

制氧生产控制分析的气相色谱法

——介绍国产 GDX-104 色谱担体的应用

汤国民 庄秀润 林 微

(化学化工系)

提 要

本文介绍使用国产 GDX—104 色谱担体作固定相, 气相色谱法测定干燥空气中微量水份, 液氧中硫化氢和二硫化碳的色谱条件。在特定的条件下, 以热导池检测器, 使用 1 毫伏的记录仪, 其灵敏度分别为: 1 微克水产生 180~190 毫米峰高; 1 微克的硫化氢、二硫化碳均产生 10 毫米左右的峰高。

前 言

目前国内制氧生产控制分析, 一般都是采用化学分析法^[1], 随着科学技术的发展, 气相色谱技术在我国普及, 推广气相色谱技术于制氧生产控制分析中是当务之急。

传统的化学分析法存在不少问题, 有的操作手续麻烦, 有的分析在某种情况下得不到正确的结果。例如, 液氧中乙炔是作为碳氢化合物的典型, 每天必做的控制分析项目之一。采用经典的乙炔铜比色法, 严重地遭到硫化氢的干扰, 轻者则使试液与标准的色调不一致, 难于进行颜色比较; 重者则使试液色调变黄, 无法比色。作者曾对用乙炔铜比色法测定液氧中乙炔时吸收液发黄的原因进行了探讨^[2], 发现硫化氢存在时, 不但色调不一致, 勉强进行比色其结果总是偏低, 有时根本无法比色, 碱石棉吸收硫化氢^[3]虽可以消除硫化氢的干扰, 但碱石棉对乙炔亦有吸收作用, 损失颇大, 比色的结果仅为气相色谱法的三分之二左右, 仅此一例也可说明制氧生产控制分析应用气相色谱技术是必不可少的。

在我们所介绍的方法中, 考虑到工业生产的要求, 尽可能采用简单的色谱柱, 以一柱多用, 简化操作为原则。在仪器的选择上, 我们推荐使用上海分析仪器厂生产的 102G—D 型气相层析仪, 不用改造即可使用, 但作为热导池检测器的记录仪, 量程应为 1 毫伏, 把色谱仪所附带来的双笔记录仪中的一笔的量程改为 1 毫伏, 也是十分简便的事情。这样就可用于制氧生产的控制分析。

实 验 部 份

一、各组份在 GDX—104 色谱担体上的保留时间

文献介绍二氧化碳, 硫氧化碳, 硫化氢, 二硫化碳和二氧化碳的气相色谱分析法^[3, 4], 其固定相均必须涂渍固定液, 不如用 GDX—104 担体直接使用方便, 另外从文献所附的色谱图来看, 分离也不够理想。在 65~70℃ 柱温下, 使用国产的 GDX—104 色谱担体固定相 ($\phi 2 \times 1500$ 毫米不锈钢柱, 60~80 目), 在氢载气流速 15 毫升/分 (柱前压为 0.5 公斤/厘米²) 的条件下, 各组份均能得到很好地分离, 保留时间如下:

组份名称	保留时间	讯号符号
CO, CH ₄ , O ₂	13"	+
CO ₂	23"	-
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	35"	+
C ₂ H ₆	44"	+
H ₂ S	58"	-
H ₂ O	1' 4"	+
COS	1' 36"	-
SO ₂	2' 47"	-
CS ₂	21' 17"	-

上述各组份的定性保留时间, 可以作为定量分析的依据, 只要选择适当的柱温和流速, 就可以分别测定水、硫化氢、二硫化碳等组份的含量。

二、干燥空气中微量水份的测定

色谱条件

色谱仪 上海分析仪器厂生产的 102G—D 型气相层析仪。将双笔记录仪中一笔量程改为 1 毫伏, 用于记录热导检测器的讯号。另一笔的量程仍保持原来的 5 毫伏, 用于记录氢焰检测器的讯号

色谱柱 $\phi 2 \times 1500$ 毫米不锈钢柱, 内填 GDX—104 色谱担体 (60~80 目)。使用时必须注意三点: (1) GDX—104 在填柱前, 必须事先通氮气加热至 200℃ 活化处理 10 小时^[5], 通氮气冷却至室温后填柱; (2) 色谱柱管接入色谱仪的系统流程中时, 应折去原来进样器到色谱柱, 色谱柱到热导池检测器中的连接管, 使色谱柱两端直接与进样器, 热导池检测器连接。这样可提高微量水测定的再现性; (3) 色谱柱在加温下, 必须通氮气保护, 只有在室温下才能切断氮气。

柱温 120℃。

气化室温度 150℃。

载气 氮气流速 35~40 毫升/分 (柱后用皂沫流量计测量)。必须注意载气的干燥净化, 干燥程度越好, 水的测定灵敏度就越高, 我们使用两支 $\phi 40 \times 250$ 毫米的 5 A 分子筛干

燥管(20~40目的5A分子筛,事先在550℃的高温炉加热处理3—4小时,在真空干燥器冷却后装管待用)。

热导池检测器 桥电流120毫安。

记录仪 全量程为1毫伏,纸速10×60毫米/小时,

条件试验小结

(1)载气氮气的最佳流速,从图1可以看出为35~40毫升/分。

(2)文献^[6]指出,水峰的峰高是随柱温的升高而增高,在120℃的柱温下,每1微克水峰高为180~190毫米。制氧生产的原料气,干燥空气的露点一般在-50℃以下,若以露点为-50℃,即其含即其含水量为0.033微克/毫升^[7],按上述的灵敏度,2毫升样气其水峰高在10毫米以上。

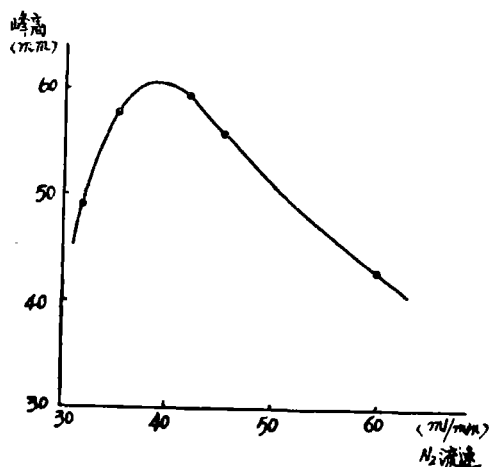


图1 在120℃柱温下,氮气流速对0.352μg H₂O峰高的影响

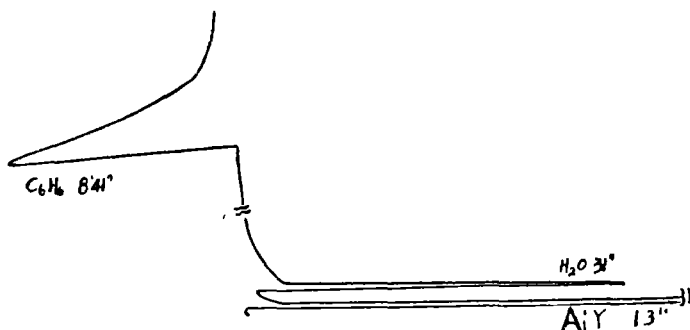


图2 在120℃柱温 N₂ 流速35—40毫升/分条件下,水峰的保留时间和色谱图

注意 进样用的注射器,必须用样品多次置换,防止室内空气中的水份沾染,使结果偏高。

三、液氧中硫化氢、二硫化碳含量的测定

(一) 硫化氢含量的测定

色谱条件

柱温: 60~65℃ 气化室温度: 室温

载气: 氮气, 流速 16~18 毫升/分 (柱后用皂沫流量计测量), 其它色谱条件与干燥空气中微量水的测定相同。

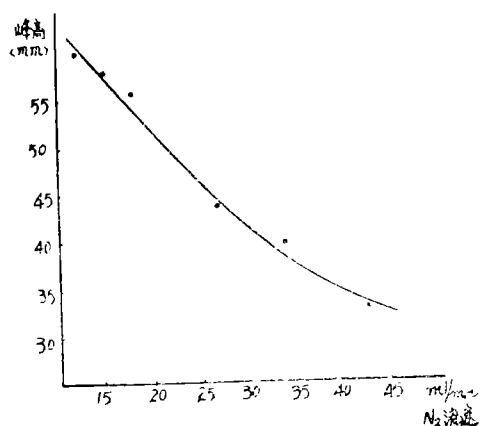


图3 在 42℃ 柱温下, 载气 N₂ 流速对 8.9ug H₂S 峰高的影响

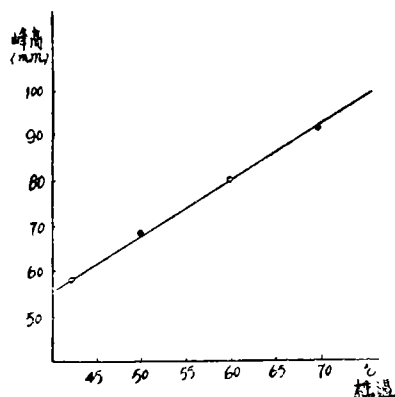


图4 在 15ml/min 氮载气流速下, 柱温对 8.6ug H₂S 峰高的影响

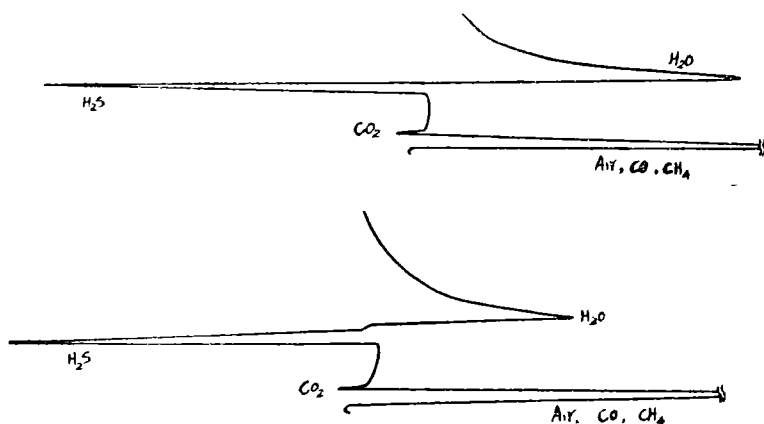


图5 在 16~18ml/min 氮载气的流速下, 不同柱温对 H₂S 与 H₂O 峰分离的色谱图

条件试验小结

从图 3 可以看出, 载气流速越低, 灵敏度 (峰高) 越高。

从图 4 可以看出, 温度越高, 灵敏度 (峰高) 越高。为了能与水峰完全分离, 选定柱温在 60~65℃ 之间较为恰当, 参见图 5。在 65℃ 柱温下, 载气流速 16~18 毫升/分的情况

下, 硫化氢的灵敏度为每微克产生约 10 毫米峰高。

(二) 二硫化碳的测定

色谱条件

柱温: 150℃ 汽化温度: 170℃

载气: 氮气, 流速 26~27 毫升/分 (柱后用皂沫流量计测量)。

其它色谱条件与干燥空气中微量水的测定相同。

条件试验小结

从图 6 可以看出, 在 120℃ 柱温下, 氮载气最佳流速 26~27 毫升/分, 此时二硫化碳的灵敏度 (峰高) 最高、

从图 7 可以看出, 柱温越高, 灵敏度 (峰高) 越高。从图 8 可以看出, 柱温不仅影响二硫化碳的峰高, 还影响峰形, 柱温越高, 峰形越对称尖锐, 同时还大大缩短二硫化碳的保留时间, 有利于加快分析速度。

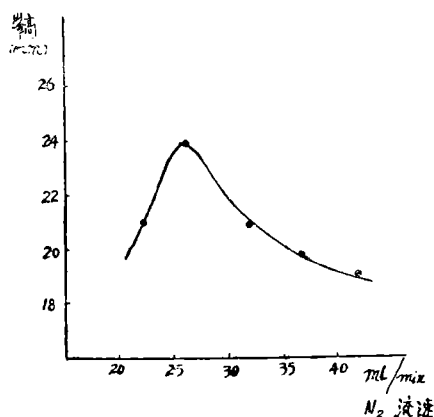


图6 在 120℃ 柱温下, N₂ 载气流速对 5 μg CS₂ 峰高的影响

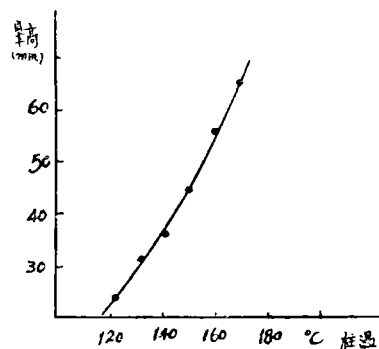


图7 在 26~27 mL/min N₂ 载气流速下, 柱温对 5 μg CS₂ 峰高的影响

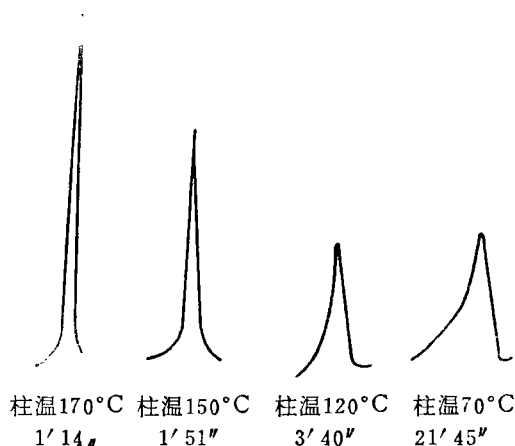


图8 在 N₂ 载气 26~27 毫升/分流速下, 不同柱温对 5 μg CS₂ 色谱峰及保留时间的影响

在氮气流速为 26~27 毫升/分, 柱温 150℃ 时, 每微克 CS_2 产生约 10 毫米峰高。

(三) 液氧中硫化氢, 二硫化碳的分析操作

于一升圆底烧瓶中, 取液氧 300~500, 按图 9, 连接仪器, 用蛇形管在液空中冷冻浓集液氧中的杂质组份。液氧试样蒸发完后, 打开弹簧夹, 通入纯氮气数分钟, 以吹除氧气。然后拆去圆底烧瓶, 蛇形管进出口各接一支 100 毫升医用玻璃注射器, 把蛇形管从液空中的杜瓦瓶中取出, 让室温自然加热蛇形管至室温, 膨胀气体自然进入注射器中, 来回抽拉蛇形管两端注射器, 使样气混合均匀。读取气体的总体积 (包括蛇形管内的气体体积——蛇形管的体积事先用蒸馏水充满, 以称量法校正之)。取样 1~5 毫升, 按上述硫化氢、二硫化碳测定的色谱条件测定之。

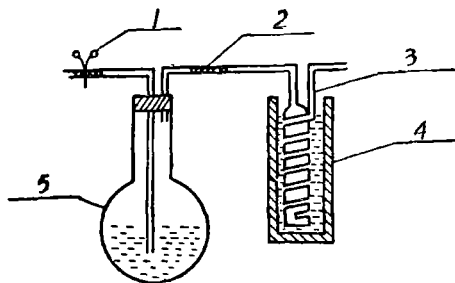


图 9 液氧中杂质气体浓集仪器装置图

1. 弹簧夹 2. 橡皮管
3. 蛇形气体浓集管 4. 杜瓦瓶
5. 1000ml 圆底烧瓶

参 考 文 献

- 〔1〕南京化肥厂, 合成氨生产分析测定方法, 化学工业出版社, (1969), 147—172.
〔2〕汤国民等, 三化技术, 7 (1979), 36—38.
〔3〕J. A. Schols, Anal. chemistry, 33(1961), 359—360.
〔4〕Hodges, C. T. and R. F. Marson, Anal chemistry, 37(1965), 1065—1066.
〔5〕中国科学院化学研究所色谱组, 分析化学, 1, 3(1973), 50.
〔6〕王义如、袁樟林, 气相色谱分析(1974年会议资料选编), 原子能出版社, (1974), 52—57.
〔7〕王维通, 痕量水分分析, 科学出版社, (1982), 76—77.