

PFPD 在煤化工微量硫化物分析中的应用

任亚茹 段 桢

陕西陕化煤化工集团 陕西渭南 714100

摘要: 本文基于 PFPD 的检测原理与应用特点, 分析了 PFPD 在煤化工分析中测定微量硫化氢和羰基硫的应用实例, 对实际应用中的实验条件、标准气数据的准确度和重现性进行了说明, 对不同浓度的测定准确度进行了实验, 对操作注意事项进行阐述, 以期能够为相关人员提供借鉴与帮助。

关键词: PFPD; 色谱技术; 化工分析

Application of PFPD in the analysis of trace sulfide in coal chemical industry

Yaru Ren Zhen Duan

Shaanxi Coal Chemical Industry Group, Weinan, Shaanxi 714100, China

Abstract: Based on the detection principle and application characteristics of PFPD, this paper analyzes the application examples of PFPD in the determination of trace hydrogen sulfide and carbonyl sulfur in coal chemical analysis. It describes the experimental conditions, accuracy, and reproducibility of standard gas data in practical applications. To provide reference and help for the relevant personnel, the accuracy of different concentrations is tested and the matters needing attention are expounded.

Key words: PFPD ; Chromatographic technology ; Chemical analysis

前言

目前, 国内中小型煤基合成氨工艺中, 合成塔常用的多数为不耐硫催化剂,

而且催化剂价格昂贵, 成本高, 因此需要尽可能降低煤基合成气的硫含量, 以防止催化剂中毒失活, 延长催化剂的使用寿命, 对于降低能源消耗、提高合成氨乃至下游产品品质具有重要意义。

PFPD 全称为脉冲式火焰光度检测器, 具有高灵敏度和强稳定性, 适用于含有 S、P 元素的化合物的化工产品检测, 主要应用于气相色谱分析, 分析过程中, 气体按照一定的流动速度通过色谱柱, 同时会带着样品各种组分与色谱柱实现分离, 低沸点物质首先会通过 PFPD 检测器完成信号传输, 出峰整体顺序和色谱柱极性存在一定的关联性^[1]。

一、PFPD 检测原理

PFPD 是利用反应气末端的扩散火焰中气相反应, 使得某些试样的分子产生发射光谱和发射延迟^[2], 发射光谱和发射延迟能显著提高 PFPD 的选择性, 降低噪声, 提高 PFPD 检测的灵敏度。因为扩散火焰不具有连续性, 所以燃烧室内的燃气流量仅为常规检测装置的十分之一, 同时将空气与氢气混合, 并在两个地方流入到燃烧室内。一部分的气体随着柱馏出物上升到燃烧室, 另外

的气体通过石英室外围流入点火室^[3]。点火室内装有长时间加热的点火线圈, 在混合气体进入点火室内后点燃。从点火室内一直延伸到燃烧室, 延烧到底部才停止燃烧。在延烧期, 被测试的分子从色谱柱中被分离成简单的分子或者是原子。从延烧到最后结束, 所检测的试样原子通过反应而产生电子激发态, 这时火焰就会熄灭, 燃烧后大约 0.3 毫秒就会发生火焰背景发射, 而硫、磷分子的碎片则需要更久的时间发射。

二、PFPD 应用特点

2.1 高灵敏度

PFPD 检测器具有延时特性, 采用延时门积分方式能够使火焰噪声减少。由于 PFPD 中的气体流动速度比 FPD 慢, 大约是 FPD 的二十分之一, 而在 PFPD 中, 脉冲火焰的体积只有 3 μ l, 提高了待测样品的组分浓度与发光强度, 同时也强化了 PFPD 探测器的敏感性^[4]。

2.2 高选择性

PFPD 检测器的信号延时使其选择性有很大提高, 因而 PFPD 在化工产品分析中得到广泛应用。PFPD 利用不同元素的发射时间和双阈值差分算法, 可以显著提高元素之间的选择性, 而且可以在不受烃类化合物干扰的条件下, 对各种元素进行选择分析, 例如硫元素、磷元素、氮元素等等, 并对其他元素(如砷、硒、锡、锰等)也具有较高选择性。

2.3 具有长期的稳定性

PFPD 在很大程度上不会出现火焰猝灭、烟尘以及卤代溶剂等问题。PFPD 能够持续进行点火工作,可以有效地防止火焰突然熄灭,并且如果存在烟灰,会自动清理燃烧室壁,该功能使 PFPD 运行的可靠性和稳定性得到改善。

三、PFPD 测定低温甲醇洗出工段气体样品中微量硫化氢、羰基硫

煤制合成氨系统中,合成塔常用的催化剂受到硫化物的污染会导致其失活,由于催化剂价格成本较高,因此需要尽可能降低煤基合成气的硫含量。而煤基合成气中,硫元素主要以硫化氢、羰基硫的形式存在,为了有效降低煤基合成气中硫含量,我公司工艺中采用了低温甲醇洗脱硫技术,通过在线监测仪和实验室对硫化氢、羰基硫的分析与测定,根据二氧化碳产品气 H₂S+CO₂ 指标 ≤ 5ppm、出工段 H₂S+CO₂ 指标 ≤ 0.1ppm 的符合性,可以及时反馈并优化反应条件,避免催化剂受到硫化物的污染而中毒失活,从而提高合成氨产率。我公司现用日本岛津 GC-2014 气相色谱仪,配套使用毛细柱 GasPro 0.32mm*30m 色谱柱、用 PFPD 定量检测低温甲醇洗出工段硫含量,在进行测定前,需要运行 GC 至少 1 小时以确保 PFPD 及其电路达到热平衡,优化 PFPD;需要对色谱柱进行吸附饱和处理,将标准样品通入直到响应值不发生变化,使色谱柱吸附饱和。仪器稳定后,根据应用需求,将标准样品稀释到一定浓度,充分置换进样系统后进样。重复并连续进样大于等于两次,响应值相对标准偏差须小于 10%,完成校准工作。实验室具体测定实验条件如下。

温度控制: 50℃ (5min)-70℃ /min-230℃; PFPD: 250℃; SPL: 200℃; CON: 50℃;

分析周期: 7.57min; 载气: He (>99.999%);

APC1: 70KPa; : APC2: 128KPa; APC3: 125KPa
定量管: 0.1ml;

Mode: split; control: Linear velocity;

Flow: 11.8ml/min; Purge Flow: 3.0ml/min

线速度: 16.0cm/sec;

split Ratio: 10.0

3.1 重复性实验

色谱仪空置运行,流量控制器在带压情况下保持 24 小时后,将标准气钢瓶通过减压阀连接到气相色谱仪进样口,打开减压阀,充分置换后,根据色谱操作说明,连续测定六次,测定结果如表 1 所示:

表 1 硫化物的保留时间和峰面积

测定次数	H ₂ S 保留时间 /min	H ₂ S 峰面积 / uV · s	COS 保留时间 /min	COS 峰面积 / uV · s
1	3.315	49884.2	3.527	62085.3
2	3.315	51049.1	3.527	61204.8
3	3.316	52102.9	3.526	61655.6

4	3.314	54022.8	3.526	63528.2
5	3.315	54872.7	3.526	62442.9
6	3.314	54693.5	3.526	63634.6

从表 1 可知, PFPD 测定微量硫化氢、羰基硫,浓度不变时,保留时间相对比较稳定,羰基硫样品的峰面积相对比较稳定,硫化氢样品的峰面积在开始时会有小幅度增长,但随着分析次数增加,会趋于稳定。这与硫化氢分子极性、极易吸附的特性有关,待达到吸附饱和,峰面积就会趋于稳定。

3.2 准确度试验

由同一分析人员,对标准气体样品重复进样 3 次,已知标准气体中 H₂S 为 6.76*10⁻⁶ (k=2 相对扩展不确定度为 2%), COS 为 7.12*10⁻⁶ (k=2 相对扩展不确定度为 2%), 并对照标准样品的保留时间和组分定量结果。H₂S 三次测定结果分别为 6.75、6.89、6.79; COS 三次测定结果分别为 7.00、7.13、7.16。

从以上测定数据可知,在色谱柱吸附饱和和处理后连续三次对标准气体进行测定,测定数据比较稳定,而且数据均在标准值允差范围内。

3.3 实际样品测定

根据实际应用中经验,二氧化碳产品气和低温甲醇洗出工段实际数据需求,将标准样品用高纯氮气稀释到一定浓度,充分置换进样系统后进样,重复并连续进样大于等于三次,测定数据如表 2 所示:

表 2 不同浓度硫化物试验数据

气体浓度	测定次数	H ₂ S	COS
10% 标气 +90%N ₂	1	0.658	0.718
	2	0.683	0.723
	3	0.662	0.709
20% 标气 +80%N ₂	1	1.351	1.395
	2	1.328	1.422
	3	1.367	1.408
30% 标气 +70%N ₂	1	2.063	2.137
	2	2.038	2.098
	3	2.055	2.127
样品 1	1	0.485	0.146
	2	0.521	0.155
	3	0.499	0.167
样品 2	1	1.832	0.989
	2	1.816	1.003
	3	1.825	0.996

从表 2 知,对不同浓度的标准气和不同样品进行同等条件下的连续三次检测,色谱图显示仅硫化氢和羰基硫出峰,峰形分离好,无其余杂峰,且测定数据比较稳定,符合日常工艺中间控制检测需求。

3.4 注意事项

1. 取样人员操作过程中必须注意风向,最好使用闭环回路取样器,严禁在现场逗留。

2. 为了保持流速稳定,在测量前流量控制器在带压

情况下至少保持 24 小时,在老化期间,保持合适的流速通过流量控制器有助于稳定。

3. 根据硫化氢分子极性极强、极易吸附的特性,故分析中用到的色谱气体管路、标准气钢瓶、标准气钢瓶减压阀、样品采样工具等应该选用钝化材料,以达到减少样品吸附、提高分析准确度的目的。

4. 样品必须用专用锡膜球胆取样,且要求尽快分析,避免久置造成结果误差。取样过程和进气时必须充分置换,以保证测定准确度。

5. 硫化氢毒性强,有一定的腐蚀性,对环境空气会造成污染,也可能腐蚀实验室内的其他精密仪器部件,所以分析尾气应密闭气路排至室外,或者配置乙酸-乙酸锌溶液吸收微量硫化氢,但要经常更换,防止溶液吸收饱和和失效带来的隐患。

6. 实验室必须配置可燃气体和有毒有害气体监测设备,防止可燃气体和有毒有害气体聚集导致安全事故。

四、结论

使用气相色谱仪,配置 GasPro 0.32mm*30m 色谱柱、PFPD 检测器分析测定微量硫化氢和羰基硫,具有灵敏度高、选择性好、稳定性好、分析速度快等优点,实验

数据表明,分析结果准确度高,且结果不受样品中其他组分的干扰,可以有效的降低分析误差,且分析人员受有毒物质影响小,对环境污染小。随着化工分析技术在不断发展,PFPD 的实际应用越来越广泛,分析条件优化效率越来越高,PFPD 在测定微量硫化氢、羰基硫方面的检测分析效果也会越来越好。

参考文献:

[1] 刘慧,时自立,崔朝臣,等. GC-PFPD 法测定丙烯中微量硫化物的影响因素 [J]. 聚酯工业,2020,33(2):13-16.

[2] 陈实春,杨德浩,刘魁,等. 气相色谱氢火焰离子化检测器测定苯产品中微量噻吩含量 [J]. 分析仪器,2020(6):68-70.

[3] 呼国茂. PFPD 法测定煤炭液化气体中微量硫化合物 [J]. 内蒙古石油化工,2017,43(6):26-28.

[4] 李懿. 气相色谱-火焰光度法测定环境空气中的硫化物 [J]. 广东化工,2022,49(11):209-212.

[5] 刘青. PFPD 在化工分析中的应用 [J]. 中国化工贸易,2016,8(2):80. DOI:10.3969/j. issn.1674- 5167.2016.02.074.