

谱脉冲火焰光度检测器(PFPD)分析天然气中的 硫化物组分

引言

烃类气体（如天然气）中的硫化物组分分析对烃类产品的下游生产转化具有重要的意义，特别是催化过程。为了避免催化剂中毒而导致的催化剂寿命缩短，同时提高产率并提供高质量的产品，对亚 ppm 级硫化物组分的分析的需求日益增加。尽管气相色谱是分析气体组分较好选择，但硫化物的分析却仍是一项较大的挑战。主要是由于硫化物在管路的吸附和高浓度烃类基质中的低浓度硫化物组分在色谱上的共流出。对这一挑战最好的解决方案便是选择全惰性处理的系统和对于硫化物具有高选择性的检测器，以满足 ASTM D 6228 等标准方法的要求。

本应用文档介绍了使用脉冲火焰光度检测器（PFPD）来检测天然气中的低浓度硫化物。PFPD 特有的脉冲时间延迟门控（相对于传统 FPD 检测器的连续采集）能够最大程度地消除烃类基质的干扰以其造成的信号猝灭，从而提供多项对于分析效果的显著提升（相对于传统 FPD 检测器）。

本应用对分析效果的提升包括：

- 降低检测限
- 提高选择性(排除烃类干扰)
- 减少氢气和空气消耗

仪器条件

主机：赛里安（Scion）气相色谱

色谱柱：非极性柱 60m x 0.32mm

进样方式：气体进样阀

检测器：脉冲火焰光度检测器（PFPD）

有关脉冲火焰光度（PFPD）检测器的详细技术信息请参阅参考文献 1

软件

气相色谱控制和数据处理：CompassCDS 工作站软件

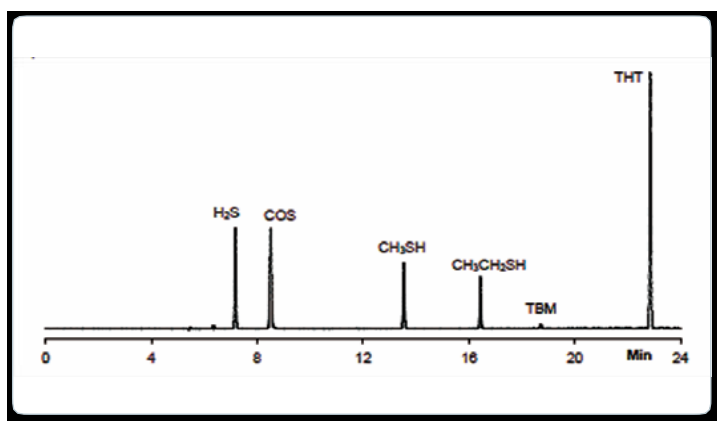


图 1: 天然气中含硫组分的色谱图

仪器条件

载气: 氦气, 2 mL/min

柱温箱: 30 °C 保持 10 分钟, 20 °C/min 升温至

220 °C, 保持 4.5 分钟.

表 1. 阀切时间表

时间 (分钟)	(1) Gas Sampling Valve	(2) Sample
初始	Fill	关
0.01	Fill	开
0.40	Fill	关
1.00	Inject	关

表 2. 检测器 (PFPD) 参数

助燃气	
空气 (1)	17.1 mL/min
氢气	11.5 mL/min
空气 (2)	10.3 mL/min
触发阈值	200 mV
管线电压	570 V
采集延迟	6 ms
采集时长	20 ms

结果和讨论

本应用采用的色谱柱采用优化的极性固定相涂层，由于固定相涂层远厚于其他色谱柱，硫化物和基质中主要成分的共流出及由此带来的信号“猝灭”可以避免。系统配有气体进样阀，阀切时间如

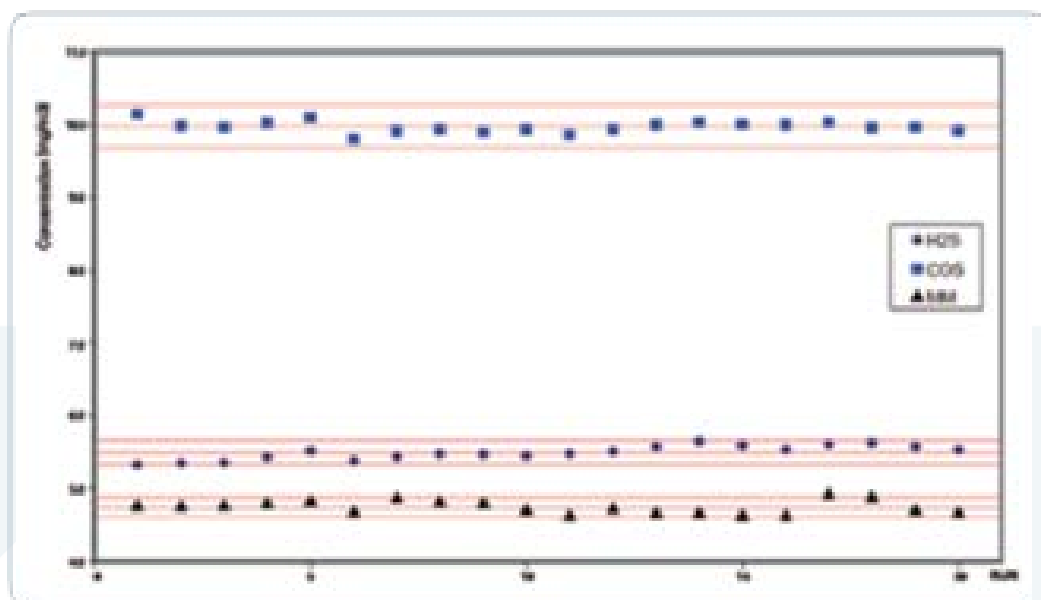
表 1 所示。采用表 2 所示的检测器参数，对天然气样品进行多次分析，典型谱图如图 1 所示。重复性数据和分析见表 3 和图 2。

如结果所示，本方法在分析较低浓度的硫化物时也能得到较好的重现性。从表 3 和图 2 可以看出本系统可以完美地适用于此项分析。

结论

搭配了对于硫化物具有高选择性的 PFPD 检测器和特别优化的较厚极性固定相涂层色谱柱的赛里安 Scion 气相色谱系统是分析天然气中硫化物的理想选择。可分析低至亚 ppm 级别浓度的组分，同时可以满足 ASTM D 6228 标准方法中包括重现性等各项指标的要求。

进样序号	H ₂ S	COS	MM	EtM	TBM	THT
1	5.332	10.143	4.773	2.278	1.224	14.727
2	5.355	9.978	4.766	2.292	1.245	15.536
3	5.361	9.963	4.778	2.303	1.23	15.847
4	5.439	10.02	4.808	2.302	1.224	15.686
5	5.525	10.092	4.834	2.234	1.19	15.282
6	5.387	9.805	4.689	2.311	1.205	15.795
7	5.443	9.91	4.881	2.302	1.205	15.697
8	5.481	9.928	4.829	2.279	1.212	16.129
9	5.478	9.906	4.81	2.264	1.23	15.844
10	5.458	9.931	4.713	2.247	1.224	16.119
11	5.484	9.857	4.638	2.251	1.209	15.776
12	5.519	9.934	4.734	2.26	1.19	16.242
13	5.581	9.992	4.67	2.275	1.218	15.324
14	5.653	10.029	4.667	2.313	1.174	15.741
15	5.597	10.002	4.633	2.332	1.196	15.42
16	5.542	9.996	4.637	2.316	1.174	15.944
17	5.611	10.031	4.933	2.314	1.224	15.831
18	5.631	9.955	4.894	2.3	1.178	16.059
19	5.579	9.963	4.71	2.306	1.165	15.744
20	5.539	9.915	4.676	2.371	1.215	15.699
平均值	5.5	9.968	4.754	2.292	1.215	15.722
标准偏差	0.095	0.077	0.091	0.032	0.022	0.346
RSD(%)	1.72	0.77	1.92	1.41	1.82	2.2



参考文献

S. Cheskis, E. Atar and A. Amirav (1993) Pulsed flame photometer – a novel gas chromatography detector. Anal.Chem. 65: 539 -555.

A. Amirav and H. Jing (1995) Pulsed flame photometer detector for gas chromatography. Anal Chem. 67: 3305 -3318.

H. Jing and A. Amirav (1998) Pulsed flame photometric detector, a step forward towards universal heteroatom selective detection. J. Chromatog. A. 805: 177-215.

ASTM D 6228-98, 2003, "Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection," ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

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