544055	703604	839709	1596015	1466332	1658115
5	548043	702749	843958	1588910	1433280	1641332
6	542476	695695	847346	1601313	1494175	1672709
7	552342	713601	856817	1665891	1532625	1706860
8	538959	702750	844759	1629822	1461748	1667079
9	541759	697077	850350	1633218	1489508	1678310
10	518534	699979	844822	1617188	1494334	1665749
11	538677	684485	829601	1574632	1430748	1651976
12	525475	702033	840280	1613474	1498361	1691346
13	525827	708639	834848	1573162	1491257	1648297
14	521071	711786	830656	1615305	1457386	1634290
15	518329	702762	833949	1605378	1446365	1633789
Ave	535426	698901	839710	1606970	1468268	1656991
Std Dev	11104	9988	9223	24335	30926	15062
RSD%	2.1	1.4	1.1	1.5	2.1	2.4