

关于脞化反应尾气氧含量 分析异常数据的探讨

张素霞

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

摘 要: 本文简要阐述气相色谱法测定脞化反应尾气中氧含量分析数据偏高时采取的排查方法和解决办法,通过各种试验、谱图比对,从细微处找到问题的根源,有效解决了氧含量分析数据偏高的问题,提高分析结果准确度,正确指导生产指标调控。

关键词: 气相色谱;氧含量;谱图比对;准确度

0 前 言

脞化反应尾气来源于氨脞化反应,其主要成份为 N_2O 、 NH_3 、微量 O_2 、氮气和少量水蒸汽。氨脞化反应的好坏可通过环己酮的转化率、环己酮脞的选择性、反应清液的色度和反应尾气中的氧气和 N_2O 含量等参数来判别,如果氧含量高很可能是氨脞化催化剂失活,也是一个安全指标。所以氧含量分析数据的准确性对工艺操作很重要。本文就气相色谱法测定脞化反应尾气氧含量分析中遇到的问题,来谈一谈是如何从分析专业方面进行排查、判断和解决氧含量偏高问题的。

1 实验条件

本实验室采用的岛津GC 2014气相色谱仪,由1个六通阀、1个十通阀、TCD检测器、3根色谱柱组成。3根色谱柱为:1根Hayesep-D 80/100 mesh 3.2*2.1mm*1.0M柱子(PC-1)、1根Hayesep-D 80/100 mesh 3.2*2.1mm*2.0M(MC-1)、1根MS-13X 80/100 mesh 3.2*2.1mm*2.0M(MC-2)

(1)操作条件:柱温 $50^{\circ}C$,检测器 $100^{\circ}C$,定量环1.0ml,载气:99.999% H_2 ,桥流60mA

(2)时间程序:

时间	0.01	1.6	2.5	5.5
事件	Relay(91)	Relay(92)	Relay(91)	Relay(92)

(3)分析过程:

十通阀V1起始处于单线状态,利用事件Re-

lay91(1)将VI切换到双线状态,使定量环中的气体样品进入分析系统。样品进入PC-1预分离后进入MC-1,当N₂O进入MC-1后,利用Relay91(0)反吹N₂O以后的组分。

六通阀V2起始处于单线状态,当CH₄/CO完全流入MC-2而CO₂尚未流入时,利用事件Relay92(1)切换V2至双线状态,02经MC-2先被TCD检测出。CO₂/N₂O经过阻尼管CC-2后被TCD检测。当N₂O被检测出来以后,利用事件Relay92(0)切换V2至单线状态,封闭的N₂/CH₄/CO被MC-2分离后,被TCD检测。

2 问题产生

某日白班,脞化反应尾气氧含量高0.87%(指标小于0.1%)(如图1)。反复取样分析,数据居高不下,工艺和分析都在排查问题。工艺上反应温度、压力等各项工艺指标未发现异常。

化实验室采用以下几种方法进行排查:

方法一:标气比对。先是用同一标气进行比对,发现以前做的标气与本次做的标气中氧含量的峰一样大(如图2),但色谱数据报告标样中氧含量数据偏高1.708%(标样中氧含量为1.0%)(如图3)。

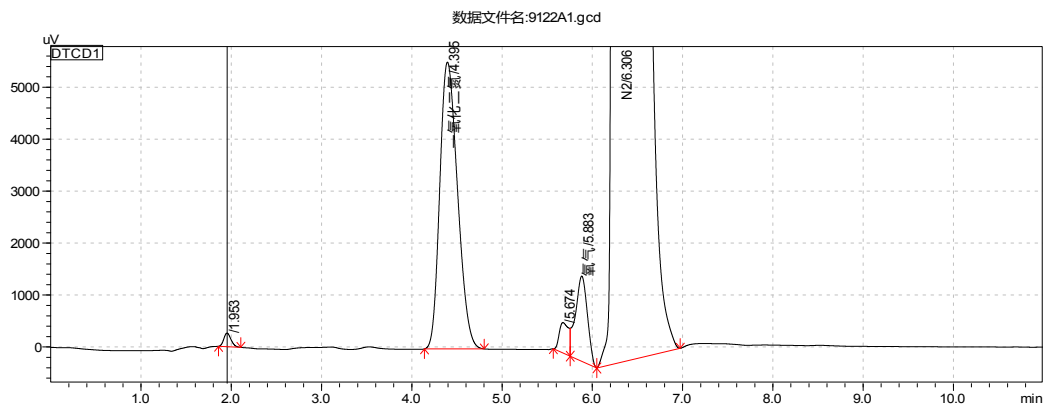
方法二:高纯氮气比对。检测实验室高纯钢瓶氮气,发现测得的氧含量也高,测得氧含量为1.090%(如图4)。

通过标气比对和高纯氮气比对两种方法判断,可能是仪器分析条件可能发生了变化,导致分析数据有误。检查仪器方法参数没有发现问题,仪器硬件也没有故障,那么氧含量为什么会变高?

方法三:谱图比对分析和研究。

为了查明氧含量分析数据偏高的原因,对标气、样气、氮气谱图进行了深入研究。

(1)仔细对标气谱图发现,氧的响应值发生了变化,同一瓶标气,正常的氧峰响应值为1528uv(图8),本次做的标气氧峰响应值为2148uv(图5)。手



化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
一氧化二氮	4.395	4.916	%	2	75413	5521	5.481
氧气	5.883	0.870	%	4	14918	1640	1.084
N ₂	6.306	71.007	%	5	1279819	78651	93.013

图1 氧含量高的脞化反应尾气谱图

动积分氧峰突出部分,与以前做的标气峰面积基本一致,峰面积为16871氧含量为0.983%,与标气实际

3 问题排查过程

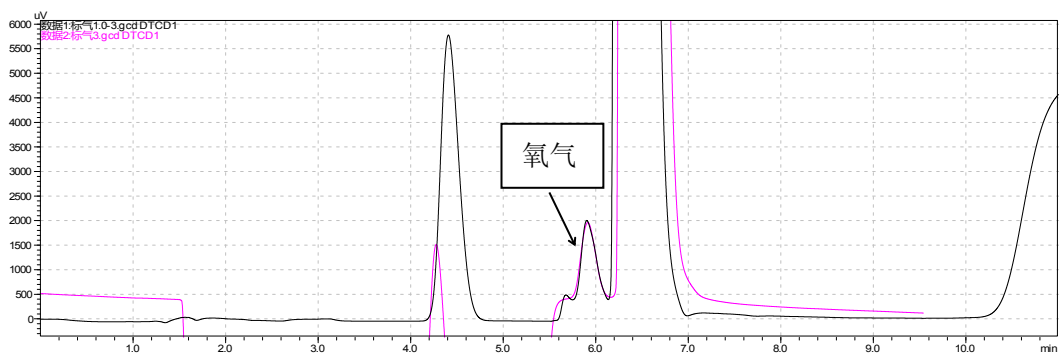


图2 本次做的标气与以前做的标气数据比对

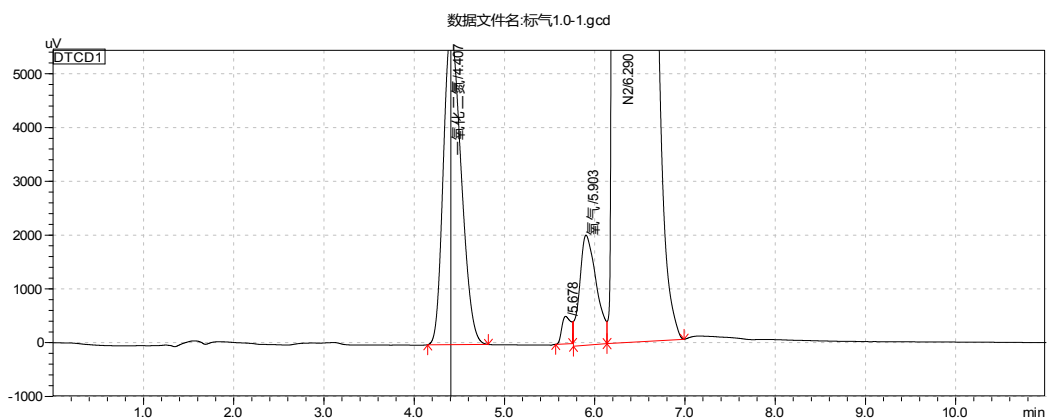


图3 本次做的标气(1) (标气氧含量1.0%,N₂O 5.03%)

浓度(氧含量0.985%)相符。(以前做的标气峰面积16704)。从而发现基线上移是导致标气中氧含量偏高的原因。

(2)通过对比肟化反应尾气谱图,发现氧峰响应值也增大了很多,氧峰响应由正常的46uv(图9)变为1640uv(图1),而且样品气中氧峰落差大,跌落至基线以下,峰面积也差很多,由原来的319变为14918)(如图1)。

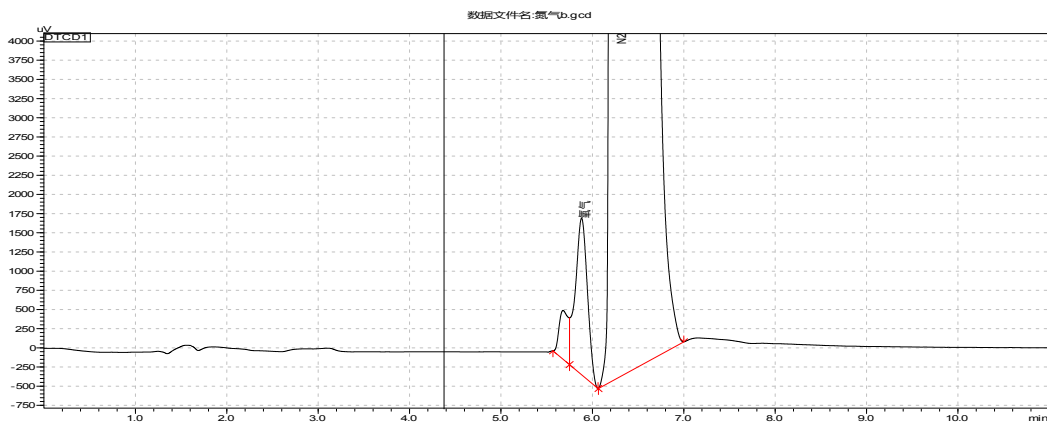
(3)与正常数据的谱图比对。放大谱图,对比基线,发现基线有杂峰(如图6)。

通过以上谱图研究发现基线上移,有杂峰,氧峰响应值变大,是导致氧含量测得值偏高的主要原因。从而判断可能是载气有问题。但本实验室28台色谱,其它仪器运行正常,分析数据正常。查交接班记录发现,当日早班更换过一瓶氢气,更加肯定了以上推断,因本台仪器是用氢气做载气。

方法四:验证以上推断

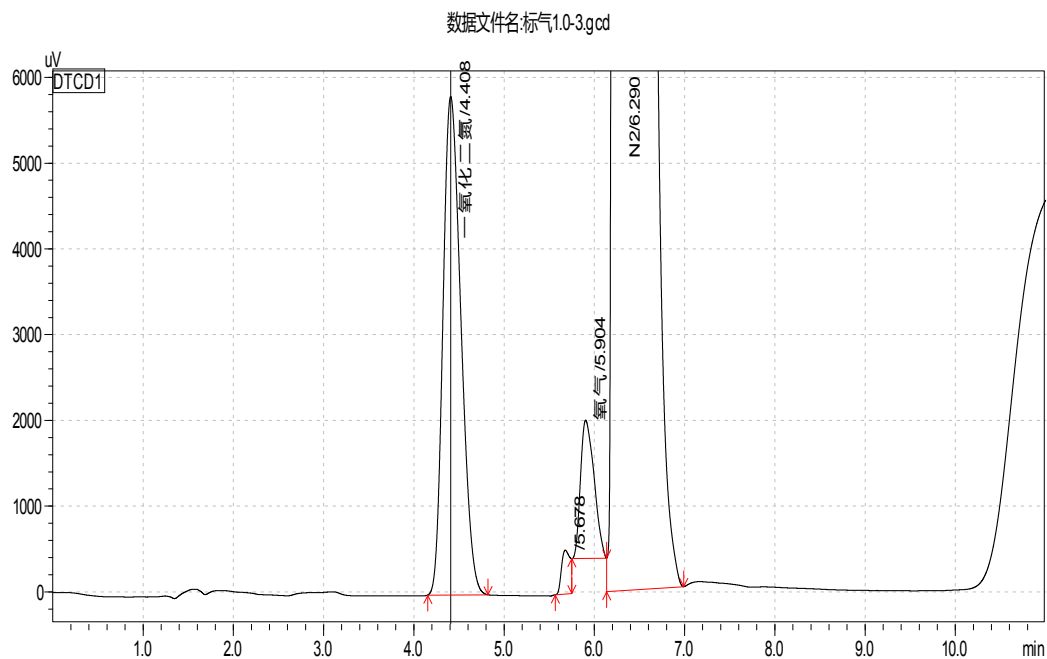
为验证氢气是否有问题,更换氢气进行试验,对高纯氮气、样品气、标气分别进行了试验和比对,测得高纯氮气中氧含量为0.004%,标气中氧含量

ID#	化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
1	一氧化二氮	4.408	5.094	%	1	78147	5672	4.406
2	氧气	5.914	1.708	%	3	29307	2148	1.653
3	N ₂	6.293	92.236	%	4	1662450	93352	93.741



ID#	化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
1	一氧化二氮	没有检测到峰	0.000	%	--	0	0	0.000
2	氧气	5.882	1.090	%	2	18702	2042	1.042
3	N ₂	6.286	98.280	%	3	1771386	97411	98.705

图4 实验室高纯氮气中氧含量检测谱图



ID#	化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
1	一氧化二氮	4.408	5.231	%	1	80235	5814	4.585
2	氧气	5.904	0.983	%	3	16871	1613	0.964
3	N ₂	6.290	91.505	%	4	1649273	93015	94.253

图5 本次做的标气手动积分氧峰突出部分(氧峰响应值为2148uv)

0.991%, 脞化反应尾气中氧含量0.019%, 所有分析数

据都趋于正常。氮气、标气、样品气数据谱图如图7。

4 经验总结

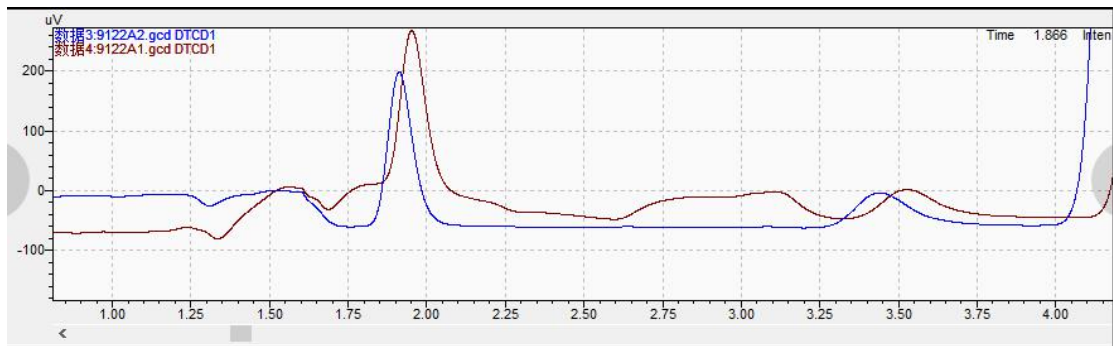
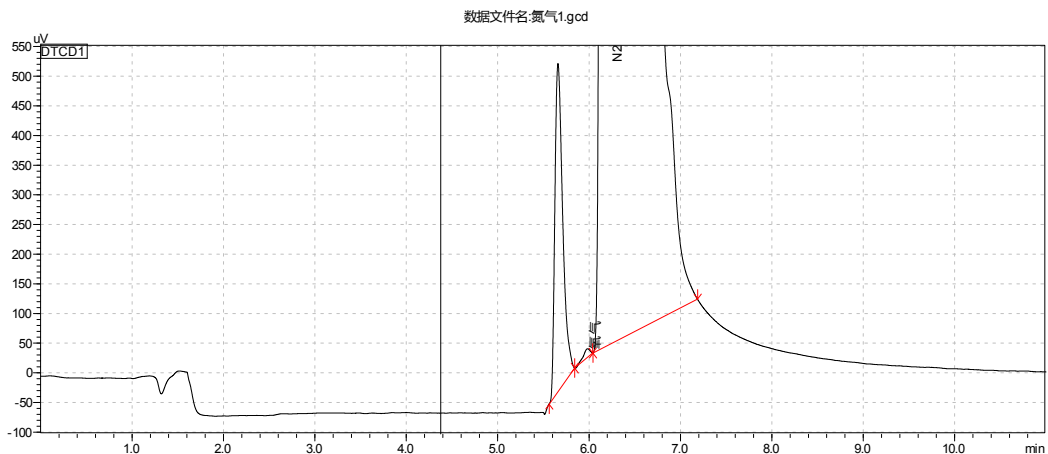


图6 氧含量高舂化反应尾气与以前正常数据基线比对



ID#	化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
1	一氧化二氮	没有检测到峰	0.000	%	--	0	0	0.000
2	氧气	5.984	0.004	%	2	73	14	0.004
3	N ₂	6.228	99.855	%	3	1715591	96754	99.804

图7 更换氢气后测高纯氮气谱图

通过以上排查和验证,得出结论:氢气纯度不合格是导致氧含量分析数据偏高的主要原因。那么氢气不合格为何不影响其它气相色谱的分析数据呢?

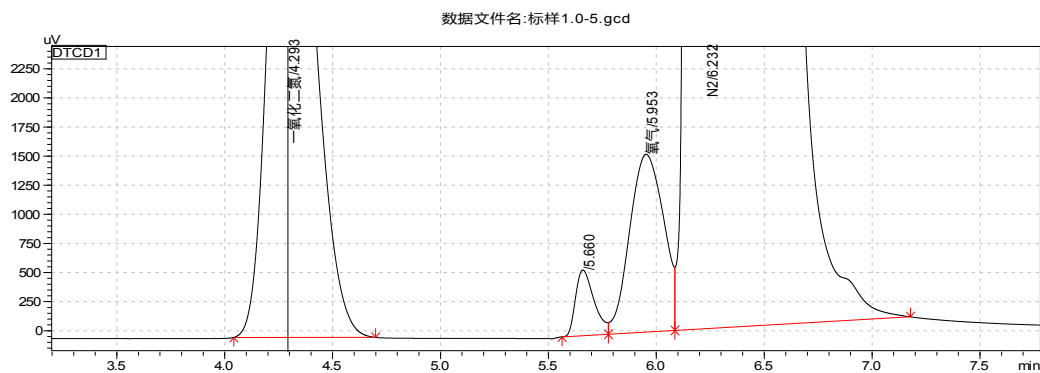
本实验室气相色谱所用的检测器有FID、TCD、FPD, FID和FPD检测器用99.999%的氮气做载气, 99.999%氢气作燃气, 而此台气相色谱用的是TCD检测器, 用99.999%的氢气做载气, 所以氢气纯度不合格是导致氧含量分析数据偏高的主要原因。

热导检测器(TCD)是利用被测组分和载气的热导系数不同而响应的浓度型检测器, 热导检测器的

工作原理是基于不同气体具有不同的热导率。氢气中有对TCD响应比较高的杂质导致氧含量分析数据偏高, 这类杂质可能是氩气, 因为氩气的出峰位置离氧峰比较近, 在分子筛柱中很难分开, 累积在一起导致热导值发生了变化, 所以在氧峰位置响应值升高。

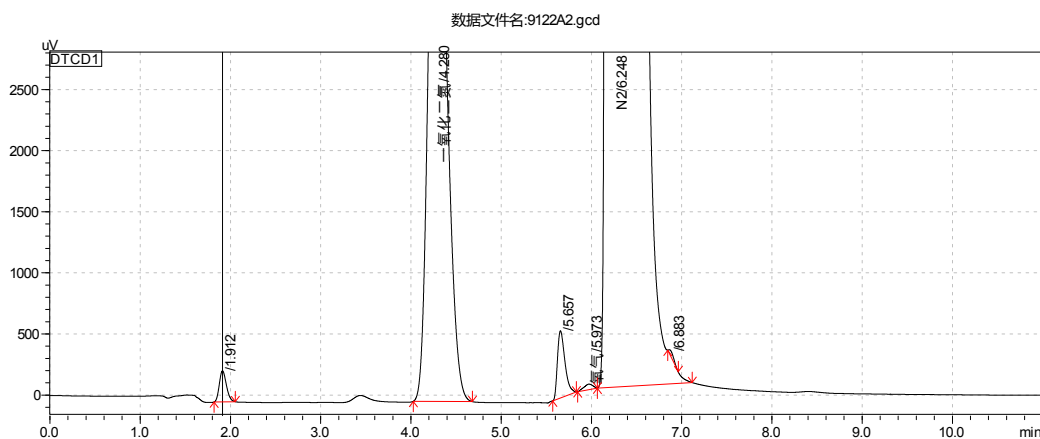
在排查过程中还发现不合格的氢气做载气时, 噪声和基线升高, 所有峰都后移了, 更换氢气前后数据比对如下: 如图10、图11。

峰后移可能是因为不合格氢气作载气时在色谱柱中的阻力发生了改变, 阻力变大, 流速变小导致的。



ID#	化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
1	一氧化二氮	4.293	5.029	%	1	77672	5739	4.541
2	氧气	5.953	0.991	%	3	16704	1528	0.977
3	N ₂	6.232	93.876	%	4	1612877	92915	94.286

图8 更换氢气做标气谱图 (标气氧含量1.0%,N2O 5.03%)



化合物名	保留时间	浓度	浓度单位	峰号	面积	高度	面积%
一氧化二氮	4.280	4.704	%	2	72157	5389	5.523
氧气	5.973	0.019	%	4	319	46	0.024
N ₂	6.248	68.198	%	5	1229182	77875	94.090

图9 更换氢气后肟化反应尾气谱图

5 结语

通过以上排查和总结,可指导今后分析工作遇到问题时的排查思路 and 方向,同时认识到载气质量在色谱分析中的重要性。今后的工作中要对钢瓶气

的质量要严格控制,选择质量稳定、信誉好的钢瓶气厂家长期合作,保证钢瓶气的纯度满足分析要求,为生产控制提供准确的分析数据,正确指导生产指标调控。

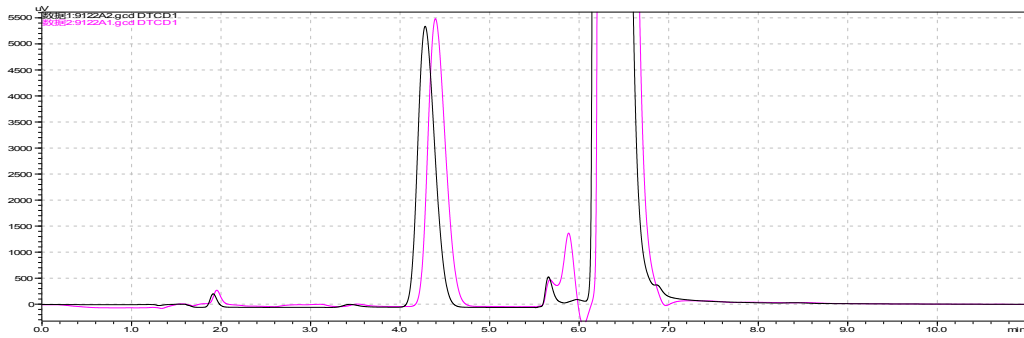


图10 更换氢气前后肟化反应尾气谱图数据比对

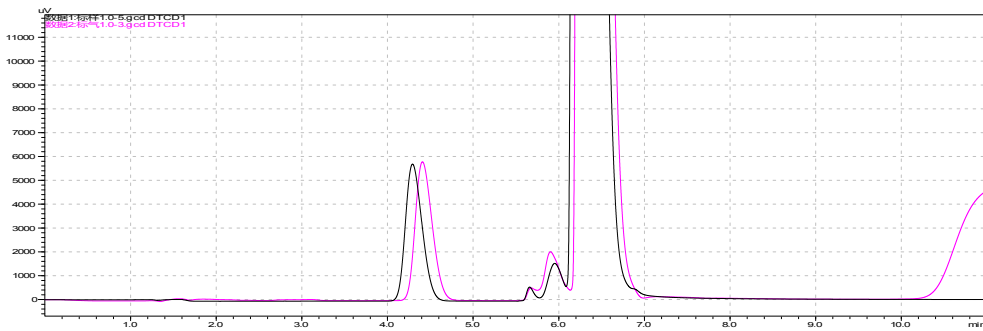


图11 更换氢气前后标气谱图数据比对

(上接第20页)

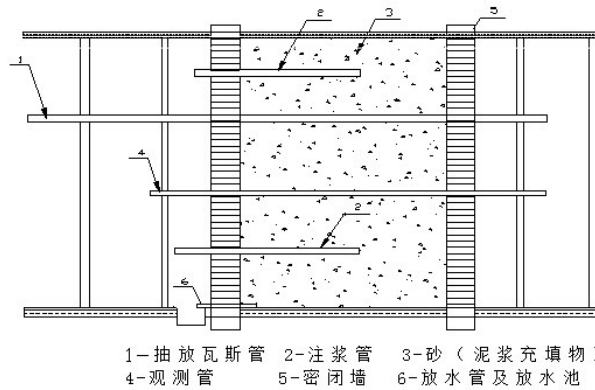


图6 老采空区抽采

3 结 语

大阳煤矿瓦斯抽采方法采用定向水平长钻孔抽采+小高位钻孔抽采+短小高位钻孔抽采+本煤层钻孔抽采+上隅角埋管抽采+沿空留巷柔模埋管抽采+

老采空区抽采的抽采方法有效治理了工作面瓦斯。尤其是定向水平长钻孔抽采瓦斯效果尤为突出,在今后钻孔抽采瓦斯布置方式上继续优化,为今后瓦斯治理添砖加瓦。