



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108333284 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(21)申请号 201810127070.1

(22)申请日 2018.02.08

(71)申请人 北京雪迪龙科技股份有限公司

地址 102206 北京市昌平区回龙观国际信息产业基地3街3号

(72)发明人 敖小强 张云

(74)专利代理机构 北京律和信知识产权代理事务所(普通合伙) 11446

代理人 刘国伟 王月春

(51)Int.Cl.

G01N 30/68(2006.01)

G01N 30/06(2006.01)

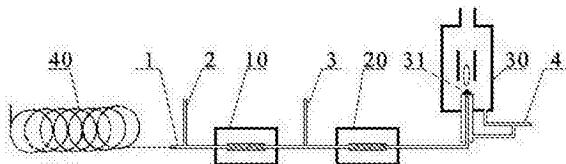
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

基于催化转化技术检测含碳化合物的方法及其系统

(57)摘要

本发明涉及一种基于催化转化技术检测含碳化合物的方法及其系统。所述方法包括：(1)将待检测样品在氧气存在的条件下催化氧化燃烧生成二氧化碳；(2)将步骤(1)生成的二氧化碳在氢气存在的条件下催化加氢还原生成甲烷；(3)通过氢火焰离子化检测器检测步骤(2)生成的甲烷。本发明提供的方法和系统使用催化氧化燃烧和催化加氢还原的技术间接实现利用氢火焰离子化检测器检测微量或痕量含碳化合物，能同时测定CO和CO₂和有机物，特别是对常规方法难以检测的如甲醛、甲酸、甲酰胺等都具有相当高的检测灵敏度。



1. 一种基于催化转化技术检测含碳化合物的方法,其特征在于,包括:

- (1) 将待检测样品在氧气存在的条件下催化氧化燃烧生成二氧化碳;
- (2) 将步骤(1)生成的二氧化碳在氢气存在的条件下催化加氢还原生成甲烷;
- (3) 通过氢火焰离子化检测器检测步骤(2)生成的甲烷。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中的氢火焰离子化检测器燃烧使用的氢气来自步骤(2)催化加氢后剩余的氢气。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(3)包括氢气和尾吹空气混合后带着待检测的甲烷从所述氢火焰离子化检测器的喷嘴中流出,在所述喷嘴周围的空气中燃烧;所述氢气和所述尾吹空气的体积流量比优选为(0.8~1.1):1。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)前还包括:

将样品通过色谱柱分离得到待检测样品;

对样品进行富集-热脱附处理得到待检测样品,所述富集-热脱附处理为通过吸附管中的吸附剂富集样品中的待检测样品,再通过高温脱附得到待检测样品。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中的燃烧为无焰燃烧,燃烧温度390℃及以上。

6. 根据权利要求1-5任一所述的方法,其特征在于,所述待检测样品选自CO、CO₂和有机物中的一种或多种,所述有机物优选自甲醛、甲酰胺和甲酸中的一种或多种。

7. 一种检测含碳化合物的系统,其特征在于,包括:

氧气管路、样品管路、氢气管路、空气管路、催化氧化炉、甲烷转化炉和氢火焰离子化检测器;

所述样品管路、所述催化氧化炉、所述甲烷转化炉和所述氢火焰离子化检测器依次连接;

所述氧气管路位于所述催化氧化炉之前,并与所述样品管路相通;

所述氢气管路位于所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉之间,并与连接所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉的管路相通;

所述空气管路与所述氢火焰离子化检测器相通。

8. 根据权利要求7所述的系统,其特征在于,所述空气管路分为两路,一路与所述氢火焰离子化检测器相通,另一路与连接所述甲烷转化炉和所述氢火焰离子化检测器之间的管路相通。

9. 根据权利要求7所述的系统,其特征在于,还包括:

第一色谱柱,所述第一色谱柱的出样口连接所述样品管路的进样口;

吸附柱,所述吸附柱的出样口连接所述第一色谱柱的进样口。

10. 根据权利要求7-9任一所述的系统,其特征在于,还包括:碳氧化物管路和第二色谱柱,所述第二色谱柱的出样口连接所述碳氧化物管路,所述碳氧化物管路与连接所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉的管路相通。

基于催化转化技术检测含碳化合物的方法及其系统

技术领域

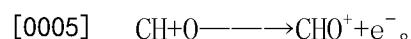
[0001] 本发明总地涉及含碳化合物的检测,具体涉及一种基于催化转化技术检测含碳化合物的方法及其系统。

背景技术

[0002] 大气环境中的含碳化合物主要包括碳氧化合物和碳氢化合物,碳氧化合物主要是一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂),碳氢化合物即有机物,主要包括饱和烃类、不饱和烃类,以及含氧烃类,如醛、酮、醇、酸、醚、酯等。

[0003] 目前,对含氧烃类没有比较理想的测量方法,而它们又是大气挥发性有机化合物(VOCs)中重要的一类,大多具有较高反应活性,能参与大气光化学反应。研究已证实很多含氧烃类会对人体健康造成非常大的伤害。比如,甲醛是人们最为熟知的致癌致畸类空气污染物之一,长期、低浓度接触甲醛会引起人体机能衰退和产生病变;甲酰胺已经被欧盟化学品管理局分类为具有生殖毒性的物质,被欧盟相关法规列为高关注物质候选清单中。通常采用比色法、光度法、化学滴定法等对这类含氧有机物进行检测。但这些方法前处理复杂,使用化学用品较多,而且很多测量方法误差较大,灵敏度也不高。

[0004] 氢火焰离子化检测器(FID)是气相色谱仪器中最常用的检测器之一,不仅对大多数有机物具有很高灵敏度和相当宽的线性范围,而且成本低,操作维护简单,自1958年问世以来,得到迅速而广泛的应用,成为分析有机化合物的强有力工具。氢火焰离子化检测器的内火焰为富氢焰,外火焰为富氧焰。在火焰下部,从燃烧区向内扩散的氢原子流量较大,烃类首先产生热氢解作用,形成甲烷、乙烯和乙炔的混合物。然后这些非甲烷烃类与氢原子反应,进一步加氢成饱和烃。在低于600℃温度下,c-c键断裂,最后所有的碳均转化成最基本的、共同的响应单位——甲烷,然后再经过电离过程产生信号。电离过程的反应式如下:

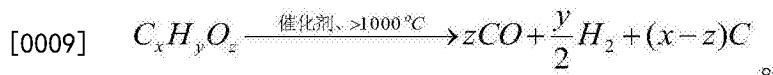


[0006] 所以,这种检测器得到的响应值一般与被测组份中碳原子数成正比,对碳有等摩尔数的响应,也被称之为“等碳响应”。但如果被测有机物组份分子中含有不饱和键或其它杂原子官能团(如氮、磷、硫,卤素等)时,检测器的响应值会受到影响。特别是低碳含氧有机化合物,比如甲醛、甲酸、甲酰胺等,响应值很小甚至几乎没有响应,并且氢火焰离子化检测器对含碳无机化合物,比如一氧化碳和二氧化碳,则完全没有响应。

[0007] 现有技术中也有采用氢火焰离子化检测器检测微量CO、CO₂,通常是先将CO、CO₂加氢还原为CH₄。该方法主要包括载气带着样品经色谱柱分离后,与一路氢气混合进入甲烷转化炉,CO、CO₂样品在温度大约350℃的转化炉中催化加氢转化成甲烷,然后通过氢火焰离子化检测器检测,可容易地分析ppm级及以下的CO、CO₂。但该方法只能实现部分含氧有机物的分析。当采用金属(Pd, Pt, Ru, Rh, Ni-A1等)催化的加氢还原时,只有醛基和羰基可以加氢被还原为对应的醇,且实际上是加上氢负离子,而不是氢原子;而羧基和酯基中的碳氧双键一般不能发生加成反应,除非采用很强的还原剂,比如氢化铝锂(LiAlH₄)等。但氢化铝锂易燃易爆,遇水即爆炸性分解,难于实用化。因此,很多酸类、酯类(比如甲酸)并不能采用这种方法。

法测量。

[0008] 此外,还有采用氧选择性火焰离子化检测器(OFID)检测含氧化合物。主要方法为样品经色谱柱分离后的组分先进入裂解炉,在1000℃以上进行裂化反应,烃类转化成氢气和碳,而含氧化合物中的氧原子在此转化成CO,随后进入甲烷转化炉生成甲烷,再进入FID进行检测。裂解炉中裂化反应器为螺旋型的铂/铑毛细管固定在一绝缘架上,用低压电源直接加热至1000~1400℃。在此条件下,发生裂化反应如下:



[0010] 反应后形成的一薄碳层附于铂/铑毛细管的内壁。

[0011] 甲烷转化炉中甲烷化反应器是用一根短的氧化铝PLOT(多孔层开管柱Porous Layer open tubular column)玻璃毛细管,其内壁再吸附镍催化剂,直接插在通常FID的底座中,通入氢气,温度保持在350℃。在裂解炉中形成的CO在此转化成甲烷:



[0013] 因OFID响应机理十分明确,分子中有一个氧原子,就可产生一个CO分子。故计算CO分子量占有机物分子量的比例,即可算得其重量响应值。OFID的响应正比于化合物中氧的百分含量,即对氧有等摩尔数的响应,是一种选择性的检测器,只能很好的分析含氧有机物,但对于不含氧有机物比如饱和烃类和不饱和烃类均无响应。而且操作条件比较苛刻,裂解反应发生后,在铂/铑毛细管内壁生成一薄层碳,这个碳层有助于裂解反应并抑制烃响应,因此需要时常注入的大量碳氢化合物生成积碳或注入适量的氧气或空气使积碳燃烧生成CO₂而除去多余的积碳,从而保证合适的碳层厚度。另外,裂解炉温度越高,裂解率越高则检测灵敏度越高,但过高的温度会导致降低了反应器裂解元件的寿命;气路中如果含有微量的O₂、H₂O、CO、CO₂等含氧化合物,它们会干扰含氧化合物的分析,并能消耗积碳,同时大量放热,损坏裂解元件。而且,这些物质的存在会使得仪器背景噪声升高,基线不稳。因此,要对载气和氢气进行严格净化处理,并要求系统绝对密封,不得有丝毫泄露。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供使用催化氧化燃烧和催化加氢还原的技术间接实现利用氢火焰离子化检测器检测含碳化合物的方法以及系统。

[0015] 本发明提供了一种基于催化转化技术检测含碳化合物的方法,其中,包括:

[0016] (1)将待检测样品在氧气存在的条件下催化氧化燃烧生成二氧化碳。

[0017] (2)将步骤(1)生成的二氧化碳在氢气存在的条件下催化加氢还原生成甲烷。

[0018] (3)通过氢火焰离子化检测器检测步骤(2)生成的甲烷。

[0019] 优选地,根据前述的方法,其中,步骤(3)中的氢火焰离子化检测器燃烧使用的氢气来自步骤(2)催化加氢后剩余的氢气。

[0020] 更优选地,根据前述的方法,其中,步骤(3)包括氢气和尾吹空气混合后带着待检测的甲烷从所述氢火焰离子化检测器的喷嘴中流出,在所述喷嘴周围的空气中燃烧;所述氢气和所述尾吹空气的体积流量比优选为(0.8~1.1):1。

[0021] 优选地,根据前述的方法,其中,在步骤(1)前还包括:将样品通过色谱柱分离得到待检测样品。对样品进行富集-热脱附处理得到待检测样品,所述富集-热脱附处理为通过

吸附管中的吸附剂富集样品中的待检测样品,再通过高温脱附得到待检测样品。

[0022] 或优选地,根据前述的方法,其中,步骤(1)中的燃烧为无焰燃烧,燃烧温度390℃及以上。

[0023] 更优选地,根据前述的方法,其中,所述待检测样品选自CO、CO₂和有机物中的一种或多种,所述有机物优选自甲醛、甲酰胺和甲酸中的一种或多种。

[0024] 本发明还提供了一种采用上述任一方法检测含碳化合物的系统,其中,包括:氧气管路、样品管路、氢气管路、空气管路、催化氧化炉、甲烷转化炉和氢火焰离子化检测器;所述样品管路、所述催化氧化炉、所述甲烷转化炉和所述氢火焰离子化检测器依次连接;所述氧气管路位于所述催化氧化炉之前,并与所述样品管路相通;所述氢气管路位于所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉之间,并与连接所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉的管路相通;所述空气管路与所述氢火焰离子化检测器相通。

[0025] 优选地,根据前述的系统,其中,所述空气管路分为两路,一路与所述氢火焰离子化检测器相通,另一路与连接所述甲烷转化炉和所述氢火焰离子化检测器之间的管路相通。

[0026] 优选地,根据前述的系统,其中,还包括:第一色谱柱,所述第一色谱柱的出样口连接所述样品管路的进样口;吸附柱,所述吸附柱的出样口连接所述第一色谱柱的进样口。

[0027] 更优选地,根据前述的系统,其中,还包括:碳氧化物管路和第二色谱柱,所述第二色谱柱的出样口连接所述碳氧化物管路,所述碳氧化物管路与连接所述催化氧化炉和所述甲烷转化炉的管路相通。

[0028] 本发明提供的方法和系统使用催化氧化燃烧和催化加氢还原的技术间接实现利用氢火焰离子化检测器检测微量或痕量含碳化合物,能同时测定CO和CO₂和有机物,特别是对常规方法难以检测的如甲醛、甲酸、甲酰胺等都具有相当高的检测灵敏度。

[0029] 由于第一级反应采用催化氧化的方法,无论是烃类还是含氧烃类都能反应转化成二氧化碳,所以测量物质的种类比背景技术中介绍的两种方法都要广泛;此外,催化氧化还能将某些有害物质燃烧掉,减小甲烷化炉中的催化剂(镍触媒等)中毒的可能性。

[0030] 采用催化氧化燃烧和催化加氢还原的技术,所有这些化合物产生的响应只与碳元素的质量相关,比如甲醛、甲酸、甲酰胺等就与甲烷具有相同的灵敏度。由于采用这种方法无论对烃类还是含氧烃类都具有“等碳响应”,所以只需校准这些化合物其中的一种,就可以定量分析其它的化合物。特别是在标准样品难以取得的条件下非常有用,比如甲醛容易通过热和光化学过程发生聚合和氧化反应,因而标气的制作和保存相当困难。通过催化氧化燃烧和催化加氢还原的方法来测量,只用甲烷当标准样品就可以很容易对甲醛做定量分析。

[0031] 该系统中的催化氧化炉的温度远低于裂解炉的温度,也不产生积碳,有利于提高工作元件的寿命,并且操作条件相对简单,不怕氧气等杂质危害;催化氧化炉和甲烷转化炉的两种催化反应的温度相同,可以进行一体化设计,有利于仪器小型化;催化氧化炉成本低,易于推广使用。

[0032] 在本方法和系统中的氢火焰离子化检测器采用预混—扩散焰的方式,提高了化合物测量的灵敏度。常用的氢火焰离子化检测器工作方式是采用氮气作载气的氢氧扩散火焰,内火焰为富氢焰,外火焰为富氧焰。氧氢火焰温度较高会导致离子的复合作用增强,降

低信号的响应值。在本方法和系统中采用了尾吹空气,一方面能加大喷嘴出口线速度,改善峰形,另一方面可以从火焰的内部提供了反应所需的氧气,增强离子化效率,又提供了稀释温度所需要的氮气,减少离子复合作用,因而大大提高了响应值。

附图说明

- [0033] 图1为本发明实施例的检测含碳化合物的系统结构图;
- [0034] 图2为本发明另一实施例的检测含碳化合物的系统结构图;
- [0035] 图3为实施例1的测试谱图;以及
- [0036] 图4为实施例2的测试谱图。
- [0037] 附图标记:
- [0038] 10、催化氧化炉,20、甲烷转化炉,30、氢火焰离子化检测器,31、氢火焰离子化检测器的喷嘴,40、第一色谱柱,50、第二色谱柱,1、样品管路,2、氧气管路,3、氢气管路,4、空气管路,5碳氧化物管路。

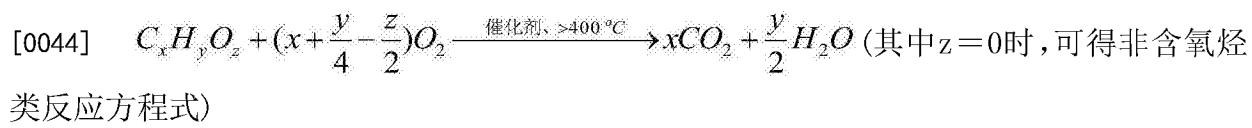
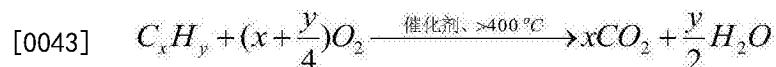
具体实施方式

[0039] 以下结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式进行更加详细的说明,以便能够更好地理解本发明的方案以及其各个方面的优点。然而,以下描述的具体实施方式和实施例仅是说明的目的,而不是对本发明的限制。

[0040] 如图1所示,本发明提供了一种检测含碳化合物的方法及系统,所述系统包括:依次连接的催化氧化炉10、甲烷转化炉20和氢火焰离子化检测器30;还包括:样品管路1、氧气管路2、氢气管路3和空气管路4;样品管路1与氧气管路2连通后再与催化氧化炉10连接,氢气管路3位于催化氧化炉10和甲烷转化炉20之间,并与连接催化氧化炉10和甲烷转化炉20的管路相通;空气管路4与氢火焰离子化检测器30相通。

[0041] 首先,将待检测样品在氧气存在的条件下催化氧化燃烧生成二氧化碳;其中,待检测样品通过样品管路1和来自氧气管路2中的空气或氧气混合后,进入催化氧化炉10的反应室进行催化氧化反应。在一些实施例中,反应室的温度保持在400℃以上,待检测样品在反应室中的铂、钯、钌等贵金属催化剂作用下进行无焰燃烧。调节氧气管路2中的空气或氧气流量,补充过量的氧气,使得待检测样品中的含碳化合物几乎完全转化成二氧化碳和水,转化率超过99%。

[0042] 在催化氧化炉10中,发生的反应如下:

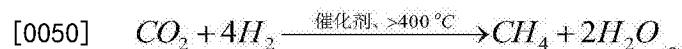


[0046] 由上述反应式可知,凡是能完全燃烧生成CO₂的含碳化合物,均可作为该系统的被检测样品。具体可为CO、CO₂和有机物(如甲醛、甲酰胺和甲酸)中的一种或多种。克服了现有技术中能检测的样品种类单一的缺点,且操作条件相对简单,不怕氧气等杂质危害。催化氧

化炉的温度远低于裂解炉的温度,也不产生积碳,也有利于提高工作元件的寿命。此外,催化氧化还能将某些有害物质燃烧掉,减小甲烷化炉中的催化剂(镍触媒等)中毒的可能性。

[0047] 随后,将生成的二氧化碳在氢气存在的条件下催化加氢还原生成甲烷;具体地说,生成的二氧化碳和水以及剩余的氧气流出催化氧化炉10,与来自氢气管路3中的氢气混合后,进入甲烷转化炉20的反应室进行催化加氢反应。在一些实施例中,反应室的温度保持在350℃以上,二氧化碳和剩余的氧气在反应室中的催化剂(常用镍触媒)作用下进行加氢还原反应。调节氢气管路3中的氢气流量以补充过量的氢气,使得剩余的氧气生成水,二氧化碳则几乎完全转化成甲烷,转化率超过99%。

[0048] 在甲烷转化炉20中,发生的反应如下:



[0051] 这样,被检测样品经过催化氧化和催化加氢两步反应,其中的碳元素全部转化成甲烷,因此在后续步骤中,仅需检测甲烷量就可计算出被检测样品的含量。此外,催化氧化炉10和甲烷转化炉20中发生的两种催化反应的温度相同,因此两者也可以进行一体化设计,有利于仪器小型化。

[0052] 接下来,通过氢火焰离子化检测器检测步骤生成的甲烷。从甲烷转化炉20流出生的甲烷和水以及剩余的氢气,随后进入氢火焰离子化检测器30进行检测。氢火焰离子化检测器对水没有响应,只检测甲烷的信号,由此对含碳化合物进行检测。

[0053] 所以,上述系统中的氢火焰离子化检测器得到的响应值仅与被检测样品中碳原子数成正比,即便是不饱和烃类或含氧烃类(如甲醛、甲酰胺和甲酸等),也能实现真正意义上的“等碳响应”,即氢火焰离子化检测器得到的响应值与被检测样品中的碳有等摩尔数的响应。

[0054] 由于采用该系统无论对烃类还是含氧烃类都具有“等碳响应”,所以只需校准这些化合物其中的一种,就可以定量分析其它的化合物。特别是在标准样品难以取得的条件下非常有用,比如甲醛容易通过热和光化学过程发生聚合和氧化反应,因而标气的制作和保存相当困难,通过催化氧化燃烧和催化加氢还原的方法来测量,只用甲烷等标准样品就可以很容易对甲醛做定量分析。

[0055] 在一种实施方案中,空气管路4分为两路,一路与氢火焰离子化检测器30相通,来自这一路的空气作为氢火焰离子化检测器的喷嘴31周围供应的助燃气;另一路与连接甲烷转化炉20和氢火焰离子化检测器30之间的管路相通,其中的空气作为尾吹空气。该空气管路4具体可通过三通分为两路。

[0056] 来自甲烷转化炉20的剩余氢气直接作为燃烧气和来自空气管路4的尾吹空气混合后,带着被测的甲烷和水从氢火焰离子化检测器的喷嘴31中流出,形成预混一扩散焰。尾吹空气一方面能加大喷嘴出口线速度,改善峰形,另一方面可以从火焰的内部提供了反应所需的氧气,增强了离子化效率,又提供了稀释温度所需要的氮气,减少离子复合作用,因而大大提高了响应值。采用这种方式的火焰使得甲烷的响应值提高了几倍。但如果火焰被稀释过狠,温度降得太低,反而会引起响应值降低,因此氢气和尾吹空气的体积流量比约为(0.8~1.1):1。最优选为1:1。

[0057] 在一种实施方案中,该系统还包括:第一色谱柱40,第一色谱柱的出样口连接样品管路1的进样口。吸附柱(图中未示出),吸附柱的出样口连接第一色谱柱的进样口。

[0058] 将样品通过第一色谱柱40分离得到待检测样品。如果待检测样品在总样品中的浓度较低,则也可采用吸附柱对样品进行富集-热脱附处理得到待检测样品,通过吸附管中的吸附剂富集样品中的待检测样品,再通过高温脱附得到待检测样品。例如,在采用本发明提供的系统检测大气中的总烃含量时,如果一氧化碳或二氧化碳浓度较高,或者总烃浓度比较低时,采用吸附柱对样品进行富集-热脱附处理,先将有机物用吸附管中固体吸附剂富集,永久气体包括CO、CO₂均不保留在吸附管中,然后通过高温将有机物样品从吸附剂中释放出来,再进入总烃色谱柱进行分离得到待检测样品。

[0059] 如图2所示,在一种实施方案中,该系统还包括:碳氧化物管路5和第二色谱柱50,第二色谱柱50的出样口连接碳氧化物管路5,碳氧化物管路5与连接催化氧化炉和甲烷转化炉的管路相通。

[0060] 在检测碳氧化物和/或甲烷时,可通过第二色谱柱50对待检测样品进行分离,分离得到的待检测样品通过碳氧化物管路5与来自氢气管路3的氢气混合后,进入甲烷转化炉20进行催化加氢反应生成甲烷和水。从甲烷转化炉20流出生的甲烷和水以及剩余的氢气,随后进入氢火焰离子化检测器30进行检测。

[0061] 综上所述,本发明所提供了一种采用上述系统检测含碳化合物的方法,其包括:

[0062] (1)将待检测样品在氧气存在的条件下催化氧化燃烧生成二氧化碳。在一些具体实施例中,步骤(1)中的燃烧为无焰燃烧,燃烧温度390℃及以上。催化剂具体可选自铂、钯和钌中的一种或多种。燃烧温度优选为390~450℃。

[0063] (2)将步骤(1)生成的二氧化碳在氢气存在的条件下催化加氢还原生成甲烷。催化剂具体可为镍触媒。催化加氢反应温度优选为350~450℃。

[0064] (3)通过氢火焰离子化检测器检测步骤(2)生成的甲烷。在一些具体实施例中,氢火焰离子化检测器燃烧使用的氢气来自步骤(2)催化加氢后剩余的氢气。步骤(3)具体可包括氢气和尾吹空气混合后带着待检测的甲烷从氢火焰离子化检测器的喷嘴中流出,在喷嘴周围的空气中燃烧。氢气和尾吹空气的体积流量比优选为(0.8~1.1):1。

[0065] 在一种实施方案中,在步骤(1)前还包括:将样品通过色谱柱分离得到待检测样品。如果待检测样品在总样品中的浓度较低,则也可对样品进行富集-热脱附处理得到待检测样品,富集-热脱附处理为通过吸附管中的吸附剂富集样品中的待检测样品,再通过高温脱附得到待检测样品。

[0066] 在一种实施方案中,待检测样品选自CO、CO₂和有机物中的一种或多种,有机物优选自甲醛、甲酰胺和甲酸中的一种或多种。

[0067] 总烃和非甲烷总烃是目前环境监测中比较重要的部分,现有的方法推广实现不容易,原因在于总烃的含量要求直接测FID检测器的响应值,由于每台仪器的测量有机物的响应因子不一样,即便是同一台仪器,色谱条件改变时候,每种有机物的响应因子又都各不相同,很难做到统一的比对结果。

[0068] 采用本发明所提供的方法和系统可对总烃和非甲烷总烃进行检测。

[0069] 所述方法分为两部分检测分析。第一部分是样品经过总烃色谱柱(即第一色谱柱)不分离,测量出总碳的含量;另一部分则经过分离柱(即第二色谱柱)分别分离出CO、CO₂和

甲烷,从而分别测出CO、CO₂和甲烷的含碳量。利用总碳的含量减去CO、CO₂含碳量可以得到总烃的含量,再减去甲烷的含碳量可以得到非甲烷总烃的含量。

[0070] 其中,总烃色谱柱具体可选不分离柱,长约1m,内径约2mm,内装60-80目的6201红色载体或硅烷化玻璃微球载体,或可选用空柱及其他等效柱;CO、CO₂、甲烷柱可选碳分子筛柱,长约40cm,内径2mm,内装40-60目TDX-01碳分子筛或其选用他等效柱。

[0071] 催化氧化炉中的催化氧化室采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目的钯-6201催化剂。

[0072] 钯-6201催化剂的制备:取一定量氯化钯(PdCl₂),在酸性条件下用去离子水将其溶解,溶液用量要能浸没6201硅藻土类型的红色担体(40-60目)为宜。放置2h,在轻轻搅拌下将其蒸干,然后装入U型管内,置于加热炉中,在100℃通入空气烘干30min,再升温至500℃灼烧4h,然后将温度降至400℃,用氮气置换10min后,再通入氢气还原9h。再用氮气置换10min。即得到黑褐色钯-6201催化剂。

[0073] 甲烷转化炉中甲烷化室采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目的镍基催化剂的,镍触媒催化剂在主流的色谱仪器厂商安捷伦、岛津等均有销售。

[0074] 实施例1

[0075] 本实施例采用本发明提供的方法和系统检测甲醛、甲烷和二氧化碳混合气体。

[0076] 空气中甲醛检测是比较实用的例子。一般空气中含有380ppm的CO₂和1.76ppm的甲烷,甲醛的检测中常需要分离测试这三个组分。

[0077] 采用图1工作方式,其中第一色谱柱选择固定相为80-100目的Hayesep Q,长2m,内径1/8英寸的不锈钢色谱柱,样品在室温约20℃条件下分离;

[0078] 催化氧化柱(即催化氧化炉)采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目的钯-6201催化剂,甲烷转化柱(即甲烷转化炉)采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目镍触媒催化剂,分别安装在同一加热铝块的两个U型槽里面,再充填玻璃保温棉在隔热箱内,两个反应室温度相同,控制在400℃;

[0079] 采用高纯氮气作载气进入第一色谱柱,流速为25mL/min,氧气管路2补充氧气的流速为0.5mL/min,氢气管路3补充氢气的流速为50mL/min,空气管路4一路用作补充空气的流速的为50mL/min,另一路用作助燃气的流速为500mL/min,所有气体流量均采用质量流量控制器(MFC)控制;

[0080] 样品气采用订购的标称值均为100ppm的甲烷和甲醛两种钢瓶标准气体,按1:1比例稀释成浓度均为50ppm的甲烷和甲醛混合标气,采用六通阀定量管进样分析,进样量1mL,得到测试谱图如图3。

[0081] 测试结果是甲醛的保留时间为1.03分钟,甲烷的保留时间为1.67分钟,残留的二氧化碳峰保留时间为4.07分钟。色谱积分计算甲醛的峰面积为114.60pA·s,甲烷的峰面积为122.12pA·s,从而得到甲醛相对于甲烷的响应因子为0.94,非常接近于1,因此,在实际应用中可以采用甲烷作为校准气体。甲醛的峰高为18.43pA,而仪器系统的噪声0.08pA,按2倍噪声所对应的待测物浓度或含量作为检出限值,可计算出该方法的检出限为0.43ppm。事实上,这些参数条件与检测器性能结构,以及色谱柱类别等因素相关,得到的检出限也可能会更低,本实施例的这些数据只具备参考意义。

[0082] 实施例2

[0083] 本实施例采用本发明提供的方法和系统检测甲酸。

[0084] 采用图1工作方式,其中第一色谱柱选择Restek的MXT-624不锈钢毛细柱,长30m,内径0.53mm,膜厚3um,样品在室温约20℃条件下分离;

[0085] 催化氧化柱(即催化氧化炉)采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目的钯-6201催化剂,甲烷转化柱(即甲烷转化炉)采用长约20cm,内径3mm的不锈钢柱,内装40-60目镍触媒催化剂,分别安装在同一加热铝块的两个U型槽里面,再充填玻璃保温棉在隔热箱内,两个反应室温度相同,控制在400℃;

[0086] 采用高纯氮气作载气进入第一色谱柱,流速为20mL/min,氧气管路2补充氧气的流速为0.5mL/min,氢气管路3补充氢气的流速为50mL/min,空气管路4一路用作补充空气的流速的为50mL/min,另一路用作助燃气的流速为500mL/min,所有气体流量均采用质量流量控制器(MFC)控制;

[0087] 甲酸样品气采用针筒手动配制的方法,先将针筒抽取高纯氮气100mL刻度出,然后用微量注射器将0.234uL分析纯甲酸液体,缓慢注射到100mL氮气的针筒内,这样配制得到浓度为1000ppm的甲酸标气,采用六通阀定量管进样分析,进样量1mL,得到测试谱图如图4

[0088] 测试结果是甲烷、二氧化碳等合峰的保留时间为0.90分钟,甲酸的保留时间为4.99分钟。甲酸的峰高为159.31pA,仪器系统的噪声0.08pA,按2倍噪声所对应的待测物浓度或含量作为检出限值,可计算出该方法的检出限为1.01ppm。事实上,这些参数条件与检测器性能结构,以及色谱柱类别等因素相关,得到的检出限也可能会更低,本实施例的这些数据只具备参考意义。

[0089] 最后应说明的是:显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之中。

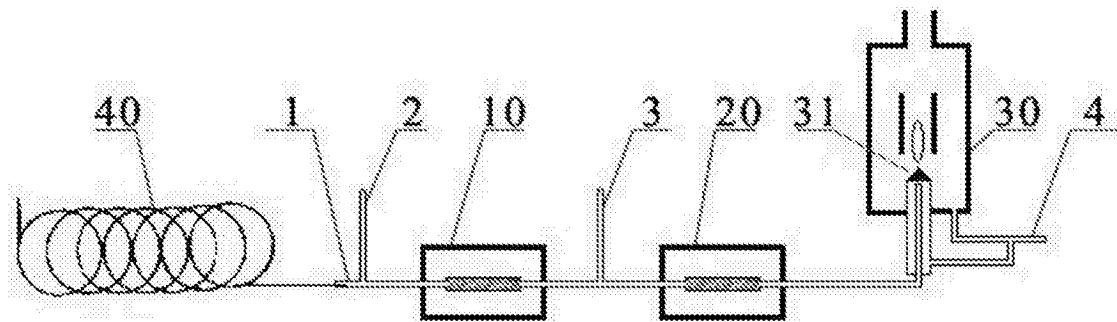


图1

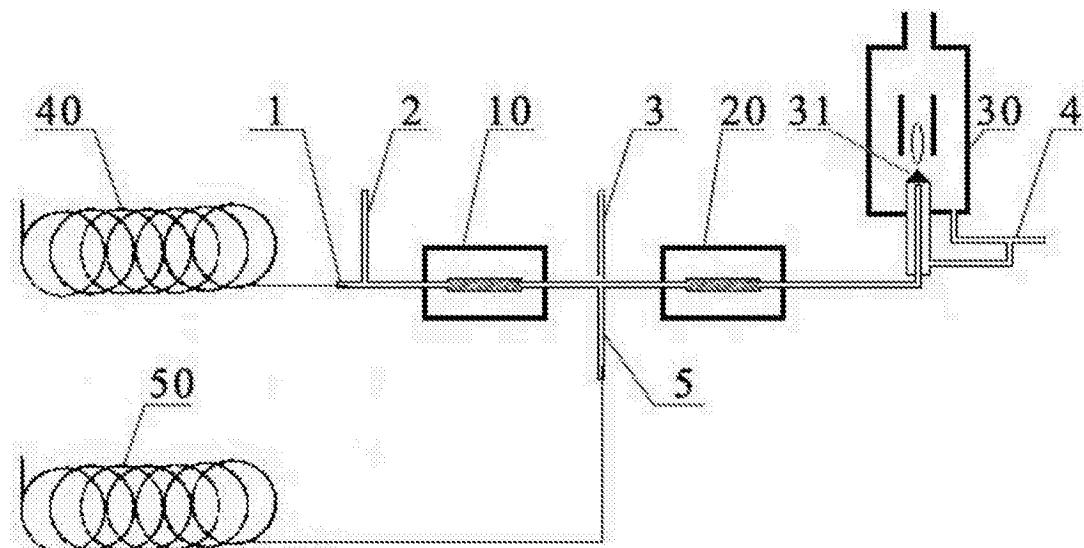


图2

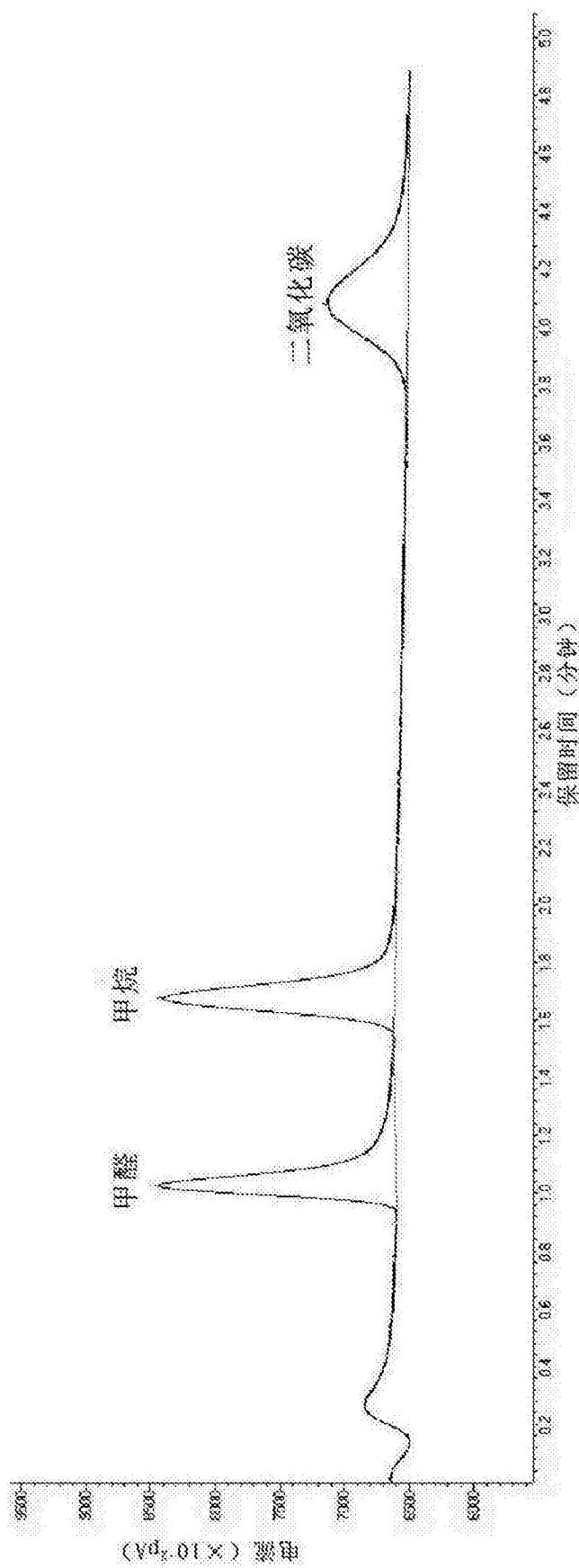


图3

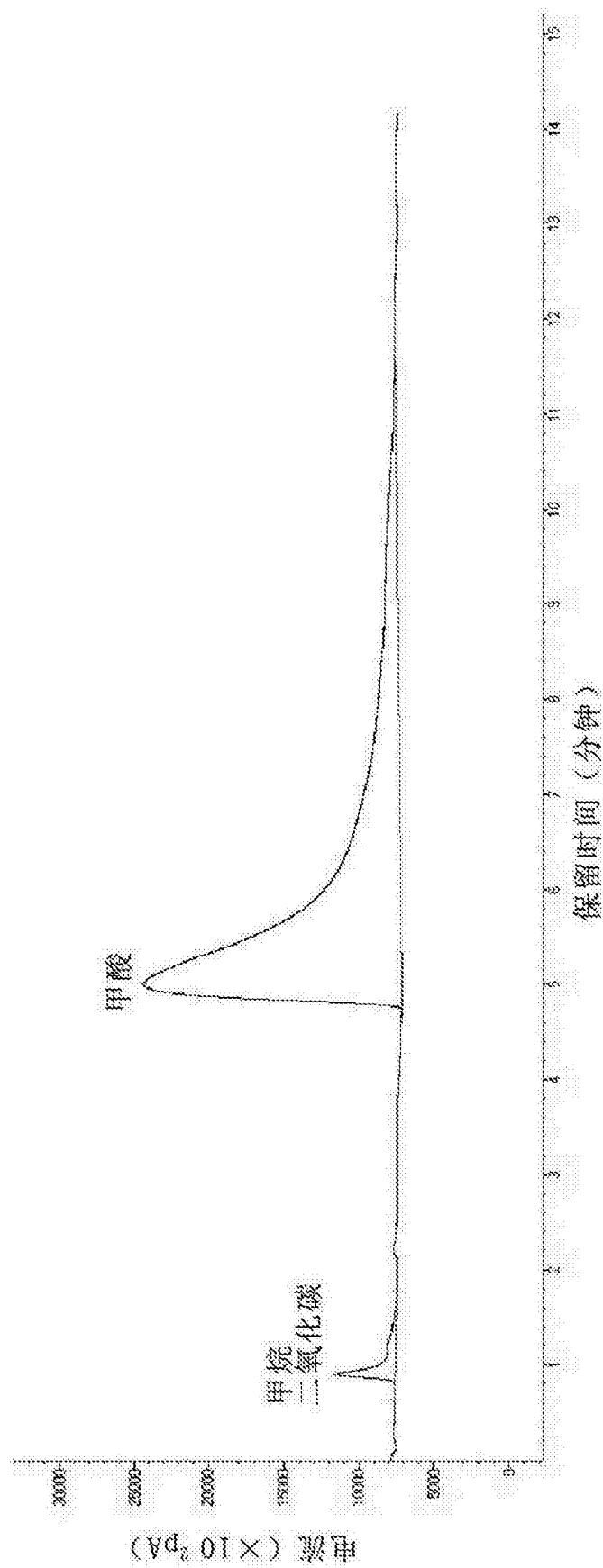


图4