

根据 ASTM D5504 采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器测定天然气中的硫化物

应用简报

作者

Rebecca Veeneman

摘要

使用配备 Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器的 Agilent 7890B 气相色谱仪检测天然气样品中的含硫化合物。8355 SCD 在检测 0.15 ppm 至 10 ppm 的分析物时可获得线性的等摩尔响应。



Agilent Technologies

前言

石化行业要想获得利润，必须尽可能使净化、精炼、混合和表征工序高效运作。当这些工序涉及含硫化合物的处理时，往往会受到负面影响。为了能在任何给定时间内优化工艺，必须找到能够可靠地对含硫化合物进行常规测定的方法。

天然气和石油气中的含硫化合物可能以两种形式存在。第一种是采集过程中混入的天然含硫化合物。第二种是为了可追溯性和安全目的添加的含硫气味剂。

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。目前市场上有多种检测器可用于含硫化合物检测，但 SCD 的灵敏度和特异性最为出色。

ASTM D5504 为测定甲烷含量较高的气态燃料中的挥发性含硫化合物提供了指南。该方法还被成功应用于分析其他含有含硫化合物的燃气，这些气体通常在监管范围内，因此也是相关监管委员会和生产/经销部门的监测对象。

采用 8355 SCD 分析含硫化合物可获得线性的等摩尔响应，并且受烃类化合物的干扰极小。由于它无需对数据进行线性化处理，也无需单独为每种目标化合物确定响应因子，因此大幅简化了数据采集和分析过程。此外，8355 SCD 的响应非常稳定，不会被烃类化合物淬灭。本应用简报介绍了安装在 7890B GC 上的 8355 SCD 的线性、稳定性和实际检测限，其中 7890B GC 配备膜厚度为 4.3 μm 的 DB-Sulfur SCD 色谱柱。

实验部分

Agilent 7890B GC 与去活的双阀系统集成，并安装 Agilent 8355 SCD。采用 10 通气体进样阀执行进样操作，该进样阀通过去活管线连接至去活的 Ultimate 吹扫接头。标样由通过 6 通

气体进样阀连接的在线稀释装置进行稀释。图 1 示出了本实验所用的阀配置。表 1 列出了化合物信息。本实验将硫化物标准品与氦气混合，但也可向系统中引入基质。

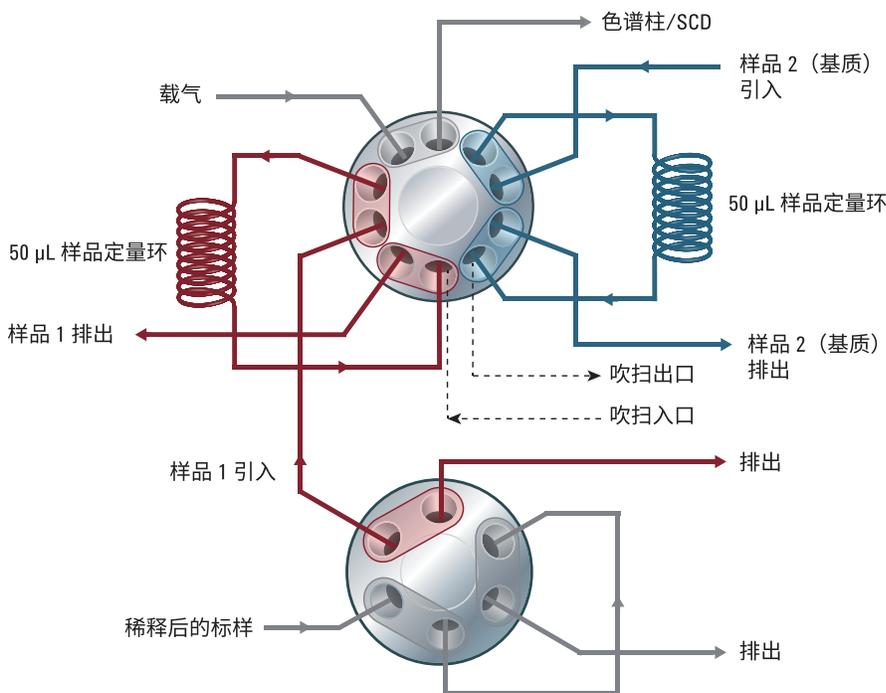


图 1. 用于样品稀释和进样的双阀系统图解

表 1. 含硫化合物标样组分

化合物	分子式
硫化氢	H ₂ S
羰基硫	COS
甲硫醇	CH ₃ SH
乙硫醇	CH ₃ CH ₂ SH
二甲硫醚	CH ₃ SCH ₃
二硫化碳	CS ₂
2-丙硫醇	CH ₃ SCH ₂ CH ₃
叔丁硫醇	(CH ₃) ₃ CSH
1-丙硫醇	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH
噻吩	C ₄ H ₄ S
正丁硫醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH
乙硫醚	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃
甲基乙基硫醚	CH ₃ SCH ₂ CH ₃
2-甲基-1-丙硫醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH
1-甲基-1-丙硫醇	CH ₃ CH ₂ CHSHCH ₃

表 2 列出了仪器条件。

结果与讨论

重现性与线性

本研究评估了 15 种分析物在 0.1 ppm 至 10 ppm 范围内的线性。表 3 列出了每种分析物在每个浓度下的重现性（10 次进样的峰面积 RSD）和 R^2 值。两个最低浓度的平均 RSD 值最高，为 6.3%。5.5 ppm 和 1.5 ppm 浓度下的平均 RSD 值较优，分别为 2.0% 和 2.7%。1-丙硫醇等分析物的峰面积 RSD 值普遍较高，这是因为它们与噻吩的分离度较低。晚洗脱分析物也因响应较低而显示较高的 RSD 值。最高浓度 9.9 ppm 的平均 RSD 值为 5.0%。各分析物线性普遍良好， R^2 的平均值为 0.996。

表 2. 仪器条件

参数	值
Agilent 7890B 气相色谱仪	
进样系统	10 通 GSV
温度	150 °C
柱温箱	30 °C (1.5 min) 15 °C 至 250 °C (3 min)
色谱柱	Agilent DB-Sulfur SCD, 70 m × 530 μm, 4.3 μm (G3903-63003)
恒流	6 mL/min
Agilent 8355 SCD	
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
臭氧发生器	40 mL/min
燃烧头标称压力	366 torr
反应池标称真空度	3–5 torr

表 3. 所分析的 15 种含硫化合物的重现性和线性

分析物	9.9 ppm	5.5 ppm	1.5 ppm	0.793 ppm	0.149 ppm	R^2
硫化氢	4.4%	1.0%	0.7%	5.8%	6.7%	0.999
羰基硫	2.3%	0.4%	2.4%	6.0%	6.5%	0.9996
甲硫醇	4.6%	0.9%	1.7%	6.4%	10%	0.9979
乙硫醇	5.3%	1.0%	1.6%	5.4%	ND	0.9982
二甲硫醚	4.0%	0.6%	1.1%	4.0%	9.0%	0.9997
二硫化碳	4.2%	0.8%	0.6%	4.2%	4.3%	0.9999
2-丙硫醇	5.8%	4.3%	4.9%	9.4%	ND	0.9753
叔丁硫醇	5.7%	1.3%	3.3%	6.6%	ND	0.9976
1-丙硫醇	9.0%	5.5%	4.7%	ND	ND	0.9934
噻吩	4.6%	1.2%	1.8%	4.8%	3.5%	0.9999
正丁硫醇	4.8%	0.9%	1.4%	3.5%	4.8%	0.9998
乙硫醚	6.1%	5.5%	ND	ND	ND	0.9833
甲基乙基硫醚	5.4%	1.4%	2.3%	8.9%	ND	0.9986
2-甲基-1-丙硫醇	3.9%	2.6%	7.6%	7.8%	ND	0.9979
1-甲基-1-丙硫醇	5.3%	2.4%	3.5%	9.4%	ND	0.9990

本研究评估的所有化合物均表现出良好的线性。图 2 示出了四种目标分析物的校准曲线。这四种分析物是 15 种目标化合物的代表，证明具有不同官

能团和保留时间的化合物分析结果均呈线性。每个浓度水平绘制了 5 个重复进样的数据点，表明分析结果在所

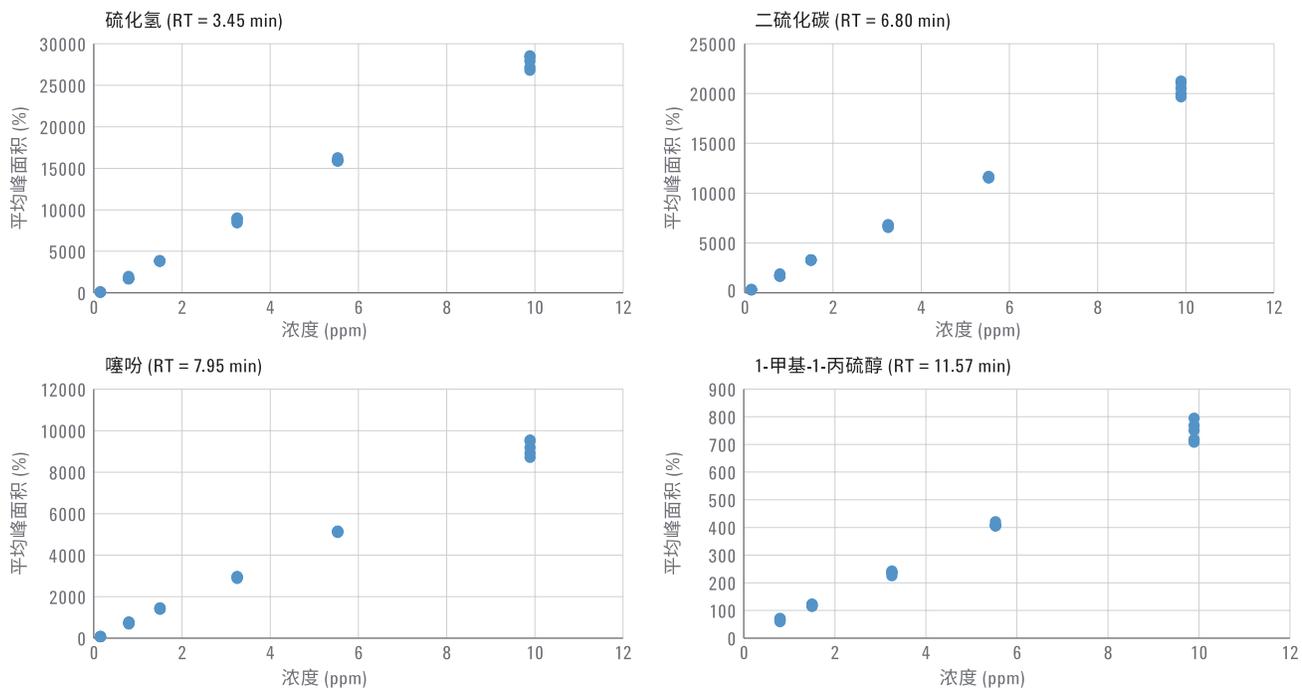


图 2. 四种目标含硫化合物的校准曲线。此为所检测的 15 种分析物中选出的代表校准曲线

检测限评估

使用浓度约为 1.5 ppm 的标样计算混合物中每种化合物的实际检测限。如表 4 所示，分析物检测限从 0.076 pg/s (硫化氢) 到 5.548 pg/s (1-丙硫醇) 不等。乙硫醚与甲基乙基硫醚共流出，因此在 1.5 ppm 浓度下未被检出。分离度较低的分析物 (如 1-丙硫醇和乙硫醚) 的检测限较高。与重现性结果类似，晚洗脱化合物由于其响应较低，也显示出较高的检测限。图 3A 示出了使用 1.5 ppm 标样确定检测限时的代表色谱图。图 3B 示出了 150 ppb 样品的谱图用于比较。

表 4. 使用浓度为 1.5 ppm 的标样确定的混合物中 15 种组分的实际检测限

峰	分析物	检测限 (pg/s)
1	硫化氢	0.076
2	羰基硫	0.18
3	甲硫醇	0.45
4	乙硫醇	1.0
5	二甲硫醚	0.19
6	二硫化碳	0.090
7	2-丙硫醇	1.4
8	叔丁硫醇	1.6
9	1-丙硫醇	6.2
10	噻吩	0.21
11	正丁硫醇	0.22
12	乙硫醚	ND
13	甲基乙基硫醚	0.39
14	2-甲基-1-丙硫醇	3.2
15	1-甲基-1-丙硫醇	2.4

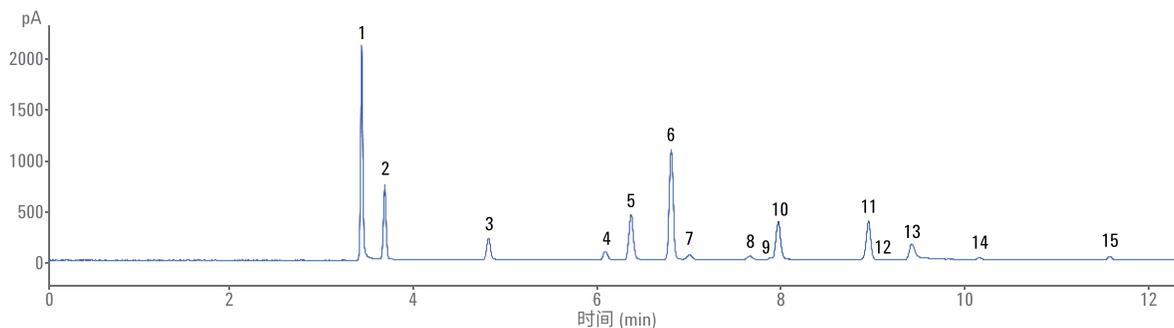


图 3A. 1.5 ppm 含硫化合物标样谱图。此浓度用于计算混合物的检测限

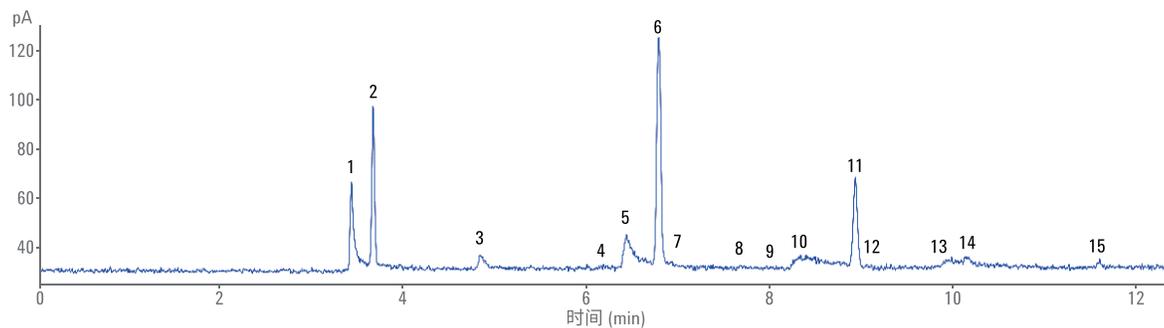


图 3B. 150 ppb 含硫化合物标样谱图，用于对比。虽然有些分析物未检出，但硫化氢 (1)、羰基硫 (2)、二硫化碳 (6) 和正丁硫醇 (11) 表现出优异的峰形

结论

石化行业高度依赖于各个生产环节中含硫化合物的检测。天然气和液化石油气中既有天然存在的含硫化合物，也有人为添加的含硫化合物，出于质量控制和安全目的，对这类气体进行定量分析是很有必要的。

Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器在检测多种含硫化合物时均可获得线性响应。即使浓度低至 150 ppb，大多数被测分析物的峰面积重现性都非常出色。标样中所有分析物的线性都十分良好，超过半数化合物都获得了 0.5 pg/s 或更优的实际检测限。虽然该结果与流速和分析物有关，但大致上相当于达到了 500 ppb 的检测限，对于许多 ASTM 应用而言已经足够。

参考文献

1. ASTM D5504-98: Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence

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

本文中的信息、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 4 月 4 日，中国出版

5991-6819CHCN



Agilent Technologies