

采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器根据 ASTM D5623 检测轻质石油液体中的含硫化合物

应用简报

作者

Rebecca Veeneman 和 Angela Smith
安捷伦科技公司

摘要

使用配置有 Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器 (SCD) 的 Agilent 7890B 气相色谱仪检测汽油样品中的含硫化合物。8355 SCD 可提供 0.01 至 10 ppm 的线性等摩尔响应。可轻松检测低至 2 ppb 的含硫化合物。



Agilent Technologies

前言

石油化工行业高度依赖于在各个生产环节中检测硫的含量。在整个精炼过程中需要密切监测石油原料及产品中存在的含硫化合物。含硫化合物通常具有难闻的气味，可能对设备造成破坏，并且它们具有腐蚀性，对下游处理十分不利。对于过程控制来说，鉴定和检测不同的含硫化合物极其重要。配备有硫化学发光检测器 (SCD) 的气相色谱仪 (GC) 能够快速且有效地在各个精炼阶段鉴定和定量含硫化合物。有多种检测器可用于检测含硫化合物，但 SCD 提供了最具特异性和灵敏度的分析方法。

ASTM D5623 [1] 为测定轻质石油液体中的挥发性含硫化合物提供了指南。该指南适用于沸点为 230 °C 或更低的石油产品。通常根据峰面积的总和报告和估计总硫量，而本应用简报将根据 ASTM D5623 的建议，检测 23 种不同的含硫化合物（沸点范围为 57-230 °C）。

Agilent 8355 硫化学发光检测器 (SCD) 可对含硫化合物提供线性等摩尔响应，并且将烃类化合物的干扰降至最低程度。由于无需对数据进行线性化处理，也无需分别确定每种目标化合物的响应因子，因此大幅提高了数据采集和分析的易用性。8355 SCD 还可提供不会被烃类化合物淬灭的稳定响应。本应用简报验证了 SCD 的预期性能，并且展示了安装在 Agilent 7890B 气相色谱仪上的 8355 SCD 的线性、稳定性以及实际检测限，其中气相色谱仪配备有膜厚为 1 μm 的 DB-1 色谱柱。

实验部分

Agilent 7890B 气相色谱仪配置有经脱活处理的分流/不分流进样口、Agilent 7650A 自动液体进样器和 Agilent 8355 SCD。用异辛烷稀释购自 Sigma-Aldrich Corporation 的纯化合物来制备储备液，浓度约为 10000 ppm。使用 Agilent 7696A 样品前处理工作台用异辛烷将储备液稀释至 0.1-100 ppm。表 1 中列出了化合物信息。对于线性分析，将 22 种分析物分成五组，每种分析物具有 0.1 ppm、1 ppm、10 ppm 和 100 ppm 这几个浓度水平，用以获得最佳分离度和峰鉴定。然后将化合物混合并稀释为 20 ppb 和 10 ppm，用于展示色谱属性（分离度）和实际检测限。向每组混合物中加入内标，以确保每次运行具有可重现性。

表 1. 硫标准品组分

编号	化合物	分子式	线性组
1	乙硫醇	CH ₃ CH ₂ SH	1
2	二甲硫醚	(CH ₃) ₂ S	2
3	二硫化碳	CS ₂	3
4	2-丙硫醇	(CH ₃) ₂ CHSH	4
5	2-甲基-2-丙硫醇	(CH ₃) ₃ CSH	5
6	1-丙硫醇	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH	1
7	甲基乙基硫醚	CH ₃ CH ₂ SCH ₃	2
8	2-丁硫醇	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	3
9	噻吩	C ₄ H ₄ S	4
10	2-甲基-1-丙硫醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	5
11	乙硫醚	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	1
12	正丁硫醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	2
13	二甲基二硫醚	CH ₃ SSCH ₃	3
14	2-甲基噻吩	C ₅ H ₆ S	4
15	3-甲基噻吩	C ₅ H ₆ S	5
16	3-氯噻吩	C ₄ H ₃ ClS	5
17	2-溴噻吩	C ₄ H ₃ BrS	2
18	二乙基二硫醚	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	1
19	二叔丁基二硫化物	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	4
20	硫茛	C ₈ H ₆ S	1
21	2-甲基苯并噻吩	C ₉ H ₈ S	3
22	3-甲基苯并噻吩	C ₉ H ₈ S	2
23	二苯硫醚	(C ₆ H ₅) ₂ S	ISTD

使用 NIST 标准参比物质 (SRM) 2299 (汽油中的硫) 和 NIST SRM 2298 (高辛烷值汽油中的硫) 作为另一种分析工具。NIST 2299 中的总硫浓度为 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 中的总硫浓度为 $4.7 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 。将 10 ppm 二苯硫醚 (化合物编号 23) 作为内标加入每种溶液中。

表 2 列出了仪器条件。

表 2. 仪器条件

Agilent 7890B 气相色谱条件	
前进样口	分流/不分流进样口
温度	275 °C
隔垫吹扫流速	3 mL/min
模式	分流
分流比	10:1
分流流速	20 mL/min
载气节省	5 min 后为 20 mL/min
柱温箱	40 °C (0.71 min) 14.1 °C 至 250 °C
色谱柱	DB1 30 m × 320 μm , 1 μm (部件号 123-1033)
恒流	2 mL/min
Agilent 8355 SCD 条件	
基线温度	250 °C
燃烧头温度	800 °C
上部 H ₂ 流速	38 mL/min
下部 H ₂ 流速	8 mL/min
氧化剂流速	60 mL/min
臭氧 (O ₂)	40 mL/min
燃烧头标称压力	366 torr
反应池标称真空	3-5 torr

结果与讨论

重现性与线性

对进样的 0.1-100 ppm 的 22 种分析物进行线性评价。在分流比为 10:1 的情况下, 等效的柱上浓度为 0.01-10 ppm。根据五次重复进样测定 RSD 并计算重现性, 并对各个浓度的各种分析物进行重复实验。表 3 列出了重现性和 R² 值。二苯硫醚用作内标, 其在各个稀释液中的含量大约为 30 ppm (约 5 ng S)。0.1 ppm 标准品的平均峰面积 RSD 为 5.9%。较高浓度 1 ppm、10 ppm 和 100 ppm 的平均峰面积 RSD 有所改善, 分别为 2.6%、2.8% 和 2.7%。所有分析物的线性均为 0.999 甚至更高, 除了 2-甲基苯并噻吩的 R² 值略低, 为 0.996。

表 3. 所分析的 22 种含硫化合物的重现性和线性

编号	分析物	0.1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	R ²
1.	乙硫醇	6.7%	3.1%	6.1%	4.7%	0.9992
2.	二甲硫醚	8.4%	5.1%	4.6%	4.5%	0.9995
3.	二硫化碳	9.5%	3.8%	4.3%	6.4%	0.9992
4.	2-丙硫醇	6.1%	4.2%	3.3%	3.7%	0.9996
5.	2-甲基-2-丙硫醇	8.0%	1.8%	3.3%	2.5%	0.9997
6.	1-丙硫醇	7.6%	2.4%	4.6%	3.2%	0.9999
7.	甲基乙基硫醚	8.1%	3.9%	3.5%	3.8%	0.9996
8.	2-丁硫醇	4.9%	1.3%	3.4%	3.6%	0.9997
9.	噻吩	2.6%	3.2%	3.5%	3.7%	0.9997
10.	2-甲基-1-丙硫醇	5.8%	2.4%	2.6%	2.3%	0.9998
11.	乙硫醚	7.1%	1.8%	3.0%	2.1%	0.9997
12.	正丁硫醇	6.4%	2.9%	1.6%	2.1%	0.9994
13.	二甲基二硫醚	5.6%	2.6%	3.0%	4.0%	0.9997
14.	2-甲基噻吩	3.6%	2.4%	2.1%	2.1%	0.9998
15.	3-甲基噻吩	6.1%	1.4%	2.8%	2.1%	0.9997
16.	3-氯噻吩	5.6%	1.7%	2.7%	1.9%	0.9997
17.	2-溴噻吩	4.3%	2.2%	0.88%	1.5%	0.9998
18.	二乙基二硫醚	4.2%	0.94%	0.84%	0.97%	0.9999
19.	二叔丁基二硫化物	2.3%	1.9%	0.80%	0.62%	0.9999
20.	硫茛	6.1%	2.5%	1.3%	0.78%	0.9994
21.	2-甲基苯并噻吩	8.1%	3.5%	0.92%	1.7%	0.9955
22.	3-甲基苯并噻吩	3.4%	2.0%	1.9%	1.8%	0.9999

所评估的所有化合物的线性都很优异。图 1 示出了四种目标分析物的 log-log 校准图。log-log 图更好地展示了在宽浓度范围内的线性。虽然不容易看出，但针对四个浓度中的每一个绘制了五个数据点。这证明了重现性极为可靠。所选择的四种分析物代表了被评估的 22 种化合物。

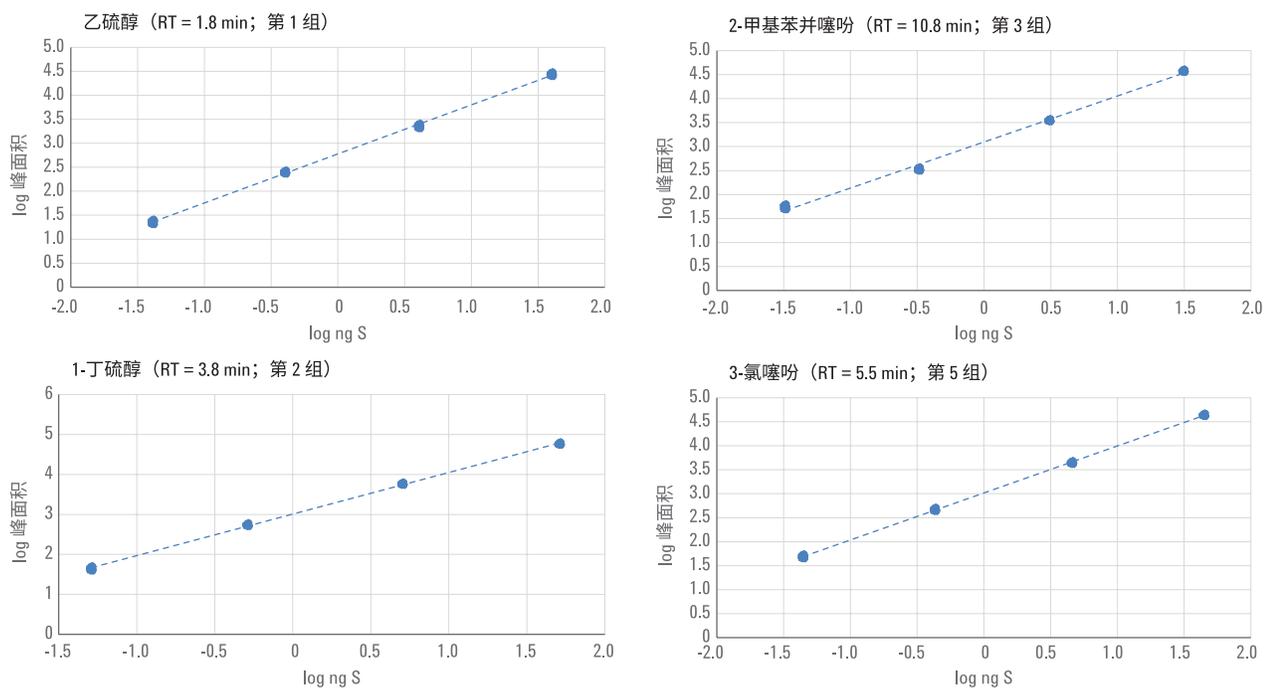


图 1. 四种目标含硫化合物的校准图。这些图代表了所检测的 22 种分析物

检测限 (LOD) 评估

为了确定 SCD 的实际 LOD，将 22 种分析物与内标二苯硫醚一起混合。图 2 中的色谱图示出了对 10 ppm (图 2A) 和 20 ppb (图 2B) 的混合物的 SCD 响应。表 1 中列出了峰鉴定结果。当混合物浓度为 10 ppm 时，乙硫醚 (峰 11) 和 1-丁硫醇 (峰 12) 表现出一些增宽，但大多数分析物表现出优异的峰形和分离度。所有 23 个峰的洗脱用时不到 14 min。当混合物浓度为 20 ppb 时 (图 2B)，绝大多数分析物可与基线噪音区分。这表明实际 LOD 为 2 ppb，因为 20 ppb 标准品的分流比为 10:1。

编号	分析物	编号	分析物
1.	乙硫醚	13.	二甲基二硫醚
2.	二甲硫醚	14.	2-甲基噻吩
3.	二硫化碳	15.	3-甲基噻吩
4.	2-丙硫醇	16.	3-氯噻吩
5.	2-甲基-2-丙硫醇	17.	2-溴噻吩
6.	1-丙硫醇	18.	二乙基二硫醚
7.	甲基乙基硫醚	19.	二叔丁基二硫化物
8.	2-丁硫醇	20.	硫茛
9.	噻吩	21.	2-甲基苯并噻吩
10.	2-甲基-1-丙硫醇	22.	3-甲基苯并噻吩
11.	乙硫醚	23.	二苯硫醚 (IS)
12.	正丁硫醇		

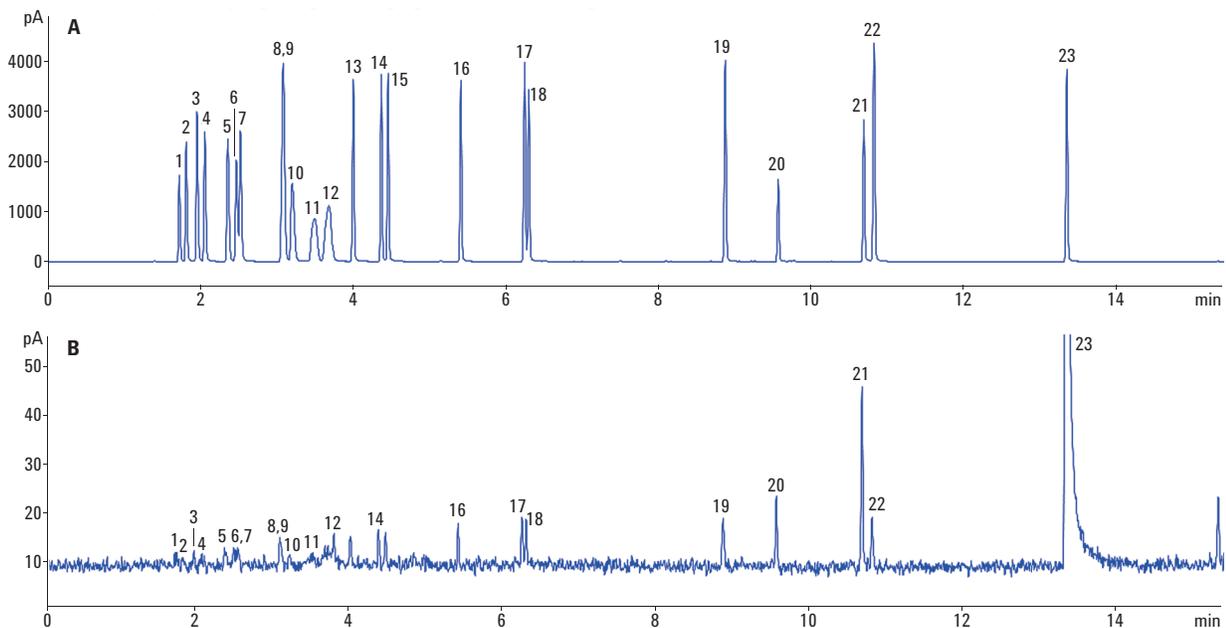


图 2. A) 10 ppm 标准品的色谱图，包含所有 22 种含硫化合物，二苯硫醚用作内标。B) 20 ppb 标准品的色谱图，包含所有 22 种含硫化合物，二苯硫醚用作内标

NIST 标准参比物质评估

我们对 NIST SRM 进行了评估以实际展示 SCD 的分析能力。图 3 示出了 NIST SRM 2299 (图 3A) 和 NIST SRM 2298 (图 3B) 的色谱图。二苯硫醚 (用作内标, 10 ppm) 在 13.5 min 左右出现较大峰, 不包括在总硫测定中。NIST 2299 的总硫测定结果为 12.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。NIST 2298 的总硫测定结果为 3.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。两者均在预期的容差范围内。这些参比样品的峰形和分离度也十分良好。

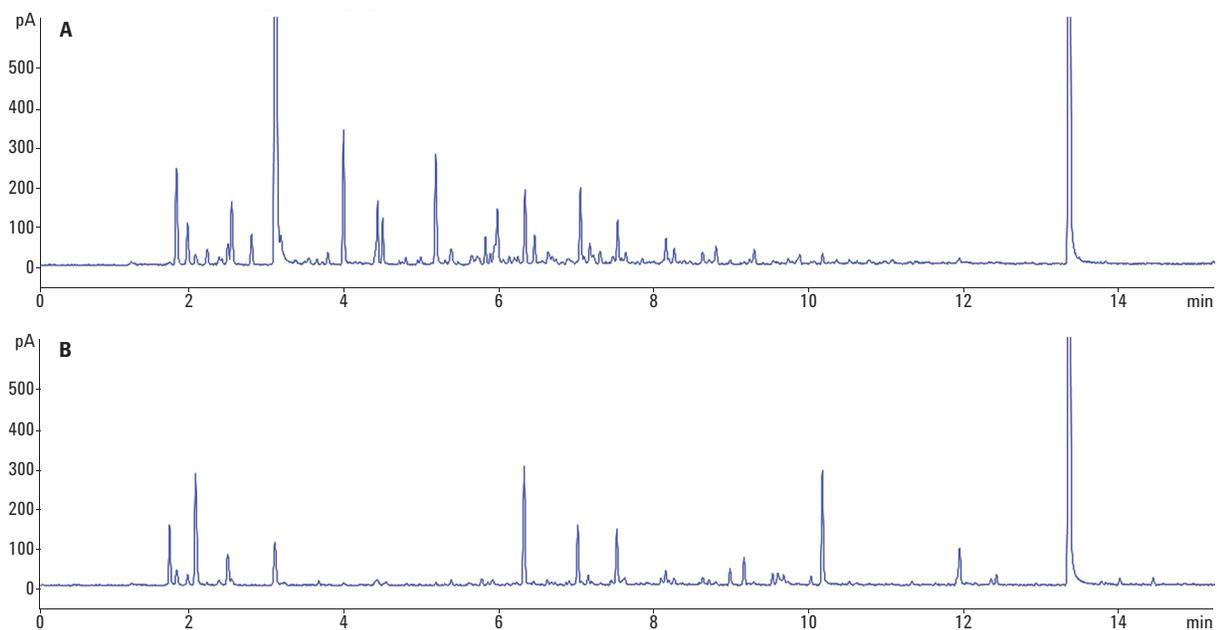


图 3. A) 分析 NIST SRM 2299 (汽油中的硫) 的色谱图。B) 分析 NIST SRM 2298 (高辛烷值汽油中的硫) 的色谱图

稳定性分析

SCD 可始终提供相对稳定的响应。我们监测了叔丁基二硫醚随时间变化的相对响应因子（约 3 ng S），结果表明该检测器具有稳定性。我们在两周内完成了近 240 次运行，在每次顺序运行的开始和结束时分析稳定性（例如，线性和 NIST SRM 评估）。得到平均相对响应因子为 0.96。标准偏差和 RSD 分别为 0.02 和 2.1%。两周内，相对响应因子非常稳定。图 4 示出了两周内采集稳定性数据的每一天的平均相对响应因子。每个数据点都包括误差线，其表示当天平均值的三倍标准偏差。数据中的间隙表示检测器处于待机模式。这表明可将检测器设置为睡眠或待机模式，并可使其快速可靠地恢复运行模式。

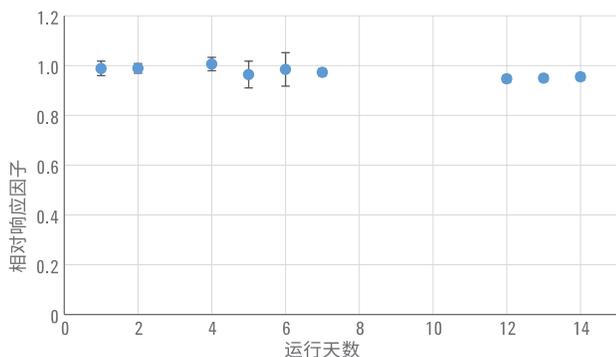


图 4. 两周内的相对响应因子数据。在两周内进行 238 次运行，相对响应因子的偏差不超过三倍标准偏差

结论

Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器可为多种含硫化合物提供线性响应。8355 SCD 无需线性化即可提供等摩尔响应。在分析轻质石油液体时，8355 SCD 可提供优于其他技术，如脉冲式火焰光度检测器、火焰光度检测器和火焰离子化检测器的可量化优势。

峰面积重现性在所测量的三个数量级浓度范围内都很优异。而且线性也十分良好，95% 的化合物的线性可达 0.999 甚至更高。可从 20 ppb 标准品（对应 2 ppb 柱上浓度）中轻松鉴定含硫化合物，这表明实际 LOD 不仅能够完全满足 ASTM D5623 方法的要求，还能满足其他主要测定各种基质中含硫化合物的 ASTM 方法的要求。8355 SCD 还可产生出色的 NIST 汽油标准品结果，并且证明了 8355 SCD 可在两周内保持稳定的相对响应因子。

参考文献

1. ASTM 5623: 利用气相色谱和硫选择性检测分析轻质石油液体中的含硫化合物的标准测试方法

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的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，2016
2016年2月29日，中国出版
5991-6577CHCN



Agilent Technologies