

采用 ZDS-2000A 型紫外 荧光硫测定仪准确测试天然气总硫

沈晓燕 (西南油气田分公司川西北气矿, 四川 绵阳 621700)

摘要: 通过学习 GB/T11060.8-2012《天然气含硫化化合物的测定 第 8 部分: 用紫外荧光光度法测定总硫含量》, 总结出采用 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪检测天然气总硫当中存在的问题, 首先, 仪器配制与样品检测不匹配, 其次, 样品复杂和低频次的运行, 使得仪器无法有效的开展检测活动。基于此, 本文将主要针对如何使用 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪对天然气总硫进行精准测试展开分析。

关键词: ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪; 测试; 天然气总硫

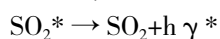
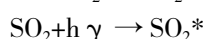
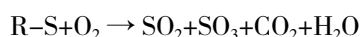
0 引言

本文以准确分析出天然气总硫含量为目的, 通过检测现状调查、检测方法调查, 总结出影响检测结果准确的原因。采用有效措施, 提出仪器配制建议, 制定出仪器的操作、维护方法, 准确的分析出天然气总硫含量, 为用户提供可靠的数据。

1 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪

1.1 方法原理

ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪采用脉冲紫外荧光法测定原理。试样直接进入裂解管中, 由进样器将试样送至高温燃烧管, 在富氧条件中, 硫化物被氧化成二氧化硫; 试样燃烧生产的气体在出去水后被紫外光照射, 二氧化硫吸收紫外光的能量转变为激发态的二氧化硫, 当激发态的二氧化硫返回到稳定态的二氧化硫时发射荧光, 并由光电倍增管按特定的波长检测接收, 发射的荧光对于硫来讲完全是特定的并且与原样品中的硫含量成正比。在经微电流放大器放大, 计算和数据处理, 即可转化为与光强度成正比的电信号。



在一定条件下, 反应中产生的荧光强度与二氧化硫的生成量成正比, 二氧化硫的量又与样品中的总硫含量成正比, 故可以通过测定荧光强度来测定样品中的总硫含量。分析样品前先用与样品相接近的标样, 制作标样校正曲线, 在相同条件下再分析样品, 程序自动依据标样校正曲线计算出样品的硫含量。

1.2 仪器结构及用途

①燃烧炉: 温度可保持在 $1075\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ 的电炉, 足以将所有的样品热解并将硫氧化成 SO_2 ;

②燃烧管: 石英燃烧管的构造应保证将样品直接注入到燃烧炉内的高温氧化区内。燃烧管应具有侧管, 以便注入氧气和载气。氧化区应足够大 (见图 1), 以确保样品的完全燃烧。图 1 所示为一个典型的燃烧管。只要不影响精密度, 也可以使用其他形状的燃烧管;

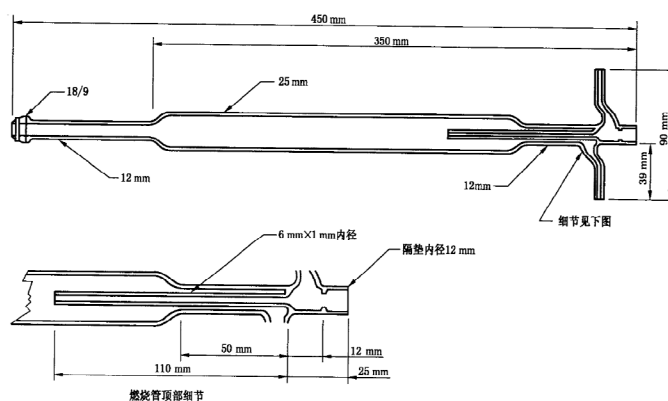


图 1 典型的石英燃烧管

③流量控制: 装置中应安装流量控制装置, 以便在特定流量下保持氧气和载气持续恒定的供应;

④干燥管: 该装置中应安装有可除去样品燃烧过程中形成的水汽的设备。该设备可以利用膜干燥管或利用通过选择性渗透作用除去水分的渗透干燥装置;

⑤紫外荧光检测器: 一种定量检测器, 可检测在紫外光作用下 SO_2 所释放出的荧光;

⑥进样系统: 该系统提供一个气体采样阀与氧化区的入口相连。次进样系统采用一种惰性的载气进行清洗, 并且该系统应与可控制可重复的载气流量, 约 30 mL/min 的流量, 给燃烧炉的氧化区持续的供应被分析的样品材料。进样系统也可以采用微量进样器直接进样。

2 采用 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪监测天然气总硫效果及存在的问题

2.1 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪的技术参数及测量效果

测量范围: $1\text{ mg/m}^3 \sim 1000\text{ mg/m}^3$ 。

采用三种不同浓度的气体标准物质进行试验, 结果见表 1。当标样浓度为 79.95 ppm , 检测结果的准确度为 -1.17% , 小于仪器本身精确度要求 2% ; 检测结果的精密密度为 0.42 , 小于仪器本身要求的 1% 。当标样浓度为 39.88 ppm , 检测结果的准确度为 -0.75 , 小于仪器本身精确度要求 -1 ; 检测结果的精密密度为 0.33 , 小于仪器本身要求的 2% 。当标样浓度为 4.99 ppm , 检测结果的准

确度为 -0.02, 小于仪器本身精确度要求 -0.12; 检测结果的精密密度为 0.01, 小于仪器本身要求的 6%。三种不同浓度的标准样品检测仪器的准确度和精密密度满足样品检测的需求。

2.2 样品量不稳定及样品复杂多样致使 ZDS-2000A 荧光硫测定仪故障频发

在实验室检验不同的天然气样品时, 出现以下问题: 一是仪器在检测一定数量的样品后, 反应室会出现蜡状物; 二是天然气与氧气在裂解炉内不充分燃烧生成炭黑污染弯头、膜式干燥器等; 三是环境湿度过高, 检测器、放大器部件受潮, 影响仪器的准确度和精密密度, 甚至不出峰。

2.3 ZDS-2000A 荧光硫测定仪主机与进样器不匹配

ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪是一款针对油品硫含量检测的仪器。在 2015 年采购时, 随机配置为液体进样器。使用液体进样器辅助进样步骤如下:

- ①玻璃针筒采样, 调节至合适的样品量刻度;
- ②针头刺破石英管塞子, 针头没入石英管内;
- ③将针筒放置在液体进样器上, 用手指卡住针筒的活塞;
- ④跟随液体进样器的速度推动活塞将样品气送入石英管内反应;
- ⑤出峰结束后, 小心取下针筒, 重复上述步骤。

3 采用 ZDS-2000A 型紫外荧光硫测定仪准确检测天然气总硫的措施

3.1 加强仪器维护保养

实验室中天然气样品十分复杂, 燃烧中产生炭黑、蜡状物, 使得仪器稳定性较差, 同时设备开机频率较低, 仪器受潮后也会影响仪器的稳定性和重复性, 甚至造成仪器停摆。通过拆解报废的同型号仪器, 其反应室未发现蜡状物出现。再次对比两台仪器的操作频次、样品情况, 总结出以下几点建议:

- ①每半年将反应室拆卸清洗, 并在 90℃ 的恒温下, 烘至 4h, 可以消除蜡状物的影响;
- ②每月至少开机一次, 并让仪器运行 4h, 可以消除仪器受潮的影响;
- ③在弯头变黑时, 及时用无水乙醇清洁弯头等, 可以消除仪器积碳的影响。

3.2 采用气体进样器进样

气体进样器的工作原理: 旋转控制阀至采样状态, 气体样品由阀 3 经阀 2 进入气体进样器的定量管阀 5, 余气通过阀 4 放空; 吹扫 3min 后, 关闭气体样品进口, 使定量管中的气体压力与大气压持平; 旋转控制阀至进样状态下, 载气由阀 1、阀 2 将定量管内的样品经阀 5、阀 6 带入石英管完成进样过程。整个过程中, 气体进样器的采样、进样由六通阀自动切换完成, 减少密封不严及手工操作带来的实验误差。采用气体进样器做标准曲线, 再用气体标准物质做样品进行返测, 检测结果的准确度和精密密度满足标准要求。ZDS-2000A 型荧光硫测定仪用于检测天然气总硫时, 应配备气体进样器, 以提高检测结果的准确度。

4 结语

综合上文所述, 本项目针对实验室采用 ZDS-2000A 型荧光硫测定仪检测天然气总硫存在的不足, 从仪器配制、使用、操作维护方面进行阐述, 提出了有效的解决措施, 提高检测结果的准确性。

参考文献:

- [1] 沈琳, 李晓红, 周理, 等. 紫外荧光法和氧化微库仑法测定天然气中总硫含量的比对研究 [J]. 石油与天然气化工, 2019, v.48; No.253(05):99-106.
- [2] 丁思家, 周理, 刘鸿, 沈琳, 杜爽, 李晓红, 紫外荧光法测定天然气中总硫含量的精密密度研究 [J]. 天然气工业, 2017, 9(37).
- [3] 刘文洪. ZDS-2000 型紫外荧光硫含量测定仪在生产中的应用 [J]. 石油化工应用, 2015, 9(34).
- [4] 黄合庭, 刘世宁, 陈金定, 等. 二维色谱检测天然气中总硫及硫化物 [J]. 分析仪器, 2020, 000(002):30-34.
- [5] 游经明. 氧化微库仑法测定天然气中总硫含量的不确定度评定 [J]. 石油工业技术监督, 2019, v.35; No.360(08):34-35+40.
- [6] 丁思家, 周理, 刘鸿, 等. 紫外荧光法测定天然气中总硫含量的精密密度研究 [J]. 天然气工业, 2017, 037(009):103-108.
- [7] 陈忠仕. 紫外荧光分析仪在天然气总硫分析中的应用 [J]. 石油化工自动化, 2015(02):47-50.

表 1 气体标准物质硫含量检测情况表 (单位: ppm)

标样浓度 ppm	1 测	2 测	3 测	4 测	平均值	准确度	精密密度	仪器准确度要求	仪器精度要求
79.95	78.92	79.65	79.01	78.47	79.01	-1.17%	0.42	≤ ±2%	≤ 1%
39.88	38.82	39.67	38.95	39.07	39.13	-0.75	0.33	≤ ±1	≤ 2%
4.99	4.96	4.97	4.98	4.96	4.97	-0.02	0.01	≤ ±0.12	≤ 6%