

采用安捷伦双等离子体硫化学发光检测器和 7890A 气相色谱仪依据 ASTM D5623 检测汽油中的含硫化合物

应用

石化行业

作者

Wenmin Liu
Agilent Technologies Co. Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai, 200131
China

Mario Morales
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

依据 ASTM D5623，采用 Agilent 7890A 气相色谱仪配置 355 双等离子体硫化学发光检测器，检测汽油样品中的含硫化合物。355 SCD 线性，等摩尔响应，可提供从 0.1 至 10 ppm 的线性范围，烃类和硫峰的共流出不干扰检测器的测定。汽油中含硫化合物的检测限可低至 20 ppb，且在汽油样品分析中，无淬灭现象。

前言

气相色谱-硫化学发光检测器提供了快速高效定性与定量可能存在于石油原料与产品，如汽油中的各种含硫

化合物。经常情况下，石油原料和产品中含有不同含量的各种类型的含硫化合物。多种含硫化合物会腐蚀设备，阻止或破坏下游加工中使用的催化剂，在产品发出不期望的气味。给出各种石油液体中含硫化合物的形态比简单测定总硫含量对控制最终产品中的含硫化合物更加有用。

SCD 易于与 6890 和 7890A 气相色谱仪匹配，一体化结构易于维护，并可减少维护的次数。双等离子体技术提高了双等离子体的燃烧效率，优化了样品基质燃烧，并生成一氧化硫。

355 SCD 响应是线性，等摩尔响应，并不受烃类化合物的干扰。这些优点消除了做线性曲线及测定每个含硫化合物响应的必要。此外，烃类在 SCD 没有响应。烃类与硫共流出不产生淬灭。采用火焰光度检测器，为避免严重的淬灭和得到不准确的结果，需经常改变柱子，以适应各种烃产品的分析。ASTM D5623 利用硫化学发光检测器 (SCD) 测定汽油中的各种含硫化合物。



实验部分

Agilent 7890A 气相色谱仪配分流/不分流进样口（对硫惰性），7683B 自动进样器，和 Agilent 355 SCD。溶于甲苯和异辛烷 (10:90) 中的含硫化合物标准品购自 Supelco (Bellefonte, PA)。组分的信息见表 1。

表 1. 硫化物标准组分的浓度

组分	分子式	浓度 (ppm) (w/w)
1 乙硫醇	CH ₃ CH ₂ SH	11.62
2 二甲硫醚	(CH ₃) ₂ S	11.92
3 二硫化碳	C ₂ S	17.84
4 异丙硫醇	(CH ₃) ₂ CHSH	34.32
5 叔丁硫醇	(CH ₃) ₃ CSH	11.28
6 正丁硫醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	5.93
7 甲乙硫醚	CH ₃ CH ₂ SCH ₃	11.87
8 噻吩	C ₄ H ₄ S	14.81
9 仲丁硫醇	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	23.26
10 正丁硫醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	5.89
11 二甲基二硫化物	CH ₃ SSCH ₃	14.75
12 2-甲基噻吩	C ₅ H ₆ S	14.29
13 3-甲基噻吩	C ₅ H ₆ S	21.35
14 二乙基二硫化物	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	27.99
15 苯并噻吩	C ₈ H ₆ S	40.49

汽油中的硫使用 NIST 标准参考原料 2299。汽油中的总硫在 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ （根据同位素稀释热离子质谱 IDTIMS）。相似的测定采用 X-射线荧光光谱。

实验条件

7890A 气相色谱条件

前进样口	分流/不分流 (经惰性化处理)
进样口温度	275 °C
进样口压力	10.951 psi
隔垫吹扫流量	3 mL/min
模式	分流
气体节省	2 分钟后, 20 mL/min
分流比	10:1
分流流量	15 mL/min
柱温	30 °C (1 min) 10 °C/min 250 °C (1 min) HP-1 柱 30 m × 0.32 mm × 4 μm (P/N 19091Z-613)

SCD 条件 - Agilent G6603A

燃烧室温度	800 °C
燃烧室真空度	372 torr
反应池真空度	5 torr
H ₂	40 mL/min
Air	53 mL/min

结果与讨论

几种商品化的硫检测器用于测定各种基质中的含硫化合物。同火焰光度检测器，脉冲火焰光度检测器，原子发射光谱检测器，电感耦合等离子体质谱相比，SCD 硫化学发光检测器在稳定性，价格和定量方面显示了最好的性能 [2,3]。

由于双等离子技术，Agilent 355 SCD 的性能进一步增强，如很好的稳定性，选择性和无淬灭现象。表 2 列出 SCD 不同硫浓度下的稳定性。

表 2. 不同硫化物浓度的重现性 (峰的定性参见表 1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15
Con. ppm	1.16	1.79	1.78	3.42	1.13	0.59	1.19	3.80	0.59	1.47	1.43	2.14	2.80	4.0
RSD (%)	2.8	3.6	3.1	1.9	3.0	2.7	3.9	3.9	2.9	2.1	2.2	2.9	0.4	3.7
Con. ppm	0.12	0.18	0.18	0.34	0.11	0.06	0.12	0.38	0.06	0.15	0.14	0.21	0.28	0.4
RSD (%)	5.7	7.4	3.4	3.7	6.6	4.8	5.7	4.8	8.0	4.0	3.3	4.7	7.3	3.1

三个数量级的测试硫化物的校正系数优于 0.99。表 3 给出了每种硫化物的线性。图 1 为没有烃类干扰的硫色谱图 (1 to 约 2 μg/kg)。

表 3. 测试硫化物的线性范围 (峰的定性参见表 1)

分析物	浓度范围	线性(R ²)
1	0.1ppm to 10ppm	0.9975
2	0.1ppm to 10ppm	0.9982
3	0.1ppm to 10ppm	0.9991
4	0.1ppm to 10ppm	0.9992
5	0.1ppm to 10ppm	0.9995
6	0.1ppm to 10ppm	0.9996
7	0.1ppm to 10ppm	0.9998
8/9	0.1ppm to 10ppm	0.9998
10	0.1ppm to 10ppm	0.9994
11	0.1ppm to 10ppm	0.9999
12	0.1ppm to 10ppm	0.9997
13	0.1ppm to 10ppm	0.9995
14	0.1ppm to 10ppm	0.9997
15	0.1ppm to 10ppm	0.9999

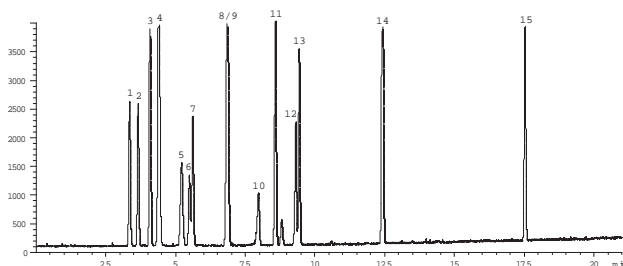


图 1. 烃类基质中硫标准化化合物的色谱图 (峰的定性参见表 1)

表 4 的数据显示 355 SCD 用于痕量分析的灵敏度 (约 20 ng/kg 的烃基质中的硫)。图 2 给出了痕量硫的色谱图, 也证明了分析中没有干扰。

表 4. 硫灵敏度 (峰的定性参见表 1)

Peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8/9	10	11	12	13	14	15
S/N	2.0	2.5	5.0	4.6	1.8	1.6	2.4	5.0	1.5	3.6	2.0	4.6	3.2	5.2

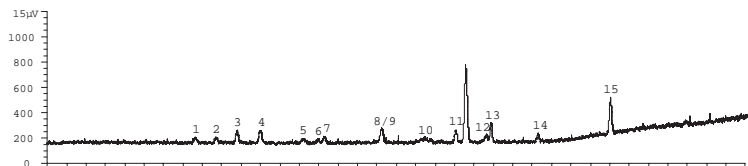


图 2. 痕量硫 (20 ng/g) 的色谱图 (峰的定性参见表 1)

汽油样品分析

NIST 标准参考样品 2299 在安捷伦 SCD 上检测，通过累加所有含硫化合物（已知的和未知的）的硫含量计算样品中总硫的质量浓度，以达到 ASTM 5623 推荐的总硫值。

图 3A 为硫化物标准样品的色谱图，图 3B 为标准汽油样品中硫化物的色谱图。以噻吩为标准，累计所有峰的峰面积，计算汽油样品中的总硫含量为 11.8 $\mu\text{g/g}$ ，5 次测定的 RSD 为 2.7%。在规定的 $13.6 \pm 1.5 \mu\text{g/g}$ 范围之内。

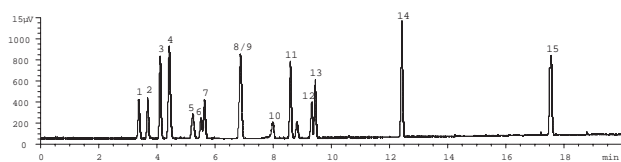


图 3A. 硫化物标准品的色谱图

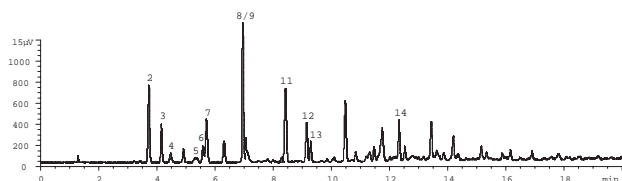


图 3B. 汽油标准样品的色谱图（峰的定性参见表 1）

结论

安捷伦双等离子体 SCD 用于测定复杂烃类基质中的含硫化合物。结果表明双等离子体 SCD 对含硫化合物线性响应，无淬灭现象，检测限低至 20 ng/g。这套方案可作为安捷伦重新配置系统使用；可参考 SP1 7890-0365 以得到订货信息。

参考文献

1. ASTM 5623: Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection
2. Roger L. Firor and Bruce D. Quimby, "Analysis of Trace Sulfur Compounds in Beverage-Grade Carbon Dioxide," Agilent Technologies publication 5988-2464EN
3. Roger L. Firor and Bruce D. Quimby, "A Comparison of Sulfur Selective Detectors for Low-Level Analysis in Gaseous Streams," Agilent Technologies publication 5988-2426EN

更多的信息

要知我们产品和服务的更多信息，可浏览我们的网址 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有 © 2008

2008 年 8 月 12 日中国印刷
出版号: 5989-9233CHCN



Agilent Technologies