

### Analysis of Ultra-Trace PPT Sulphur Speciation in Gas using SPT Technology and PFPD Detection



Renewable Energy

## 赛里安关于 氢气中痕量、超痕量硫化物检测的解决方案

### 前言

全球能源行业正经历着以低碳化、无碳化、低污染为方向的第三次能源变革,随着全球能源需求不断增加,全球电气化趋势明显,未来以可再生能源增长幅度最大的电力能源结构将持续变化,进一步形成以石油、天然气、煤炭、可再生能源为主的多元化能源结构。

氢能作为一种清洁、高效、安全、可持续的二次能源,可通过一次能源、二次能源及工业领域等多种途径获取,氢能将成为第三次能源变革的重要媒介。

现在工业上制造氢气有四种方法:

一个是选用化石燃料制取氢气;

二是以化工副产物中提炼氢气;

三是选用生物的甲醇甲烷制取氢气;

四是充分利用太阳能、风能等大自然能量来进行水的电解。

其中前三种方法由于原料及工艺,不可避免的造成氢气中还有或多或少的硫化氢,硫化氢对于工业生产中的催化剂会造成不可恢复的损坏,氢气燃烧后产生的硫化物会造成环境污染和危害人类健康。

本应用通过PFPD脉冲火焰光度检测器检测痕量(ppm级别)的硫化物和通过SPT(样品预浓缩仪)富集后,PFPD检测超痕量(ppb级别)的硫化物。其中SPT作为SCION独有的样品预浓缩仪,不仅可以选择加热或制冷模式,同时可自主搭配各种填料,最重要的是SPT体积小功能强,可以集成到SCION仪器上由软件统一反控。

### Author:

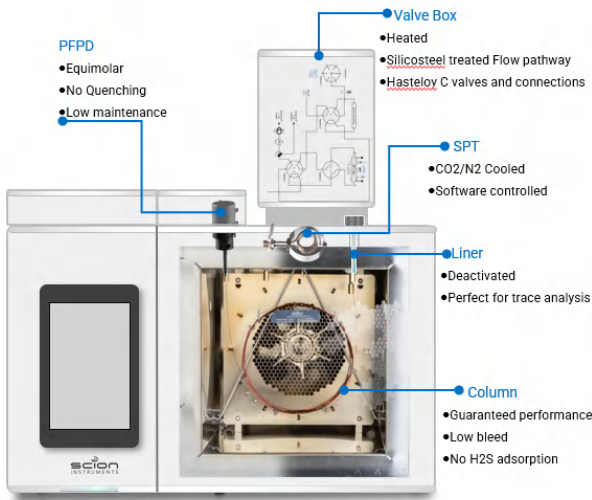
天美仪拓实验室设备(上海)有限公司 色谱市场部

本应用适用于赛里安SCION 4X6i GC和8X00 GC平台, 图1显示了SCION 456i GC平台。



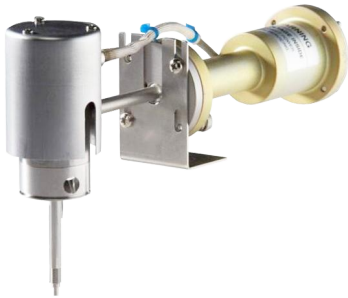
图1 赛里安SCION 456i GC

仪器设备



SCION 8500 GC

主机:456iGC或8500GC  
进样:1ml惰性定量环或SPT  
检测器:PFPD



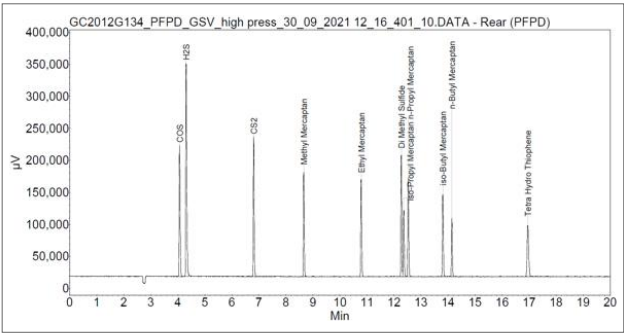
软件:Compass CDS  
色谱柱:SCION-Low Sulfur 60m x 0.32mm, SC35795 SPT预浓缩仪



结果与讨论

2.1定量环模式

当使用传统的阀(哈氏合金)加定量环进样模式, PFPD可检测痕量(ppm级别)的硫化物, 下图是2ppm浓度硫化物色谱图。



2ppm浓度的谱图

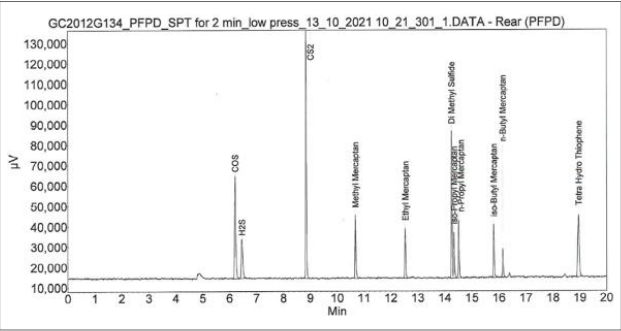
Peak results :

| Index | Name                  | Time (Min) | Height (uV) | Area (uV.Sec) | Quantity (mole ppm) |
|-------|-----------------------|------------|-------------|---------------|---------------------|
| 1     | COS                   | 4.07       | 204912.6    | 493127.4      | 2.10                |
| 2     | H2S                   | 4.31       | 332005.0    | 879845.1      | 5.10                |
| 3     | CS2                   | 6.81       | 218614.2    | 488965.2      | 1.06                |
| 4     | Methyl Mercaptan      | 8.66       | 163740.1    | 362684.7      | 2.10                |
| 5     | Ethyl Mercaptan       | 10.79      | 152260.6    | 345135.2      | 2.00                |
| 6     | Di Methyl Sulfide     | 12.27      | 190355.4    | 445039.8      | 2.06                |
| 7     | Iso-Propyl Mercaptan  | 12.36      | 104774.8    | 254575.4      | 1.54                |
| 8     | n-Propyl Mercaptan    | 12.53      | 155215.5    | 352954.1      | 1.99                |
| 9     | Iso-Butyl Mercaptan   | 13.81      | 128754.6    | 327040.4      | 2.03                |
| 10    | n-Butyl Mercaptan     | 14.14      | 91824.0     | 212087.1      | 1.41                |
| 11    | Tetra Hydro Thiophene | 16.95      | 80453.1     | 326140.1      | 2.02                |
| Total |                       |            | 1623011.0   | 4487605.6     | 23.41               |

可以看到接近2ppm浓度的硫化物可以被PFPD轻松检测到, 同时分离度也满足分析要求。

2.2SPT模式

当使用SPT (样品预浓缩仪) 进样模式, PFPD可检测超痕量 (ppb级别) 的硫化物, 下图是2-20ppb浓度硫化物色谱图。



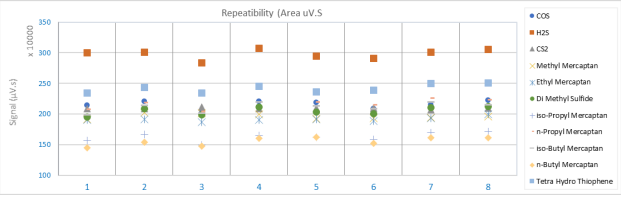
2-20ppb浓度的谱图

Peak results :

| Index | Name                  | Time [Min] | Quantity [ppb] | Height [uV] | Area [uV.Sec] | Area % [%] |
|-------|-----------------------|------------|----------------|-------------|---------------|------------|
| 1     | COS                   | 6.21       | 14.50          | 50491.0     | 189620.3      | 14.503     |
| 2     | H2S                   | 6.45       | 6.34           | 19198.8     | 74170.6       | 6.342      |
| 3     | CS2                   | 8.84       | 24.90          | 124471.6    | 291177.4      | 24.897     |
| 4     | Methyl Mercaptan      | 10.68      | 6.33           | 31256.8     | 73978.7       | 6.325      |
| 5     | Ethyl Mercaptan       | 12.54      | 5.47           | 24581.3     | 63945.1       | 5.468      |
| 6     | Di Methyl Sulfide     | 14.26      | 13.73          | 72372.6     | 160582.6      | 13.731     |
| 7     | iso-Propyl Mercaptan  | 14.35      | 4.38           | 22650.1     | 51173.0       | 4.376      |
| 8     | n-Propyl Mercaptan    | 14.52      | 5.51           | 26235.7     | 64491.9       | 5.514      |
| 9     | iso-Butyl Mercaptan   | 15.81      | 5.57           | 26318.3     | 65135.7       | 5.569      |
| 10    | n-Butyl Mercaptan     | 16.14      | 2.72           | 13985.4     | 31869.5       | 2.725      |
| 11    | Tetra Hydro Thiophene | 18.95      | 10.55          | 30568.6     | 123380.6      | 10.550     |
| Total |                       |            |                | 444130.2    | 1169524.4     | 100.000    |

可以看到2-20ppb浓度范围的硫化物可以被SPT+PFPD轻松检测到, 同时分离度也满足分析要求。

SPT+PFPD重复性



| Component             | RSD% |
|-----------------------|------|
| COS                   | 3    |
| H2S                   | 3    |
| CS2                   | 1    |
| Methyl Mercaptan      | 2    |
| Ethyl Mercaptan       | 2    |
| Di Methyl Sulfide     | 3    |
| iso-Propyl Mercaptan  | 4    |
| n-Propyl Mercaptan    | 3    |
| iso-Butyl Mercaptan   | 4    |
| n-Butyl Mercaptan     | 4    |
| Tetra Hydro Thiophene | 3    |

由上表可以看出在ppb浓度下, PFPD的RSD%不超过4%, 是稳定的硫化物分析检测器。

结论

SCION 456i GC分析仪能够分析氢气中的痕量(ppm)和超痕量(ppb)硫化物。在使用SPT+PFPD的配置下PFPD检测限低至0.2 ppb。同时在ppb浓度下, PFPD的RSD%不超过4%。

使用SPT+PFPD分析硫化物, 超痕量浓度的校准是使用软件控制的自动气体混合器完成的; 通过改变流量, 可以在不同浓度下得到不同的校准曲线; 同时硫化物线性范围宽; 通过洗脱SPT 1分钟就可得到校准曲线。

整个SPT+PFPD分析仪会在出厂前完成调试, 安装后可以直接使用 (由专业的工程师进行安装和技术支持) 同时本应用说明中没有显示其他气体中的硫化物, 但同样可以在 SCION 4X6 GC 系列上分析天然气、乙烷、乙烯等其他气体中的硫化物。

# 全方位解决方案

为满足客户多方面样品分析需求,天美公司可提供从消耗品到进样系统全方位解决方案,如液体自动进样器、顶空进样器、多功能进样器、热解析仪、吹扫捕集浓缩仪等。

气相色谱及定制机系统



气质联用系统



色谱数据处理系统



离子色谱及氨基酸分析仪等液相色谱系统



色谱柱及消耗品



样品前处理及进样系统



**Techcomp 天美仪拓实验室设备(上海)有限公司 Techcomp Instrument Co.,Ltd**

## 天美集团总部

香港新界葵涌永得利广场1座2606

☎ 852-27519488

✉ techcomp@techcomp.com.hk

## 天美仪拓实验室设备(上海)有限公司

上海市松江新桥民益路 201号16幢

☎ 021-67687200

✉ techcomp@techcomp.cn

## 北京分公司

北京市朝阳区北苑路58号航空科技大厦1号楼4层

☎ 010-64010651

✉ techcomp@techcomp.cn

## 广州分公司

广州市海珠区南边路38号保利1918产业园自编20号楼A218

☎ 020-32644011

✉ techcomp@techcomp.cn

## 全国免费服务热线

400-810-7898

www.techcomp.cn

www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美色谱微信