



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102914613 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201210389326. 9

(22) 申请日 2012. 10. 15

(71) 申请人 武汉钢铁(集团) 公司

地址 430080 湖北省武汉市武昌区友谊大道  
999 号

(72) 发明人 刘翠霞 张贺娟 张广义 黄琮发  
王兰 常红兵 刘向勇 张峥

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 段姣姣

(51) Int. Cl.

G01N 30/88 (2006. 01)

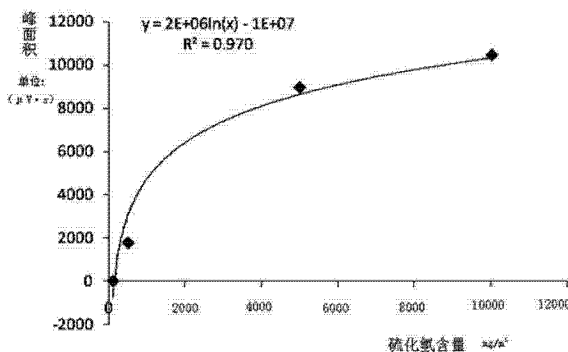
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法

(57) 摘要

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法,其步骤:建立分析条件;配置 8L 标准样气,并控制其标准样气中的硫化氢含量在 100 ~ 10000mg/m<sup>3</sup>;将标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析,并用外标法计算公式将分析结果绘制成标准样气二次方程曲线图;采集样品气;对样品气在带火焰光度检测器气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析,并用分析标准样气时得出的二次方程曲线图,计算出样品气中的硫化氢的含量值。本发明测定煤气中硫化氢含量试样分析时间由原来至少 2 个小时缩短为不超过 3 分钟;系统误差小,有 95% 以上的置信度,精密度的相对标准偏差小于 2.5%;为生产提供了及时的指导信息。



1. 一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法,其步骤:

1) 建立分析条件:

设备:带火焰光度检测器的气相色谱仪,其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱,规格为 30.00m × 0.3 2mm;色谱工作站;

带火焰光度检测器的气相色谱仪进口的汽化温度设为:150 ~ 200℃;

带火焰光度检测器的气相色谱仪上的检测器的检测温度设为:200 ~ 250℃;

载气 N<sub>2</sub> 的柱流量设为:2.0 ~ 3.0 mL/min;氢气的流量设为:70 ~ 90 mL/min;

空气的流量设为:90 ~ 110 mL/min;

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的 1/50 ~ 1/60;

色谱柱尾端补充的 N<sub>2</sub> 流量设为:40 ~ 60 mL/min;

被测样气进入色谱柱的量设为:1.0 ~ 2.0 mL;

并采用外标法对被测样气进行定量分析;

外标法计算公式:

$C_{\text{样气}} / C_{\text{标样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}}$ , 即

$C_{\text{样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}} \times C_{\text{标样气}}$

式中:

$C_{\text{样气}}$ :表示被测样气中硫化氢的含量,单位为 mg/m<sup>3</sup>;

$C_{\text{标样气}}$ :表示配置的 8L 标准样气中硫化氢的含量,单位为 mg/m<sup>3</sup>;

$A_{\text{样气}}$ :表示被测样气中硫化氢的峰面积,单位为 (μV · s);

$A_{\text{标样气}}$ :表示配置的 8L 标准样气中硫化氢的峰面积,单位为微伏秒 (μV · s);

2) 配置 8L 标准样气,并控制其标准样气中的硫化氢含量在 100 ~ 10000 mg/m<sup>3</sup>;

3) 将配置好的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析,采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成标准样气二次方程曲线图;该曲线图的纵坐标表示为标准样气中硫化氢的峰面积  $A_{\text{标样气}}$ ,横坐标表示为标准样气中单位体积内含硫化氢的质量  $C_{\text{标样气}}$ ;

4) 按照常规方式采集样品气;

5) 对所采集的样品气在带火焰光度检测器气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析,得出  $A_{\text{样气}}$ ,并用分析标准样气时得出的二次方程曲线图,由色谱工作站或人工计算出样品气中的硫化氢的含量值即  $C_{\text{样气}}$ 。

## 一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种分析方法,具体属于对焦炉煤气中硫化氢进行分析的方法。

### 背景技术

[0002] 在炼焦生产焦炭的过程中,由装炉煤在焦炉炭化室干馏时产生的黄褐色蒸气混合物,称为焦炉煤气。焦炉煤气中含硫化氢为  $4 \sim 10\text{g}/\text{m}^3$ ,是一种毒性较大而且腐蚀性能很强的有害物质。当硫化氢燃烧时,会生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ ,与水接触形成酸雾及酸雨,对环境造成破坏,危害人体健康。近几年,世界各国对焦炉煤气中硫化氢含量作了限制,用于冶炼优质钢时,硫化氢含量为  $1 \sim 2 \text{g}/\text{m}^3$ ,用作城市煤气时,硫化氢允许含量低于  $20\text{mg}/\text{m}^3$ ,由此可见硫化氢含量是煤气净化过程中十分重要的控制指标。

[0003] 目前分析煤气中硫化氢常见的方法有碘量法、亚甲基兰法、醋酸铅速测法等。碘量法是传统的硫化氢测定方法,取样量大,分析过程繁琐,分析时间长,一个样品需要  $2 \sim 3$  小时,系统误差大,给生产调节控制带来了不便,不能满足现代化生产的需要;亚甲基兰法的测定范围较小,适用于  $0 \sim 25\text{mg}/\text{m}^3$ ,并且要求硫化氢的质量浓度稳定;醋酸铅速测法的测定误差较大。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,不仅可测定煤气中较低含量( $0.1\text{g}/\text{m}^3$ ),还可测定高含量的硫化氢( $10 \text{g}/\text{m}^3$ ),提供一种测定煤气中硫化氢的含量快速、准确,及时为生产提供信息、指导生产的焦炉煤气中硫化氢的分析方法。

[0005] 实现上述目的的措施:

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法,其步骤:

1) 建立分析条件:

设备:带火焰光度检测器的气相色谱仪,其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱,规格为  $30.00\text{m} \times 0.32\text{mm}$ ;色谱工作站;

带火焰光度检测器的气相色谱仪进口的汽化温度设为: $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ;

带火焰光度检测器的气相色谱仪上的检测器的检测温度设为: $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ;

载气  $\text{N}_2$  的柱流量设为: $2.0 \sim 3.0 \text{mL}/\text{min}$ ;氢气的流量设为: $70 \sim 90 \text{mL}/\text{min}$ ;

空气的流量设为: $90 \sim 110 \text{mL}/\text{min}$ ;

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的  $1/50 \sim 1/60$ ;

色谱柱尾端补充的  $\text{N}_2$  流量设为: $40 \sim 60 \text{mL}/\text{min}$ ;

被测样气进入色谱柱的量设为: $1.0 \sim 2.0 \text{mL}$ ;

并采用外标法对被测样气进行定量分析;

外标法计算公式:

$C_{\text{样气}} / C_{\text{标样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}}$ ,即

$C_{\text{样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}} \times C_{\text{标样气}}$

式中：

$C_{\text{样气}}$ ：表示被测样气中硫化氢的含量，单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$C_{\text{标样气}}$ ：表示配置的 8L 标准样气中硫化氢的含量，单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$A_{\text{样气}}$ ：表示被测样气中硫化氢的峰面积，单位为  $(\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ；

$A_{\text{标样气}}$ ：表示配置的 8L 标准样气中硫化氢的峰面积，单位为微伏秒  $(\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ；

2) 配置 8L 标准样气，并控制其标准样气中的硫化氢含量在  $100 \sim 10000 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

3) 将配置好的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析，采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成标准样气二次方程曲线图；该曲线图的纵坐标表示为标准样气中硫化氢的峰面积  $A_{\text{标样气}}$ ，横坐标表示为标准样气中单位体积内含硫化氢的质量  $C_{\text{标样气}}$ ；

4) 按照常规方式采集样品气；

5) 对所采集的样品气在带火焰光度检测器气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析，得出  $A_{\text{样气}}$ ，并用分析标准样气时得出的二次方程曲线图，由色谱工作站或人工计算出样品气中的硫化氢的含量值即  $C_{\text{样气}}$ 。

[0006] 本发明与现有技术相比，测定煤气中硫化氢含量比传统碘量法快捷、简便，整个试样分析时间由原来至少 2 个小时缩短为不超过 3 分钟；系统误差小，有 95% 以上的置信度，精密度的相对标准偏差小于 2.5%；色谱法自动化程度高，大大提高了检测效率，为焦化企业的生产控制，指导生产提供了及时的信息。

## 附图说明

[0007] 图 1 为硫化氢标样色谱图

图 2 为煤气试样中硫化氢色谱图

图 3 为标准样气二次方程曲线图。

## 具体实施方式

[0008] 下面对本发明予以详细描述：

实施例 1

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法，其步骤：

1) 建立分析条件：

设备：带火焰光度检测器的气相色谱仪，其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱，规格为  $30.00\text{m} \times 0.32\text{mm}$ ；色谱工作站；

带火焰光度检测器的气相色谱仪进口的汽化温度设为： $150 \sim 160^\circ\text{C}$ ；

带火焰光度检测器的气相色谱仪上的检测器的检测温度设为： $200 \sim 210^\circ\text{C}$ ；

载气  $\text{N}_2$  的柱流量设为： $2.0 \text{ mL}/\text{min}$ ；氢气的流量设为： $75 \text{ mL}/\text{min}$ ；

空气的流量设为： $95 \text{ mL}/\text{min}$ ；

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的  $1/50$ ；

色谱柱尾端补充的  $\text{N}_2$  流量设为： $40 \text{ mL}/\text{min}$ ；

被测样气进入色谱柱的量设为： $1.0 \text{ mL}$ 。

[0009] 2) 配置 8L 标准样气，并控制其标准样气中的硫化氢含量即  $C_{\text{标样气}}$  为  $102 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

3) 将配置的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析,采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成的标准样气二次方程曲线图;再根据横坐标的  $C_{\text{标样气}}$  为  $102 \text{ mg/m}^3$ ,查出对应的标准样气中硫化氢的峰面积即  $A_{\text{标样气}}$  为  $1.7878 \times 10^4 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ;

4) 按照常规方式采集样品气;

5) 分析及计算

对所采集的样品气在带火焰光度检测器的气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析,得出  $A_{\text{样气}} = 1.9960 \times 10^4 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,由色谱工作站或人工根据外标法计算公式: $C_{\text{样气}} / C_{\text{标样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}}$ 计算出样品气中的硫化氢含量值,即:

已知: $C_{\text{标样气}} = 102 \text{ mg/m}^3$ ,  $A_{\text{标样气}} = 1.7878 \times 10^4 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,  $A_{\text{样气}} = 1.9960 \times 10^4 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,并代入公式:

$$C_{\text{样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}} \times C_{\text{标样气}} = 1.9960 \times 10^4 / 1.7878 \times 10^4 \times 102 = 113.8785 \text{ mg/m}^3.$$

[0010] 本实施例的测定时间仅用了 2.51 分钟,结果的准确位数在小数点后 4 位。

[0011] 实施例 2

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法,其步骤:

1) 建立分析条件:

设备:带火焰光度检测器气相色谱仪,其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱,规格为  $30.00\text{m} \times 0.32\text{mm}$ ;色谱工作站;

气相色谱仪进口的汽化温度设为:  $160 \sim 170^\circ\text{C}$ ;

气相色谱仪上的检测器的检测温度设为:  $220 \sim 230^\circ\text{C}$ ;

载气  $\text{N}_2$  的柱流量设为:  $2.4 \text{ mL/min}$ ;氢气的流量设为:  $70 \text{ mL/min}$ ;

空气的流量设为:  $90 \text{ mL/min}$ ;

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的  $1/60$ ;

色谱柱尾端补充的  $\text{N}_2$  流量设为:  $50 \text{ mL/min}$ ;

被测样气进入色谱柱的量设为:  $1.5 \text{ mL}$ ;

2) 配置 8L 标准样气,并控制其标准样气中的硫化氢含量即  $C_{\text{标样气}}$  为  $498 \text{ mg/m}^3$ ;

3) 将配置的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析,采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成的标准样气二次方程曲线图;再根据横坐标的  $C_{\text{标样气}}$  为  $498 \text{ mg/m}^3$ ,查出对应的标准样气中硫化氢的峰面积即  $A_{\text{标样气}}$  为  $1.7585 \times 10^6 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ;

4) 按照常规方式采集样品气;

5) 分析及计算

对所采集的样品气在带火焰光度检测器的气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析,得出  $A_{\text{样气}} = 1.8472 \times 10^6 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,由色谱工作站或人工根据外标法计算公式: $C_{\text{样气}} / C_{\text{标样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}}$ 计算出样品气中的硫化氢含量值,即:

已知: $C_{\text{标样气}} = 498 \text{ mg/m}^3$ ,  $A_{\text{标样气}} = 1.7585 \times 10^6 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,  $A_{\text{样气}} = 1.8472 \times 10^6 (\mu\text{V} \cdot \text{s})$ ,并代入公式:

$$C_{\text{样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}} \times C_{\text{标样气}} = 1.8472 \times 10^6 / 1.7585 \times 10^6 \times 498 = 523.1195 \text{ mg/m}^3.$$

[0012] 本实施例的测定时间仅用了 2.45 分钟,结果的准确位数在小数点后 4 位。

[0013] 实施例 3

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法,其步骤:

## 1) 建立分析条件：

设备：带火焰光度检测器气相色谱仪，其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱，规格为 30.00m × 0.3 2mm；色谱工作站；

气相色谱仪进口的汽化温度设为：180 ~ 190℃；

气相色谱仪上的检测器的检测温度设为：230 ~ 240℃；

载气 N<sub>2</sub> 的柱流量设为：3.0 mL/min；氢气的流量设为：80 mL/min；

空气的流量设为：95 mL/min；

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的 1/55；

色谱柱尾端补充的 N<sub>2</sub> 流量设为：55 mL/min；

被测样气进入色谱柱的量设为：2.0 mL；

2) 配置 8L 标准样气，并控制其标准样气中的硫化氢含量即 C<sub>标样气</sub> 为 5000 mg/m<sup>3</sup>；

3) 将配置的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析，采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成的标准样气二次方程曲线图；再根据横坐标的 C<sub>标样气</sub> 为 5000 mg/m<sup>3</sup>，查出对应的标准样气中硫化氢的峰面积即 A<sub>标样气</sub> 为 8.9675 × 10<sup>6</sup> (μV·s)；

4) 按照常规方式采集样品气；

## 5) 分析及计算

对所采集的样品气在带火焰光度检测器的气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析，得出 A<sub>样气</sub> = 7.9264 × 10<sup>6</sup> (μV·s)，由色谱工作站或人工根据外标法计算公式： $C_{样气} / C_{标样气} = A_{样气} / A_{标样气}$  计算出样品气中的硫化氢含量值；

已知：C<sub>标样气</sub> = 5000 mg/m<sup>3</sup>，A<sub>标样气</sub> = 8.9675 × 10<sup>6</sup> (μV·s)，A<sub>样气</sub> = 7.9264 × 10<sup>6</sup> (μV·s)，并代入公式：

$$C_{样气} = A_{样气} / A_{标样气} \times C_{标样气} = 7.9264 \times 10^6 / 8.9675 \times 10^6 \times 5000 = 4419.5149 \text{ mg/m}^3$$

[0014] 本实施例的测定时间仅用了 2.38 分钟，结果的准确位数在小数点后 4 位。

## [0015] 实施例 4

一种焦炉煤气中硫化氢的分析方法，其步骤：

## 1) 建立分析条件：

设备：带火焰光度检测器气相色谱仪，其中色谱柱采用的型号为 GC-Gaspro 色谱柱，规格为 30.00m × 0.3 2mm；色谱工作站；

气相色谱仪进口的汽化温度设为：190 ~ 200℃；

气相色谱仪上的检测器的检测温度设为：240 ~ 250℃；

载气 N<sub>2</sub> 的柱流量设为：3.0 mL/min；氢气的流量设为：90 mL/min；

空气的流量设为：110 mL/min；

进入色谱柱样品气量为样品气总流量的 1/55；

色谱柱尾端补充的 N<sub>2</sub> 流量设为：60 mL/min；

被测样气进入色谱柱的量设为：2.0 mL；

2) 配置 8L 标准样气，并控制其标准样气中的硫化氢含量即 C<sub>标样气</sub> 为 10020 mg/m<sup>3</sup>；

3) 将配置的标准样气采用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行分析，采用色谱工作站的外标法计算公式将分析结果绘制成的标准样气二次方程曲线图；再根据横坐标的 C<sub>标样气</sub> 为 10020 mg/m<sup>3</sup>，查出对应的标准样气中硫化氢的峰面积即 A<sub>标样气</sub> 为 1.0462 × 10<sup>7</sup> (μV·s)；

4) 按照常规方式采集样品气；

5) 分析及计算

对所采集的样品气在带火焰光度检测器的气相色谱仪上同于标准样气分析方法进行分析, 得出  $A_{\text{样气}} = 1.0151 \times 10^7$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ), 由色谱工作站或人工根据外标法计算公式:  $C_{\text{样气}} / C_{\text{标样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}}$  计算出样品气中的硫化氢含量值;

已知:  $C_{\text{标样气}} = 10020 \text{ mg/m}^3$ ,  $A_{\text{标样气}} = 1.0462 \times 10^7$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ),  $A_{\text{样气}} = 1.0151 \times 10^7$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ), 并代入公式:

$$C_{\text{样气}} = A_{\text{样气}} / A_{\text{标样气}} \times C_{\text{标样气}} = 1.0151 \times 10^7 / 1.0462 \times 10^7 \times 10020 = 9722.1392 \text{ mg/m}^3.$$

[0016] 本实施例的测定时间仅用了 2.38 分钟, 结果的准确位数在小数点后 4 位。

[0017] 上述实施例仅为最佳例举, 而并非是对本发明的实施方式的限定。

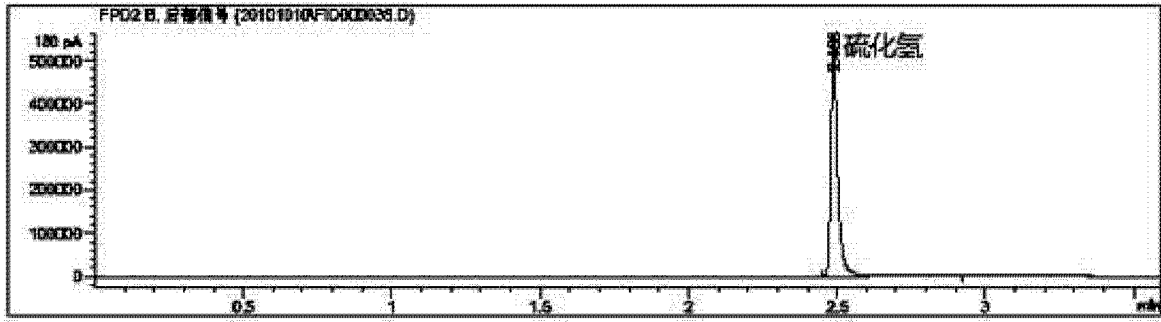


图 1

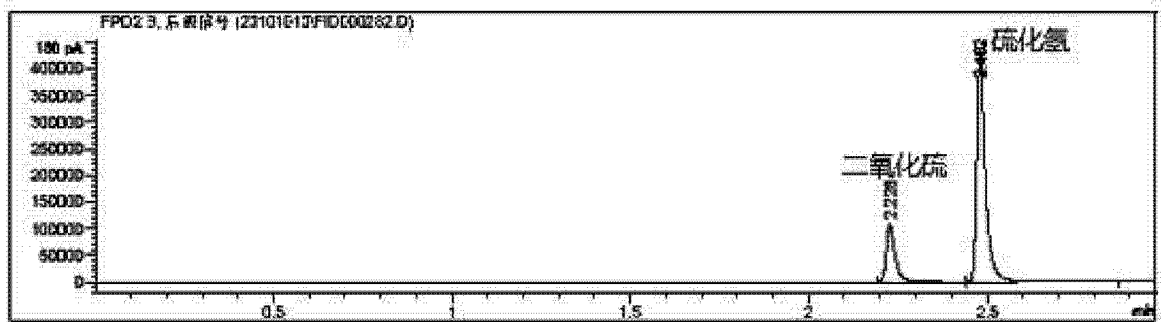


图 2



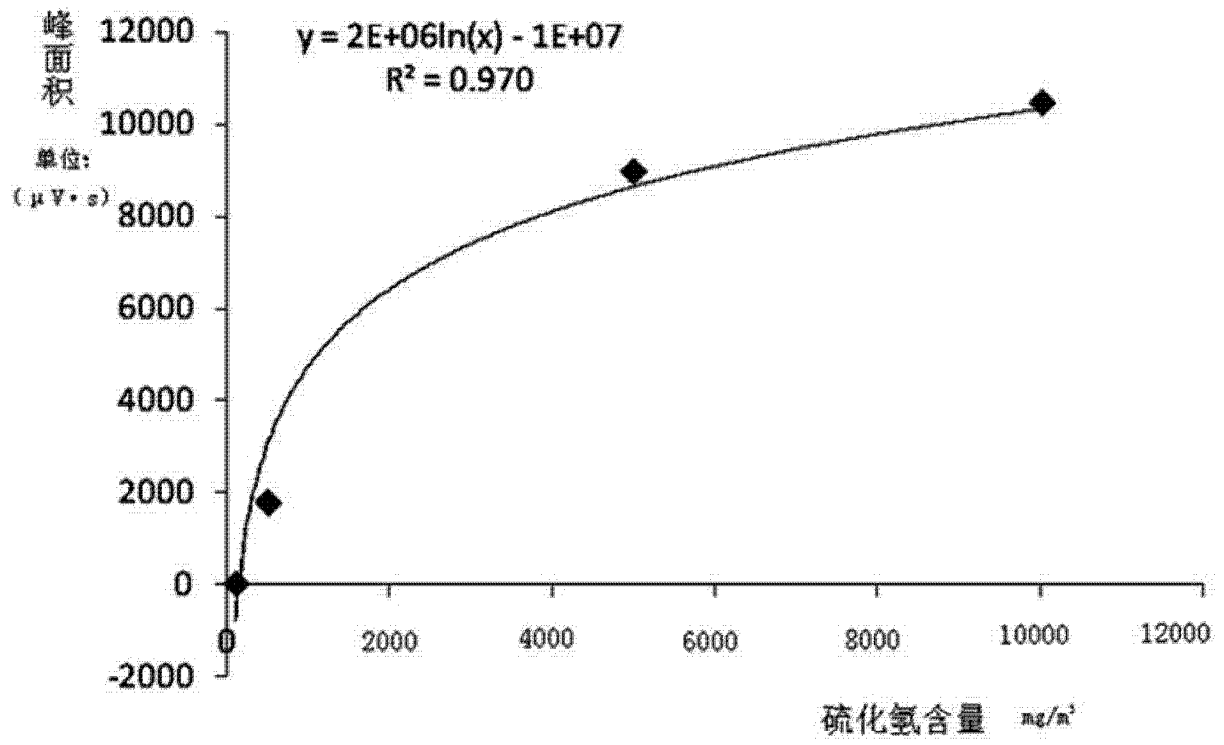


图 3