

关键字

COS

气相色谱

GC 系统

H₂S

PFPD

脉冲式火焰光度检测器

S-PRO 3200

硫

OI 分析仪器公司的 S-PRO 3200 系列 GC 系统的现场使用初始经验

简介

OI 分析仪器公司的 S-PRO 3200 系列 GC 系统是分析气相基体中的特定挥发性硫物质的完整解决方案。它是一个极其稳定、可靠的系统，只需要极少的维护，甚至不需要维护。来自 S-PRO 3200 系统现场安装的初始经验已经证明：由于脉冲式火焰光度检测器（PFPD）对于硫物质具有极佳的选择性，使其能够应用于存在碳氢化合物背景或其它方面干扰因素的场合。检测器的高灵敏度使其能够执行大多数含硫物质中 ppb 级分析。

这份应用文档列举了 S-PRO 3200 系统如何应用于不同的工业场合，讲述对于特定的石化应用中，柱子的正确选择，并且描述了两种不同的校准技术。来自现场安装的数据，包括线性，精确度和重复性，表明这个新系统能够提供快速，可靠以及准确的结果。

工业应用

图 1 中显示的 OI 分析仪器公司的 S-PRO 3200 系统，能够应用于需要分析气相基体中特定挥发性硫物质的任何领域，并且维护量极少。图 2 至 6 显示了 S-PRO 3200 系统在各种工业场合的应用。

在 2002 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出，新奥尔良市，LA，
2002 年 3 月
17-21 日

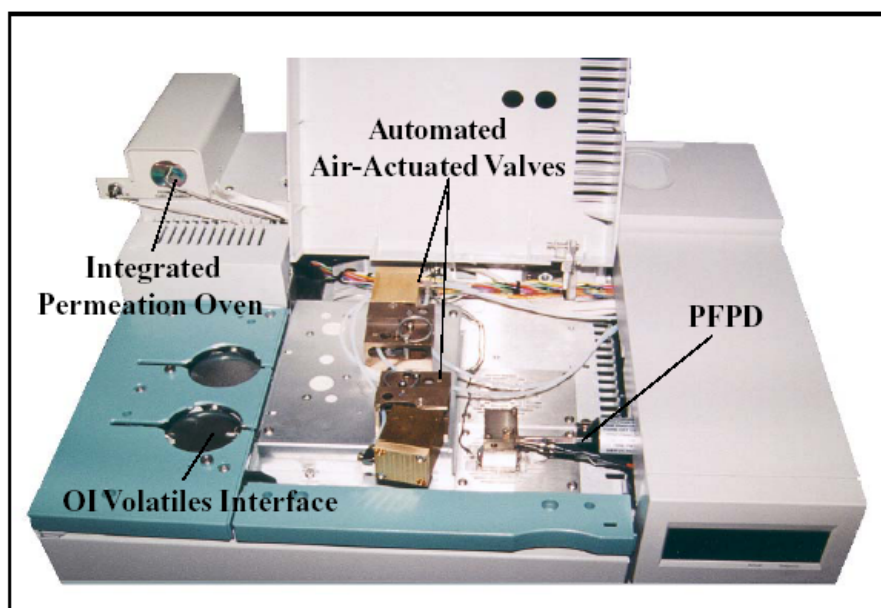


图 1 OI 分析仪器公司的 S-PRO 3200 系列 GC 系统

图 2 是 S-PRO 3200 系统分析天然气中 3.4ppmv H₂S 的色谱图。利用 PFPD 的等摩尔响应特性，能够很简便地定量其它的未知样品。下面的色谱图是这个天然气样品中碳氢化合物的图形。这个数据采用 0.5mL 的气体采样环、9: 1 的分流比、一根 GS-GasPro 柱子和斜率炉温程序获得。利用 S-PRO 3200 系统内置的渗透装置简化了 H₂S 的校准。

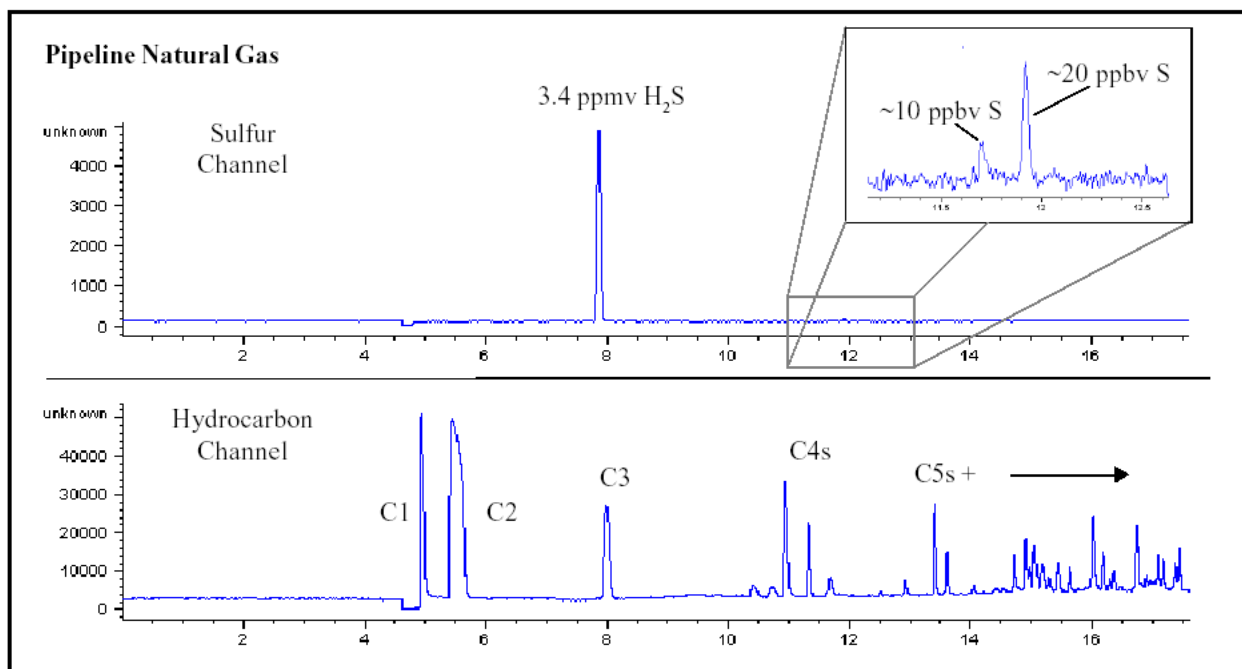


图 2 S-PRO 3200 系统分析天然气中 3.4ppmv H₂S 的色谱图

图 3 显示了分析饮料级 CO₂ 中 SO₂ 和 MeSH 标准的重叠色谱图。重叠的色谱图代表这个 CO₂ 基体的 10 次重复分析结果，SO₂ 和 MeSH 的相对标准偏差 (RSD) 为 0.99%，MeSH 的 RSD 为 2.71%。S-PRO 3200 系统通常能够提供 5% 或更好的分析重复性。数据采用 0.5mL 的气体采样环、20:1 的分流比、一根 GS-GasPro 柱子和等炉温程序获得。

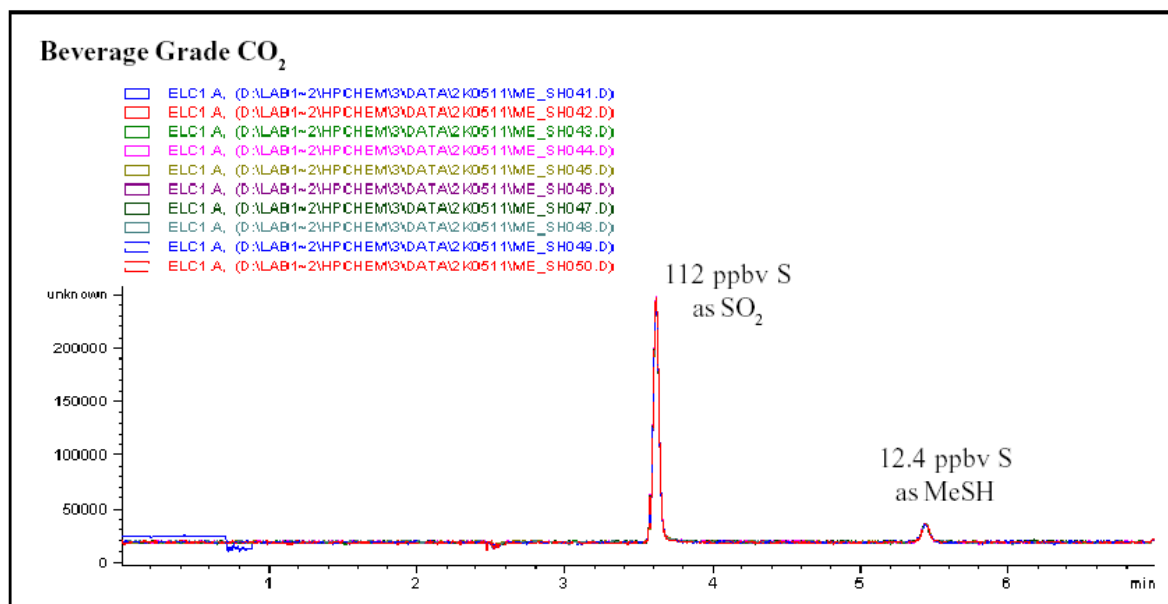


图 3 分析饮料级 CO₂ 中 SO₂ 和 MeSH 标准的重叠色谱图

图 4 显示了检测在燃料电池原料中的 ppbv 和 ppmv 级硫物质的结果。在大约 15 分钟处的最大峰是四氢化甲苯（THT），是天然气中的一种常规气味添加剂。即使存在潜在碳氢化合物的干扰，但是由于 PFPD 对于硫物质的杰出选择性，检测这个合成的碳氢化合物基体中痕量的硫物质是完全可能的。由于 PFPD 具有等摩尔响应，所有未知的硫物质能够利用单独一个校准物质的响应，进行简单地定量。数据采用 1mL 的气体采样环、9: 1 的分流比、一根 Supelco HAP-1 柱子和斜率炉温程序获得。

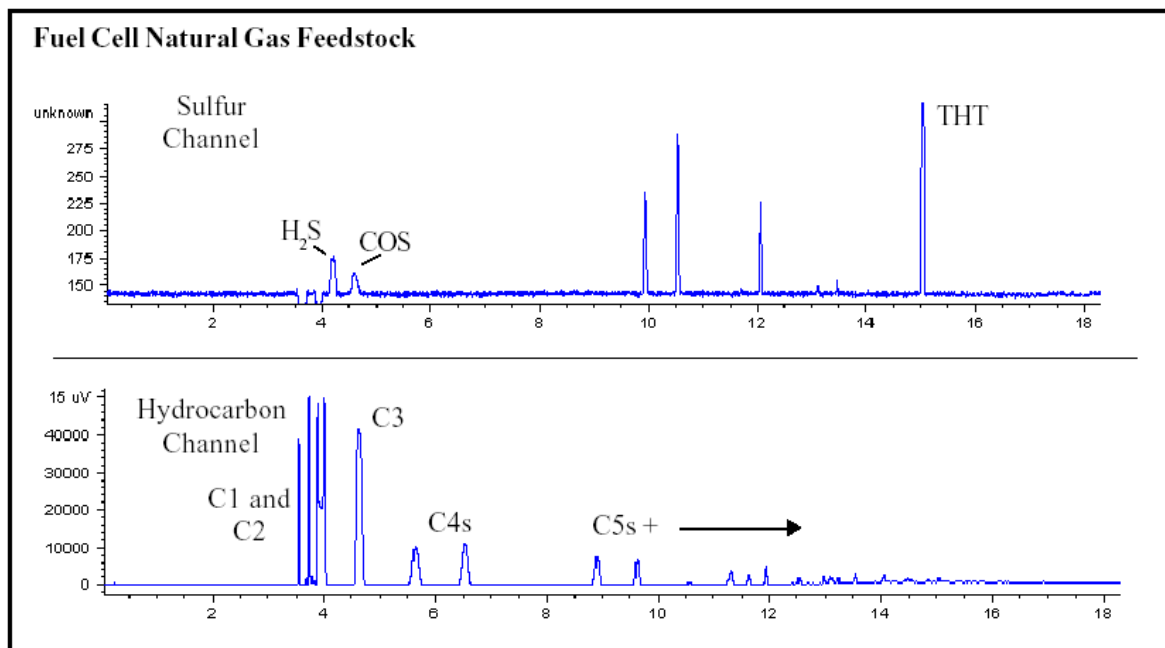


图 4 检测在燃料电池天然气原料中 ppbv 和 ppmv 级硫物质的 PFPD 色谱图。

THT 是天然气中的一种 ppmv 级的常规气味添加剂。

图 5 显示了检测主要含有丙烷和丙烯以及少量甲烷和乙烷混合物中的大约 0.2ppmv 的 COS。需要将 COS 从丙烷基体中进行色谱分离，以正确地识别和定量。GS-GasPro 柱子能够胜任这项任务。混合物中的其它一些硫物质也能够被检测。数据采用 0.2mL 的气体采样环、5: 1 的分流比、一根 GS-GasPro 柱子和斜率炉温程序获得。

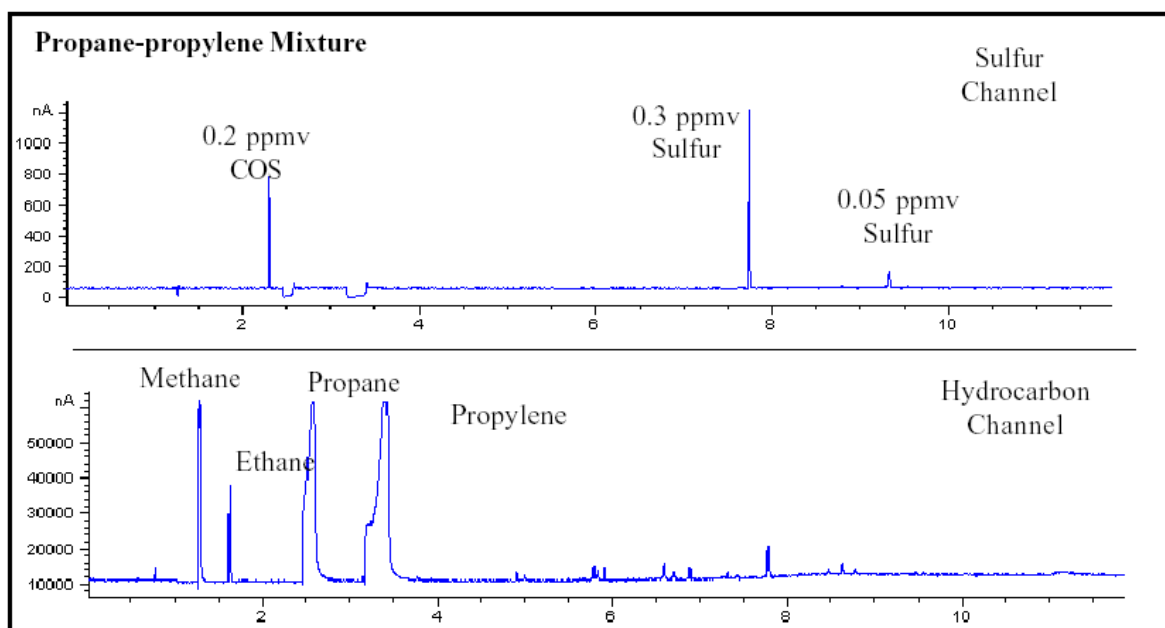


图 5 丙烷和丙烯混合物中 COS 的 PFPD 色谱图

图 6 显示了检测石化生产厂中的烟囱排烟道气体中低浓度硫物质 (ppbv) 的结果。利用 S-PRO 3200 系统可以确认挥发性的硫物质。个别的硫物质可以根据其保留时间识别, 未知样品可以利用 PFPD 的等摩尔响应特性进行定量。硫的总浓度可以将所有的峰面积加和计算得到。

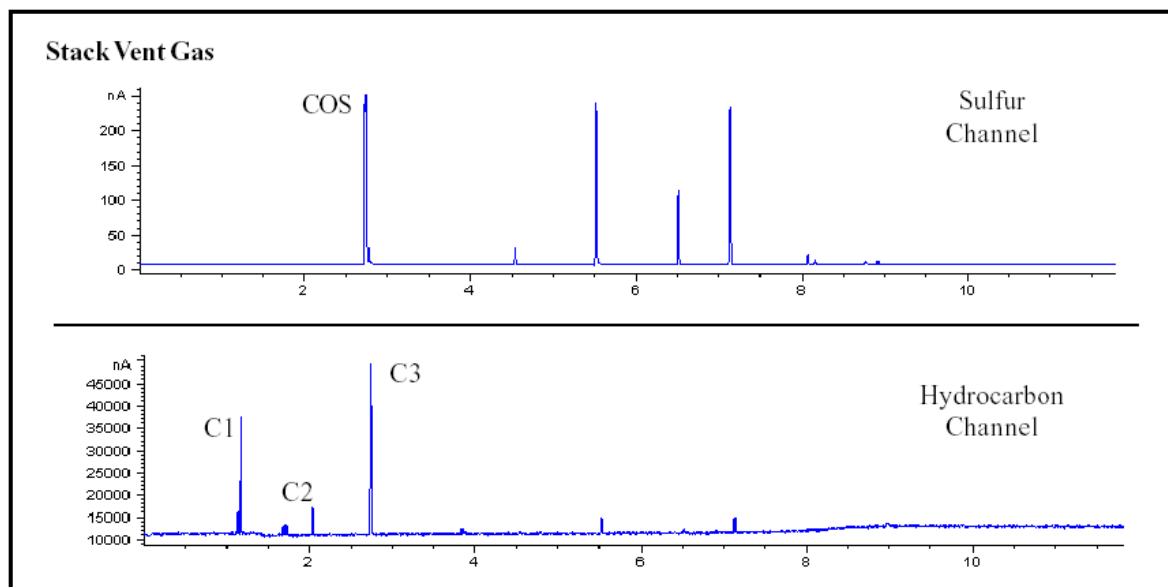


图 6 石化生产厂中的烟囱排烟道气体中低浓度硫物质的 PFPD 色谱图

对于丙烷/丙烯应用中柱子的选择

S-PRO 3200 系统在现场应用中最具有挑战性的问题是寻找正确的 GC 柱子以完成在丙烷和丙烯混合物中 COS、H₂S 和丙烷的色谱分离。基体中的丙烯部分在很多类型的 GC 柱子上都能够很方便地从 COS 和 H₂S 中分离出来。虽然如此, 当丙烷作为样品基体的主要成分时, COS、H₂S 或者二者都会与丙烷一同淋洗出来。另外, 在大多数硅基的柱子中 COS 与 SO₂ 通常也会一同淋洗出来。

测试各种不同柱子的相位、柱子的填充物质、柱子的长度和操作条件, 以决定其是否能够为 COS、H₂S 和丙烷提供足够的色谱分离。只有 60 米的、Agilent 的 GS-GasPro 柱子能够对于所有三个物质提供足够的分离, 而不需要更为复杂的柱转换的 GC 配置。GS-GasPro 柱子的一个缺点是其会吸附 H₂S, 即使这将降低 H₂S 的灵敏度, 但是其仍然具有极佳的重复性。对于这个重要应用的主要考虑因素是丙烷的峰形和淋洗图形。图 7 至 11 显示了对于这个关键性分离的几个不同的变量因素。(注意, 在下面的色谱图形中, H₂S 的浓度是不同的; 其只是用于证明保留时间(RT)而不是用于完整的定量。)

当使用 60 米的 GS-GasPro 柱子时, 即使对于含有高达 97%丙烷的 C3 混合物, 仍然能够得到 COS、H₂S 和丙烷的完全色谱分离 (图 7)。在短的 30 米柱子中, H₂S 会与丙烷一同淋洗出来, 需要增加长度。由于在这个柱子中的溶剂效应, COS 的保留时间将随丙烷的浓度增加而漂移, 因此, 使用这个柱子可以在各种类型的系统和检测器上观察到。因为在这部分的色谱图形中, COS 是唯一的硫物质, 保留时间的漂移不会造成明显的困难。

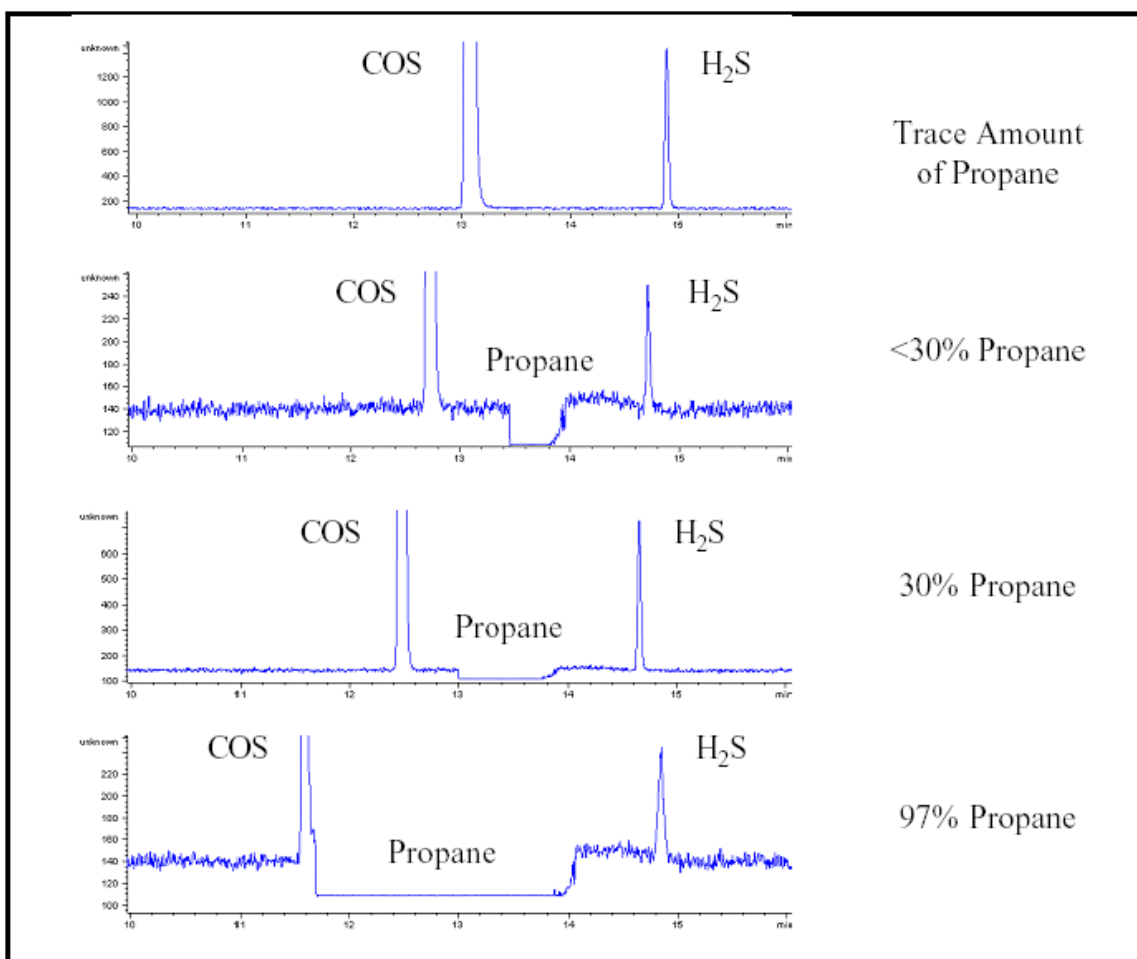


图 7 丙烷的浓度对于 COS、H₂S 和丙烷色谱分离的影响（注意：COS 和 H₂S 的浓度是不同的，取决于丙烷通过渗透炉的流速，不作为定量。）

初始炉温的增加将缩短整个 GC 的分析时间，但是 H₂S 过早的保留时间将使其与高浓度的丙烷一同被淋洗出来（图 8）。等温运行时，需要采用冷却的炉温以保证 H₂S 和高浓度丙烷之间的完全色谱分离。

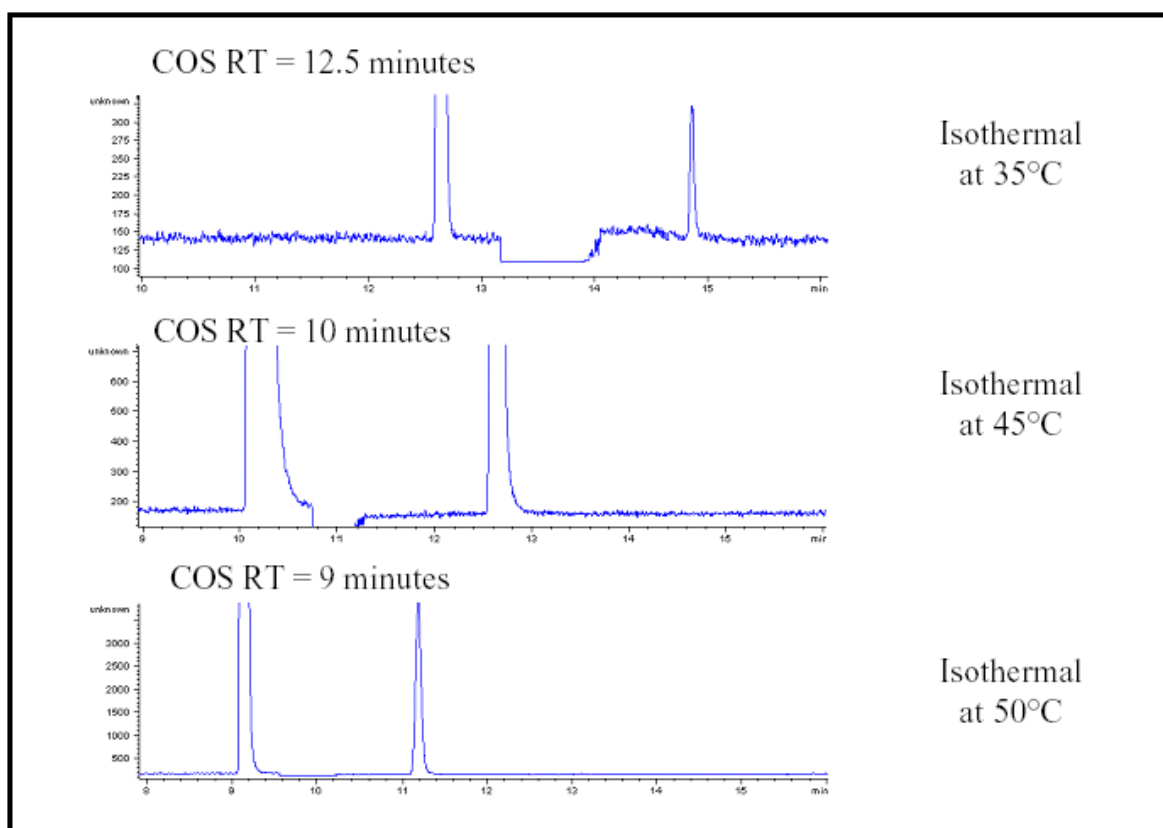


图 8 炉温对于 COS、H₂S 和丙烷色谱分离的影响（注意：COS 和 H₂S 的浓度是不同的，取决于丙烷通过渗透炉的流速，不作为定量。）

分流比是这些应用中需要考虑的另一个关键的 GC 参数，高的分流比将损失掉灵敏度。像预期的那样，高分流比将使更少的丙烷传输到 GC 柱子中，使感兴趣的三个物质间的分辨率更好，并且导致更狭窄的丙烷峰形（图 9）。根据上述，COS 的保留时间是柱子中丙烷浓度的函数。

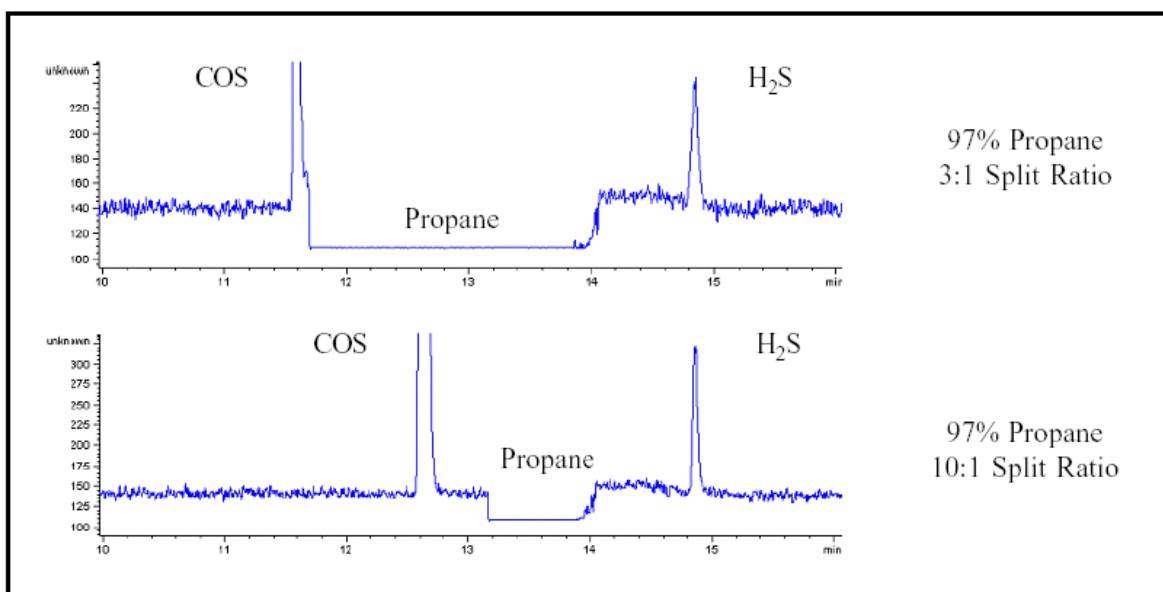


图 9 分流比对于 COS、H₂S 和丙烷色谱分离的影响（注意：COS 和 H₂S 的浓度是不同的，取决于丙烷通过渗透炉的流速，不作为定量。）

采用最小的分流比（3: 1）以优化硫的检出限，LPG 混合物具有最高浓度的丙烷（97%），这样一来，最大量的丙烷被传输到了柱子上，形成 COS 和 H₂S 与丙烷的“最差情况”的分离。所有三种物质的完全分离是很容易得到的，尽管存在大的丙烷背景，但依然不会淹没 H₂S 的存在（图 10）。丙烷基体峰的展宽减少了随 H₂S 淋洗出来的碳氢化合物的量。即使丙烷的峰拖尾与 H₂S 一同被淋洗出来，但是其浓度仍然明显低于能够淹没硫信号所需要的浓度。

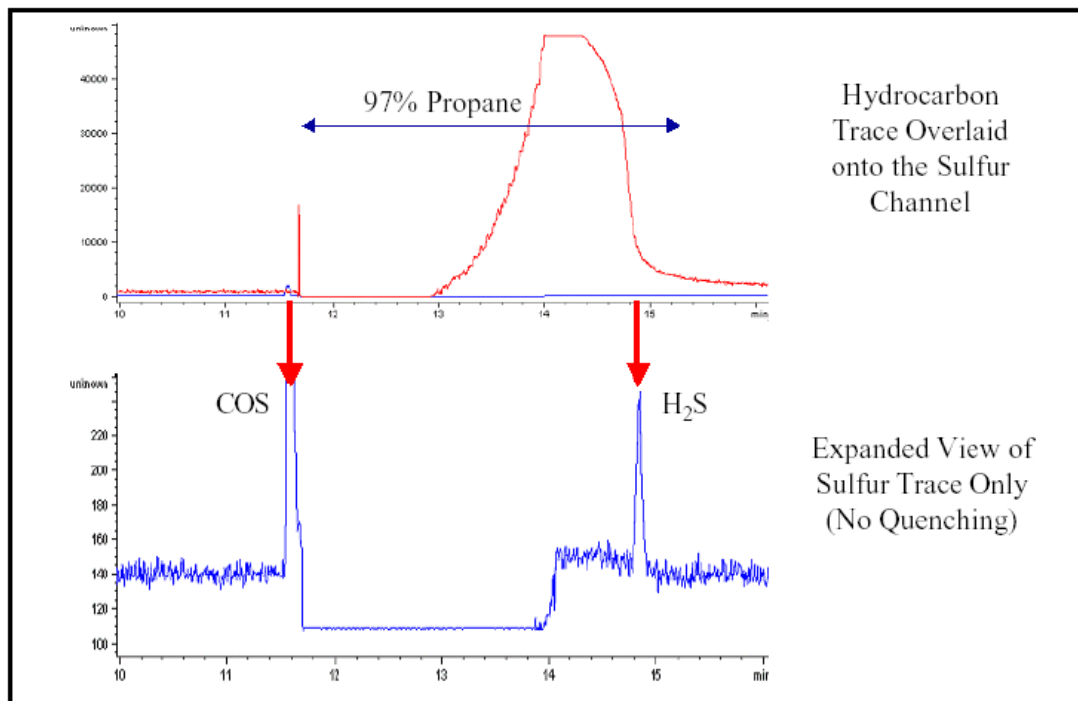


图 10 COS 和 H₂S 与丙烷的“最差情况”分离

图 11 是含有少量丙烷的丙烯标准中 PFPD 分析 13 个硫物质的 1ppmv 气体标准的硫色谱图。注意没有任何硫物质与丙烯一同被淋洗出来。这个 GC 条件在整个浓度范围内得到了杰出的色谱性能，不存在丙烷以及丙烯的任何干扰。这个谱图采用 0.2mL 的气体采样环、9: 1 的分流比、一根 30 米的 GS-GasPro 柱子和斜率炉温程序获得。

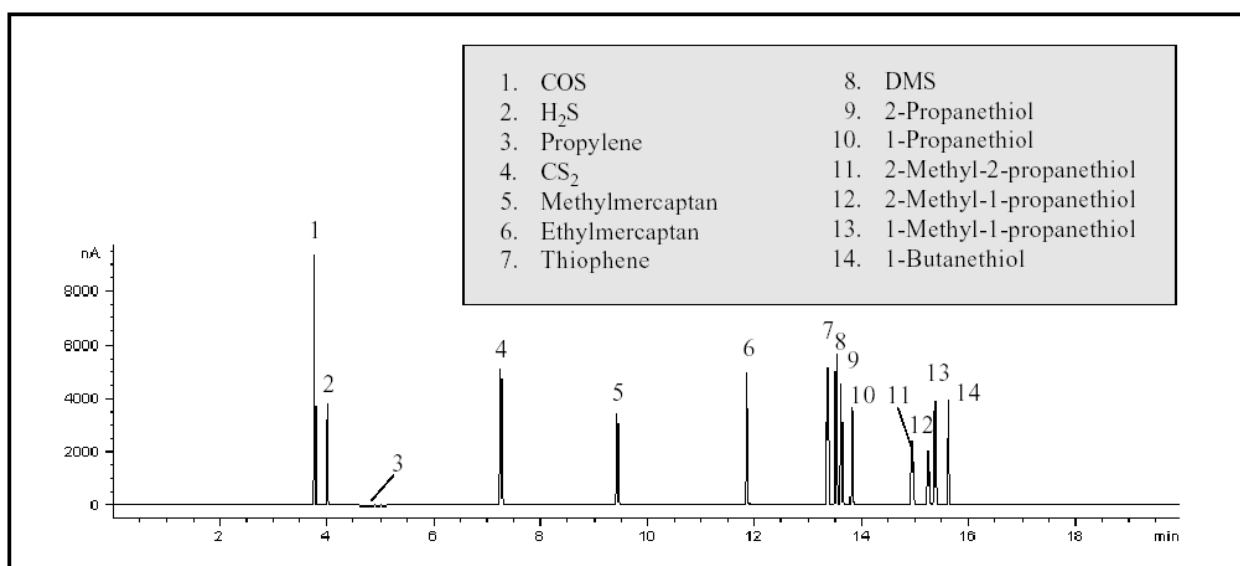


图 11 含有少量丙烷的丙烯标准中 13 个硫物质标准的色谱图

校准技术

S-PRO 3200 系统具有一个完全集成的渗透炉，能够自动生成校准气体标准并且能够生成一个系列的标准。校准气体标准也能够以指定的间隔进行分析以监测系统的性能（QA/AC）。

一个纯的硫物质（例如，COS 或 H₂S）被包装在一个小装置中，外部包裹可渗透的膜，能够以恒定的速率穿过隔栅扩散出来。渗透装置置于渗透炉内部的恒温条件下，当稀释气体以恒定的速率通过炉子时，生成已知浓度的校准气体。简单地改变通过炉子的稀释气体浓度，就能够改变校准物中硫物质的浓度。通过集成的 S-PRO 3200 系统的 GC 控制面板控制渗透炉的温度和 EPC 稀释气体的流量，就能够完全自动地得到多点的校准曲线。这个技术见图 12。图 13 显示了一个类似的技术，通过改变注入口的分流比生成一条校准曲线。

含有 COS 和 H₂S 的渗透装置放置在 35°C 的渗透炉内部。稀释气体（氦气）的流量在一个很宽的范围改变，从而产生不同浓度的校准气体混合物。校准气体在每个浓度处分析三次，平均的峰面积作为浓度的函数画点，生成如图 12 中的线性校准曲线。在这个实验中，整个浓度范围的流量需要进行测试以得到：实际上，要生成一条校准曲线，只需要 3 到 5 个浓度点。稀释气体的流量，尤其是低的流量，在获取数据之前需要一定的均衡时间。这个谱图采用 0.5mL 的气体采样环、9:1 的分流比、一根 GS-GasPro 柱子和斜率炉温程序获得。

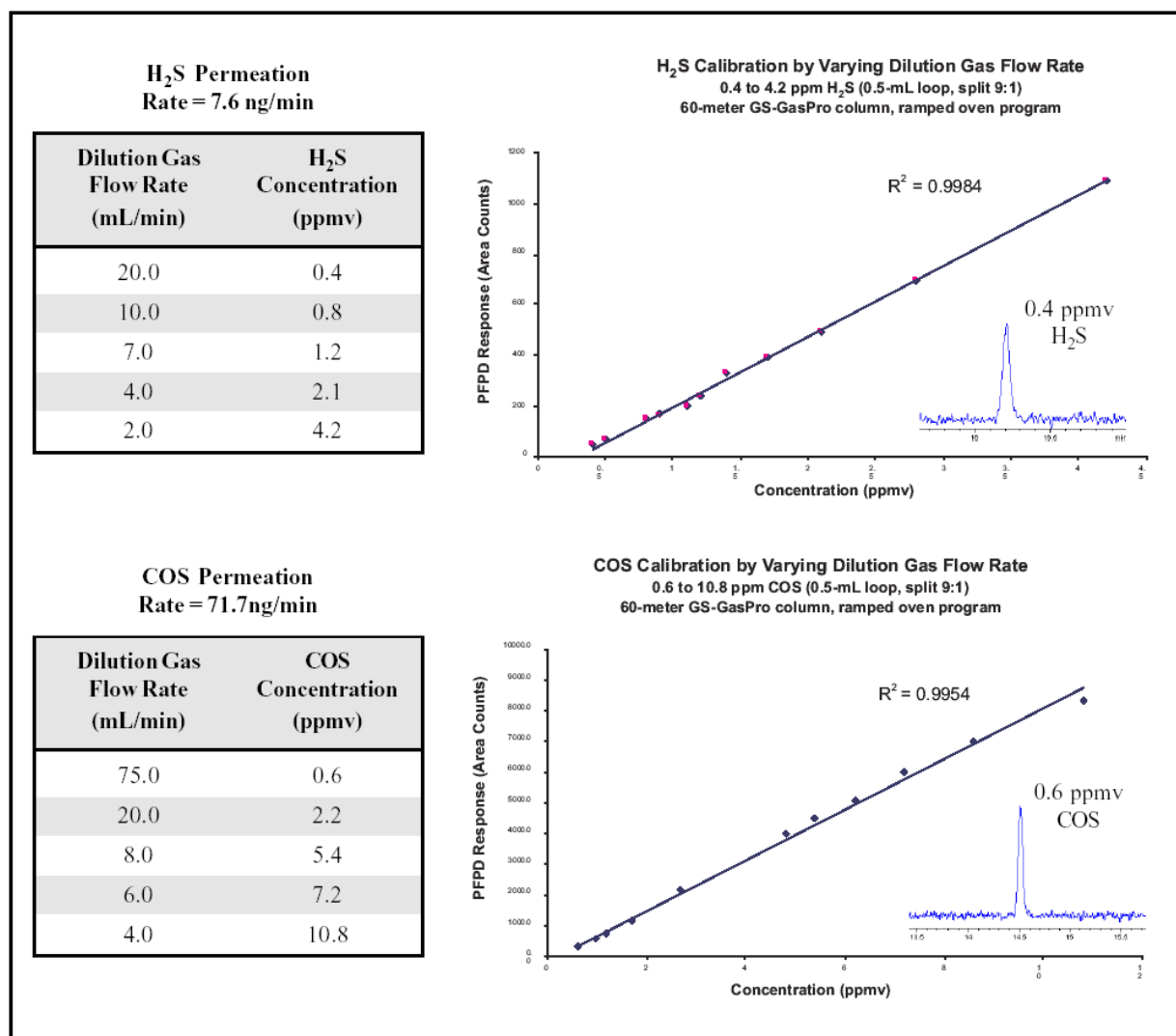


图 12 在 S-PRO 3200 系统中通过改变稀释气体的流量校准 COS 和 H₂S

另外一个校准技术就是通过改变注入口的分流比来改变到达检测器物质的量。PFPD 本质上是一个等摩尔响应的检测器，硫的化学发光响应独立于物质的分子结构。固定浓度的硫将给出相同的 PFPD 响应，而不需要考虑其原始的物质，这个特性使其能够定量复杂样品中的硫浓度。当峰面积数值作为柱上硫的量（以 pg 为单位）的函数进行画点，导致能够利用校准曲线的响应比（曲线的斜率），以 pg 为单位来定量未知样品的硫峰形的浓度。这个技术显示于图 13。

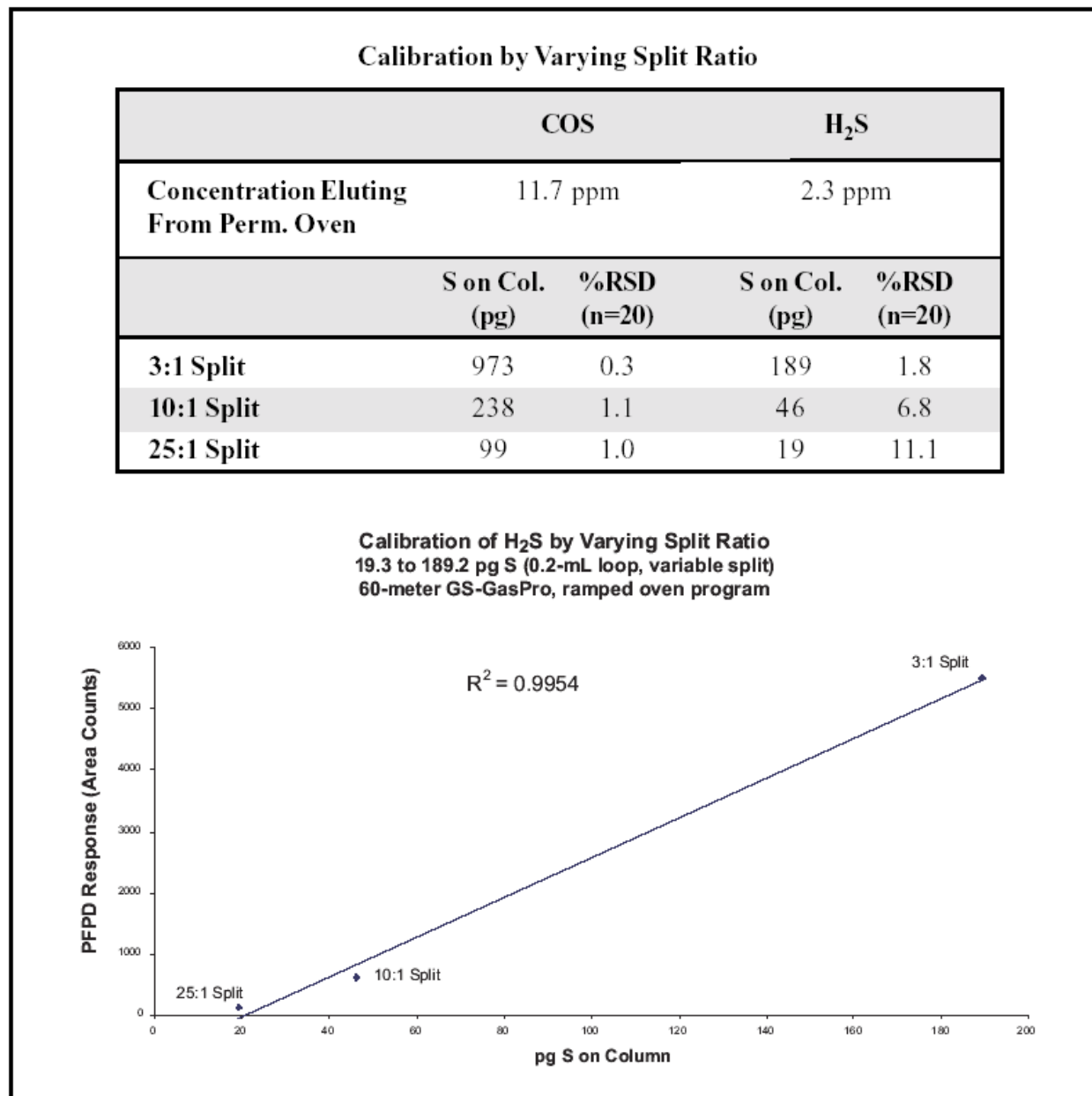


图 13 改变注入口分流比而得到的校准曲线

气体采样环的尺寸和重复性

S-PRO 3200 系统中气体采样环的尺寸从 25 μ L 至 1mL。对于特定应用所选择的环将取决于各分析的单独硫物质的期望的浓度。在注入过程中，GC 的载气流过气体采样环，环内的物质被传送到 OI 挥发性接口和 GC 柱子中。总的载气流量将决定完成吹扫环所需要的时间。因为总的载气流量等于柱流量（通常为 1mL/分钟）加上分流流量，因此注入口的分流比将是决定注入时间（例如，吹扫环所需的时间）的重要因素，而且最终将影响峰的形状和色谱的分辨率。对于挥发性强、最早被淋洗出来的硫物质是尤

其重要的，因为它们通常不会重新聚集在柱上，除非采用低温炉条件。

对于小的环体积，即使以很低的总载气流量（例如，低分流比），最小的注入时间就足够将环内的物质吹扫到柱子了。采用 25 μ L 环，即使采用不分流注入，仍然能够得到好的峰形。更大的环尺寸，例如 0.5 和 1.0mL，则需要更高的载气流量，更长的注入时间并且至少具有最小的分流比。图 14 显示采用 30 秒的不分流注入和 0.5mL 的环分析 COS 和 H₂S 的结果。注意：宽的、无法正确定义的峰形，并且完全缺乏色谱分辨率。图 15 证明至少需要最小的注入口分流比以改进传输到柱子的 COS 和 H₂S，并且得到可接受的色谱分离。优化柱的流量、分流比和采样环尺寸是获得系统正确性能的关键因素。

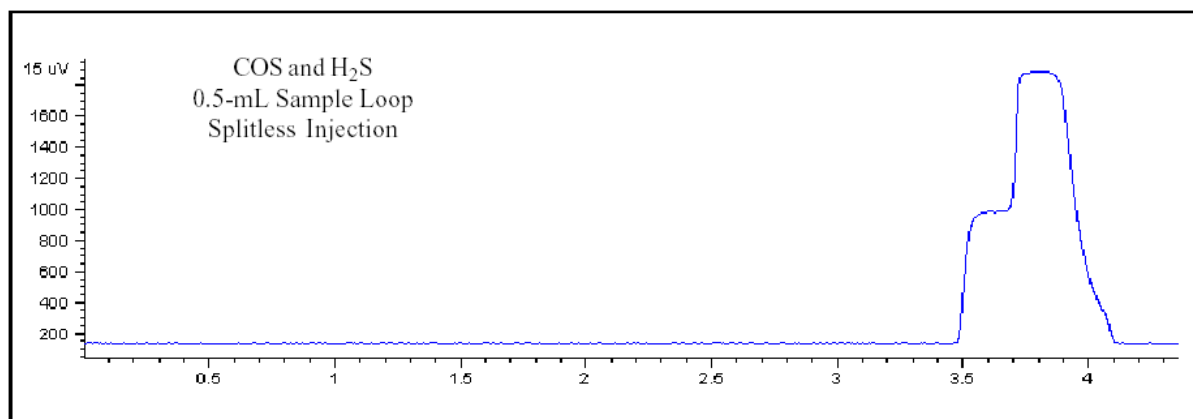


图 14 采用 0.5mL 的气体采样环和分流注入技术分析 COS 和 H₂S。在注入过程中，载气流量大约为 1.2mL/分钟，将采样环置于在线 30 秒钟。注入过程中不足够的吹扫流量将导致宽的、无法正确定义的峰形。

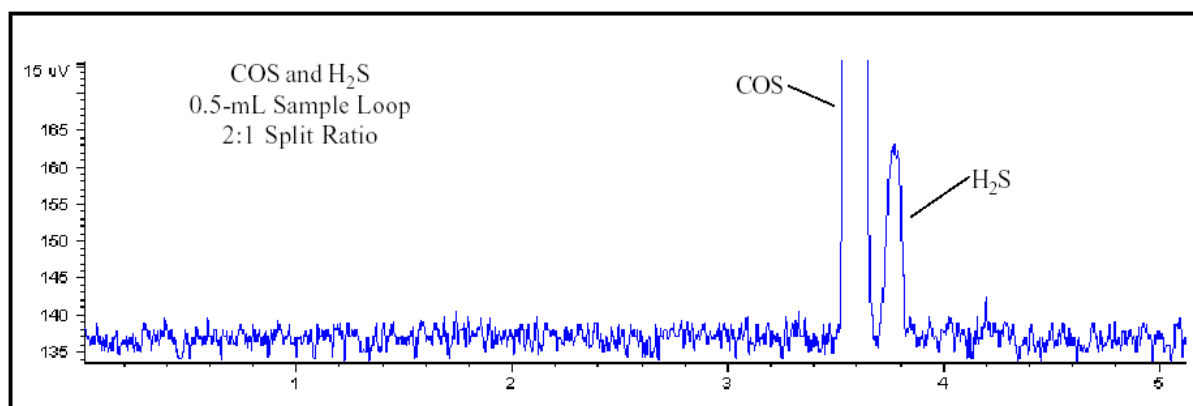


图 15 采用 0.5mL 的气体采样环和 2:1 的分流比分析 COS 和 H₂S。在注入过程中，使用最小的分流比，增加总的载气流量至大约 4.7mL/分钟，明显改善了色谱峰形和分辨率。

S-PRO 3200 系统的重复性是相当好的。例如，在正确的操作条件和环尺寸下，系统通常能够得到 5%或更好的相对标准偏差（RSD）。图 15、16 和 17 显示了能够得到的各种重复性实例。

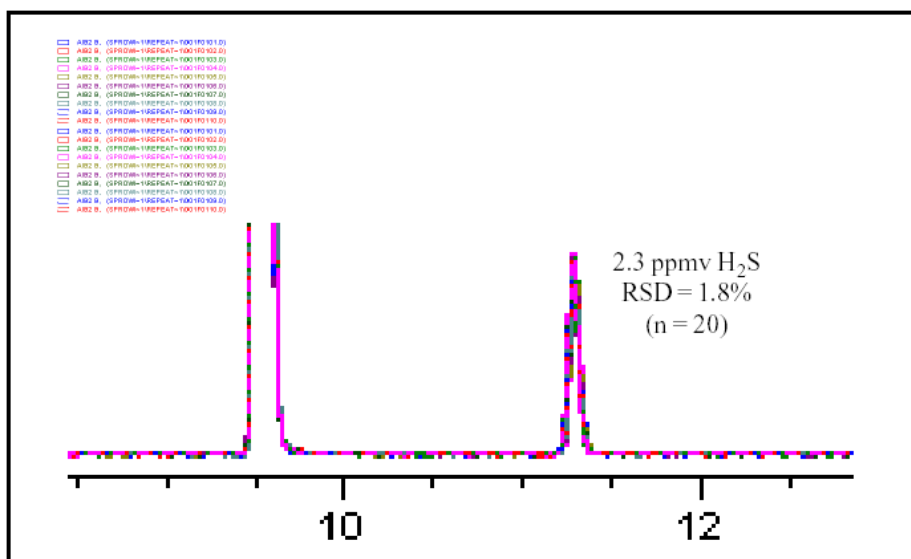


图 16 20 次重复测试的色谱叠加图，证实 2.3ppmv H_2S 的重复性。RSD=1.8%，次数为 20。数据采用 0.2mL 的气体采样环、3: 1 的分流比、一根 60 米的 GS-GasPro 柱子获得。

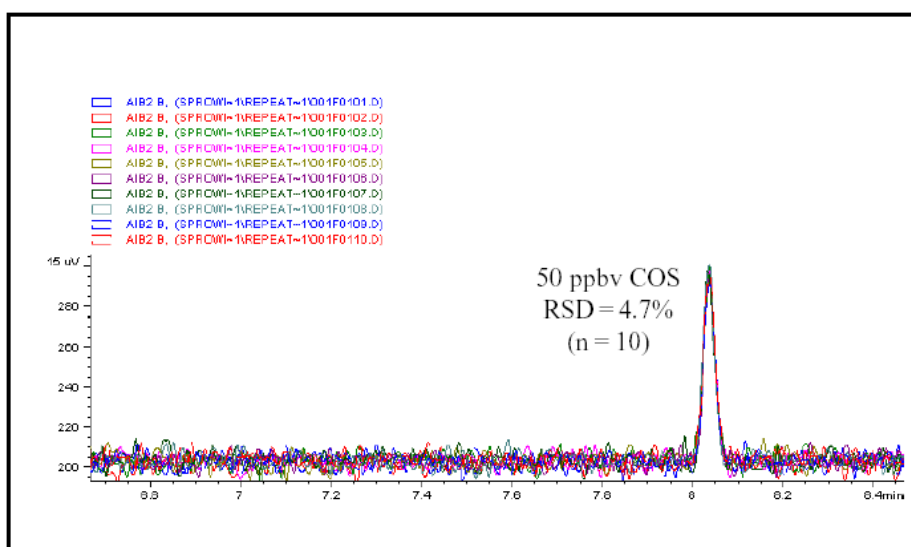


图 17 10 次重复测试的色谱叠加图，证实 500ppbv COS 的重复性。RSD=4.7%，次数为 10。数据采用 1mL 的气体采样环、9: 1 的分流比、一根 60 米的 GS-GasPro 柱子获得。

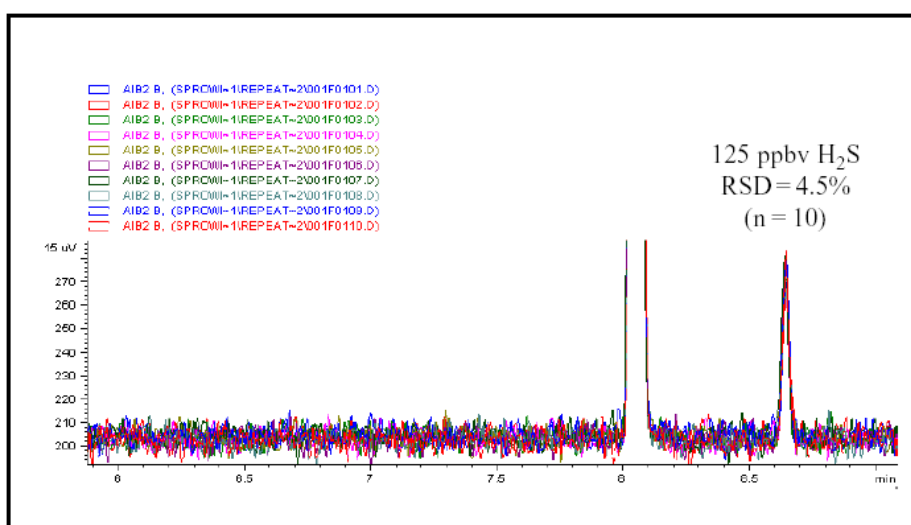


图 18 10 次重复测试的色谱叠加图，证实 125ppbv H_2S 的重复性。RSD=4.5%，次数为 10。数据采用 1mL 的气体采样环、9: 1 的分流比、一根 60 米的 GS-GasPro 柱子获得。已经证实 GasPro 柱子会明显吸附 H_2S ，这样将导致这个物质高的检出限。在其它硫物质上尚没有发现这个现象。

结论

OI 分析仪器公司的 S-PRO 3200 系列 GC 系统能够执行在广泛工业领域中的特定挥发性硫物质的分析，从饮料级的 CO₂，石化行业的 LPG 和气体的过程样品流，到石化行业的烟囱排烟道的气体。对于大多数硫的分析工作，系统配置的标准 30 米 GS-GasPro 柱子是足够的，但是对于困难的石化 C3 样品的分析，Agilent 的 60 米 GS-GasPro 柱子能够对于 COS、H₂S 和丙烷产生明显的色谱分离，即使基体是含有 97%丙烷的混合物。完全集成在系统中的渗透炉能够生成气体标准，用于自动生成一系列标准以监测系统的性能。适当地根据期望的分析物浓度匹配气体采样环的尺寸，能够得到杰出的色谱性能，即使分流比极小，对于大多数的应用都能够得到小于 5%的重复性。S-PRO 3200 系统的分流/不分流注入口允许注入液体样品，例如汽油、柴油和 LCO。

GS-GasPro 是 J&W 科技公司的注册商标

Teflon 是 E. I. du Pont de Nemours 公司的注册商标



P.O. Box 9010
College Station, Texas 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com