

采用安捷伦双等离子体硫化学 发光检测器和 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪根据 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 博士
安捷伦科技公司

摘要

使用配备 Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器 (SCD) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪检测汽油样品中的含硫化合物。8355 SCD 可对 0.01 至 1 ppm 的分析物提供线性响应。含硫化合物的检测可低至 2 ppb。



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。

ASTM D5623¹ 为测定轻质石油液体中的挥发性含硫化合物提供了指南。它适用于沸点为 230 °C 或更低的石油产品。总硫量通常根据总峰面积的总和进行报告和估计，而本应用报告将根据 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 SCD 可对含硫化合物提供线性响应，并且烃类化合物的干扰降至最低程度。由于它无需对数据进行线性化处理 and 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 还可以提供不会被烃类化合物猝灭的稳定响应。Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪体积小 (27 cm)，拥有惰性流路、直接加热技术和无密封垫圈连接，从而使该系统更加稳定，更容易维护，并且维护频率更低。本应用简报展示了与之前发布的关于 Intuvo 9000 气相色谱仪的应用简报² 相同的性能参数。展示了采用 Intuvo DB-1 柱 (1 μm 膜厚)

的系统的线性、稳定性以及实际检测限。

实验部分

Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪配置有经脱活处理的分流/不分流进样口、Agilent 7693A 自动液体进样器和独立的 Agilent 8355 SCD。使用异辛烷稀释自 Sigma-Aldrich Corporation 的纯化合物来制备储备液，浓度约为 10000 ppm。使用 Agilent 7696A 样品前处理工作台将储备液用异辛烷稀释至 0.1-100 ppm。表 1 列出了化合物信息。对于线性分析，进样五组共 22 种

分析物进行分离，每组浓度分别为 0.1 ppm、1 ppm、10 ppm 和 100 ppm，用以获得最佳分离度和峰鉴定。然后将混合物混合并稀释为 20 ppb 和 10 ppm，用于展示分离度和实际检测限。

NIST 标准参比物质 (SRM) 2299：汽油中的硫和 NIST SRM 2298：汽油中的硫（高辛烷值）用作系统分析的其他方法。NIST 2299 中的预期总硫浓度为 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 中的预期总硫浓度为 $4.7 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 。将 10 ppm 二苯硫醚（化合物 23）作为内标加到每种溶液中。

表 1. 硫标准品组分

	化合物	分子式	校准组
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 ₆ S	3
22	3-甲基苯并噻吩	C ₉ H ₆ S	2
23	二苯硫醚	(C ₆ H ₅) ₂ S	内标

表 2 列出了仪器条件。

表 2. 仪器条件

参数	值
Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪	
进样针	10 µL
溶剂清洗	进样前 3× 溶剂 A, 异辛烷 (2 µL) 2× 溶剂 B, 丙酮 (2 µL) 进样后 2× 溶剂 A, 丙酮 (2 µL) 2× 溶剂 B, 丙酮 (2 µL)
样品清洗	2 × 1 µL
样品抽吸次数	6
载气	氦气
进样口	分流模式下的分流/不分流进样口
	300 °C
分流比	10:1
分流流速	20 mL/min
隔垫吹扫流速	3 mL/min
载气节省模式	5 min 后为 20 mL/min
Intuvo 芯片式保护柱	300 °C
色谱柱	Agilent Intuvo DB1 30 m × 320 µm, 1 µm
色谱柱流速	2 mL/min
柱温升温程序	40 °C (0.71 min) 14.1 °C 至 250 °C (1 min)
Agilent 8355 SCD	
基线温度	280 °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	50 mL/min
经臭氧处理 (O ₂)	36 mL/min
燃烧头标称压力	5 torr
范围	6
数据采集速率	5 Hz

结果与讨论

重现性与线性

对已进样的 0.1-100 ppm 的 22 种分析物进行线性评价。假定分流比为 10:1, 相当于柱上浓度为 0.01-10 ppm。根据五次重复进样计算重现性, 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 R^2 值。二苯硫醚用作内标, 在各个浓度的标准品中的含量大约为 30 ppm (约 5 ng S)。0.1 ppm 标准品的平均峰面积 RSD 为 4.1%。对于较高浓度的 1 ppm、10 ppm 和 100 ppm, 平均峰面积 RSD 分别提高到 3.2%、2.9% 和 2.2%。对于大多数分析物而言, 相关系数为 0.999 甚至更高。图 1 显示了四种目标分析物的 log-log 校准图, 包括两种 R^2 值稍低的分析物。log-log 图更好地展示了在宽浓度范围内的线性。此外, 针对四个浓度中的每一个绘制了五个数据点。这证明了极佳的重现性。所选择的四种分析物代表了被评估的 22 种化合物。

表 3. 所分析的 22 种含硫化合物的重现性和线性

分析物	0.1 ppm (%)	1 ppm (%)	10 ppm (%)	100 ppm (%)	R^2
乙硫醇	8.5	4.6	5.4	3.9	0.998
二甲硫醚	5.5	5.9	6.9	4.1	0.997
二硫化碳	3.9	6.8	4.0	7.3	0.997
2-丙硫醇	3.1	3.6	3.9	3.7	0.999
2-甲基-2-丙硫醇	4.3	2.6	1.6	1.0	0.999
1-丙硫醇	6.7	2.2	5.3	2.9	0.999
甲基乙基硫醚	3.8	5.3	5.1	3.0	0.999
2-丁硫醇	3.1	4.2	2.4	3.8	0.999
噻吩	3.9	3.6	4.5	4.0	0.999
2-甲基-1-丙硫醇	3.0	3.2	1.4	1.1	0.999
乙硫醚	6.9	2.6	3.7	1.9	0.999
正丁硫醇	4.0	3.7	3.7	1.9	0.994
二甲基二硫醚	3.3	3.5	2.2	4.0	0.999
2-甲基噻吩	2.8	3.5	2.7	1.7	0.999
3-甲基噻吩	4.4	3.3	1.5	0.9	0.999
3-氯噻吩	4.7	3.2	1.2	0.8	0.999
2-溴噻吩	2.8	0.9	2.30	0.5	0.999
二乙基二硫醚	3.1	1.20	1.60	0.56	0.999
二叔丁基二硫化物	2.5	1.9	0.66	0.74	0.999
硫茛	4.7	0.7	1.2	0.54	0.999
2-甲基苯并噻吩	2.7	1.4	1.20	0.6	0.998
3-甲基苯并噻吩	1.5	2.4	0.6	0.2	0.999

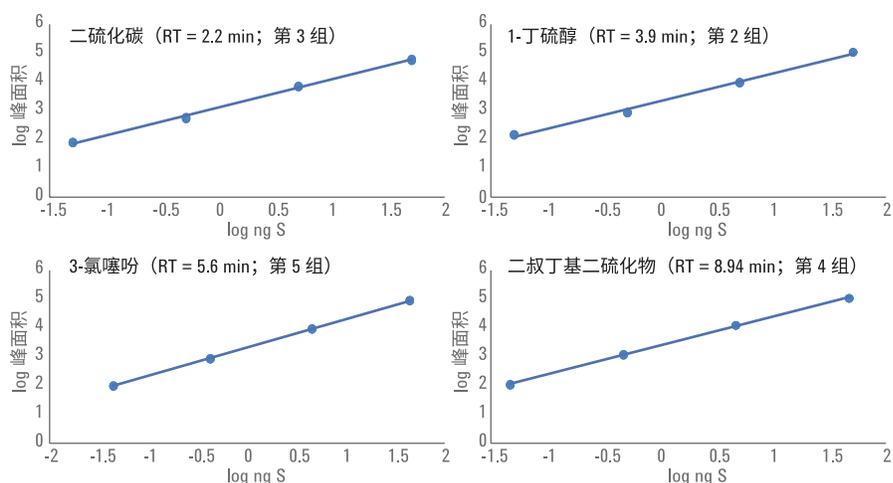


图 1. 四种目标含硫化合物的校准图重点显示了系统的重现性。在每个浓度下绘制五个数据点。这些图代表了所检测的 22 种分析物

检测限 (LOD) 评估

为了确定系统的实际 LOD，将 22 种分析物与内标二苯基硫醚一起混合。图 2 中的色谱图显示了对 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。在 10 ppm 下，大多数分析物显示出优异的峰形和分离度。所有 23 个峰的洗脱用时不到 14 min。在 20 ppb (图 2B)

下，大多数分析物可以实现基线分离。这代表实际 LOD 为 2 ppb，因为 20 ppb 标准品的分流比为 10:1。

NIST 标准参比物质评估

我们对 NIST SRM 进行了评估以实际展示仪器的分析能力。图 3 显示了 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 (五次进样的平均值) 测定结果为 $14.4 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ 。NIST 2298 的总硫测定结果为 $4.0 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ (五次进样的平均值)。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。

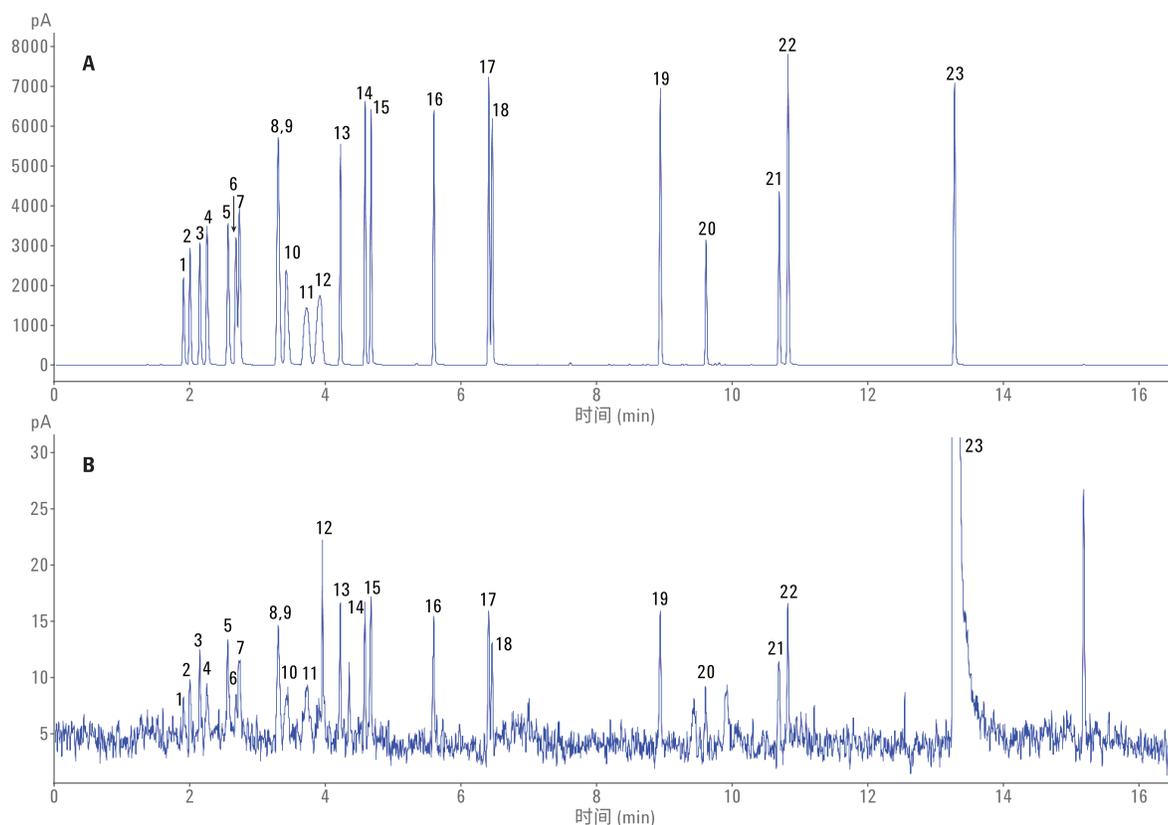


图 2. A) 10 ppm 标准品的色谱图, 包含所有 22 种含硫化合物, 二苯基硫醚用作内标。B) 20 ppm 标准品的色谱图, 包含所有 22 种含硫化合物, 二苯基硫醚用作内标

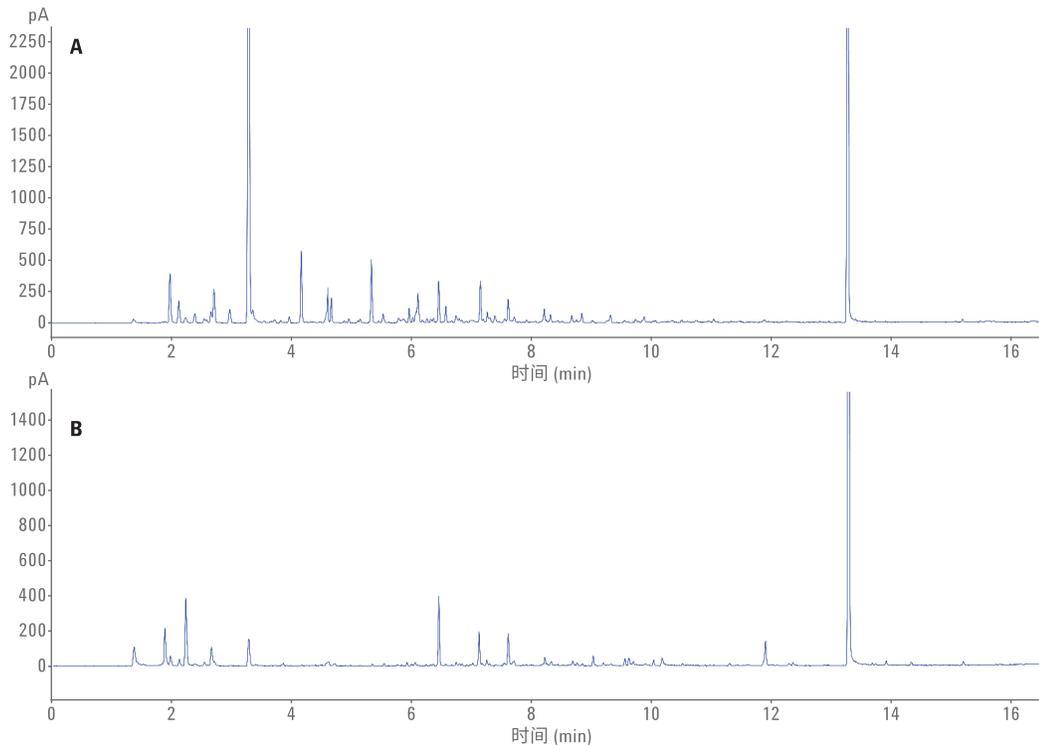


图 3. A) 分析 NIST SRM 2299 (汽油中的硫) 的色谱图。B) 分析 NIST SRM 2298 (汽油中的硫, 高辛烷) 的色谱图

结论

Agilent 8355 双等离子体硫化学发光检测器与 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Intuvo DB1 色谱柱组合, 可为多种含硫化合物提供线性响应。所测量的三个数量级浓度范围的峰面积重现性十分良好。此外还具有良好的线性, 大多数化合物的线性可达 0.999 甚至更高。可从 20 ppb 标准品 (对应 2 ppb 柱上量) 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的含硫化合物的 ASTM 方法的要求。8355 SCD 与 Intuvo 9000 气相色谱仪和 Intuvo DB1

色谱柱联用, 可以为 NIST 汽油标准品提供出色的结果。

配备有独立 8355 SCD 的 Intuvo 9000 气相色谱仪提供了一个小型、稳定的平台, 能够检测低至 2 ppb 的各种含硫化合物。Intuvo 惰性流路和无密封垫圈连接提供了可靠和稳定的样品流路, 而 SCD 提供了稳定的物质特异性检测。

参考文献

1. ASTM D5623: 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

2. Veeneman, R.; Smith, A. Detection of Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids According to ASTM D5623 with an Agilent Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (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), 安捷伦科技公司应用简报, 部件号 5991-6577EN

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 9 月 1 日, 中国印刷
5991-7215CHCN



Agilent Technologies