

气相色谱法分析能源化工生产中的酸性气体组分

SYS-GC-014

摘要：本文采用岛津 GC-2014C 气相色谱仪建立了酸性气体组分分析的方法，对能源化工生产中常见酸性气体组分 CO_2 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 和 CS_2 等进行了分离，采用哈氏合金六通阀和管路，热导检测器检测，方法灵敏，检出限 $< 0.02\%$ ，所有组分峰面积重复性良好， $\text{RSD} < 1.2\%$ ，可用于石油化工、煤化工和天然气加工过程的酸性气分析。

关键词：气相色谱仪 酸性气体 热导检测器

石油、煤和天然气等能源普遍存在含量不等的硫元素，在炼制加工过程中会转化为硫化氢等有毒酸性气体，易燃、易爆且不能直接排放。随着我国大气排放标准越来越严格，行业竞争更加激烈，传统直接焚烧排放的方式逐渐被淘汰，酸性气的处理和综合利用技术应用不断升级。酸性气目前可用于回收生产硫磺、制备硫酸、亚硫酸铵、 NaHS 等产品。

气相色谱作为一种便捷的分析方法，在酸性气体的分析中已广泛应用，已代替传统化学滴定分析方法。在气相色谱检测器类型上从通用型的热导检测器，到选择性的火焰光度检测器、硫化学发光检测器等，从填充柱到毛细管柱，都有很多应用实例，适用于应对

测定不同含量不同基体的含酸性气体样品。但从使用的便捷性和成本角度考虑，填充柱和热导检测器通用性更强，可满足从 0.02% 到 95% 以上质量分数的更大浓度范围酸性气体的测定，在能源化工企业生产工艺质量控制中仍有较大的优势。

本文利用岛津 GC-2014C 气相色谱仪，建立了分析 CO_2 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 和 CS_2 等能源化工生产中常见酸性气体组成的分析方法。该方法采用耐腐蚀哈氏合金六通阀气体进样，气体分析管路同为哈氏合金材质，热导检测器检测，方法灵敏度较高，重复性良好，可用于石油化工、煤化工和天然气加工过程的酸性气分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014C 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样口管路与哈氏合金六通阀串联，使用阀切换进样。载气把定量环中的样品导入 PQ 和 PN 串联的填充色谱柱进行分离后被 TCD 检测。

1.3 分析条件

柱箱升温程序： 70°C (4.5 min) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow$

130°C (9 min)

进样口温度： 150°C

TCD 温度： 150°C 120 mA

进样方式：哈氏合金六通气体阀进样，500 μL

阀箱温度： 70°C

色谱柱：

PQ 80/100 mesh $3.2 \times 2.1 \text{ mm} \times 1.0 \text{ m} +$

PN 80/100 mesh $3.2 \times 2.1 \text{ mm} \times 2.0 \text{ m}$

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，标气 1 组分浓度列于表 1，氢气平衡。
标气 2 组成为 (mol/mol)：二氧化硫 0.308%，氮气平衡。采用外标法制作标准曲线。

表 1 标气 1 组分浓度

No.	中文名称	浓度 % (mol/mol)
1	二氧化碳	1.01
2	硫化氢	0.307
3	羰基硫	0.309
4	二硫化碳	0.307

2.2 样品制备

使用气袋或钢瓶采样后，打开阀门并与分析系统进样口连接，按程序进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体样品，样品导入后由 1 m PQ 和 2 m PN 串联的填充色谱柱分离，按 CO₂、H₂S、COS、SO₂ 和 CS₂ 顺序流出并被 TCD 检测，载气可以使用氢气或氦气。标准样品的色谱图如图 1 所示，各组分的保留时间列于表 2 中。

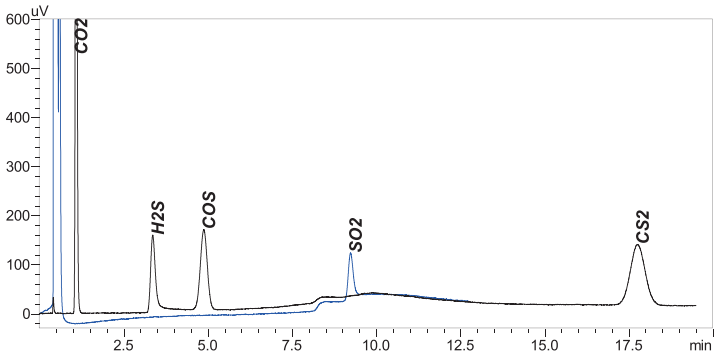


图 1 酸性气体组分分析色谱图

表 2 酸性气体各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	1.432
2	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	2.093
3	羰基硫	Carbonyl sulfide	463-58-1	2.950
4	二氧化硫	Sulfur dioxide	7446-09-5	9.242
5	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	12.457

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 3 中。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (%)
1	二氧化碳	0.13	0.009
2	硫化氢	0.82	0.015
3	羰基硫	0.33	0.008
4	二氧化硫	1.14	0.017
5	二硫化碳	0.63	0.008

■ 结论

本文利用岛津 GC-2014C 气相色谱仪建立了酸性气体分析的方法，实现了对常见酸性气体组分 CO₂、H₂S、COS、SO₂ 和 CS₂ 的分离，采用热导检测器检测，方法灵敏，检出限 < 0.02%，结果重复性良好，RSD < 1.2%，可用于石油化工、煤化工和天然气加工过程中酸性气体定量分析。

岛津应用云

