

使用 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 气相色谱柱和惰性流路分析石油馏分 中的含硫化合物

应用简报

能源化工

作者

Yun Zou 和 Chunxiao Wang
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

依据 ASTM D5623 方法，采用配置了 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱的安捷伦惰性流路 GC/SCD 对汽油样品中的含硫化合物进行了分析。采用低流失、高惰性的 60 m × 0.32 mm 内径、4.2 μm 膜厚的 DB-Sulfur SCD 色谱柱，对这些反应性含硫化合物进行分析并得到良好的分辨率和峰形。无需低温冷却便可在室温下对硫化氢和羰基硫进行很好的分离。理想的结果证明配置了 DB-Sulfur SCD 色谱柱的惰性流路 GC/SCD 是分析含硫化合物的有力工具。



Agilent Technologies

前言

监测石油相关产品中的含硫化合物对于昂贵的催化剂的保护与产品质量来说至关重要。但是汽油中含硫化合物的分析却困难重重，因为这些化合物的基质非常复杂且浓度变化大。尽管一些方法可以轻松得到多种石油液体中总硫含量，但是人们越来越倾向于采用选择性方法对石油中的含硫化合物进行详细分析。

一般认为气质联用系统 (GC/MS) 是进行峰识别的有力工具，但是对于石油基质来说，共洗脱的烃类化合物的干扰会破坏 GC/MS 识别峰的鉴别目的。通常配置硫化物特异性检测器的气相色谱可用于定量分析含硫化合物。硫化学发光检测器 (SCD) 是分析含硫化合物的绝佳设备，因为它的响应是线性等摩尔响应，并且不容易受烃类化合物的干扰。例如 ASTM D5623-94 方法，使用 SCD 检测汽油中的含硫化合物。

为了获得良好的分辨率，厚液膜、100% 二甲基聚硅氧烷色谱柱已经在挥发性含硫化合物的分析中被广泛应用。但是，这些厚液膜的色谱柱通常具有较高的流失率。SCD 要求使用低流失气相色谱柱以避免 SCD 陶瓷的污染以及灵敏度的降低。此外，挥发性含硫化合物活性极高，具有吸附性及金属催化性。因此，分析含硫化合物需要惰性样品通道（尤其是气相色谱柱），以确保结果的可靠性。

Agilent DB-Sulfur SCD 气相色谱柱是专为分析含硫化合物而设计的，并且针对 GC/SCD 进行了优化。新型的涂壁开管色谱柱流失低、对含硫化合物的惰性高，可以分离多种低浓度的活性溶质。本应用简报介绍了使用配置惰性流路部件、SCD 以及 DB-Sulfur SCD 气相色谱柱的气相色谱来分析石油馏分中的含硫化合物的方法。

实验部分

本实验在配置 Agilent 355 DP SCD 和 Agilent 7683 自动液体进样器 (ALS) 的 Agilent 7890 气相色谱上进行。使用了安捷伦惰性流路分流/不分流进样口、超高惰性衬管以及超高惰性镀金密封垫。

溶于甲苯的含硫化合物标准品购自 J&K Chemical（中国上海）。组分信息见表 1。

将 20 种含硫化合物溶于甲苯中，制成浓度为 100 mg/kg 的硫化物标准品储备液。内标物为二苯硫醚。

稀释溶于甲苯的硫化物储备液，得到 6 种不同浓度的校准溶液。每种标准溶液中均含 5 mg/kg 的内标物。裂解汽油样品来自于一家当地的石化公司。在进样前向每个样品中添加浓度为 5 mg/kg 的内标物。

气相色谱条件

色谱柱：	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m x 0.32 mm, 4.2 μ m (部件号 G3903-63001)
进样口：	275 $^{\circ}$ C, 分流比 10:1 (惰性流路分流/不分流进样口)
载气：	氦气, 恒流模式, 2.8 mL/min
柱温箱：	35 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度由 35 $^{\circ}$ C 升至 250 $^{\circ}$ C, 然后保持 10 min
进样量：	1 μ L

SCD 条件

燃烧头温度：	800 $^{\circ}$ C
燃烧头真空度：	364 torr
反应池真空度：	5 Torr
反应池真空度：	40 mL/min
空气：	60 mL/min

备件

隔垫：	不粘连流失性与温度优化隔垫 (BTO) (部件号 5183-4757)
衬管：	超高惰性衬管 (部件号 5190-2295)
密封垫：	超高惰性镀金密封垫和垫圈 (部件号 5190-6144)
进样针：	5 μ L, 锥底, 固定针头, 23-26s/42/HP (部件号 5181-1273)

表 1. 硫化物标准品

编号	化合物	CAS 号	化学式	浓度 (mg/kg)
1	硫化氢	7783-06-4	H ₂ S	2000
2	羰基硫	463-58-1	COS	2000
3	甲硫醇	74-93-1	CH ₃ SH	2000
4	乙硫醇	75-08-1	C ₂ H ₅ SH	2000
5	二甲硫醚	75-18-3	(CH ₃) ₂ S	2000
6	二硫化碳	75-15-0	CS ₂	2000
7	2-丙硫醇	75-33-2	C ₃ H ₇ S	2000
8	2-甲基-2-丙硫醇	75-66-1	C ₄ H ₁₀ S	2000
9	1-丙硫醇	107-03-9	C ₃ H ₇ S	2000
10	甲基乙基硫醚	624-89-5	C ₂ H ₅ SCH ₃	2000
11	噻吩	110-02-1	C ₄ H ₄ S	2000
12	2-甲基-1-丙硫醇	513-44-0	C ₄ H ₁₀ S	2000
13	乙硫醚	352-93-2	(C ₂ H ₅) ₂ S	2000
14	1-丁硫醇	109-79-5	C ₄ H ₁₀ S	2000
15	二甲基二硫醚	624-92-0	(CH ₃ S) ₂	2000
16	2-甲基噻吩	554-14-3	C ₅ H ₆ S	2000
17	3-甲基噻吩	616-44-4	C ₅ H ₆ S	2000
18	二乙基二硫醚	110-81-6	(C ₂ H ₅ S) ₂	2000
19	5-甲基苯并(b)噻吩	14315-14-1	C ₉ H ₈ S	2000
20	3-甲基苯并噻吩	1455-18-1	C ₉ H ₈ S	2000
21	**二苯硫醚	139-66-2	C ₁₂ H ₁₀ S	2000

** 内标物

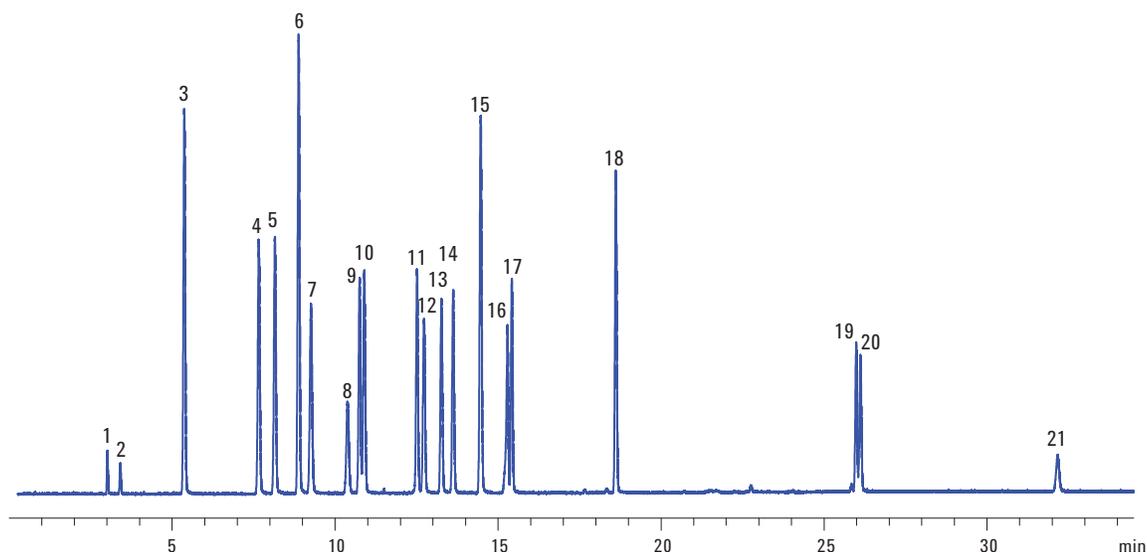


图 1. 使用安捷伦 GC/SCD 系统和 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱分析甲苯中硫化物标准品所得到的色谱图 (峰的标识参见表 1)

结果与讨论

分辨率

由于含硫化合物的挥发性、极性及其反应性，通常会使用非极性的厚液膜色谱柱来分离这些化合物。为了保留足够的挥发性含硫化合物，通常使用 30 m × 0.32 mm 内径、涂有 4.0 μm 厚的键合非极性（二甲基聚硅氧烷）固定相的熔融石英柱。此外，为了分离含硫化合物，柱温箱的起始温度要低于室温，这意味着需要安装低温冷却装置。

本实验中使用了 60 m × 0.32 mm 内径、膜厚 4.2 μm 的 DB-Sulfur SCD 气相色谱柱，分析的起始温度为 35 °C。如图 1 所示，这个柱子很好地分离了溶于甲苯的硫化物标准品。尤其值得一提的是，在室温下，无需低温冷却即可获得很好的分辨率和硫化氢与羰基硫的保留。噻吩和 2-甲基-1-丙硫醇通常会在 30 m × 0.32 mm, 4 μm 的非极性柱子上共洗脱；但是在 DB-Sulfur SCD 上，它们可以实现基线分离。

在更低柱温箱升温速率 (5 °C/min) 下运行可以得到更好的分辨率，如果流速减半的话可以得到更高的灵敏度。但是，会延长运行时间。

图 2 显示了浓度为 0.1 mg/kg（上样量约 0.01 ng）的各硫化物标准品的色谱图以及信噪比。由于 DB-Sulfur SCD 的低流失，检测器在整个评估过程中都很稳定，未出现不稳定的迹象。

DB-Sulfur SCD 色谱柱可以为这些极性反应性含硫化合物提供出色的分辨率、峰形和响应，这一切都归功于它的低流失以及改进后的惰性能。

线性

根据得到的 6 种浓度水平的标准品的数据建立校准曲线。测试方法适用于大多数 0.1 至 10 ppm 浓度水平的目标硫化物标准品。由于挥发性和极性，硫化氢和羰基硫的浓度范围是 2 到 25 ppm，噻吩在样品中的浓度相对较高，所以它的浓度范围为 0.1 到 50 ppm。对于此方法中范围内的所有含硫化合物，SCD 对硫的响应为线性、等摩尔响应。被测试硫化物的相关系数 (R^2) 大于 0.997。表 2 给出了每种含硫化合物的线性范围。

表 2. 目标含硫化合物的线性范围

化合物	浓度范围 (ppm)	线性 (R^2)
硫化氢	2 – 25	0.9976
羰基硫	2 – 25	0.9990
甲硫醇	0.1 – 10	0.9987
乙硫醇	0.1 – 10	0.9995
二甲硫醚	0.1 – 10	0.9991
二硫化碳	0.1 – 10	0.9990
2-丙硫醇	0.1 – 10	0.9998
2-甲基-2-丙硫醇	0.1 – 10	0.9989
1-丙硫醇	0.1 – 10	0.9990
甲基乙基硫醚	0.1 – 10	0.9998
噻吩	0.1 – 50	0.9997
2-甲基-1-丙硫醇	0.1 – 10	0.9991
乙硫醚	0.1 – 10	0.9992
1-丁硫醇	0.1 – 10	0.9990
二甲基二硫醚	0.1 – 10	0.9987
2-甲基噻吩	0.1 – 10	0.9985
3-甲基噻吩	0.1 – 10	0.9994
二乙基二硫醚	0.1 – 10	0.9990
5-甲基苯并(b)噻吩	0.1 – 10	0.9984
3-甲基苯并噻吩	0.1 – 10	0.9978

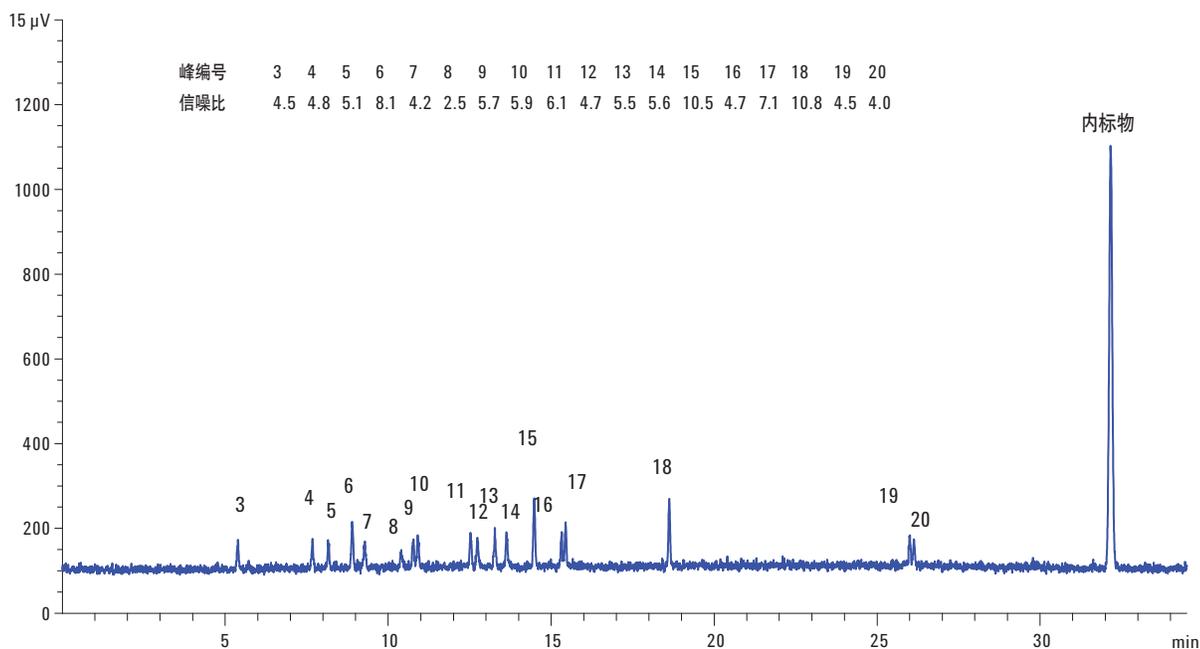


图 2. 0.1 mg/kg 硫化物标准品的色谱图及其信噪比（上样量大约为 0.01 ng）（峰的标识参见表 1）

重复性

对重复性进行了测试，其结果列于表 3 中。所有的数据均基于不同浓度下目标含硫化合物的 6 次重复测试结果。图 3 表明 2 ppm 的硫化氢和羰基硫具有良好的重复性，相对标准偏差 (RSD) 小于 3.5%。

表 3. 不同浓度下含硫化合物的重现性

化合物	10 ppm	1 ppm	0.1 ppm
	RSD%	RSD%	RSD%
1 甲硫醇	2.94	4.46	5.12
2 乙硫醇	2.53	3.00	4.38
3 二甲硫醚	2.53	2.79	4.79
4 二硫化碳	2.13	3.29	5.43
5 2-丙硫醇	2.49	3.98	4.85
6 2-甲基-2-丙硫醇	2.89	4.47	4.41
7 1-丙硫醇	2.81	3.88	4.91
8 甲基乙基硫醚	2.34	4.17	5.24
9 噻吩	2.24	3.06	3.49
10 2-甲基-1-丙硫醇	1.87	2.31	5.86
11 乙硫醚	2.00	2.97	4.80
12 1-丁硫醇	2.46	3.36	6.47
13 二甲基二硫醚	3.62	4.15	4.23
14 2-甲基噻吩	3.59	4.62	5.95
15 3-甲基噻吩	2.85	3.90	4.90
16 二乙基二硫醚	2.74	3.16	6.34
17 3-甲基苯并噻吩	2.48	4.87	5.29
18 5-甲基苯并(b)噻吩	2.42	4.25	7.37

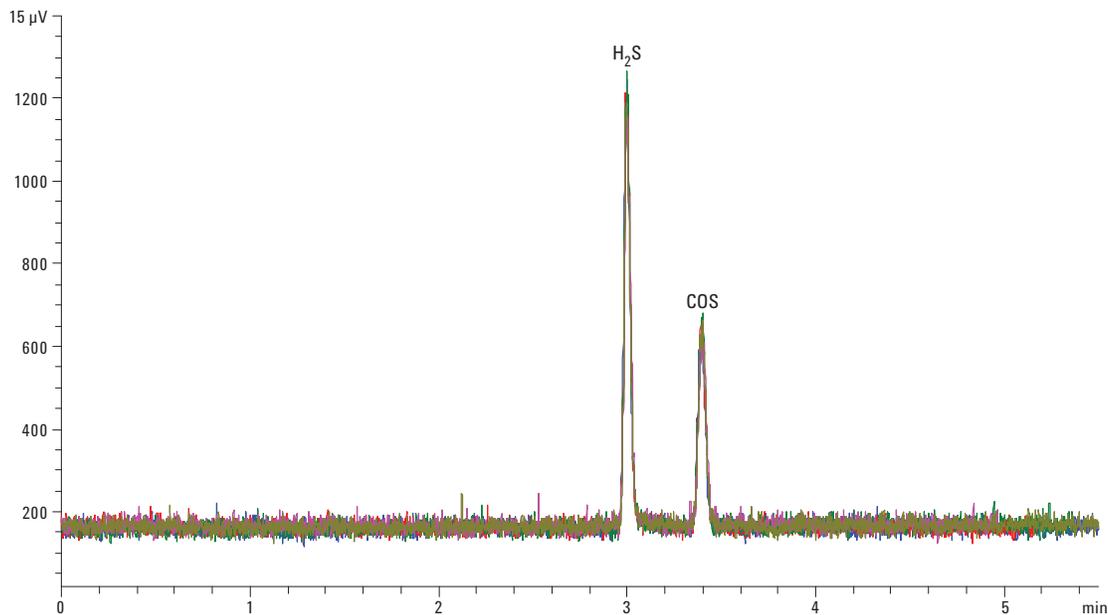


图 3. 2 ppm 硫化氢和羰基硫的叠加色谱图

石油馏分分析

检测器的等摩尔响应是指检测器对等摩尔量的分析物产生相同的响应。基于安捷伦 SCD 的等摩尔性，检测了石油馏分样品，并按照 ASTM D5623 方法所推荐的，通过累加所有含硫化合物（已知和未知）样品的硫含量计算出样品中总硫的质量浓度，来获得总硫值。

图 4a 为含有超过 63.5% 芳香烃以及 25% 非芳香烃的裂解汽油样品的色谱图。图 4b 为 5 ppm 硫化物标准品的色谱图。

可以通过保留时间来识别裂解汽油样品中的单个含硫化合物。利用 GC/MS 作进一步的鉴定和确认。用内标校准计算每种主要的单个含硫化合物的含量。目标含硫化合物的 RSD 为 2.74% 至 4.34%。

通过叠加裂解汽油色谱图中所有峰面积计算硫的总量，并采用噻吩的响应因子来进行定量。表 5 表明裂解汽油样品重复分析的良好重现性，RSD 小于 4.85%，并且分析不受烃类化合物的干扰。

表 4. 裂解汽油中主要的单个含硫化合物

含硫化合物	平均含量 (mg/kg)	RSD% (n = 5)
二硫化碳	3.58	2.74
噻吩	30.75	4.08
2-甲基噻吩	8.72	4.34
3-甲基噻吩	6.98	3.75

表 5. 裂解汽油中总硫含量的重现性数据

样品	总硫含量 (mg/kg)				平均值	RSD%
裂解汽油	91.46	91.60	100.60	94.89	100.88	95.89 4.84

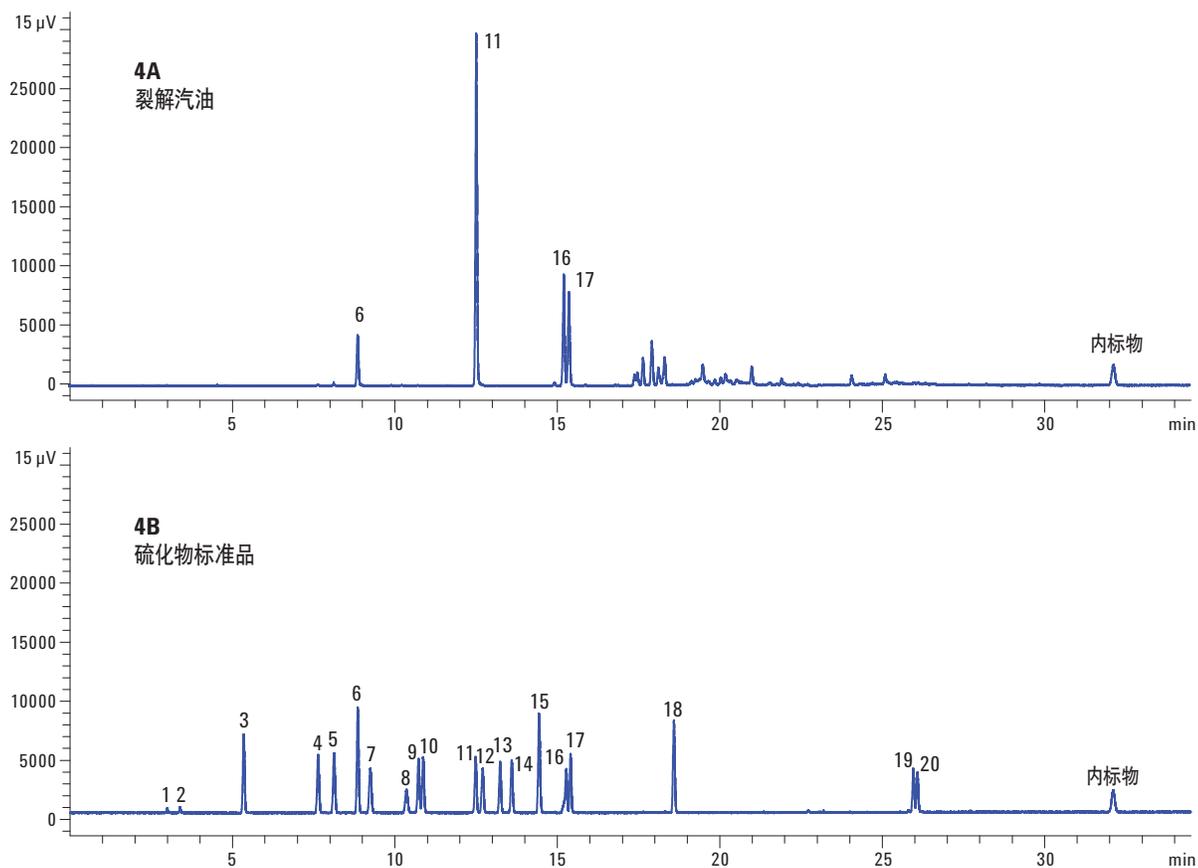


图 4. 含有超过 63.5% 芳香烃以及 25% 非芳香烃类的裂解汽油样品的色谱图 (上图)。含 5 ppm 硫化物标准品的色谱图 (下图)

结论

利用 GC/SCD 检测器对用于石油馏分分析 Agilent J&W DB Sulfur SCD 色谱柱进行了评估。结果表明该色谱柱对大约 20 种含硫化物都能够进行很好地分辨，且峰形对称。尤其值得一提的是，硫化氢和羰基硫可以在室温下分离，无需低温冷却。所有目标化合物的线性和重复性均良好。惰性流路、DB-Sulfur SCD 色谱柱和硫化学发光检测器的组合能确保对石油样品中挥发性含硫化物进行准确的定量和定性分析。

参考文献

1. “ASTM D5623-94 Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection”
ASTM, Philadelphia, PA, USA.
2. W. Liu, M. Morales “Detection of Sulfur Compounds According to ASTM D5623 in Gasoline with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (G6603A) and an Agilent 7890A Gas Chromatograph”
(采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器 (G6603A) 和 Agilent 7890A 气相色谱仪依据 ASTM D5623 方法检测汽油中的含硫化物)，应用简报，安捷伦科技有限公司，出版号 5989-9233EN (2008)
3. Anon. “Agilent 355 型硫化学发光检测器 (355 SCD)：液化石油和天然气中的有气味的含硫化物和其他含硫化物”，技术概述，安捷伦科技有限公司，出版号 5989-6788CHCN (2007)

更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦公司对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的直接或间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
中国印刷
2013年9月5日
5991-3108CHCN



Agilent Technologies