Agilent 6890 气相色谱的自动动态混合系统：低含量硫化物的检测

应用

气相色谱

作者

Roger L. Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

Bruce D. Quimby
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

即用型动态混合系统是专为 Agilent 6890 准备和校正气体样品而建立的。采用此系统，可以很容易地在很多基质中配置 ppm 级的气体样品。为了验证系统的可行性，分析了包括 H_2S, COS, 和硫醇等低含量硫化物气体样品。

前言

气相色谱系统在校正低 ppm 到 ppb 含量范围内的气态分析物，特别是涉及到活性化合物时一直面临着很大的挑战。随着选择性检测器如火焰光度检测器，(FPD)，原子发射检测器 (AED)，脉冲火焰光度检测器 (PFPD)，硫化学发光检测器 (SCD) 和质量选择性检测器在分析痕量挥发性硫化物或其它小分子化合物方面应用的增加，对简便，可靠的校正/混合系统的需求就日益明显起来。很多行业包括烃加工，半导体，和食品/饮料业都很迫切需要精确分析痕量级气体。

采用渗透管是一种准确又可靠的解决办法，在控制载气流量下可以流出稳定的浓度。300 多个化合物都可以采用。但是这种方法也有它的不利之处。校正每种气体所用的管路都必须带有精确的温度控制。同时，校正多个组分时还需要用到专门的硬件：标准气体发生器来控制多根管路。

标准气体钢瓶的使用可以很方便地将惯用的多组分校正样排成次序，使用标准气瓶也有一些限制:

1. 对很多气体来说，精确制备低于 ppm 级别的气体标准很难甚至不可能。
2. 在一定浓度范围内校正，需要在每个分析级别购买不同的钢瓶。
3. 钢瓶壁对分析物的吸附问题。

采用即用型动态混合系统可以克服许多钢瓶的标准问题，6890 配备的这一系统，便宜，可靠，并且对活性化合物是惰性的，自动化的。

实验部分

一台 Agilent 6890 气相色谱配有一个 AED 组成系统的核心。样品的导入是由 Hastelloy C 六通阀直接连到带有硫惰性管路的挥发物质进样口 (VI)。所有的 6890/检测器都可以针对应用进行组合。如 FPD，对分析低含量硫化物的应用是很好的选择。这种即用型制备 ppb 级挥发性硫化物样品以及后面的分析是工业上的一个很重要应用，可以很好地证明混合系统的性能和用处。图 1 是混合系统硬件的基本组成和配置图。表 1 列出的是 6890 上使用的一些关键选项。
推荐的构建混合系统所需的非 GC 的硬件如下:

1. 10 到 20 英尺 1/16-英寸外径的 Restek 特殊钝化或硫惰性管路，特殊钝化部件号为 20595，部件号为 22505.
2. 一个不锈钢 Swagelok 或 Valco 1/16 英寸三通接头，Swagelok 三通接头经 Restek 硫惰化后，部件号为 22526.
3. 一根 30 m，内径 0.25 mm 分析柱或同等保留能力的分析柱 30 m，内径 0.25 mm ID，去活性的熔融石英管 J&W 部件号为 160-2255-30. 相同保留的金属管也可以使用: Restek 硫惰性管线部件号为 22502.
4. 合适的接头连接流量调节阀到标准钢瓶调节器
5. 1/16英寸不锈钢连接器连接气体进样阀，样品进入管线内
6. 出于安全考虑，1/8-英寸外径管线将气体进样阀中样品连接到实验室外放空。

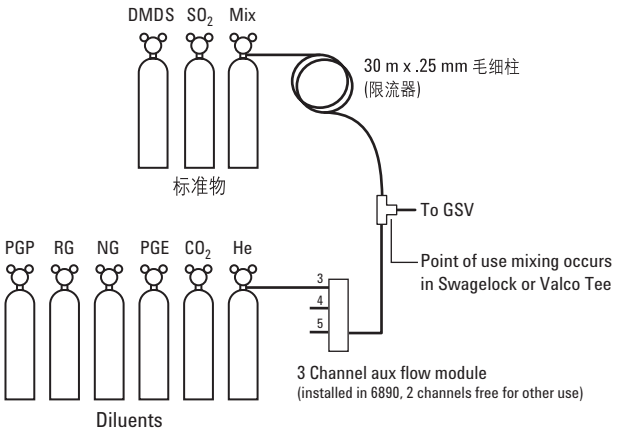


图 1. 6890 动态混合系统示意图

表 1. 6890 选项和配件

选项部件号	描述
142	挥发性进样口 w/EPC
301	AED 用 3 通道辅助 EPC
312	N_2 cryo cool 氮致冷
207	AED 接口
751	I 阀的安装和自动控制
701	气体采样定量管 0.25 cc
868	替代 Hastelloy C 阀
No option required	气体进样阀至挥发性进样口界面
Restek No.	
22846 and 22847	硫惰性管路的样品管 0.25 cc 和 0.50 cc (Restek Corp.), replaces loop from option 701

分析柱作为一个阻尼直接插在三通接头，用石墨/vespel 进行密封。图 2 详细说明了如何进行连接，注明了如何将分析柱插入到 T 型接头里的 1/16-inch 管线里。典型的色谱条件见表 2.

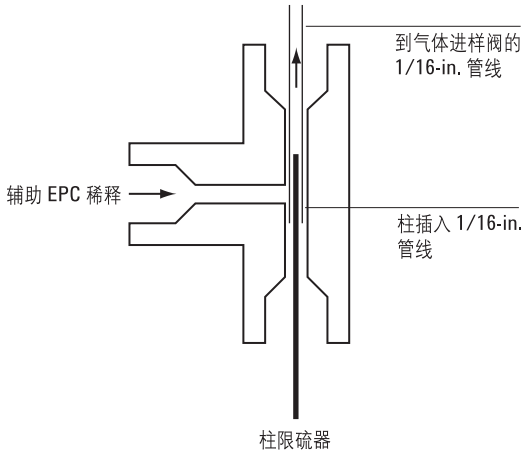


图 2. 混合三通接头连接详细图

表 2. 仪器条件

气相色谱仪	**Agilent 6890**
进样	**6 通气体进样阀，镍合金 C**
温度	120 °C
定量环	0.25 cc, 0.50 cc, 1.0 cc 硫惰性处理
进样口	**挥发性进样口**
温度	120 °C
分流比	0.1 至 1, 0.5 至 1 常用
载气	氦气
恒流模式	
分析柱	105 m × 0.53 mm × 5.0 µm DB-1, J&W Cat. No. 125-10B5 60 m × 0.32 mm GS-GasPro, J&W Cat. No. 113-4362
DB-1 程序	
初始温度	35 °C
初始时间	5 min
升温速率	25 °C/min
最终温度	240 °C
最终时间	5 min
GasPro 程序	
初始温度	40 °C
初始时间	5 min
升温速率	25 °C/min
最终温度	290 °C
最终时间	10 min
Aux EPC	
	中间流量限制器, Part no. 19231-60700
Agilent FPD	
温度	250 °C
流量	氢气 50 mL/min 空气 60 mL/min 氮气尾吹气 50 mL/min
Agilent AED	
腔体温度	245 °C
传输线温度	245 °C
设置	氧气 55 psi 氢气 45 psi 氦气尾吹气 100 mL/min

基质中标准分析物的实际浓度是由校正混合物和稀释剂的体积流量比决定的。流量计算程序 1（免费由在 Chemical Analysis Group 网站下载）。可计算在给定的入口压力下，柱流量限制器中的流量。Aux EPC 模块中每种稀释气的流量也必须被校正；这点在后面的结果部分再进行讨论。首先开始进行各组分已确定在 5 ppm 的硫化物混合样的校正。(DCG Partnership 1, LTD., Pearland, TX, 281-648-1894)，将一系列混合物/稀释剂的组合得到的 ppb 级体积浓度的样品进到气相色谱中进行分析。如表 3 所示。多组分硫化物校正样的实际浓度见表 4。图 3 和 4，为自动稀释的硫化物混合样连续分析的色谱结果叠加图。

表 3. 稀释表. 开始校正混合物中各组分在 5.0 ppm
校正混合物限制器: 30 m x 0.25 mm

校正混合物		**EPC AUX (He)**		**浓度**
压力 设定 psig	**流量 mL/min**	**压力 设定 psig**	**流量 mL/min**	**ppbV**
29	4	10	10	1400
29	4	40	57	330
29	4	60	105	183
29	4	90	215	91
18	2	70	142	70
18	2	85	193	51
10	0.9	70	142	31
10	0.9	90	215	21

表 4. 硫化物校正混合物

序号	**化合物**	**浓度.(ppm)**
1	硫化氢	5.00
2	羰基硫	4.96
3	甲硫醇	5.00
4	乙硫醇	5.04
5	二甲硫醚	4.91
6	二硫化碳	5.01
7	叔丁基硫醚	5.04
8	四氢噻吩	5.05

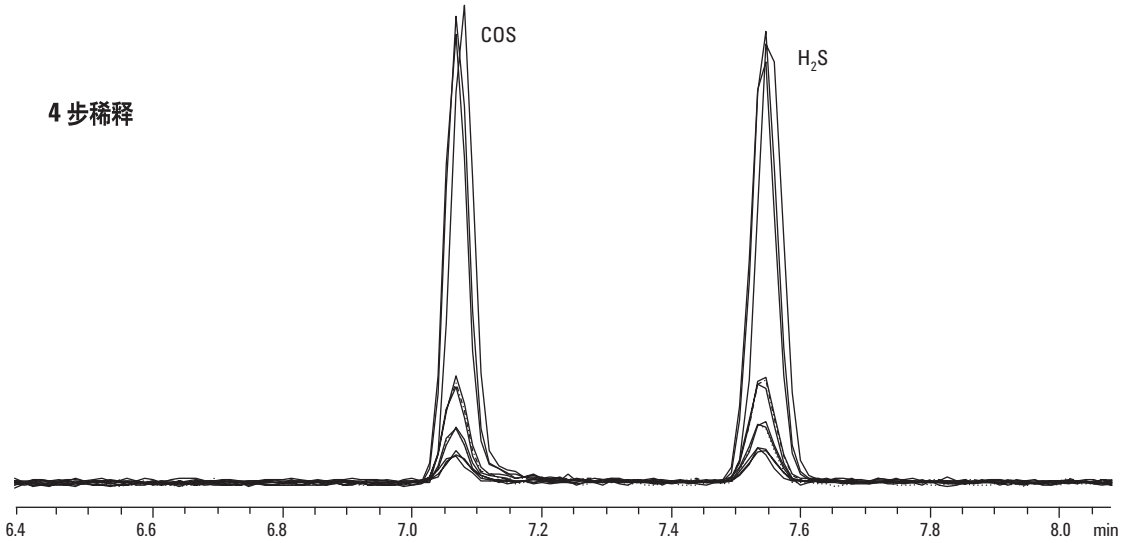


图 3. COS 和 H_2S 四步稀释

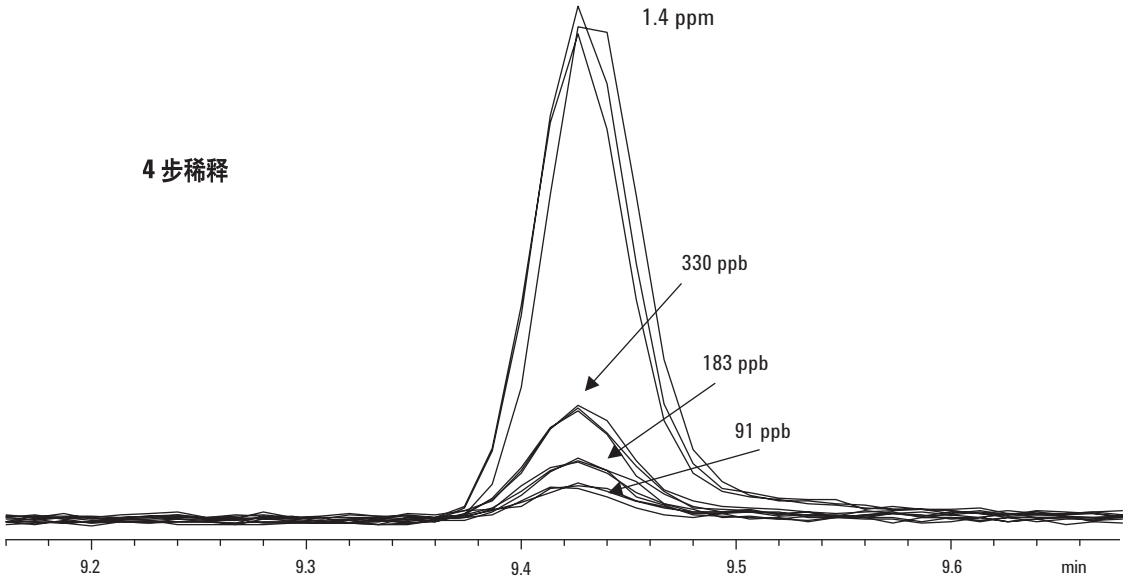


图 4. 甲硫醇的 4 步稀释

结果

重复性对任何分析系统来说都是重要的特质，对痕量物质的定量来说更是至关重要。在实验中，动态混合系统设定了多组分硫化物的流量为 2 mL/min，氦气流量为 105 mL/min 来确定精度。这种流量最终得到各硫化物组分含量为 90 ppb。表 5 列出了混合物中所有八种硫化物运行 11 次的积分面积，以及标准偏差。除了四氢噻吩，其他的结果都非常好。采用更高的 GSV 和 VI 温度可能会改善四氢噻吩的 RSD。

由于很多轻的硫化物在不同物质的表面有吸附行为，必须保证稳定浓度的分析物被进到气相色谱柱中。最好是保证多组分硫化物校正样流经样品定量环到出口的时间大约在 20 分钟，然后再进到气相色谱仪。

表 5. 系统的重复性，重复运行 90 ppbv。 表中列出的为每次运行的积分面积

	RT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	STDDEV	AVG	%RSD
1	7.11	2.94	2.86	2.79	2.80	2.69	2.66	2.81	2.72	3.01	2.70	2.93	0.12	2.81	4.10%
2	7.58	2.95	2.91	2.85	2.93	2.93	2.91	3.07	2.84	3.06	3.03	2.85	0.08	2.94	2.76%
3	9.46	2.37	2.31	2.20	2.59	2.33	2.47	2.26	2.37	2.46	2.48	2.66	0.14	2.41	5.72%
4	11.15	2.24	2.39	2.19	2.24	2.39	2.35	2.27	2.30	2.23	2.35	2.38	0.07	2.30	3.10%
5	11.47	2.65	2.45	2.38	2.50	2.44	2.35	2.43	2.39	2.59	2.49	2.39	0.09	2.46	3.81%
6	11.98	5.93	5.86	5.76	5.78	5.88	5.76	5.88	5.80	5.96	5.90	5.79	0.07	5.85	1.20%
7	12.80	2.60	2.31	2.84	2.41	2.38	2.38	2.48	2.34	2.43	2.32	2.54	0.16	2.46	6.36%
8	15.76	2.84	2.68	2.69	2.81	3.12	2.75	3.80	3.50	3.93	2.55	2.70	0.61	2.98	15.6%

一旦进入到分析柱，硫化物会在固定相上进一步损失。这种作用在甲基硅氧烷分析柱上最小，选择这种分析柱可以很好的达到动态混合系统的性能。

图 5 和 6 为连续运行 AED 的谱图，叠加图显示出每一次运行峰面积的增加，直到第三次运行才得到稳定的峰高。这表明混合系统硬件上或气相色谱进样口在刚开始与硫化物接触时会有少量的吸附。还有一些吸附会发生在毛细柱阻尼器上，直到达到平衡，才能得到稳定的浓度结果。与预期相同，对于 H_2S 或更重的硫化物如四氢噻吩这类高活性的化合物，这种影响会非常显著。所以当系统初次与硫化物接触，需要进行多次的“饱和运行”，然后才能对结果进行定量。

在第一次运行中叔丁硫醇和四氢噻吩都不会出现。通常的要求是，在进行正式分析前，需要让仪器空运行 36 个小时以上，保证在恒定的流量下，系统中硫化物完全脱附。可以在化学工作站中设定一个序列运行这个条件，当作“饱和样品”进行开始前的多次运行。

在运行样品时，一定要记住上述的过程。通常应该忽略第一次进样的结果，如果需要定量，结果应该采用第二次或第三次运行的数据。

另外在很宽的稀释范围内对八个硫化物的响应因子的一致性进行了考察。因为 AED 的特点是等摩尔响应，所有化合物的响应因子基本相同。此外，虽然多组分校正样被稀释，但归一化的响应因子变化不大。

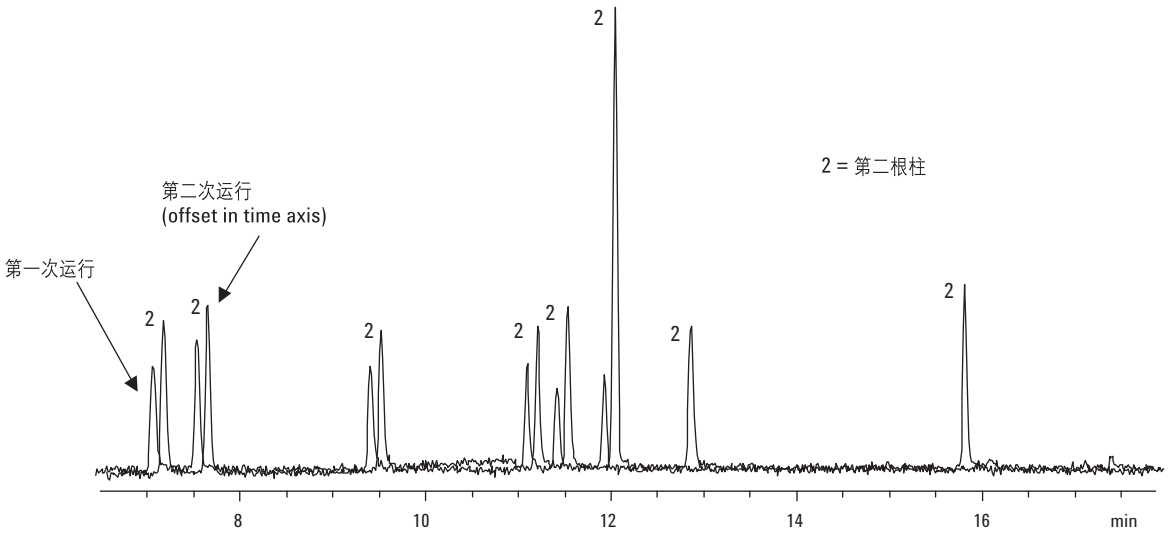


图 5. 系统开始时的情况. 八组分硫化物混合样. 各组分浓度为 90 ppb. 样品环 0.25 cc

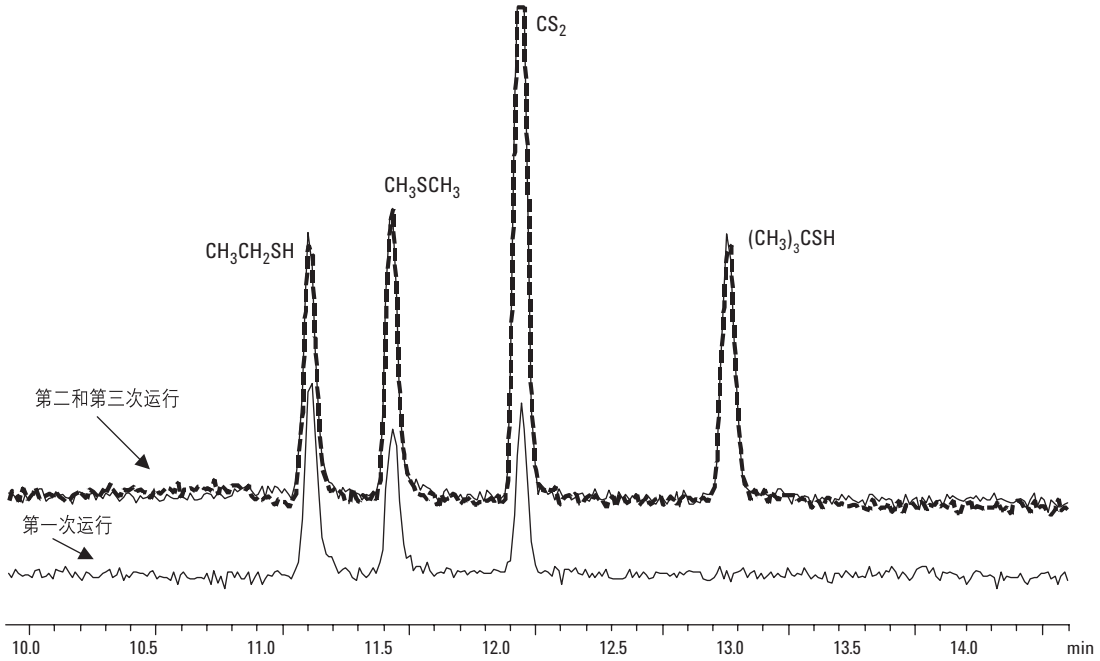


图 6. 系统开始时对所选组分的分析情况

如果出现明显的变化说明色谱系统的某些地方出现了吸附。应特别仔细观察硫化氢和极性化合物。随着稀释倍数的增加问题会越来越明显。参见表 6。考查在 3 个浓度级别下的归一化响应因子。总体上没有很大的偏移，随着分析物浓度的降低，分析物分析结果没有损失，表明系统性能的稳定。

基质气体如乙烯和丙烯很容易添加进与多组分校正样混合在一起。在建立方法的过程中，选择色谱柱类型，优化升温程序以消除或最小化硫化物与烃类共流出。响应因子可用来检查系统的选择性或淬灭问题。例如，在建立 FPD 方法时，采用混合系统，通过快速确定共流出，来优化分析。第一次运行用氦气稀释到适当含量的校正混合物以检查灵敏度。然后运行纯基质检查虚假响应。最后运行用基质稀释的多组分校正样。

因为系统采用了即用型混合系统，活泼的与钢瓶性质不合的气体可能会在分析前结合。图 7 为一个 FPD 色谱图，二氧化硫被混合进 8 个硫化物中，然后在氦气中稀释到一定浓度。这样一个混合物就不能采用上述提供的钢瓶。下面的例子中，为了灵敏度最大化，不考虑色谱峰峰型，我们采用了一个 5 毫升的样品定量管。

表 6. 多个浓度级别中归一化响应因子

组分	开始 浓度. ppm	ng S/pk 0.25 mL 进样 (5 ppm)	归一化 RF 1400 ppb	归一化 RF 91 ppb	归一化 RF 46 ppb
H_2S	5.00	1.78	1.04	1.00	1.03
COS	4.96	1.78	1.07	1.16	1.10
CH_3SH	5.00	1.78	0.92	0.91	0.84
CH_3CH_2SH	5.04	1.78	0.89	0.83	0.95
CH_3SCH_3	4.91	1.78	1.05	0.97	0.90
CS_2	5.01	3.56	1.11	1.21	1.14
$(CH_3)_3CSH$	5.04	1.78	0.93	0.95	0.83
C_4H_8S	5.05	1.78	0.98	0.96	1.21

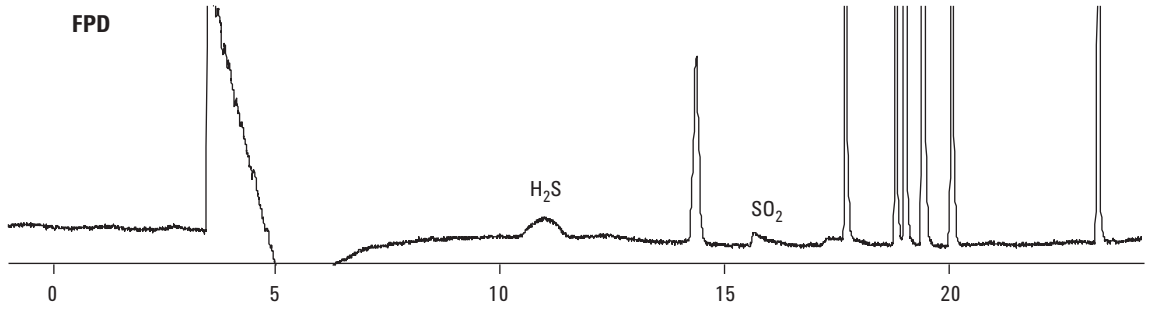


图 7. FPD 添加二氧化硫的乙烯中硫化物的色谱图，乙烯中各硫化物的浓度为 50 ppb，5 cc 样品定量环，不分流模式

系统最大的特点是能够自动校正。建立了 4-6 个 ChemStation 方法可设定不同的 Aux EPC 压力。例如，方法可以辅助设定压力 10, 30, 60, 和 90 psig。建立一个 ChemStation 序列按压力从低到高运行所有方法（降低分析物的浓度）。推荐序列表中每个浓度的样品运行重复 3-4 次。图 8 是一个二硫化碳自动校正的结果，浓度是由流速计算得到的结果。图中显示的线性关系表明混合系统具有非常好的性能。

每一种进入到 Aux EPC 通道的稀释剂或基质气体根据它们不同的粘度和分子量都有它们独有的压力比流量校正曲线。因此需要建立并保存每一种稀释气的压力比流量曲线。为了创建这条曲线，先关闭校正气流量，然后在设定的 EPC 稀释气压力下测量气体进样阀样品出口出来的稀释气体流量。必须注意测流器是安装在 Aux EPC 中的，这对校正会有影响。图 9 是乙烯和氦气的特征图。对于大多数稀释和基质气体，流速与氦气相比差别都不大，如果只是半定量，就没有必要对每种稀释气的辅助通道的流量进行单独的校正。

图 10 是乙烯与多组分校正样混合样品的色谱图。在 6890 中安装 60 米 GasPro 分析柱，用于评价。这种分析柱对轻烃物流中挥发性硫化物有很强的分离能力，所以在石化行业中有很好的应用，所有的挥发性硫化物都可以很容易的从乙烯中分离出，乙烯作为溶剂在 H_2S 流出前在 AED 上被放空。

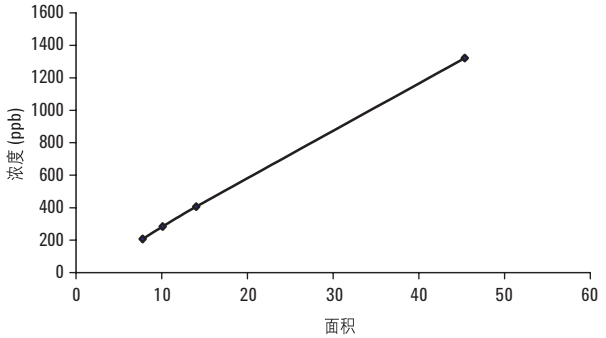


图 8. 二硫化碳校正曲线。4 步自动稀释。检测器: AED

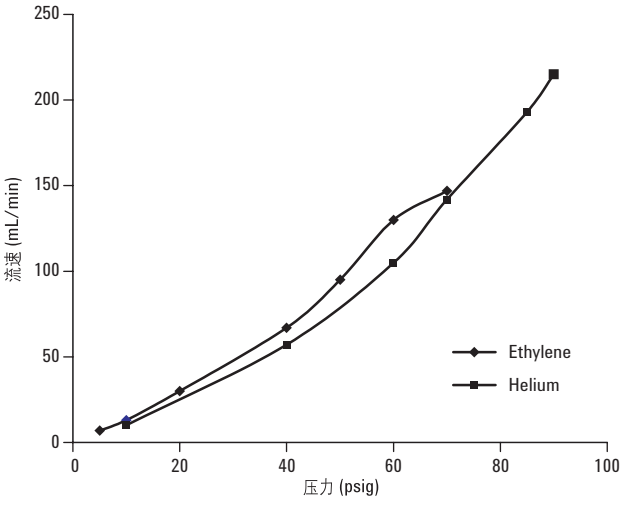


图 9. Aux EPC 通道氦气和乙烯的校正曲线

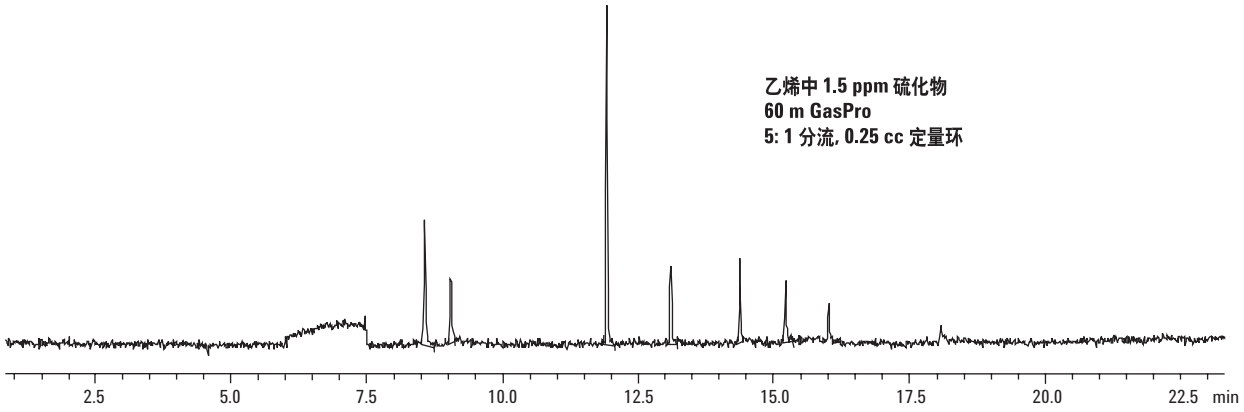


图 10. 乙烯中 1.5 ppm 硫化物 分析柱：60 m GasPro 柱 检测器: AED

结论

采用 Agilent 6890 气相色谱可实时、便捷、自动地动态混和制备低含量气态校正标样。系统可以方便快捷地与一些易用的构件组合，再加上一个辅助的 EPC 模块的通道。当系统采用特殊钝化或 硫惰性管线和接头时，包括活性的化合物如 H_2S, COS, 硫醚类和轻的硫醇类都可以做到几个 ppbV 级的校正。当与选择性检测器如火焰光度检测器或原子发射联用后，就可以作为低含量气体的常规分析系统，功能非常强大。

参考文献

1. Agilent's FlowCalc 2.0 software (available free from the Agilent Technologies Web site, **http://www.chem.agilent.com/cag/servsup/usersoft/main.html**

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©, 2001

2001 年 4 月 2 日中国印刷
出版号：5988-2465CHCN

Agilent Technologies