

实验室与分析

气相色谱法测定焦炉煤气中硫化氢

宁艳,王纯园,吴威

(柳州钢铁(集团)公司技术中心,广西柳州 545002)

摘要:用气相色谱法测定焦炉煤气中的硫化氢含量。该方法具有简便、快速等优点,准确度、精密度都较高,不受干扰物质二氧化硫的影响,完全满足成分复杂的焦炉煤气中硫化氢的测定。

关键词:气相色谱法;焦炉煤气;硫化氢

中图分类号:O 657.71

文献标识码:A

文章编号:1671-9905(2004)06-0033-02

H_2S 、 SO_2 、 COS 、 CH_3SCH_3 等等都是含硫化合物中的一种,它们在大气中易被氧化成 SO_2 , SO_2 与水接触易形成酸雾、酸雨等,对环境和生物造成破坏。工业上允许的空气中 H_2S 含量不超过 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在冶炼生产中,焦炉煤气均含有较高的 H_2S ,对环境、人体、生产均存在着较大的威胁,因此必须严格控制煤气中的 H_2S 含量。 H_2S 含量的准确测定,为现场煤气中含硫化合物的消除提供了科学加药的依据。而目前,相当一部分实验室采用的是化学法中的碘量法进行测定,该方法分析时间长,当干扰物质存在时易受其影响,测定结果的准确性较低。本文在通过大量对比实验后发现,色谱法在检测焦炉煤气中的 H_2S 时要优于化学法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

H_2S 标准气体:浓度分别为 35、123、148 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

5、10、50、100 mL 的注射器。

WLSP852 微量硫分析仪:在 $H_2=22$ 格, $O_2=8$ 格, $N_2=0.06$ 格;高压 \times 衰减=400(V) \times 1/8 的操作条件下,最低检出限为 $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

1.2 仪器主要结构

1.2.1 色谱系统

采用特殊处理过的 GDX-104 色谱柱。在室温下工作,主要用于分离 H_2S 和 COS 。

1.2.2 FPD 系统

该系统除火焰光度检测器外,还包括一个由 CA3140 集成运放组成的放大器以及光电倍增管工作所必须的高压稳压电源。

1.3 检测原理

仪器检测原理是:待分析的气体样品经过色谱分离柱后,不同的硫化物以不同的时刻进入 FPD,从而在记录仪上出现不同保留时间的色谱峰,因为硫化物响应与硫浓度的平方成正比,所以可根据待分析硫化物的色谱峰的大小在预先作好的双对数校正曲线上找出相应的硫浓度,从而进行硫化物的定量分析。

1.4 标准曲线的绘制

取 1.25、2.5、5、10、20 mL 浓度为 $123 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 H_2S 标准气体依次注入色谱仪分析,用双对数坐标纸以成分进样量对色谱峰高值绘制工作曲线,其相关性达到 0.9998。

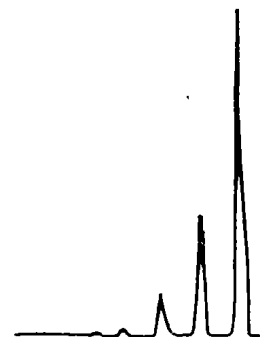


图1 H_2S 标气分析的色谱图

1.5 样品的测定

从现场用注射器直接采集 100 mL 的待测气体,直接注入 20 mL 样品进行测定。

2 结果与讨论

2.1 方法的准确度

用加入一定量的标准气体的回收试验对该方法的准确度进行检验,结果见表1。

表1 加标回收率试验

| 样品含量/ μg | 加标量/ μg | 测得值/ μg | 回收率/% |
|---------------------|--------------------|--------------------|-------|
| 7.9 | 2 | 9.7 | 99 |
| 21.6 | 5 | 26.1 | 98 |
| 41.1 | 10 | 51.5 | 101 |

表2 本法与化学法测定结果对照 / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

| 标气 | 工业用焦炉煤气 | | | | 民用焦炉煤气 | | | | |
|-------|---------|--------|--------|------|--------|--------|--------|------|------|
| | 进口 | | 出口 | | 进口 | | 出口 | | |
| | 本法 | 化学法 | 本法 | 化学法 | 本法 | 化学法 | 本法 | 化学法 | |
| 34.8 | 33.4 | 3400.1 | 3917.2 | 7.2 | 8.7 | 1500.7 | 1615.3 | 4.6 | 9.7 |
| 121.1 | 123.3 | 3660.7 | 4229.5 | 10.9 | 15.7 | 2612.2 | 3110.9 | 10.5 | 14.3 |
| 147.8 | 146.5 | 4800.4 | 5015.3 | 6.5 | 9.1 | 1750.4 | 1922.5 | 7.3 | 13.2 |

2.3.2 结果判定

2.3.2.1 现场焦炉煤气成分分析

经对现场焦炉煤气成分进行分析,发现其中含有大量的 H_2 外,还有 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2 及少量的 SO_2 。

2.3.2.2 干扰物质对两种检测方法的影响

在含量为 $148 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的标准气体中加入一定量上述各物质,分别用本法和碘量法进行测定,发现 SO_2 对碘量法的测定结果存在显著影响,测得值在 $(167 \pm 8) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,波动较大。其原因可能是 SO_2 与碘量法中的 Zn^{2+} 反应生成亚硫酸锌共沉淀,引起正干扰,且受 SO_2 含量多少的影响显著,使碘量法测定结果明显偏高。而 SO_2 对本法不会产生干扰,测得值在 $(148 \pm 3) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。由此判定,表2中色谱法的分析结果是准确的。由此可以看出,在测定成分复杂的焦炉煤气时,色谱法要优于化学法。

2.4 注意事项

2.4.1 FPD 检测器的影响

2.2 精密度试验

以6次测定标准样品及工业用焦炉煤气出口的样品,得到标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD 分别为 2.1% 和 1.7%。

2.3 对照实验

2.3.1 本法与化学法测定结果的对照

按照本文方法及化学法分别对浓度为 35、123、148 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的标气及两个焦炉煤气进出口进行检测,结果见表2。由表中可以看出,本法与化学法在测定高纯度 H_2S 时结果一致,但在现场样品的检测中,测定结果出现了明显的差异。

FPD 烟囱部分的温度升至高于 100°C 后(约 1

h) 才能点燃氢焰,否则检测器积水,无法进行分析。

2.4.2 恒温室温度的控制

温度不超过色谱柱允许的最高温度,否则将导致检测器污染,灵敏度下降,且色谱柱变质,硫化物吸附损失增加,最终无法分析。

2.4.3 高浓度与低浓度样品的测定

在测定高浓度样品时,可取一定体积的待测样品与空气混合稀释后测定;对于低浓度样品,可改变仪器当前的操作条件,提高高压即可进行更低浓度的样品检测。

采用本法测定成分复杂的焦炉煤气中的 H_2S 含量时,测定方法简单、快速,方法准确度、精密度均达到国家规定的标准,且不受干扰物质 SO_2 的影响,值得现场推广应用。

参考文献:

- [1] 空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.

Determination of Hydrogen Sulfide in Cokeoven Gas by Gas Chromatography

NING Yan, WANG Chun-yuan, WU Wei

(Technical Research Center of Liuzhou Iron & Steel Group Corp., Liuzhou 545002, China)

Abstract: The content of hydrogen sulfide in cokeoven gas was determined by Gas Chromatography. This method had high accuracy and precision and it didn't affect by sulfur dioxide.

Keywords: gas chromatography; cokeoven gas; hydrogen sulfide