

液化石油气中硫化物分析

0 前言

液化石油气 (LPG) 中微量硫化物 (如 H_2S , COS , 硫醇等) 的测定一直是实验室分析的一大难点。首先, 由于不锈钢管对 H_2S 等含硫化合物的吸附作用, 在此类分析中气相色谱管路必须经惰性化处理; 此外, 硫化物分析所采用的色谱柱必须能够完全分离目标物质; 而且, 液化石油气中含有的大量烃类物质会造成 PFPD 检测器的猝灭。

为了解决 LPG 中硫化物分析所遇到的问题, SCION 推出双 PFPD 配置方案。该配置为双通道, 配有 2 个 PFPD 检测器和 2 个气体进样阀, 气体进样阀前端与迷你汽化器连接, 起到减压汽化功能, 可以简化样品前处理。同时, 为减少硫化物在管路中的吸附, 所有管路均采用了惰性化处理。

双通道可实现同步运行采集数据, 如分析丙烷中硫化物时, 可以在 CP-Sil 5CB 色谱柱上分析 H_2S 的同时, 在 PoraBOND Q 色谱柱上分析 COS , 而硫醇在两个通道上均可分析。但如果分析丁烷中的硫醇, 因为在 CP-Sil 5CB 上甲硫醇与丁烷为合峰, 只能在 PoraBOND Q 通道分析。。

1. 仪器与方法

1.1 仪器设备

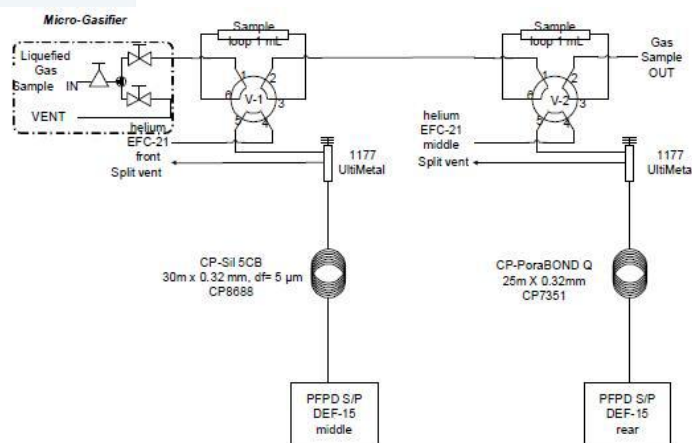


图 1 双通道配置流程图

主机：SCION 456-GC

进样口：惰性六通阀

检测器：PFPD

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e techcomp@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

软件：Compass CDS

色谱柱（前通道）1：CP-Sil 5CB，30m×0.32mm×5um CP8688

色谱柱（中间通道）2：CP-PoraBOND Q，25m×0.32mm CP7351

1.2 分析方法

进样口温度：

前进样口：220°C，分流比 1：30；

中进样口：220°C，分流比 1：20

柱温箱：

35°C (1) → 12°C/min → 250°C (1.25min)

载气类型及流速：He，2mL/min

阀箱温度：100°C

表 1 PFDP 条件设置

Temperature	200°C
Air 1	17 mL/min
H2	13 mL/min
Air 2	10 mL/min
Trigger level	200 mV
Tube voltage	510 V
Sampling delay	4 ms
Sample width	10 ms

2. 结果与讨论

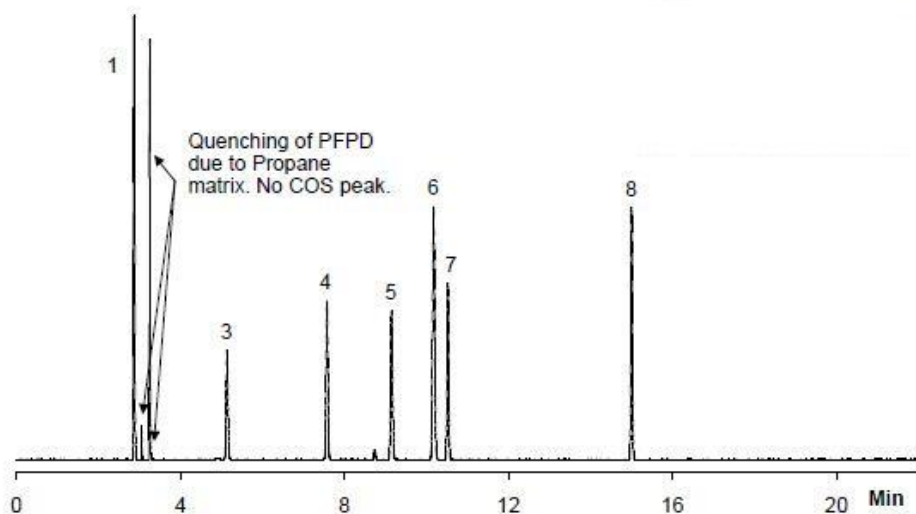


图 2 丙烷中硫化物分析（前通道）

1.H₂S 2.COS 3.甲硫醇 4.乙硫醇 5.异丙基硫醇 6.叔丁基硫醇 7.丙基硫醇 8.四氢噻吩

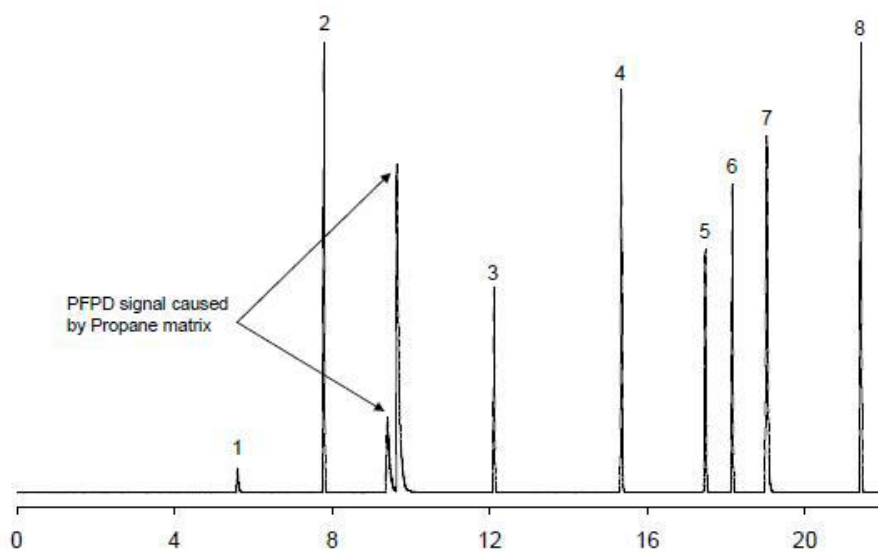


图 3 丙烷中硫化物分析（中间通道）

图 2 和图 3 为丙烷中硫化物分析的色谱图，图 2 前通道的分析可见 CP-Sil 5CB 无法分离丙烷和 COS，二者为合峰，而 H₂S 和甲硫醇分离效果较好。中间通道的 CP-PoraBOND Q 色谱柱能够完全分离丙烷和 COS，同时也可以分离甲硫醇等。

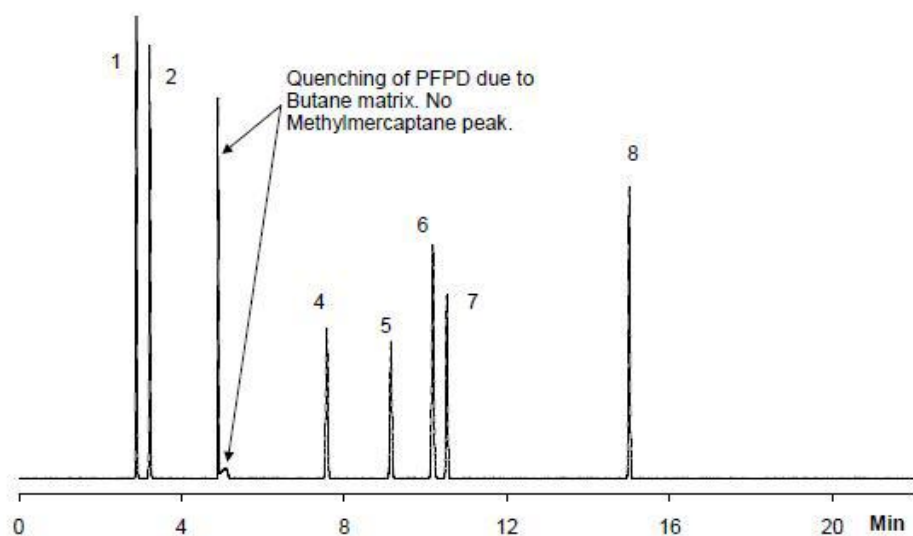


图 4 丁烷中硫化物分析（前通道）

1.H₂S 2.COS 3.甲硫醇 4.乙硫醇 5.异丙基硫醇 6.叔丁基硫醇 7.丙基硫醇 8.四氢噻吩

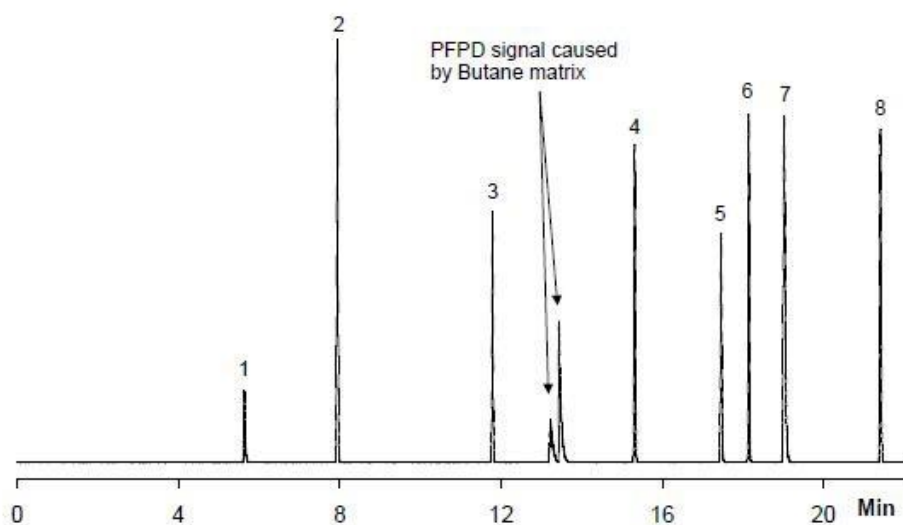


图 5 丁烷中硫化物分析（中间通道）

图 4 和图 5 为丁烷中硫化物分析色谱图，CP-Sil5 CB 通道中丁烷与甲硫醇为合峰，且大量的丁烷造成 PFPD 出现猝灭现象，导致无法分析甲硫醇。这种情况下，甲硫醇可以在 CP-PoraBOND Q 通道进行分析。H₂S 和 COS 在 CP-Sil5 CB 得到较好的分离，其他硫醇都可在两个通道上分析。

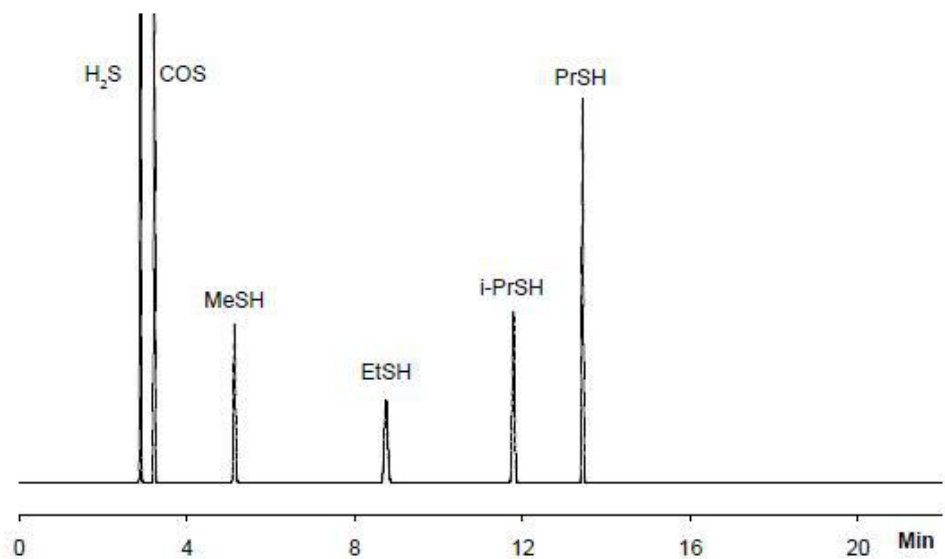


图 6 校正谱图（前通道）

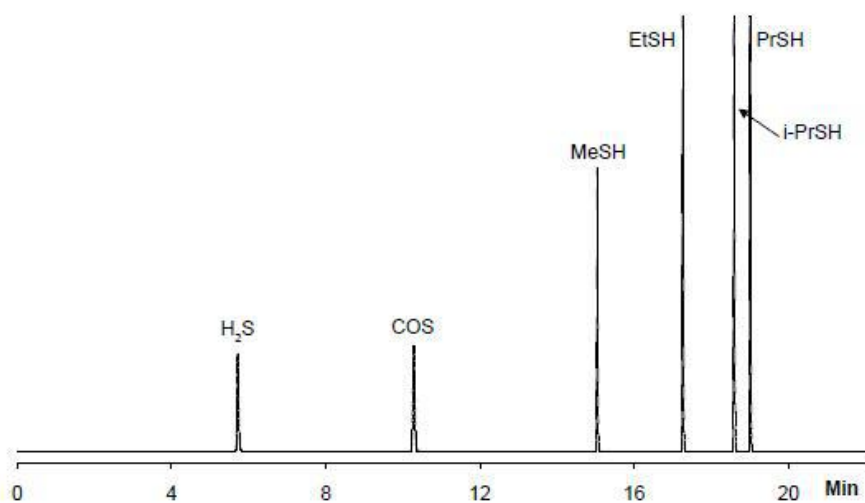


图 7 校正谱图（中间通道）

图 6 和图 7 为校正标气的分析色谱图，校正标气的背景气体为 N₂，不会造成合峰及 PFPD 猝灭现象，所以上述几种硫化物可在任意通道进行分析。

表 2 数据重复性 (前通道)

Run	H ₂ S	COS	MeSH	EtSH	i-PropSH	n-PropSH
1	1215606.3	918906.1	327885.5	294361.1	404067.8	633667.2
2	1254247.2	935745.6	328676.4	298573.8	425777.5	628583.6
3	1239701.4	943248.3	332392.1	300741.5	419172.7	646792.3
4	1274377.5	948168.4	335002.5	296092.8	425079.8	617067.9
5	1243905.3	924323.5	339181.4	299545.4	426836.1	618301.7
6	1285375.9	937870.1	338153	299489.2	433642.5	648997.8
7	1228259.2	964881	335008.9	298247.3	424477.3	623803.7
8	1291765.5	939708.7	335746.5	299883	413520.7	625519.5
9	1275769.5	964139.7	341015.7	302964.7	437842.4	651128.1
10	1278718.3	979071.4	341822.9	299994.6	430573.7	641596.1
11	1273792.2	970358.1	335826.6	305985.7	432967.4	638664.9
12	1236413.7	949311.9	330519.5	297651.2	434679.3	655548.5
13	1235316.2	919577.2	329218.5	291020.7	423661.2	632948
14	1225871.1	908744	322353.2	292466.9	415694.5	661764.1
15	1237258.7	926689.7	320472.2	289775.8	416483	662962.1
N	15	15	15	15	15	15
Average	1253071.9	942049.6	332885.0	297786.2	424298.4	639156.4
Std Dev	24620	20763	6360	4406	9218	15062
Rsd %	1.96	2.20	1.91	1.48	2.17	2.36

表 3 数据重复性 (中间通道)

Run	H ₂ S	COS	MeSH	EtSH	i-PropSH	n-PropSH
1	545461.5	687804.9	827494.9	1594183.6	1424798.9	1628308.1
2	538183.8	677330.1	824772	1583902.8	1439569.1	1642324.8
3	532202.8	693216.6	846290.1	1612155.3	1463528.6	1634376.8
4	544055.3	703603.8	839708.8	1596014.7	1466332.1	1658114.8
5	548043.4	702749.4	843958.2	1588910	1433280.3	1641331.9
6	542476.3	695695	847345.9	1601312.8	1494174.8	1672709.2
7	552342.1	713600.7	856817.4	1665891.4	1532624.5	1706859.5
8	538958.8	702749.5	844759.3	1629821.6	1461747.7	1667079
9	541759.1	697076.7	850349.6	1633218	1489507.5	1678310
10	518533.6	699978.8	844821.8	1617187.6	1494334.3	1665749.2
11	538677.4	684485	829601.1	1574631.6	1430748.3	1651975.7
12	525474.5	702033	840279.8	1613473.7	1498360.8	1691345.9
13	525826.5	708638.9	834847.8	1573162.2	1491257.2	1648297.2
14	521070.8	711786.3	830655.5	1615305.1	1457386.4	1634290.4
15	518329.3	702761.6	833949	1605378.4	1446364.9	1633788.8
N	15	15	15	15	15	15
Average	535426.3	942049.6	839710.1	297786.2	1468267.7	1656990.8
Std Dev	11104	9988	9223	24335	30926	23141
Rsd %	2.10	1.4	1.1	1.5	2.1	1.4

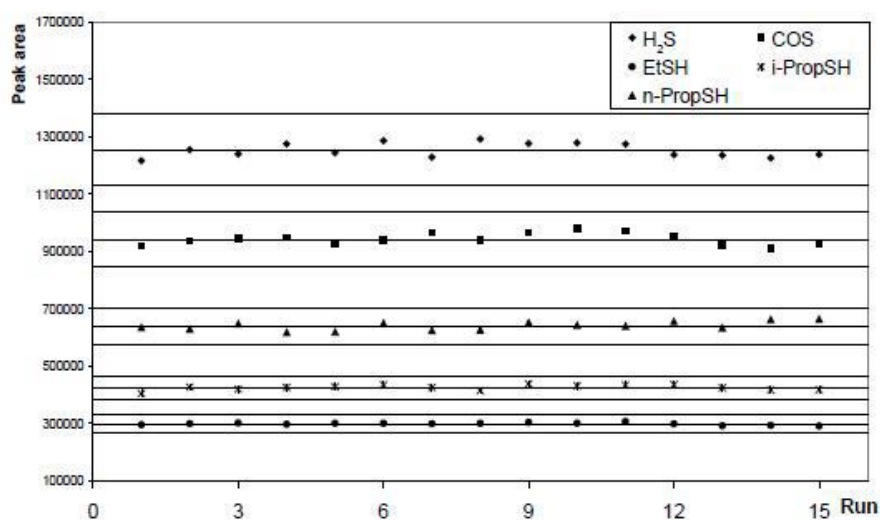


图 8 数据重复性图（前通道）

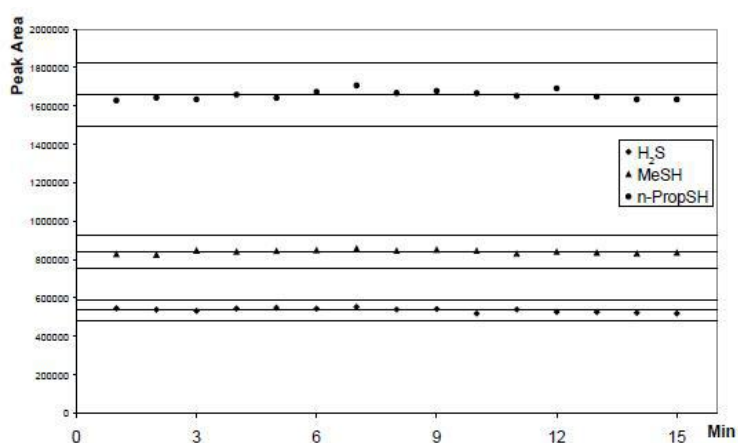


图 9 数据重复性图（中间通道）

3. 结论

双通道配置方案在硫化物分析中体现出较大的优势，迷你汽化器可以将 LPG 样品直接导入到气相色谱进样阀中，无需样品前处理。全惰性化管路减少了硫化物在管线上的吸附作用，双通道双柱分析最大限度地增强了对样品的分离能力，确保能够实现对 H₂S、COS、甲硫醇等 8 种硫化物的分离分析。良好的数据重复性表明该方案完全适用于 LPG 样品中低浓度硫化物的分析。