

Application Note

环境领域

采用脉冲火焰光度检测器测定天然气中硫的含量。

前言

天然气中硫化物的存在是不被希望的，因为这些化合物很多具有令人不愉快的气味、不稳定和腐蚀性，并且对工业催化剂有毒。

在分析天然气中微量的含硫气体时，需要格外注意：需要与甲烷完全分离并避免分析系统中反应表面上吸附硫化物。本说明仅着重于色谱方面进行阐述。

使用厚膜PDMS柱和脉冲火焰光度检测器（PDHID），从天然气成分中分离出硫化氢、羰基硫和甲硫醇三种含硫气体。PDHID对含硫组分提供等摩尔响应。

实验条件

使用装备有自动Valco气体进样6通阀和250微升失活金属进样环将样品直接引入毛细管柱中。

色谱参数如下：

Column	0.53 mm x 60 m 5 µm film: SCION - 1, Part no. SC32165
Carrier Helium	6.1 cm ³ /min
Column Oven	30 °C for 1.0 min, 15 °C/min. to 200 °C; hold for 5 min.
PFPD	250 °, Range 10 Hydrogen: 13.4 cm ³ /min. Air 1: 17.3 cm ³ /min. Air 2: 9.7 cm ³ /min.

PFPD 工作原理

PFPD有两个小室（图1）。连续点火器灯丝在点火室内点火后，火焰传播到燃烧室中与光电倍增管和滤波器相连的石英管。氢气和空气以一定的速度流向PFPD，使得脉冲而不是连续的火焰保持在每秒约2-4个脉冲。在每个脉冲背景中，与富氢火焰相关联的化学发光发射仅为一个周期3-4毫秒，而S₂^{*}物质的发射为约4-16毫秒。延时发射由延时静电计门控制，其中门延迟和宽度针对硫发射进行了优化。由于显著的消除了火焰背景，所以硫信号被优化。最终获得1 pgS/s的检测限和106 S/C的选择性，以及无论硫化物种类的等摩尔响应。

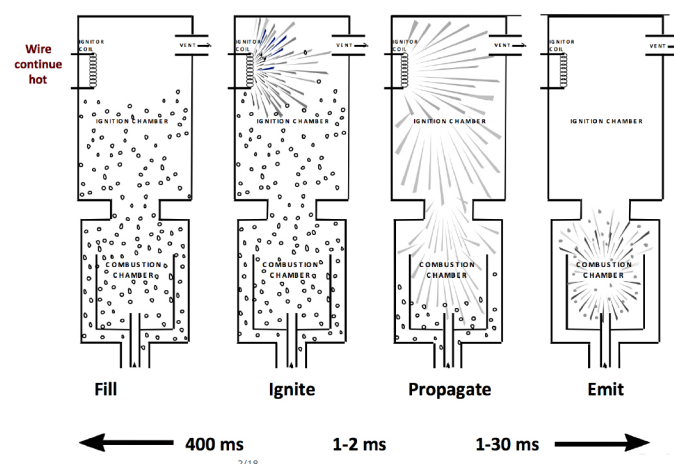


Figure 1: PFPD的工作原理示意图

Scion Production Facilities

Stanleyweg 4, 4462GN Goes,
The Netherlands
Phone +0031 (0) 113 348926

Scion Instruments

1 Bain Square, Kirkton Campus,
Livingston, West Lothian
EH 54 7DQ,
United Kingdom
Phone +44 1506 300 200
sales-cn@scioninstruments.com

实验结果

图2为文中所提到的条件下的分离优化。其中硫物质与甲烷完全分离，且对不同硫化物等摩尔响应。

ASTM 5504方法要求目标分析物的保留时间重复性小于或等于0.05分钟。对天然气中气体连续分析四次，精度如下：H₂S 0.005分钟，COS 0.005分钟和CH₃SH 0.004分钟。

PFPD对存在体系中的含硫化物具有等摩尔响应。因此这些含硫化物的校正因子是相同的。硫化氢和甲硫醇的校正因子是经过标准品校正的。

Compound	Concentration (S) (mg/m ³)	Area ^{1/2}	Factor (A ¹⁰⁰ /C)
H ₂ S	2.48	569	229
CH ₃ SH	2.45	580	236

结论

按照ASTM 5504方法的要求，使用0.53mm内径的长厚膜毛细管色谱柱可以将主要的含硫气体从天然气中分离出来。初始柱温对此分离至关重要。最终保留时间具有优异的精度，且PFPD为不同的硫组分提供了较好的选择性和等摩尔响应。

Scion Production Facilities

Stanleyweg 4, 4462GN Goes,
The Netherlands
Phone +0031 (0) 113 348926

Scion Instruments

1 Bain Square, Kirkton Campus,
Livingston, West Lothian
EH 54 7DQ,
United Kingdom
Phone +44 1506 300 200
sales-cn@scioninstruments.com