

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:

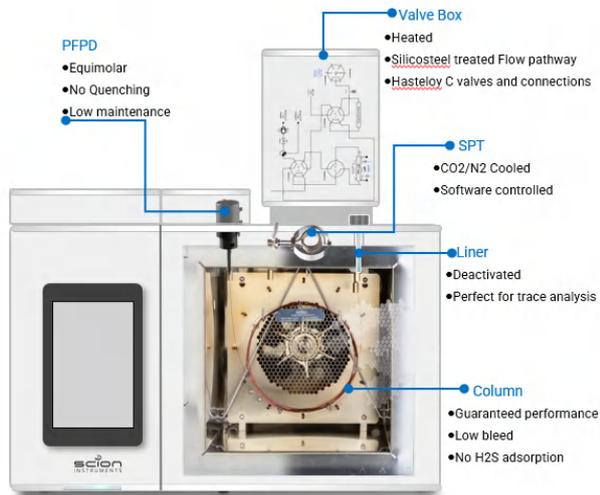
天美仪拓实验室设备(上海)有限公司 色谱市场部

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

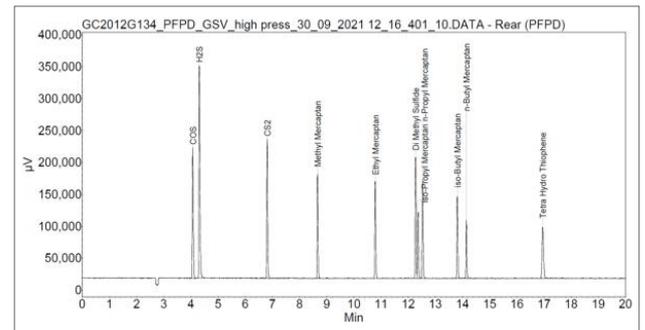
色谱柱:SCION-Low Sulfur 60m x 0.32mm, SC35795 SPT预浓缩仪



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

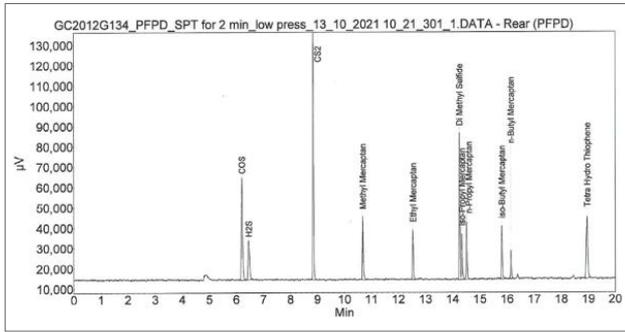
Peak results :

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	879945.1	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 (µV)	Area (µV.Sec)	Area % [%]
1	COS	6.21	14.50	50491.0	169620.3	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	160562.6	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



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



色谱数据处理系统



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