

用国产新型色谱填料和仪器测定合成氨原料气中的痕量硫化氢

聂铁铮 李秀梅 刘思东 王庆华*

(东北师范大学化学系, 长春)

在合成氨工业中, 由于硫化氢会使催化剂中毒, 所以脱除硫化氢是不可缺少的重要环节。而脱硫效果如何, 直接影响到催化剂和工艺条件的选择。近年来, 我系研制出一种新型酞菁钴脱硫剂, 效果比一般采用的对苯二酚要好。但是, 硫化氢究竟脱除到什么程度, 尚无法得知。我们针对这一问题进行研究, 取得了一些经验, 仅供有关部门参考。

(一) 痕量硫化氢的气相色谱分析方法

参照大气中及口腔气中痕量硫化氢气体的气相色谱分析(1—4), 国外所采用的仪器设备不仅难以得到, 而且进口石墨化碳黑填料来源短缺, 价格昂贵。我们采用国产SP—501型气相色谱仪、双火焰光度检测器(山东省鲁南化工仪器厂生产)和国产新型色谱填料石墨化碳黑(吉林市炭素厂和吉林化学工业公司研究院研制), 其他辅助设备也都是国产的。经过反复试验, 建立了对化肥厂原料气中的硫化氢的分析测定方法。

为了避免柱管内壁对硫化氢的吸附, 我们采用长1.6米、内径3毫米的国产聚四氟乙烯管作色谱柱, 内装国产石墨化碳黑STH—2(60—80目), 并涂以1%磷酸和1.5%XE—60改性。实验表明, 国产色谱仪、检测器和石墨化碳黑的性能良好, 硫化氢与共存的硫化物之间分离良好, 所得色谱峰峰形对称(见图1), 定量工作曲线线性良好(见图2), 可以测定ppb级的硫化氢(对硫化氢的最小检出量为 1.3×10^{-12} 克)。方法准确度符合痕量分析要求。

(二) 利用现有条件解决标准气的配制问题

我们在买不到硫化氢标准气和渗透管的情况下, 自己动手制备硫化氢气, 并自制了压力配气装置, 成功地配制了各种浓度的硫化氢标准气。

制备硫化氢是用硫化亚铁加盐酸, 用水洗除掉氯化氢, 用碘除去可能产生的砷化氢, 用无水氯化

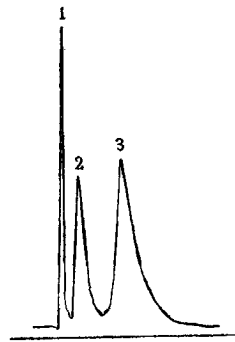


图1 硫化物色谱图

1. $H_2S(19'')$,
2. $SO_2(32'')$,
3. $CS_2(1'10'')$.

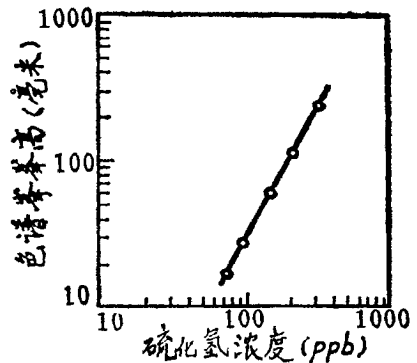


图2 硫化氢定量工作曲线

钙和五氧化二磷脱水。

所得硫化氢气, 用SP—2305型气相色谱仪, 热导池检测器和GDX—102固定相, 分别用氮气和氢气作载气, 进行了色谱定性、定量分析, 测得其中仅含少量氢、氮和氧, 硫化氢纯度达94.5%, 可以按此浓度进行压力配气。

(三) 色谱条件的选择

为了提高测定 H_2S 的灵敏度, 我们选用 $L_{1.6}(4^3)$ 正交表, 对条件试验进行了设计, 既减少了实验次数, 又得到了满意的效果。从峰高数据看, 以下列色谱条件最好(表1)。

此外, 我们还求出了定量工作曲线的回归方

* 王庆华是一九八〇级学生, 参加研究工作的学生还有: 贾国祝、王昭奇、孟月和李建业。

表 1 最佳色谱条件

柱温	N ₂	H ₂	Air ^上	Air ^下
70℃	43毫升/分	85毫升/分	125毫升/分	40毫升/分

仪器其他条件：汽化室80℃，检测室120℃，灵敏度10，衰减1/8，负高压-800伏。

程，并进行了方差分析，证明定量工作曲线是可靠的。（工作曲线斜率1.92，与文献一致。）

(四) 由于H₂S的吸附作用，宜用聚四氟乙烯袋采气。如无聚四氟乙烯袋，则采用聚乙烯瓶，

于5小时内进行测定。

本方法还可应用于大气、天然气及煤气中痕量H₂S的测定。

参 考 文 献

- (1) Fabrizio Bruner et al., Anal. Chem., 44, 2070(1972).
- (2) R.K. Stevens et al., ibid, 43, 827(1971).
- (3) A.R. Blanchette et al., ibid, 48, 729(1976).
- (4) C. David Pearson et al., ibid, 49, 123(1977).
- (5) 《化工企业空气中有害物质测定方法》，化学工业出版社，27页，1983.

(收稿日期：1984年7月16日)

关于102-G气相色谱仪高速化的探讨

陈 裕 森

(广东工学院化工系，广州)

近十年来，国外已有高速气相色谱仪生产，而我国尚未见有此类性能的仪器。本文以著名的Van Deemter速率方程和保留时间近似式为依据，通过对102-G气相色谱仪的色谱柱及气路各部件的改进，以求实现高速化，并已取得初步成效，分析速度提高一倍以上。

(一) 仪器结构的改进

气相色谱仪（以下简称GC）的高速化，就是设法使普通GC的分析速度加快，这是本文所追求的目标。普通GC的分析时间需十多分钟至半小时以上；而高速GC只需几秒到几分钟。因此，GC的高速化可以节省时间，提高工效。本文系在上海分析仪器厂生产的102-G GC的基础上，对仪器的结构作了如下一些改进：

1. 色谱柱及填充固定相：

(1) 柱管：102-G GC的柱管只有φ4毫米一种，长度1米及2米；本人选用φ2~3毫米的聚四氟乙烯作色谱管，长度有0.5米和1.0米两种。

(2) 担体的粒度：作为高速化分配柱担体，其粒度选用150~160目；吸附柱用的吸附剂，因不必涂布固定液，故粒度可以更细些，采用180~200目；对于分配柱，由于担体上要涂布固定液，若粒度太小，则载气难以通过，故分配柱担体的粒度应比吸附柱略粗些。

(3) 液担比：本试验选用国产上试102硅烷化担体。此担体由于表面已硅烷化，故液担比可比普通色谱柱大为减少，（可采用≤3%）于是固定液液膜厚度 δ_f 只有普通色谱固定相的 $\frac{1}{4}$ 左右，对降低 H_{eff} 大为有利。

由于柱管直径小，固定相粒度也比普通色谱小得多，故色谱柱装填比较困难。本试验采用使聚四氟乙烯管拉直竖起来震动加泵抽吸并用的方法装柱。因柱管为半透明，可用目视法检查装填是否均匀紧密，此外还可用下列指标加以校验，看看所装柱是否合格：

1米分配柱：柱前压力为4公斤/厘米²时，载气流速应为20~40毫升/分，

0.5米吸附柱：柱前压力为4公斤/厘米²时，载气流速应为15~30毫升/分。

2. 色谱柱后与检测器间连接导管：

原102-G机上连接管内径为1毫米，为了尽量减少死体积 V_0 ，此连接管应更短些，鉴于加工能力和材料来源，本试验只在原管中插入数根极细的不锈钢丝。

3. 检测器的选用：

快速分析要求各组分在柱后快速流出，有的组分在10~20秒左右即能流出，故只有响应速度快的检测器才能使用。原102-G机上的FID检测器死体积很小，其响应速度在1秒以内，基本上符合快速