

气相色谱法 (火焰光度检测器) 测定煤制气中的微量硫化物

SYS-GC-034

摘要： 本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪建立了煤制气中的微量硫化物含量的测定方法，使用 SS-PLOT Sulfur 毛细管色谱柱实现了不同形态微量硫化物的分离，并用火焰光度检测器 (FPD) 检测。采用岛津 DLTR-2030 稀释器 (阀箱版)，实现一瓶标气自动稀释为多个浓度点并绘制以指数方式拟合的定量校正曲线，各组分相关系数 $R^2 \geq 0.998$ ，方法稳定可靠，各组分峰面积重复性 RSD% 均小于 $< 4\%$ ，硫化氢的检出限 $< 0.05 \mu\text{L/L}$ ，定量精准易操作。该方法可广泛应用于各种煤气和煤化工过程工艺气体的硫化物含量分析和质量控制。

关键词： 气相色谱仪 硫化物 火焰光度检测器

技术特点：

- ❖ 采用岛津 DLTR-2030 稀释器 (阀箱版) 完成绘制硫化物多点校正曲线，稀释精准易操作。
- ❖ 采用 SS-PLOT Sulfur 硫化物专用毛细管色谱柱，可以实现各种硫化物的优异分离。

煤制气作为煤炭清洁高效利用的重要途径，在我国能源战略中占据着关键地位。然而，在气化过程中产生的硫化物，包括硫化氢 (H_2S)、羰基硫 (COS)、硫醇 (如 CH_3SH)、硫醚 (如 CH_3SCH_3) 及噻吩等，是亟待解决的突出问题。这些硫化物不仅是导致设备腐蚀、催化剂中毒和工艺不稳定的主要因素，其最终排放更是造成大气污染和酸雨等环境问题的重要源头。因此，建立一种准确、可靠、高灵敏度的气体硫化物分析方法，对于优化煤气化工艺、评估催化剂性能以及满足日益严格的环保法规具有至关重要的意义。

目前，针对煤制气中硫化物的分析，传统方法如

碘量法、亚甲蓝法等多局限于对总硫或高浓度硫化氢的测定，无法满足复杂基质中多种痕量 / 微量形态硫的分别定量需求。

为克服这些挑战，本文采用气相色谱火焰光度检测器，选择性检测微量硫化物，并结合 SS-PLOT Sulfur 毛细柱的强大分离能力，有效排除基质干扰；同时引入岛津 DLTR-2030 稀释器，仅用一瓶高浓度标气进行自动精确稀释即可完成绘制校正曲线，确保了定量结果的准确性，为煤制气行业的工艺优化、环保监测与质量控制中有关硫化物定性定量提供了一种更为精准、便捷、可靠的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪，DLTR-2030 稀释器 (阀箱版)

1.2 测定原理

气体样品连接稀释器入口，经质量流量计 DAMC-C 测量后，与经 DAFC-C 控制流量的一级稀释气通过混合器混合后，经过质量流量计 DAMC-R 测量后，再与经 DAFC-R 控制流量的二级稀释气混合器混合，再与四通与二级稀释气 DAFC-R 相连接混合均匀后，出口连接气动六通阀的定量环。通入标气后首先关闭电磁阀 16 并打开电磁阀 15，待稀释的标气完全混匀后再关闭电磁阀 15 并打开电磁阀 16 进气，若样品不稀释，可以关闭一级、二级稀释气直接完成进样操作。

充满定量环的样品通过六通阀切换导入分析流路，经过进样口分流后，样品中各组分使用 SS-PLOT Sulfur 硫化物专用毛细管色谱柱分离到达 FPD 检测器检测。

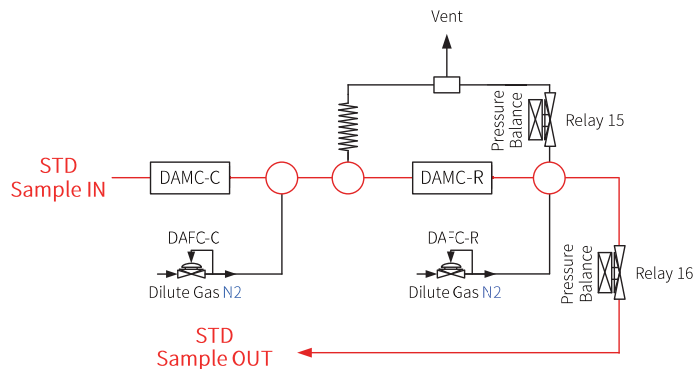


图 1 岛津 DLTR-2030 稀释器原理图

1.3 分析条件

色 谱 柱 :	SS-PLOT Sulfur 60 m × 0.32 mm	控 制 方 式 :	恒定线速度
柱 箱 温 度 :	50°C (3 min) → 20°C /min → 150°C (9 min)	线 速 度 :	36.4 cm/s
载 气 :	N ₂	进 样 方 式 :	分流进样
流 量 :	2.85 mL/min	分 流 比 :	5:1
进 样 口 温 度 :	150°C	氢 气 流 量 :	40 mL/min
进 样 量 :	1 mL		
FID 温 度 :	200°C		
空 气 流 量 :	60mL/min		

1.4 阀控制时间程序

预运行程序:

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 15(0:Off/1:On)	0
2	0.01	继电器	继电器 16(0:Off/1:On)	1
3	2.00	继电器	继电器 16(0:Off/1:On)	0
4	2.01	继电器	继电器 15(0:Off/1:On)	1
5	2.05	其他	开始	2

时间程序:

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1
2	1.00	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0

■ 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，其组成和浓度列于表 1，氮气平衡。

表 1 硫化物标气各组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μL/L)
1	硫化氢	5.10
2	羰基硫	5.08
3	甲硫醇	4.86
4	乙硫醇	5.03
5	二硫化碳	5.10
6	二甲基二硫醚	4.98

2.2 样品制备

使用钢瓶采集的煤制气气体样品，直接连接仪器进气口，打开阀门并调节适宜的压力后，按设定程序自动进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准气体的色谱图

按照 1.3 和 1.4 方法条件分析样品，其色谱图如图 2 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

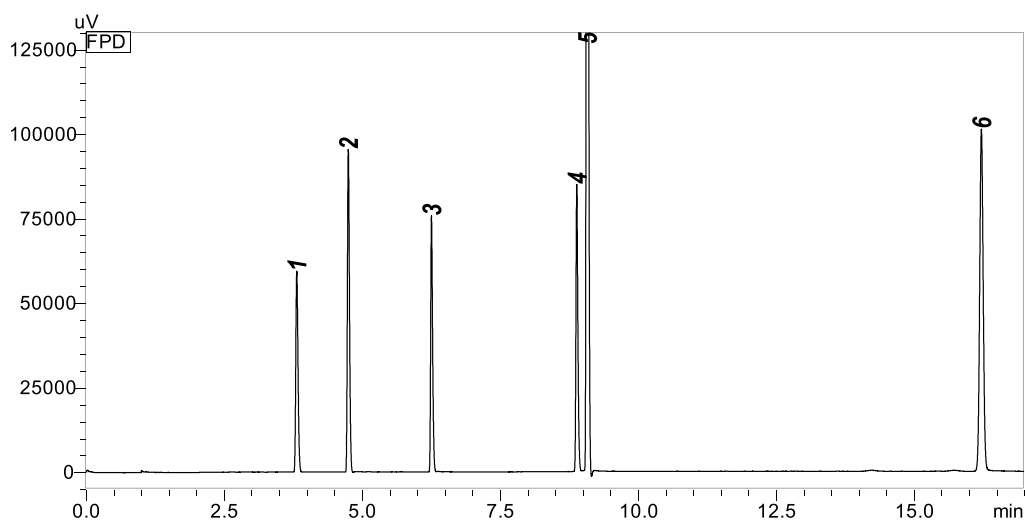


图 2 标准样品色谱图

表 2 标准样品中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间
1	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	3.824
2	羰基硫	Carbonyl sulfide	463-58-1	4.758
3	甲硫醇	Methanethiol	74-93-1	6.264
4	乙硫醇	Ethyl mercaptan	75-08-1	8.897
5	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	9.084
6	二甲基二硫醚	Dimethyl Disulfide	624-92-0	16.228

3.2 拟合校正曲线相关系数和检出限

打开 2.1 标气钢瓶，可根据 LabSolutions 软件人工设定原始标气流量，并分别设置相应的一级、二级稀释气流量获得所要的目标浓度值，或者通过岛津 DLTR-2030 稀释器专用软件，直接输入标气原始浓度和所需的各种目标浓度，软件自动设置并控制仪器的一、二级稀释气体流量，最终获得如表 3 中所示的样品气 5 种不同浓度。依据指数关系以浓度为横坐标和峰面积为纵坐标，完成绘制各硫化物的定量拟合校正曲线，各化合物的线性关系如图 3 所示，其相关系数 R^2 列于表 4 中，均大于 0.998。

表 3 标准样品使用稀释器后获得的标气浓度 ($\mu\text{L/L}$)

No.	中文名称	标气浓度 1	标气浓度 2	标气浓度 3	标气浓度 4	标气浓度 5
		不稀释	稀释 5 倍数	稀释 10 倍	稀释 20 倍	稀释 100 倍
1	硫化氢	5.10	1.020	0.510	0.102	0.051
2	羰基硫	5.08	1.016	0.508	0.102	0.051
3	甲硫醇	4.86	0.972	0.486	0.097	0.049
4	乙硫醇	5.03	1.006	0.503	0.101	0.051
5	二硫化碳	5.10	1.020	0.510	0.102	0.051
6	二甲基二硫醚	4.98	0.996	0.498	0.100	0.050

使用 2.1 标样稀释 20 倍后的标气浓度 4 连续进样 2 次，考察仪器的重复性并计算检出限 ($S/N=3$)。峰面积重复性结果列于表 4 中，从表中可以看出，各组分的重复性良好，RSD 均小于 4%。计算仪器检出限表明，各组分检出限均小于 0.040 $\mu\text{L/L}$ 。

表 4 样品中各硫化物的定量相关系数和检出限

No.	中文名称	定量相关系数 R^2	峰面积重复性 RSD%	检出限 ($\mu\text{L/L}$)
1	硫化氢	0.9996	3.52	0.038
2	羰基硫	0.9998	0.86	0.023
3	甲硫醇	0.9995	0.81	0.030
4	乙硫醇	0.9982	1.96	0.017
5	二硫化碳	0.9993	2.01	0.003
6	二甲基二硫醚	0.9982	0.23	0.011

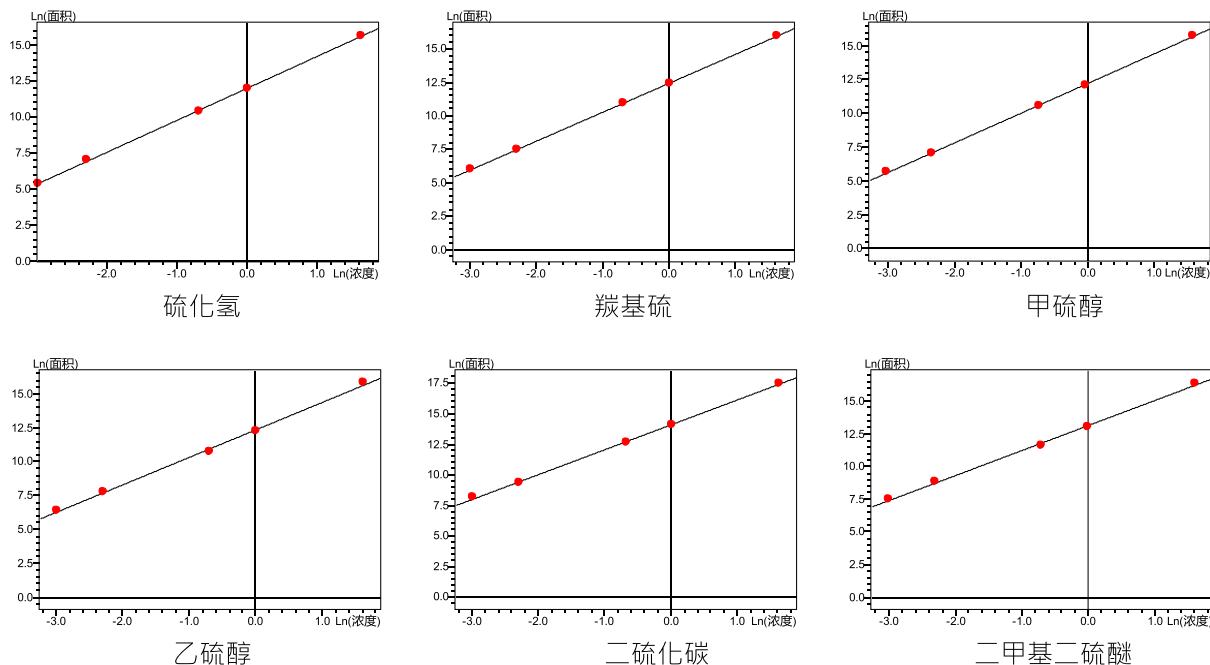


图3 5种不同浓度标样指数拟合校正曲线

■ 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪和岛津 SS-PLOT Sulfur 毛细柱和 FPD 检测器，搭配岛津 DLTR-2030 稀释器（阀箱版），利用一瓶高浓度标气建立 5 个浓度点的校正曲线，完成了煤气中各种微量硫化物的精细分离和含量准确测定。采用岛津稀释器绘制的各组份定量拟合相关系数 $R^2 \approx 0.998$ ，两次样品测定各组份峰面积重复性 RSD% 均小于 $< 4\%$ ，硫化氢的检出限 $< 0.05 \mu\text{L/L}$ ，方法稳定可靠，定量精准易操作，可广泛应用于各种煤制气和煤化工工艺气体中硫化物的含量分析和质量控制。

岛津应用云

