(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101046481 B
(45)授权公告日 2010.12.01

(21)申请号 200610167565.4

(22)申请日 2006.12.19

(30)优先权数据
11/311,066 2005.12.19 US

(73)专利权人 株式会社堀场制作所
地址 日本国京都府京都市南区吉祥院宫的东町2番地
专利权人 堀场仪器株式会社

(72)发明人 清水直仁 远藤正彦 井川实 陈波梁 詹姆斯·E·唐妮

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所 31210
代理人 黄依文

(51)Int.Cl.
G01N 35/08(2006.01)
G01N 21/17(2006.01)

(56)对比文件
CN 86104316 A,1987.02.11, 全文.
US 4497214 A,1985.02.05, 全文.
US 4779466 A,1998.10.25, 全文.

审查员 刘晴

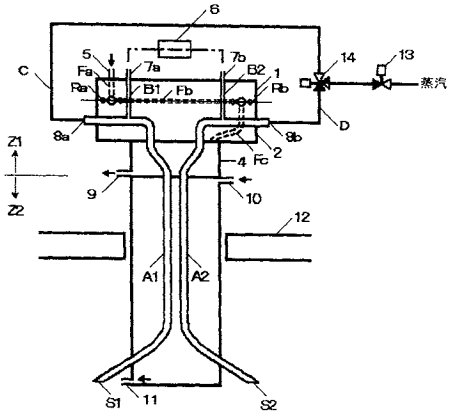
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 6 页

(54)发明名称

试样处理装置及设有该装置的测定装置

(57)摘要

本发明提供一种能连续、长期稳定地处理含有容易形成析出物的物质的试样的试样处理装置；以及设有该试样处理装置，能高精度、长期稳定性好、连续地进行测定的测定装置。本发明的试样处理装置的特征在于，通过向至少1个试样流路(A)导入抽吸器用流体，对该试样流路(A)进行清洗，同时从至少1个试样采集部吸取试样，使试样在与该试样采集部连接的该试样流路(A)中冷却并将试样中的特定成分凝结除去，然后将试样导入试样流路(B)，并以规定的周期对导入抽吸器用流体的试样流路(A)进行选择切换。



CN 101046481 B

1. 一种试样处理装置，其特征在于，包括：抽吸器用流体导入路；一端侧与抽吸器用流体导入路相连，另一端侧与试样采集部相连的至少 2 个第一试样流路 (A)；一端侧与流过抽吸器用流体的第一试样流路 (A) 相连，且另一端侧与其他第一试样流路 (A) 相连的第二试样流路 (B)；对第一试样流路 (A) 的一部分进行冷却的冷却部；以及用于对导入抽吸器用流体的第一试样流路 (A) 进行选择切换的控制部，

通过向至少 1 个第一试样流路 (A) 导入抽吸器用流体，对该第一试样流路 (A) 进行清洗，同时从与其他第一试样流路 (A) 相连的至少 1 个试样采集部吸取试样，使试样在该第一试样流路 (A) 中冷却并将试样中的特定成分凝结除去，然后将试样导入第二试样流路 (B)，并以规定的周期对导入抽吸器用流体的第一试样流路 (A) 进行选择切换。

2. 如权利要求 1 所述的试样处理装置，其特征在于，所述抽吸器用流体为蒸汽。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的试样处理装置，其特征在于，所述试样是克劳斯流程中的流程流体，至少所述试样采集部直接插入流程配管中。

4. 一种测定装置，其特征在于，该测定装置设有权利要求 1 至 3 中任一项所述的试样处理装置，所述第二试样流路 (B) 与试样单元部相连。

5. 如权利要求 4 所述的测定装置，其特征在于，设有包含所述第二试样流路 (B) 及试样单元部的加温部，可将该加温部的温度控制成比所述冷却部高。

6. 如权利要求 5 所述的测定装置，其特征在于，将所述加温部分割为具有导入加热用流体、校验用气体、校正气体或清洗用气体用的流路的第 1 圆盘、收容有试样单元部的第 2 圆盘、具有抽吸器用流体导入路的第 3 圆盘，将各个圆盘接合构成所述加温部。

7. 如权利要求 4 至 6 中任一项所述的测定装置，其特征在于，将光纤与所述试样单元部连接，通过检测吸光度来测定试样中特定成分的浓度。

8. 如权利要求 4 至 6 中任一项所述的测定装置，其特征在于，与所述工序的切换周期联动，对测定系统的背景噪声进行校正。

9. 如权利要求 7 所述的测定装置，其特征在于，与所述工序的切换周期联动，对测定系统的背景噪声进行校正。

试样处理装置及设有该装置的测定装置

技术领域

[0001] 本发明涉及对附着在试样流道上的共存成分进行处理的试样处理装置及设有该装置的测定装置。

背景技术

[0002] 以往，在以重油为原料的各种石油制品的制作过程中，若将从精制装置和接触分解装置等流出的含有大量硫化氢（H_2S）的气体直接用作燃料气体的话会发生大量二氧化硫（SO_2），因而需用硫回收装置去除硫的成分后进行使用。具体而言，硫回收采用以下两道工序：将气体中含有的 H_2S 进行分离的工序；将分离得到的 H_2S 转化为硫元素（Sv）的工序。前者采用利用单乙醇胺等碱性水溶液吸收气体后进行分离、回收的方法，后者广泛采用克劳斯法或超级克劳斯法。

[0003] 克劳斯法或超级克劳斯法作为最为重要、有效的硫回收工艺应用于气体处理、天然气、炼焦成套设备及精制装置中。在该工艺中，酸性气流的一部分被氧化而产生 SO_2。此后，在具有催化剂的情况下，SO_2 与残留 H_2S 反应而生成硫。因为其简便性及高效性，克劳斯法在硫回收方面是有用的，在世界范围内比其他任何成套设备都用得多。

[0004] 克劳斯法是通过以下的化学反应将 H_2S 转化为 Sv 的。

[0005] (1) 利用空气使 H_2S 在反应炉内进行不完全燃烧，由其一部分生成 SO_2。

[0006] （式 1）

[0007] $3H_2S+3/2O_2 \rightarrow 2H_2S+SO_2+H_2O$ ••式 1

[0008] (2) 接着，将该气体导入催化剂反应塔（催化反应手段），生成气态 Sv。

[0009] （式 2）

[0010] $2H_2S+SO_2 \rightarrow 3Sv+2H_2O$ ••式 2

[0011] 利用上述克劳斯法，硫的回收率有的可高达 98％以上。

[0012] 克劳斯法为了可靠、高效地得到 Sv，包括催化剂反应塔中的化学计量的反应在内，需要将临界比率维持在 2 ： 1。这显然是因为若比率在 2 ： 1 以上则流程中就需要过剩氧气（O_2）的缘故。反应炉中的燃烧使用空气，因而反应中的氧气需求量为通常空气需求量。

[0013] 作为从上述这样的克劳斯流程的气流中除去、回收 Sv 的方法，提出有这样一种方案：对需处理的气体进行冷却，除去以蒸气及／或伴随颗粒的形态存在于该气体内的 Sv。具体而言，如图 5 所示，需处理的气体被导入热交换器 104 的下方端部，通过制冷剂的温度及／或制冷剂的流速来保证热交换器 104 的壁面温度为硫的凝固点以下，若该气体中存在水时则保证热交换器 104 的壁面温度为该水的露点以上。析出的 Sv 在重力的作用下在与被处理的气体的流动方向相反的方向被除去（例如参照专利文献 1）。

[0014] 专利文献 1：日本专利特开平 8-224438 号公报

[0015] 但是，在上述克劳斯成套设备等中，硫的回收率受参与反应的 H_2S 和 SO_2 的浓度的影响很大，因此测定 H_2S 和 SO_2 的浓度非常重要。即，要使硫回收流程最佳化，H_2S 和 SO_2 的正确测定是关键。作为测定方法可以例举以下方法：使用可对 H_2S 和 SO_2 单独直接测定的紫

外线 (UV) 吸光法的方法 ;或利用红外线 (IR) 吸光法将 H_2S 这样的还原性硫化物与氧化处理为 SO_2 后的试样组合来间接测定 H_2S 的浓度,以此测定 H_2S 和 SO_2 的浓度的方法等。

[0016] 此时,因流程气体中共存有 Sv、水分等,故有时会受到与 H_2S 及 SO_2 的吸收光谱重叠引起的干涉影响和它们的凝结引起的堵塞和飞沫等的影响。尤其是对于从流程采样后进行测定的方式以及利用直插式进行测定的方式,测定装置需要在 4 至 8 个月的时间内以正常的状态运行,因此不可忽视上述影响。

[0017] 为此,在前者的试样采集式的测定装置中,为了排除 Sv 的例如高 UV 吸光特性对 H_2S 和 SO_2 的测定的干涉影响,需要除去吸光测定部处的 Sv 的装置。另外,因 Sv 容易发生结晶及堵塞,故在试样采集式的测定装置中需要除去试样处理部处的 Sv 等容易固态化的物质。

[0018] 而在直插式测定装置中,有时为了排除硫混入测定用的流动吸收部而使用冷槽(コールドトラップ)式,但晶化后的硫堆积形成绝热层,无法维持合适的冷却功能。因此排除这样的过剩的硫是一大课题。

[0019] 而且,不仅对于上述这样的 Sv,一般含有晶化或凝结固化的物质(例如,煤液化气体中的煤焦油成分等)的气体都难以进行连续测定,目前只能采取例如将气体采集至四方纸盒等内进行分批分析的方法。

[0020] 另外,在测定这样的气体时,若在试样采集系统中设有供给泵这样的对试样的压力和温度产生影响的装置的话,有可能因供给泵处的变化引发凝结物的产生。

发明内容

[0021] 为此,本发明为了解决上述问题,其目的在于提供一种能连续地、长期稳定地处理含有容易形成析出物的物质的试样的试样处理装置 ;以及设有该试样处理装置而能高精度、长期稳定性好、连续地进行测定的测定装置。

[0022] 本发明的试样处理装置包括 :抽吸器用流体导入路 ;一端侧与抽吸器用流体导入路相连,另一端侧与试样采集部相连的至少 2 个试样流路 A ;一端侧与流过抽吸器用流体的试样流路 A 相连,且另一端侧与其他试样流路 A 相连的试样流路 B ;对试样流路 A 的一部分进行冷却的冷却部 ;以及用于对导入抽吸器用流体的试样流路 A 进行选择切换的控制部,

[0023] 通过向至少 1 个试样流路 A 导入抽吸器用流体,对该试样流路 A 进行清洗,同时从与其他试样流路 A 相连的至少 1 个试样采集部吸取试样,使试样在该试样流路 A 中冷却并将试样中的特定成分凝结除去,然后将试样导入试样流路 B,并以规定的周期对导入抽吸器用流体的试样流路 A 进行选择切换。

[0024] 例如,在克劳斯成套设备中,用于监视硫的回收率的 H_2S 和 SO_2 的浓度测定装置起到非常重要的作用。此时,为了连续高精度地测定含有容易形成析出物的物质的试样,如何使这样的物质不导入试样单元等测定系统中并高效地排除是非常重要的,同时在试样采集时,如何抑制试样滞留部的产生和压力等试样特性的变化来防止这样的物质析出等是非常重要的。

[0025] 本发明中,通过在试样处理部设置被冷却的流路,使析出物附着在该流路内面上,从而可除去造成干涉影响和流路堵塞的成分。另外,通过使用作为试样导入手段的抽吸器,从而不必设置需维护的驱动部,并将试样流路中有可能发生析出物的部位抑制在最小限

度，可长期连续使用，并通过将该抽吸器用流体用于上述析出物的清洗，从而不必另外准备清洗用流体，因而是有用的。而且至少具有 2 个这样的试样流路的组合，通过利用一方的流路进行采样并在该流路内析出，对另一方的流路内的该析出物进行清洗，依次重复上述操作，可提供连续性好、可长期稳定地进行处理的试样处理装置。另外，通过使影响测定精度的成分析出除去，就可确保以前的方法所无法实现的测定精度。

[0026] 在本发明的所述试样处理装置中，所述抽吸器用流体为蒸汽。

[0027] 如上所述，本发明除了使抽吸器作为试样导入用的吸取手段的功能以外，具有使抽吸器作为附着物清洗手段的功能也是特征之一。因此，最好将洗净效果好、吸取能力强的流体用于抽吸器。本发明是为了将 Sv 等冷却凝结的析出物进行除去，因此通过使抽吸器用流体采用蒸汽，能实现附着物的升温及溶解，且可利用高速流的极强的清洗效果。

[0028] 在本发明的所述试样处理装置中，所述试样是克劳斯流程的流程流体，至少所述试样采集部直接插入流程配管中。

[0029] 在克劳斯流程中，试样本身含有较多容易结晶并容易附着的物质，因而难以将试样从试样采集点输送至测定部。因此，最好在最靠近流程配管的位置进行冷却等处理。本发明中，将试样采集部直接插入流程中立即进行处理，以此来应对这样的要求，同时与后述的测定功能组合来构成测定装置，能提供长期稳定性好、可连续测定的测定装置。另外，通过将用于清洗试样流路 A 的大量抽吸器用流体向流程排出，就不需要另外设置排出气体的处理装置等。

[0030] 在本发明的设有上述试样处理装置的测定装置中，所述试样流路 B 与试样单元部相连。

[0031] 本发明的试样处理装置因单独具有试样处理功能，因此测定装置最好将处理后的试样直接作为测定对象。具体而言，上述那样的利用紫外线和红外线等的吸光特性的装置比较适合，尤其是通过一边将由上述试样处理装置除去析出物后的试样导入维持在规定温度的试样单元部一边进行测定，就可构成与试样处理装置形成一体的测定装置。另外，将至少 2 个试样流路 B 的另一端侧与试样单元部相连，通过对它们交替或依次切换，就可基本连续地对净化后的试样进行测定。因此，可提供高精度、长期稳定性好、可连续测定的测定装置。

[0032] 在本发明的所述测定装置中，设有包含所述试样流路 B 及试样单元部的加温部，可将该加温部的温度控制成比所述冷却部高。

[0033] 为了除去克劳斯成套设备等的试样中含有的容易形成析出物的物质，如上所述对试样流路 A 进行冷却处理是有效的。另一方面，试样单元部例如为了稳定吸光特性最好控制在一定的温度，对于与其连接的流路也同样如此。本发明中，分成加温部和冷却部，将加温部的温度控制成比冷却部高，可根据各部分的功能来控制各部分的温度。

[0034] 在本发明的所述测定装置中，将所述加温部分割为具有导入加热用流体、校验用气体、校正气体或清洗用气体用的流路的第 1 圆盘、收容有试样单元部的第 2 圆盘、具有抽吸器用流体导入路的第 3 圆盘，将各个圆盘接合构成所述加温部。

[0035] 本发明的测定装置包括试样处理系统、检测系统，还有校正用气体等的检测辅助系统，各系统的功能不同，控制温度等也不同。本发明通过将加温部的这样的各个系统分割成 3 个圆盘来构成，可进行适合独立功能的控制或试样等的供给。

[0036] 在本发明的所述的测定装置中，将光纤与所述试样单元部连接，通过检测吸光度来测定试样中特定成分的浓度。

[0037] 如上所述，对于流程中的试样测定，可直接插入流程中的测定装置是有用的。此时，对于利用吸光法的测定装置，构成光学系统的元件难以承受流程的高温，或者有时难以进行温度控制。为此，本发明对于这样的测定装置，将光纤与试样单元部连接，通过检测吸光度来测定试样中的特定成分的浓度，从而可排除耐热性或尘埃等对光学系统造成不良影响的条件，可提供高精度、长期稳定性好、可连续测定的测定装置。

[0038] 在本发明的所述测定装置中，与所述工序的切换周期联动，对测定系统的背景噪声进行校正。

[0039] 上述测定装置中，与抽吸器相连的流路至少与 2 个试样单元部连接。因此，流路切换时，可在短时间内将抽吸器用流体导入试样单元部。即，抽吸器用流体以蒸汽等清洁流体为主，通过将抽吸器用流体导入试样单元部，可对试样单元部进行清洗。此时，测定装置的输出相当于没有测定成分的背景噪声的测定值，可将该输出为基准对测定系统的背景噪声进行校正。即，以前极其难以处理的、对含有容易形成析出物的物质的试样的测定，本发明通过平时对其背景噪声的校正，可提供高精度、长期稳定性好、可连续测定的测定装置。

[0040] 如上所述，本发明能提供一种对于以往是困难的，可连续、长期稳定地处理含有容易形成析出物的物质的试样的试样处理装置；以及设有该试样处理装置并能高精度、长期稳定性好、连续地进行测定的测定装置。因此，对于提高例如克劳斯成套设备等的硫的回收率来说不可缺少的硫化物测定，从测定值的可靠性及迅速性来说也是非常有用的。

附图说明

[0041] 图 1 是表示本发明的试样处理装置的构成例的说明图。

[0042] 图 2 是表示设有本发明的试样处理装置的测定装置的构成例的说明图。

[0043] 图 3 是表示本发明的紫外线吸光式分析仪的构成例的说明图。

[0044] 图 4 是表示将本发明的测定装置实际安装在流程中的安装例的说明图。

[0045] 图 5 是例示现有技术的克劳斯流程的硫回收方法的说明图。

[0046] 图 6 是简要表示与克劳斯流程相关的化合物的紫外线区域的吸光特性的说明图。

[0047] 图 7 是简要表示测定 H_2S 时的干涉影响的说明图。

具体实施方式

[0048] 以下，参照附图对本发明的实施形态进行说明。

[0049] 本发明的试样处理装置的特征在于，包括：(1) 抽吸器用流体导入路；(2) 一端侧与抽吸器用流体导入路相连，另一端侧与试样采集部相连的至少 2 个试样流路 A；(3) 一端侧与流过抽吸器用流体的试样流路 A 相连，另一端侧与其他试样流路 A 相连的试样流路 B；(4) 对试样流路 A 的一部分进行冷却的冷却部；(5) 用于对导入抽吸器用流体的试样流路 A 进行选择切换的控制部。

[0050] （本发明的试样处理装置的构成例）

[0051] 图 1 例示本发明的试样处理装置（以下称为“本试样处理装置”）的构成例。本试样处理装置是为了测定利用克劳斯法的硫回收流程中硫富有的环境而设计的具有惊人的

自净能力的直插式试样处理装置（以下称为“本采样探头”）。这里说明的具有自净能力的本采样探头，即使对于存在会造成很大干涉影响的凝结性成分的同样的流程也可适用。另外，本采样探头不仅能直插在流程配管中，而且将在其他地方采集到的试样导入本采样探头内可获得同样的功能、技术效果。

[0052] 在此，利用克劳斯法的硫回收流程中的试样气体的组成因流程构成的不同而差异很大，但一般含有：

[0053] H_2S 0 ～ 2%

[0054] SO_2 0 ～ 2%

[0055] COS 0 ～ 5000ppm

[0056] CS_2 0 ～ 5000ppm

[0057] 此外还含有 Sv、水分、氮氧化物 (NOx)、氨气 (NH_3) 等。

[0058] 如图 1 所示，具有自净能力的本采样探头具有加温部 Z1 和冷却部 Z2。在此，例示了具有 2 个试样处理系统的情况，但并不局限于该数量及构成。

[0059] 加温部 Z1 包括 2 个法兰圆盘 1、2 和 1 个中空圆筒 4。在第 1 圆盘 1 中具有：用于导入对加温部 Z1 进行加热用的加温蒸汽或加温空气（以下称为“蒸汽”）的蒸汽导入部 5；第 1 圆盘内的蒸汽流路 Fa；及对第 1 圆盘 1 和第 2 圆盘 2 加热用的流路 Fb。在第 2 圆盘 2 中具有向流路 Fb 及中空圆筒 4 供给蒸汽的流路 Fc，并形成有 2 个抽吸器（具有反吹功能）用的试样流路 A1 和 A2，还具有抽吸器用流体导入部 8a 及 8b。在中空圆筒内，蒸汽从流路 Fc 导入中空部，试样流路 A1 和 A2 被蒸汽加温。导入中空圆筒内的蒸汽从蒸汽排出部 9 排出。在此，作为抽吸器用流体可列举压缩空气、高温（例如 100 ～ 200℃）的蒸汽等。对于抽吸器功能及反吹功能如后所述。

[0060] 冷却部 Z2 位于加温部 Z1 的正好下部，其构成为在中空圆管部内部收容有一部分试样流路 A1 和 A2，且将制冷剂从制冷剂导入部 10 导入中空部内，从制冷剂排出部 11 排出。

[0061] 此时，在该加温部 Z1 与冷却部 Z2 之间不需要缓冲区。这是因为，在加温部 Z1 和冷却部 Z2 双方形成有试样流路 A1 和 A2 的构成中，(1) 气体的传热系数大，因而能快速地转为设定温度；(2) 在冷却部 Z2 中形成析出物的部位是在其下部试样采集部 S1、S2 侧，因而即使在加温部 Z1 与冷却部 Z2 之间存在急剧的温度变化也没有问题等的缘故。

[0062] 另外，温度控制被用作选择从试样中所要除去的物质的手段。在此，作为制冷剂可以列举压缩空气、水或烃系制冷剂等。

[0063] 如图 1 所示，将具有上述构成的本采样探头利用法兰 12 安装在流程配管（未图示）上时，抽吸器用流体通过电磁阀 13 及电磁阀 14 与抽吸器用流体导入部 8a 及 8b 连接，以对起到抽吸器或反吹作用的流路 A1 和 A2 的切换进行控制。

[0064] 在此，在本采样探头中，通过将抽吸器用流体从抽吸器用流体导入部 8a、8b 大量导入作为细管（例如内径为 2 ～ 6mm 的管子）的试样流路 B1、B2 与作为粗管（例如内径为 8 ～ 10mm）的试样流路 A1、A2 的结合部，从而起到抽吸器的作用，从试样流路 A1 或 A2 及试样流路 B1 或 B2 吸取试样。同时，作为反吹功能，一边除去试样流路 A1、A2 的析出物一边向流程配管内放出。尤其在像本采样探头这样使试样冷却生成析出物并予以除去的装置中，通过将高温的蒸汽用作抽吸器用流体，对除去附着在冷却状态的试样流路 A1 和 A2 内壁部上的析出物等是非常有效的。

[0065] 利用控制部（未图示）选择导入抽吸器用流体的试样流路A，并按规定的周期（例如数分钟～数小时）进行切换。具体而言，如图1所示，与电磁阀13连接的高温蒸汽由电磁阀14切换至流路C和流路D。流路C通过抽吸器用流体导入部8a与试样流路A1相连，流路D通过抽吸器用流体导入部8b与试样流路A2相连，试样流路A1、A2中的抽吸器功能和试样中的析出物除去处理功能交替发挥作用。

[0066] 在此，作为抽吸器的功能之一，例如按以下步骤进行试样的采集。

[0067] (1) 使电磁阀13开放，将规定量的（例如10～50L/min的压缩空气）抽吸器用流体通过电磁阀14、流路C及抽吸器用流体导入部8a导入试样流路A1。

[0068] (2) 此时，在试样流路A1中，根据伯努利的能量守恒法则，在与试样流路B1的结合部呈减压状态。

[0069] (3) 在该减压状态下，通过与试样流路B1、与试样流路B1相连的试样流路B2、试样流路A2连续地连接的流路从试样采集部S2吸取流程配管中的试样（流量例如约为0.1～0.5L/min）。

[0070] (4) 在冷却状态的试样流路A2中，取到的试样中的硫等析出物附着在流路的壁部上而除去后将试样导入加温状态的试样流路B2内。

[0071] (5) 导入到试样流路B2内的试样通过试样流路B1与抽吸器用流体混合，经由试样流路A1返回流程配管内。

[0072] (6) 将该状态维持规定时间（例如数分钟～数小时）后，使电磁阀14动作，从流路C切换至流路D，将抽吸器用流体导入试样流路A2。

[0073] (7) 此时，与上述(2)～(5)相同，在与试样流路B2的结合部形成减压状态，可从试样采集部S1吸取流程中的试样。

[0074] (8) 将该状态维持规定时间，维持稳定的状态后，使电磁阀14动作，将流路切换至上述(1)的状态，周期性地重复以上操作。

[0075] 这样，通过对2个导入抽吸器用流体的流路C和D交替切换，作为抽吸器的功能除了试样采集的功能以外还具有反吹的功能。“反吹功能”是一种试样处理功能，其通常是在试样流过的流路中，为了除去来自试样并粘附在流路内壁上或进一步增大的析出物等，一般将大量流体以与试样的流动方向相反的方向导入。即，在上述(4)的状态下，因为冷却状态的试样流路A2的壁部上附着的硫等逐渐增大，会导致：

[0076] (1) 若该状态持续的话会导致流路因析出物而变窄甚至堵塞。

[0077] (2) 随析出物的堆积引起的热交换功能的下降，试样流路A2对硫等的除去效率下降，从而造成检测系统6中的干涉影响等增大并随之引起测定精度下降。为此，通过利用流路切换将抽吸器用流体导入试样流路A2，可除去壁部的析出物，保持试样流路A2的清洁。尤其是通过使用高温的蒸汽，促进蒸汽的凝结及析出物的溶解，可进一步提高清洗效果。另外，通过将这样的析出物送回流程中，不需要另外的废弃物处理就可使析出物溶解。

[0078] 在加温部Z1，蒸汽通过第1圆盘1的蒸汽导入部5流入本采样探头，流经流路Fa后，在处于第1圆盘1和第2圆盘2之间的流路Fb内流动。在流路Fa及Fb的出口设有防止泄漏的O形密封环Ra及Rb。另外，在第1圆盘1和第2圆盘2之间设有附加的O形环（未图示）。流过流路Fb的蒸汽通过第2圆盘2的流路Fc流入内部空间配设有试样流路A及试样流路B的中空圆筒4内，并通过蒸汽排出部9从本采样探头流出。冷却部Z2位于

加温部 Z1 的正下部。在该加温部 Z1 与冷却部 Z2 之间不需要缓冲区。

[0079] （设有本试样处理装置的测定装置的第 1 构成例）

[0080] 下面，作为设有本试样处理装置（本采样探头）的测定装置（以下称为“本测定装置”），可以例举利用另外的如图 1 的虚线所示的检测系统 6、连接部 7a 和 7b 来连接上述本采样探头的构成例。基本上使上述“本试样处理装置的构成例”中的试样流路 B1 及 B2 具有与本采样探头外的检测系统 6 连接的构成，对于试样处理系统具有与本采样探头相同的功能。

[0081] 对于检测系统 6 不仅可使用后述的紫外线吸光式的检测系统，也可使用：红外线吸光式的检测系统和传热式检测系统、或使用溶液的离子电极式检测系统和导电率检测系统等适合测定成分或试样特性的各种测定原理的检测系统。

[0082] 另外，在上述利用克劳斯法的硫回收流程中作为测定对象可以列举 H2S 和 SO2 等，但并不局限于此。例如，对于天然气处理流程，H2S 和甲硫醇 (CH3SH)、COS 或 CS2 等成为检测对象，对于纸和纸浆制造处理流程，除了 H2S 和 SO2 以外，CH3SH 和硫化甲基 ((CH3)2S) 等成为测定对象。

[0083] 在此，可采用以下的步骤进行试样的采集及测定。基本上，按照与上述“本试样处理装置的构成例”中的本采样探头相同的步骤进行操作。

[0084] (1) 使电磁阀 13 开放，将规定量的抽吸器用流体通过电磁阀 14 及抽吸器用流体导入部 8a 导入试样流路 A1。

[0085] (2) 此时，在试样流路 A1 与试样流路 B1 的结合部呈减压状态。

[0086] (3) 在该减压状态下，通过与试样流路 B1 及连接部 7a 至检测系统 6 内部的流路、还有连接部 7b、试样流路 B2 及试样流路 A2 连续地连接的流路从试样采集部 S2 吸取流程配管中的试样。

[0087] (4) 在冷却状态的试样流路 A2 中，使吸取到的试样中的硫等析出，其析出物附着在流路的壁部上而被除去后，将试样通过加温状态的试样流路 B2 及连接部 7b 导入检测系统 6 内，以供测定之用。此时，为了避免新的析出、使检测系统 6 的分析免受干涉影响，最好检测系统 6 也处于加温状态。

[0088] (5) 测定后的试样通过连接部 7a 及试样流路 B1 与抽吸器用流体混合，经由试样流路 A1 返回流程配管内。

[0089] (6) 将该状态维持规定时间，进行了稳定的测定后，使电磁阀 14 动作，从流路 C 切换至流路 D，将抽吸器用流体导入试样流路 A2。

[0090] (7) 此时，与上述 (2) ～ (5) 相同，在与试样流路 B2 的结合部形成减压状态，可从试样采集部 S1 吸取流程中的试样并进行测定。

[0091] (8) 将该状态维持规定时间，进行了稳定的测定后，使电磁阀 14 动作，将流路切换至上述 (1) 的状态，周期性地重复以上操作。

[0092] 如上所述，利用连通试样流路 A1 及 A2 的流路形成检测系统 6，通过步骤 (1) ～ (8)，可除去会导致检测系统 6 的干涉影响等增大及随之引起的测定精度下降的析出物，可提供高精度、长期稳定性好、可连续测定的测定装置。

[0093] （设有本试样处理装置的测定装置的第 2 构成例）

[0094] 图 2 例示了设有本试样处理装置的测定装置的第 2 构成例。本测定装置在本试样

处理装置的冷却部 Z2 中，在第 1 圆盘 1 与第 2 圆盘 2 之间附加了收容有检测系统（具体而言是试样单元部）6 的第 3 圆盘 3。将试样单元部 6 用连通试样流路 A1 及 A2 的流路来形成，并通过使 3 个圆盘构成一体，可使测定装置小型化、提高响应，并且通过在第 1 圆盘 1 与第 2 圆盘 2 的中间形成加温部，可使试样单元部 6 的温度稳定、防止析出物的产生，进而防止由此产生的干涉影响。在此，作为试样单元部 6 例示说明采用紫外线吸光法的情况。采用紫外线吸光法的分析仪的详细情况如后所述。

[0095] 本测定装置的具有自净能力的直插本采样探头与上述试样处理装置相同，包括加温部 Z1 及冷却部 Z2，加温部 Z1 由 3 个法兰圆盘和 1 个中空圆筒 4 构成。第 2 圆盘 2 和中空圆筒 4 及冷却部 Z2 的结构功能与上述相同。如图 2 所示，在第 1 圆盘 1 中，具有用于导入对加温部 Z1 进行加热的蒸汽的蒸汽导入部 5、用于向试样单元 6 供给检验气体、零点调整用气体、校正计测器的最大刻度用气体或 / 及清洗用气体的导入部 15。在第 3 圆盘 3 内设有试样单元部 6。在试样单元部 6 的两端的连接部具有连接光纤缆线 6a 及 6b 的接口部 6c 及 6d，该光纤缆线 6a 及 6b 用于利用紫外线吸光法测定流程试样。对成对的第 1 圆盘 1 与第 3 圆盘 3 之间的流路 Fb 及第 3 圆盘 3 与第 2 圆盘 2 之间的流路 Fd 供给蒸汽，利用蒸汽的热量形成加温部 Z1，可防止流程试样的凝结。

[0096] 此时，本测定装置的测定动作与上述第 1 构成例的测定装置基本相同，但因试样单元部 6 由连通试样流路 A1 及 A2 的流路形成，且 3 个圆盘构成一体，因而存在一些不同。以下主要说明其不同之处。

[0097] (1) 使电磁阀 13 开放，将规定量的抽吸器用流体通过电磁阀 14 及抽吸器用流体导入部 8a 导入试样流路 A1。

[0098] (2) 此时，在试样流路 A1 与试样流路 B1 的结合部呈减压状态。

[0099] (3) 在该减压状态下，通过与试样流路 B1 相连的试样单元部 6、试样流路 B2 及试样流路 A2 连续地连接的流路从试样采集部 S2 吸取流程配管中的试样。

[0100] (4) 在冷却状态的试样流路 A2 中，使吸取到的试样中的硫等析出，其析出物附着在流路的壁部上而被除去后，将试样通过加温状态的试样流路 B2 导入试样单元部 6 内，以供测定之用。此时，为了避免新的析出，最好试样单元部 6 也同样处于加温状态。

[0101] (5) 测定后的试样通过试样流路 B1 与抽吸器用流体混合，经由试样流路 A1 返回流程配管内。

[0102] (6) 将该状态维持规定时间（例如数分钟～数小时），进行了稳定的测定后，使电磁阀 14 动作而切换流路，将抽吸器用流体导入试样流路 A2。

[0103] (7) 此时，与上述 (2) ～ (5) 相同，在与试样流路 B2 的结合部形成减压状态，可从试样采集部 S1 吸取流程中的试样并进行测定。

[0104] (8) 将该状态维持规定时间，进行了稳定的测定后，使电磁阀 14 动作，将流路切换至上述 (1) 的状态，周期性地重复以上操作。

[0105] 这样，通过将 2 个试样处理系统的流路交替切换，可靠近流程配管采集流程试样，可迅速地进行测定，并且可利用反吹来净化试样处理系统。

[0106] 作为试样单元部 6 使用紫外线吸光式分析仪时，一般如图 3(A) ～ (C) 所例示的那样，形成由紫外线光源部 61、试样单元部 6、紫外线检测器 63a 或 63b 及分光元件 64a ～ 64c 构成的光学系统，通过利用紫外线检测器 63a 或 63b 测定导入试样单元部 6 内的试样中的

测定成分对紫外区域的光（相当于图中的 UV）的吸收量，从而可测定试样中的测定成分的浓度。

[0107] 在此，作为分光元件，如图 3(A) 及 (B) 所示，可以列举使单色器 64a 与光学狭缝 64b 组合，利用紫外线检测器 63a 来检测狭带区域的紫外线的吸收量的类形。图 3(C) 所示的类形使用作为分光元件的单色器 64c，通过由多个检测元件构成的紫外线检测器 63b 可在多个波长区域进行检测。

[0108] 在本测定装置中，将光纤 6a 及 6b 与试样单元部 6 的两端 6c 及 6d 连接好的试样单元部 6 收容在第 3 圆盘 3 内，将来自紫外线光源部 61 的紫外线通过光纤 6a 照射试样单元部 6，由紫外线检测器 63a 或 63b 通过光纤 6b 检测那里的吸光度的变化。因为本采样探头接近流程配管，可与容易受到热辐射和振动等各种外部干扰影响的光学系统尤其是紫外线光源部 61、紫外线检测器 63a 或 63b 及分光元件 64a ～ 64c 进行分离，因而能确保测定精度高。

[0109] 作为紫外线光源部 61 一般使用低压水银灯、氘灯、氙灯灯。考虑到实用性或成本较多使用低压水银灯。另外，也可采用使紫外线光源部 61 以一定周期反复进行开和关的所谓“调制”手段。

[0110] 试样单元部 6 考虑到其加工性及强度，可使用石英和玻璃或不锈钢和铝这样的金属管。其形状如图 3(A) ～ (C) 所示，单元长度根据测定成分的浓度而定，一般是 1 ～ 500mm 程度的圆筒形，但也较多使用在内面设置透镜进行多次反射的实际长光路单元等。另外，也可使用石英制的方柱型的单元等。

[0111] 对于所使用的紫外线的波长利用对其他共存成分的吸收少的波长区域。例如，H_2S 时使用的波长在 210 ～ 220nm 附近，SO_2 时在 280 ～ 300nm 附近。紫外线光源部 61 与紫外线检测器 63a 或 63b 之间有时设有使上述波长区域有选择地通过的称为带通滤波器 (BPF) 的光学滤波器，但本例中，如图 3(A) 和图 3(B) 所示，可以列举 ：通过使单色器 64a 与光学狭缝 64b 组合来选择波长，利用紫外线检测器 63a 检测所选择的波长的吸收量的方法 ；如图 3(C) 所示，利用单色器 64c 进行分光，利用阵列式紫外线检测器 63b 在全波长对被分光后的波长的吸收量进行监视的方法。

[0112] 作为紫外线检测器 63 可使用光电倍增管和硅光电管或硅光电二极管，但光电倍增管一般来说灵敏度高但价贵，至今大多使用光电管和光电二极管。

[0113] 在此，在第 1 圆盘 1 中，通过对作为校正气体的零点调整用气体和校正计测器的最大刻度用气体（或校验用气体）进行切换的电磁阀 16、对校正气体和清洗用气体（蒸汽等）进行切换的电磁阀 17、及关闭用电磁阀 18 将校验气体、零点调整用气体和校正计测器的最大刻度用气体或清洗用气体从导入部 15 导入。上游的电磁阀 16 ～ 18 对这些气体的导入及切换进行控制。具体而言，使电磁阀 18 动作，将校正气体导入试样单元部 6 内，对紫外线吸光式分析仪进行校正。另外，需要对试样单元部 6 进行清洗时，将蒸汽通过电磁阀 17 和 18 导入，流经第 1 圆盘 1 导入第 3 圆盘 3 的试样单元部 6 内。导入试样单元部 6 内的蒸汽使试样单元部 6 内的析出物溶解，通过与试样单元部 6 相连的试样流路 B1 或 B2 与抽吸器用流体一起从试样流路 A1 或 A2 排出。

[0114] 在加温部 Z1，蒸汽通过第 1 圆盘 1 的蒸汽导入部 5 流入本采样探头，通过流路 Fa 在第 1 圆盘 1 与第 2 圆盘 2 之间的流路 Fb 内流动。蒸汽进一步通过设置在第 3 圆盘 3 内

的流路 Fe 在第 3 圆盘 3 与第 2 圆盘 2 之间的流路 Fd 中流动。在这些流路 Fb 及 Fd 的进口和出口设有防止泄漏用的 O 形密封环 Ra 和 Rb 及 Rc 和 Rd。在成对的第 1 圆盘 1 与第 3 圆盘 3 之间以及第 3 圆盘 3 与第 2 圆盘 2 之间设有附加的 O 形环（未图示）。蒸汽流过第 3 圆盘 3 与第 2 圆盘 2 之间的流路 Fd 后，进入第 2 圆盘 2，通过流路 Fc 从第 3 圆盘 3 流出。蒸汽随后流入收容有一部分抽吸器用流路 A1 及 A2 的中空圆筒 4，与这些流路进行热交换，并通过蒸汽排出部 9 从本采样探头流出。

[0115] 本测定装置与本试样处理装置相同，在加温部 Z1 的正下部具有由制冷剂冷却的冷却部 Z2。在该加温部 Z1 与冷却部 Z2 之间不需要缓冲区域，在收容于冷却部 Z2 之内的一部分试样流路 A1 及 A2 中使流程试样中的凝结性成分凝结并析出。在冷却部 Z2 没有被捕捉、收集的雾气在后级的加温部 Z1 气化，不会对试样单元部的测定带来干涉影响。

[0116] 将试样吸取切换为反吹功能时，高温的蒸汽对已经在配管系统中凝结的规定物质（析出物）进行清洗。此时切换所需的时间间隔为数分钟～数小时，但在本测定装置中，蒸汽充满试样单元部只需数秒。在该过渡时间内，在试样单元部 6 内充满蒸汽，分析仪可掌握暗电流或背景噪声。同时，该状态通常是正好在进行抽吸器和反吹的切换时产生的，因而可与其联动地对暗电流或背景噪声进行修正。即，本测定装置可与抽吸器用流体的切换周期联动地对测定系统的背景噪声进行校正。此时，导入试样单元部的气体不限定为抽吸器用流体，在该时刻通过使电磁阀 17 及 18 动作，导入清洗用气体就可清洗试样单元部即光学系统，并能以此时的检测器输出为基准对测定系统的背景噪声进行校正。另外，根据需要，将校正气体在该时刻导入，由此在缺测时间尽可能小的条件对测定装置进行校正。

[0117] 流向试样流路 A1 或 A2 的抽吸器用流体的流量极大，而试样流量较小，因而能充分确保试样流路 A1 或 A2 中的的清洁效果。

[0118] （将本试样处理装置实际安装在流程配管上时的构成例）

[0119] 下面用图 4 表示本测定装置实际安装在流程配管上时的构成例。图中例示了将具有从试样采集部 S1、S2 交替地吸取试样、且交替地将抽吸器用流体排出的 2 个试样处理系统的类型的本采样探头配设在流程管路上，将除去处理了凝结性物质后的气体导入试样单元部 6 内进行检测的测定装置。除了上述本测定装置那样的构成及功能以外，还设有控制器（相当于控制部）20，对电磁阀 13 和 14 以及电磁阀 16 ～ 18 进行控制，并对向与试样单元部 6 连接的光纤 6a 和 6b 的输入输出进行处理，而上述电磁阀 13 和 14 对作为抽吸器用流体的蒸汽的导入进行控制，上述电磁阀 16 ～ 18 对校正气体（包括校验气体）和清洗用气体向试样单元部 6 的导入进行控制。控制器 20 不仅对本采样探头进行各种控制，还具有维持检测系统的部件例如紫外线光源部和紫外线检测器等、甚至紫外线检测器的输出放大部和输出变换器等测定装置的性能所需的功能，并具有与外部之间的信号输入输出或电源供给功能。

[0120] 产业上利用的可能性

[0121] 以上主要针对将本发明应用于为了测定利用克劳斯法的硫回收流程中富硫环境而设计的具有惊人的自净能力的本采样探头式的试样处理装置及测定装置的情况进行了说明，但即使对于煤焦油成分多的煤液化气中的特定成分测定装置等流程气体等中组分类似的试样和各种流程研究用等，也可应用本试样处理装置及测定装置。

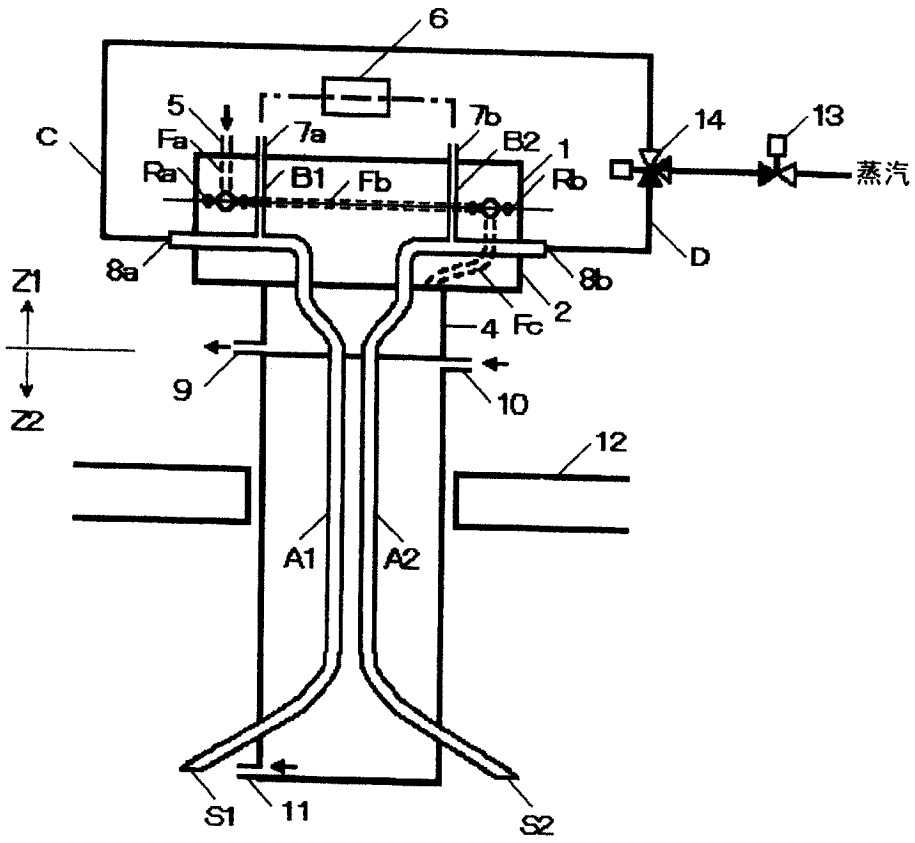

6
5
7b
14
13
C
Fa
7a
B2
1
蒸汽
Ra
B1
Fb
Rb
D
8a
8b
Z1
2
4
Fc
9
10
Z2
12
A1
A2
S1
11
S2

图 1

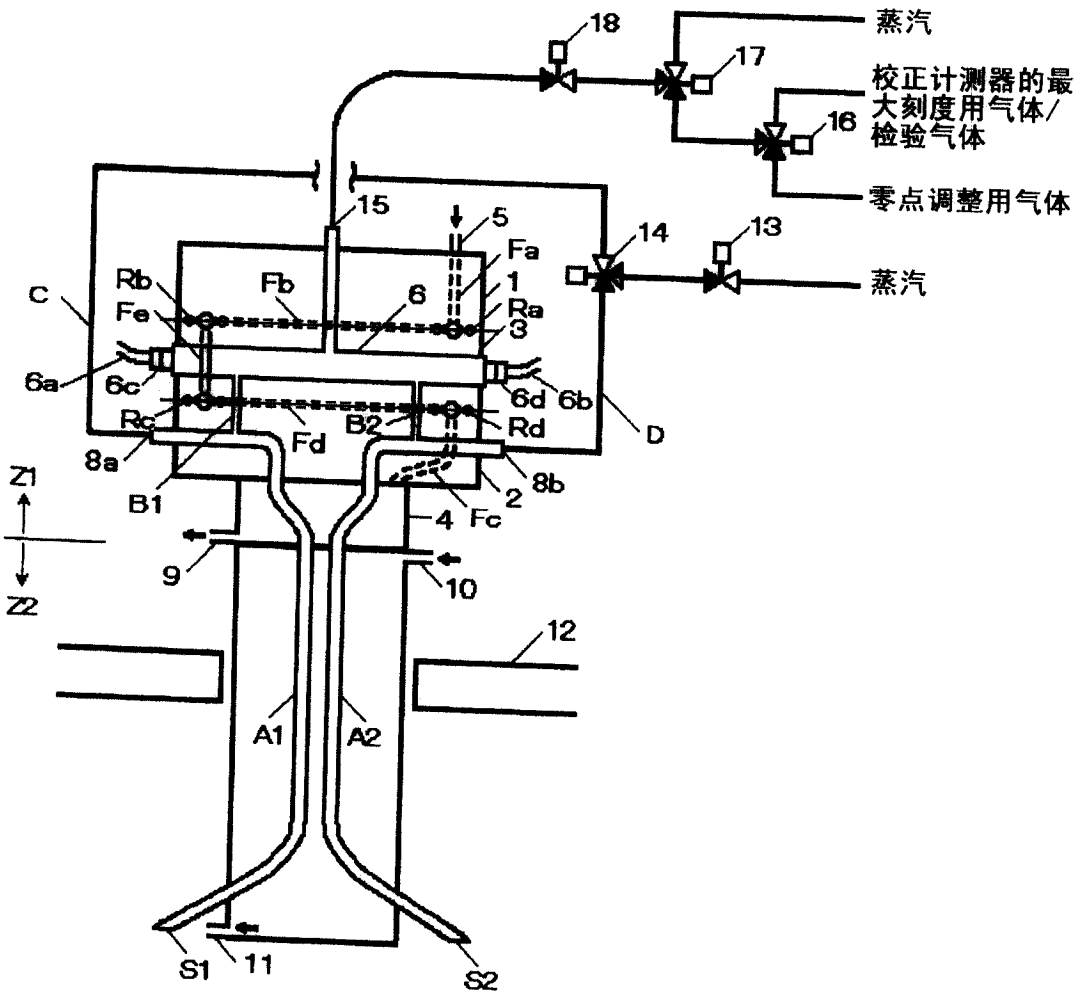

18
蒸汽
17
校正计测器的最大刻度用气体/检验气体
16
零点调整用气体
15
5
14
13
蒸汽
Fa
1
Ra
3
C
Rb
Fb
6
Fe
6a
6c
6d
6b
Rc
B2
Rd
D
Fd
8a
8b
Z1
B1
2
Fc
4
9
10
Z2
12
A1
A2
S1
11
S2

图 2

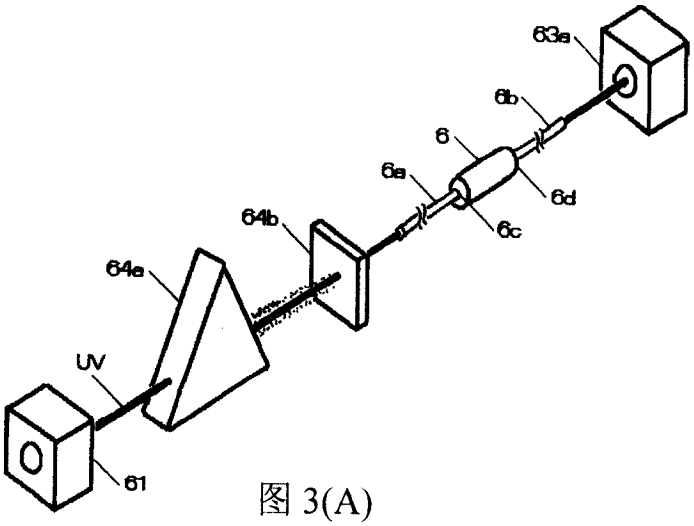

63a
6b
6
6a
6d
6c
64b
64a
UV
61

图 3(A)

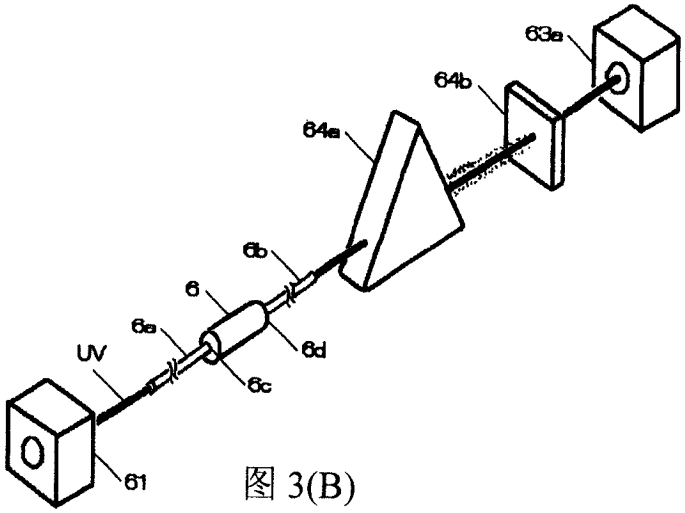

63a
64b
64a
6b
6
6a
6d
6c
UV
61

图 3(B)

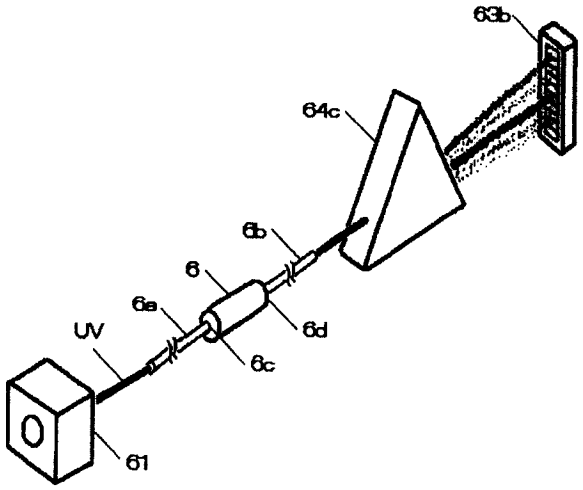

63b
64c
6b
6
6a
6d
6c
UV
61

图 3(C)

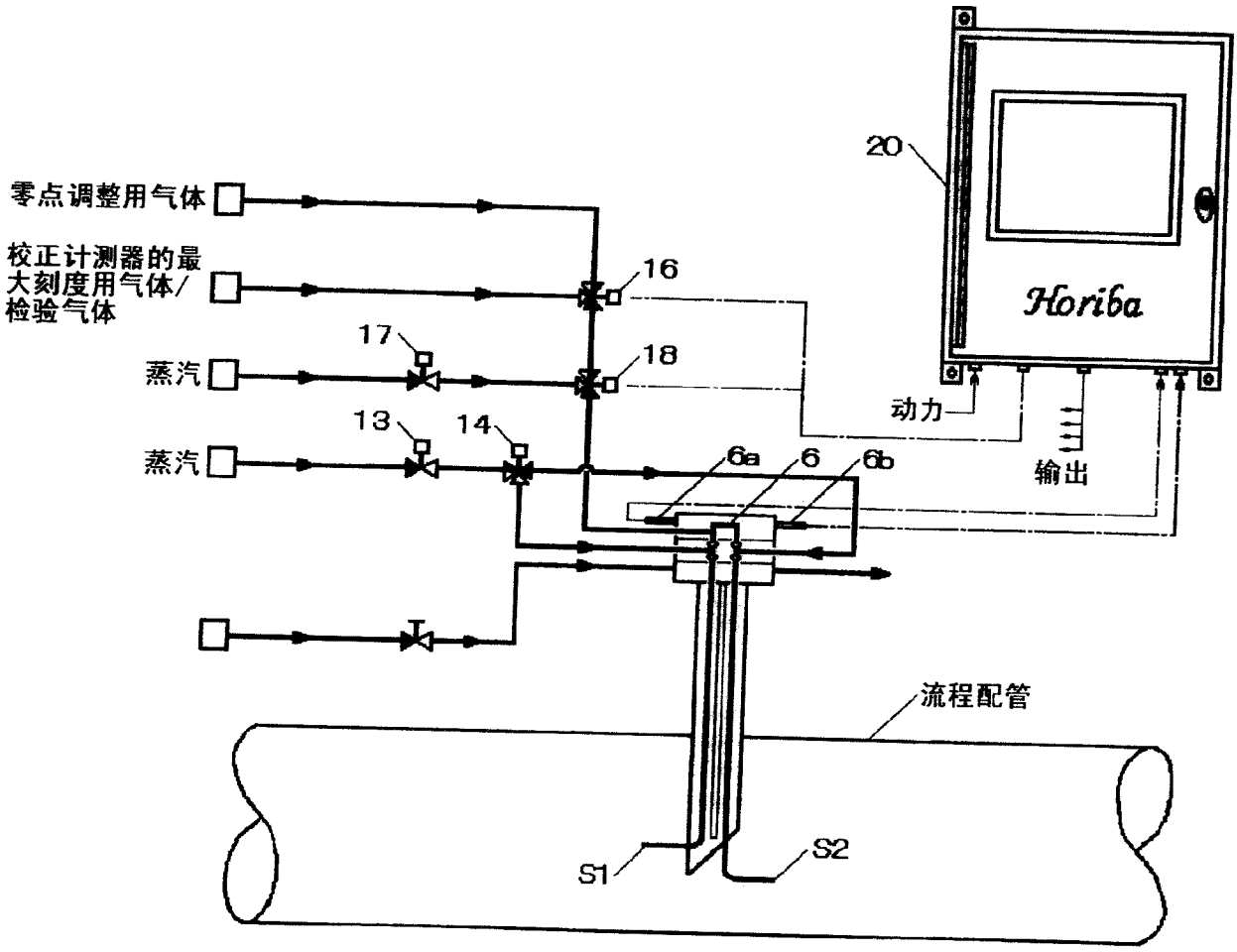

零点调整用气体
校正计测器的最大刻度用气体/检验气体
蒸汽
蒸汽
16
17
18
13
14
6a
6
6b
20
Horiba
动力
输出
流程配管
S1
S2

图 4

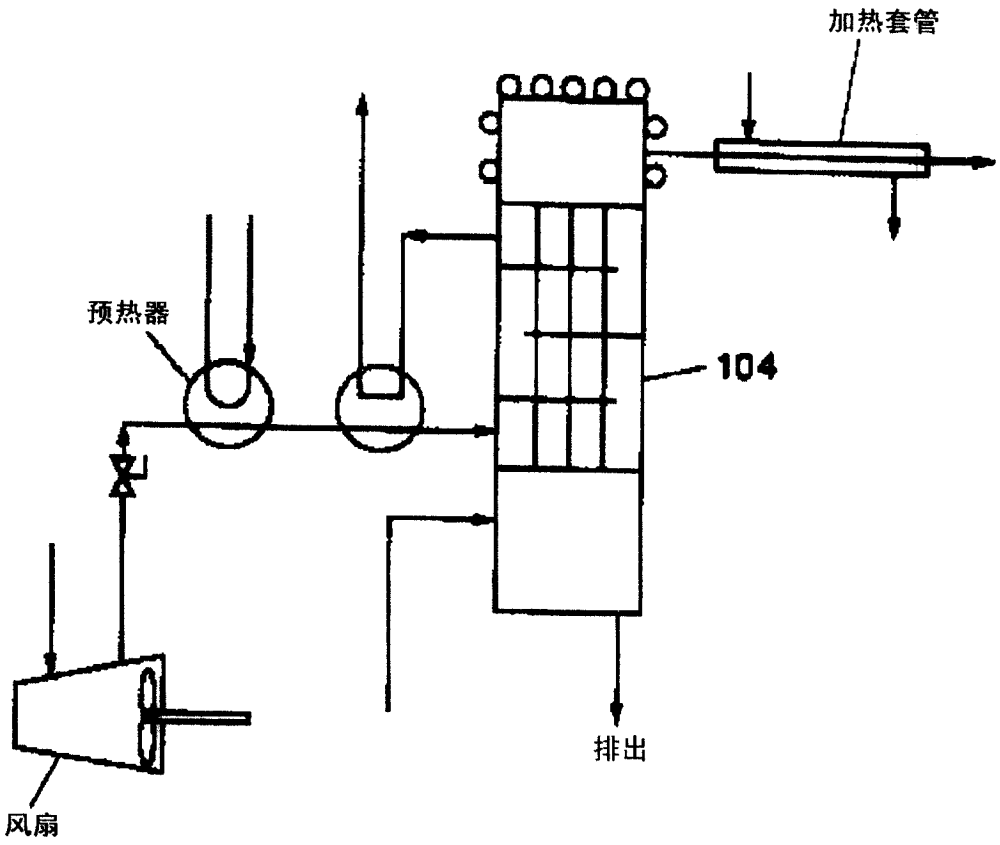


图 5

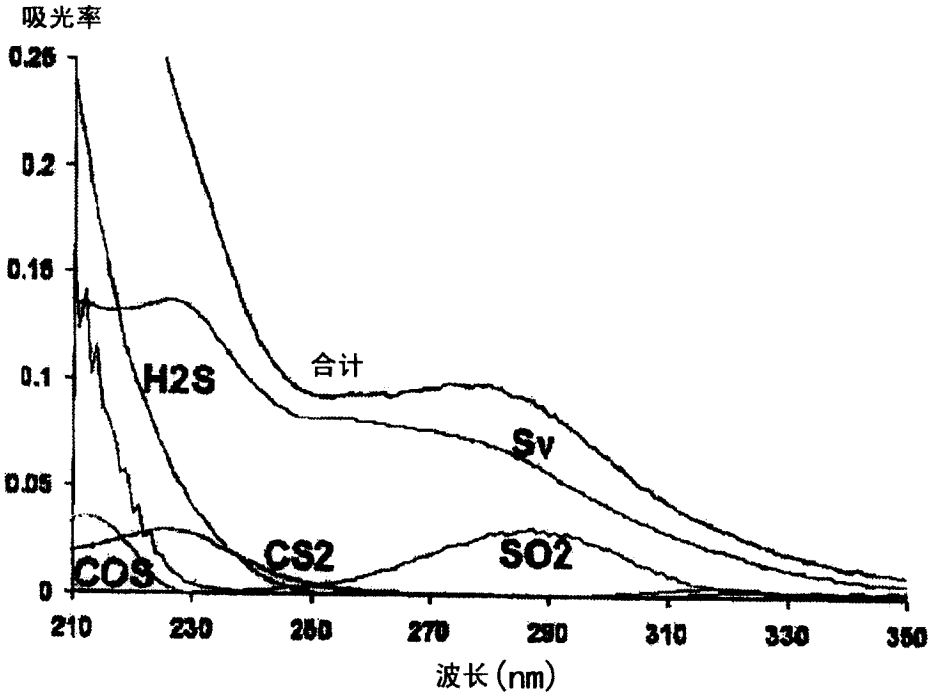

吸光率
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
H2S
合计
Sv
COS
CS2
SO2
210
230
250
270
290
310
330
350
波长(nm)

图 6

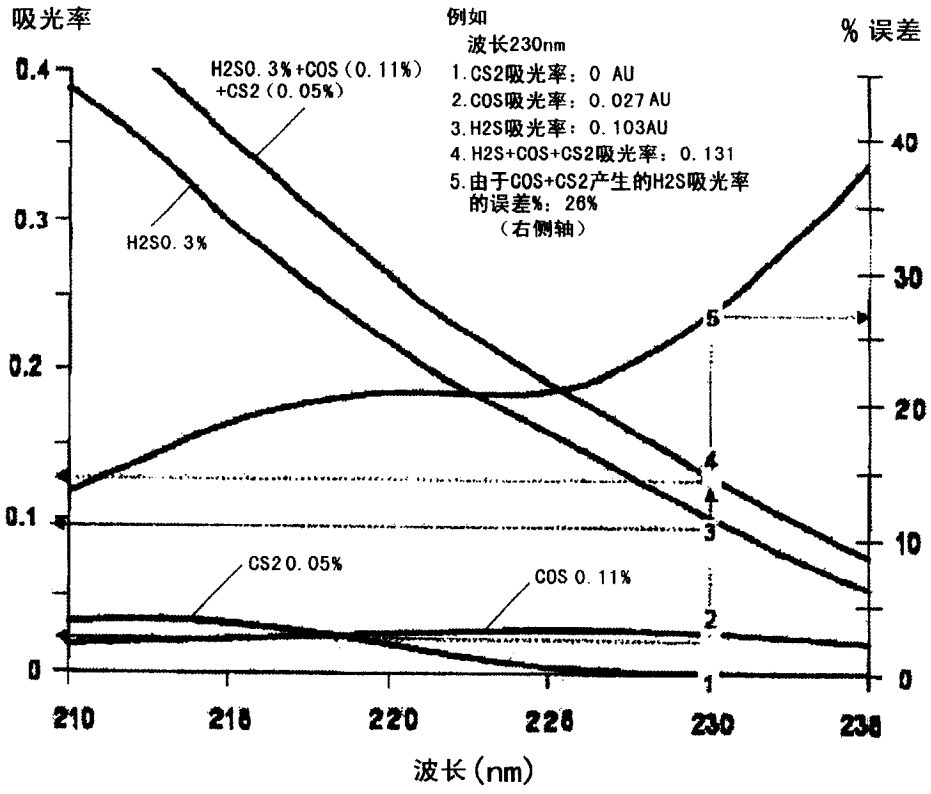

吸光率
例如
波长230nm
1.CS2吸光率：0 AU
2.COS吸光率：0.027 AU
3.H2S吸光率：0.103AU
4.H2S+COS+CS2吸光率：0.131
5.由于COS+CS2产生的H2S吸光率的误差%：26%
（右侧轴）
% 误差
H2S0.3%+COS(0.11%)+CS2(0.05%)
H2S0.3%
CS2 0.05%
COS 0.11%
0.4
0.3
0.2
0.1
0
40
30
20
10
0
210
218
220
226
230
238
波长(nm)

图 7