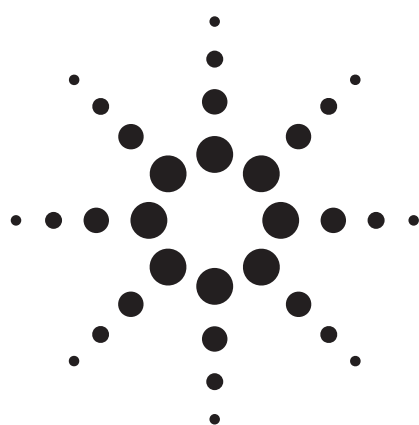




采用二维气相色谱法和火焰离子化检测器分析 苯中痕量 (mg/kg) 噻吩

应用

石化行业

作者

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

摘要

采用 Deans switch 方案的二维气相色谱系统被用于苯中痕量 (mg/kg) 噻吩的分析。该系统通过采用两种选择性不同的 GC 色谱柱: INNOWax 和 PLOTQ, 实现了噻吩从干扰样品混合物中的完全分离。由于高的分离度, 该系统可以使用标准火焰离子化检测器代替价格昂贵、复杂的硫选择性检测器。该系统所给出的精确性和定量分析结果与使用硫选择性检测器所得到的结果相一致。这种多功能系统在测定噻吩含量的同时, 也可以实现美国试验与材料协会分析苯纯度的标准方法。

引言

苯是一种用于多种重要日用化学品生产的主要原料。这些化学品生产过程中大都使用昂贵、并易于被含有少量含硫杂质污染的催化剂。为了降低成本、提高生

产效率、提高产品质量, 要求苯中硫含量越来越低。噻吩是苯中一种常见的含硫杂质, 采用气相色谱法 (GC) 很难实现痕量 (mg/kg) 噻吩的分析。这是由于噻吩是一种沸点和分子量与苯相近的芳烃化合物, 因此它与苯具有相同的色谱行为。采用非淬灭选择性检测器如硫化学发光检测器 (SCD) 和原子发射光谱检测器 (AED) 可以实现噻吩的分析^[1], 但是, 这些检测器价格昂贵, 而且与火焰离子化检测器 (FID) 相比要复杂得多。

二维气相色谱 (2-D GC) 提供另外一种噻吩分析的方法。具有不同选择性的两根色谱柱组合使用可以将噻吩与苯和其它干扰物中完全分离。一旦将噻吩从较大的苯峰中完全分离出来, FID 就可以轻易进行检测。成功实现 2-D GC 的关键是色谱柱的选择以及能够使两根色谱柱连接设备的选择。用于汽油中含氧化合物和芳烃的测定的 2-D GC 曾使用 Deans switch 作为色谱柱的连接设备^[2]。本应用研究描述了一种 2-D GC 使用相似 Deans switch 系统对纯苯中痕量噻吩分析的应用。



Agilent Technologies

实验

Agilent 6890N 气相色谱仪配有分流/不分流进样器、气路控制模块 (PCM)、两个 FID 和自动液体进样器 (ALS)。本研究采用 HP-INNOWax 柱作为第一根分析柱、HP-PLOT Q 柱作为第二根分析柱，并使用简化流量 Deans switch 将两个色谱柱连接起来。图 1 所示是采用该硬件的结构图，表 1 则列出了详细的硬件配置。分析过程中仪器的操作条件列于表 2。实验中所有的标准样和样品的进样量均为 4 μ L。

采用专门为本系统设计的 Deans switch 计算软件程序确定了电子气路控制器 (EPC) 的压力、流速和固定限流器尺寸。供 Agilent 6890N GC 可选的 Deans switch 硬件中含有该计算程序。采用该软件可以快速、

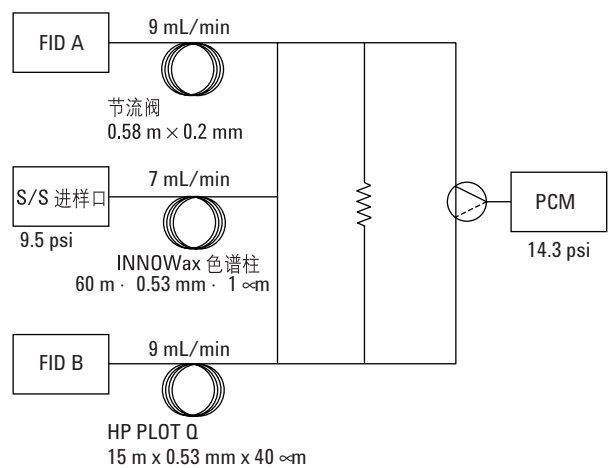


图 1. 采用 FID 分析苯中痕量噻吩的 Deans switch 结构图。样品在 INNOWax 柱进行一次分离后，采用中心切割将噻吩峰由 INNOWax 柱转移到 HP-PLOT Q 柱，随后在 PLOT Q 柱上实现噻吩与苯的完全分离

表 1. 用于 2-D GC 系统的 Agilent 6890 硬件配置

6890N GC 标准硬件	
G1540N	Agilent 6890N 系列 GC
Option 112	带有 EPC 控制的毛细柱分流/不分流进样口
Option 210 (2 of each)	带有 EPC 控制的 FID
Option 309	带有 EPC 控制的气动控制模块
SP1 2310-0129	通用 Deans switch 组件，工厂预装 (可以作为现有 Agilent 6890GC 的附加组件订购 Agilent 部件号 No.G2855A)
G2613A	Agilent 7683 自动进样器
色谱柱	
主分析柱	INNOWax 色谱柱, 1.00 μ m 膜厚 560 mm x 0.38 mm 内径 (Agilent 部件号 19095N-126)
次分析柱*	HP PLOT Q 色谱柱, 40 μ m 膜厚 30 mm x 0.53 mm 内径 (Agilent 部件号 19095P-Q03)
固定限流器*	去活交联石英管, 0.58 mm x 0.2 mm 内径 (Agilent 部件号 160-225-10)
数据系统	
G2070A	Agilent 多功能工作站
其它耗材	
Agilent 部件号 5181-1267	10 μ L 固定锥形针头自动进样器注射针
Agilent 部件号 5183-4647	优化分流性能的进样口衬管
Agilent 部件号 5183-4759	高级绿色隔垫

*Deans swtich 计算软件用于确定控制柱流量的正确 EPC 压力和固定限流器的尺寸。由于 PLOT Q 柱膜较厚 (40 μ m)，因此，为了确定合适的柱压和柱流量，计算时该柱的有效内径被降至 0.45 μ m

表 2. 仪器条件

进样口	不分流模式
温度	200 °C
压力*	14.33 psi 氦气, 恒压模式
吹扫时间	0.75 min
吹扫气速	100 mL/min
进样量	2 µL–4 µL, 不分流
INNOWax 色谱柱流量	7 mL/min, 恒压模式
气路控制模块 (PCM)*	9.46 psi 氦气, 恒压模式
HP PLOT Q 色谱柱流量	9 mL/min
FID 温度	250 °C
柱箱升温程序:	
初始温度	60 °C 保持 1 h
速率 #1	25 °C/min 到 80 °C, 保持 9 min
速率 #2	50 °C/min 到 140 °C, 保持 9 min
速率 #3	35 °C/min 到 225 °C, 保持 0 min

*为了得到所需的柱流量, 该压力由定制的 Deans switch 软件程序计算得到

轻易地确定 6890N 平台上 Deans switch 任何一个应用方法中的所有仪器设定值。

使用 HPLC 级纯度大于 99.9% 苯 (Sigma-Aldrich 部件号 27070-9) 和纯度大于 99% 噻吩 (Sigma-Aldrich 部件号 T3,180-1) 制备校正标准样。选用 HPLC 级苯是由于其含有的噻吩污染物浓度低于 0.003 mg/kg。采用三步重结晶法对苯进一步提纯, 并采用提纯后的苯制备校正标准样, 苯中噻吩的浓度分别为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.5 mg/kg、1 mg/kg 和 2 mg/kg。

在 2-D GC 系统中注入 2 mg/kg 校正标准样并保持控制开关处于“OFF”位置, 从而确定分析方法的中心切割时间。使用该方法, 仅需使用 HP-INNOWax 柱即可分离标准样, 并用 FID A 检测 (图 1)。在该次分析中, 根据噻吩峰起始和终止时间可以计算出噻吩的切出时间。

使用带有原子发射光谱检测器的另一台气相色谱 (GC-AED) 反复检验 2-D GC 系统分析噻吩的结果。该 GC-AED 配有相同的 INNOWax 毛细管色谱柱 (见表 1) 和用于选择性检测硫的 AED。该 GC-AED 也可以用来测试作为空白样或校正标准样的苯中的噻吩含量。

结果与讨论

中心切割时间的设定— 2 mg/kg 校正标准样在 24 小时的时间内以无中心切割的模式运行 12 次。通过此方法在 INNOWax 色谱柱上得到了噻吩峰的保留时间 (RT) 精度, 从而确立了中心切割时间。图 2 所示是这 12 个色谱图的叠加。噻吩的平均 RT 是 8.055 min, 相对标准偏差是 0.1%。平均峰起始时间是 7.995 min (%RSD = 0.1), 平均峰终止时间是 8.137 min (%RSD = 0.1)。由于具有较高的 RT 精确度, 使用 7.95 min 和 8.18 min 之间的窄中心切割就可将噻吩峰从 INNOWax 色谱柱转移到 PLOT Q 色谱柱上。当采用

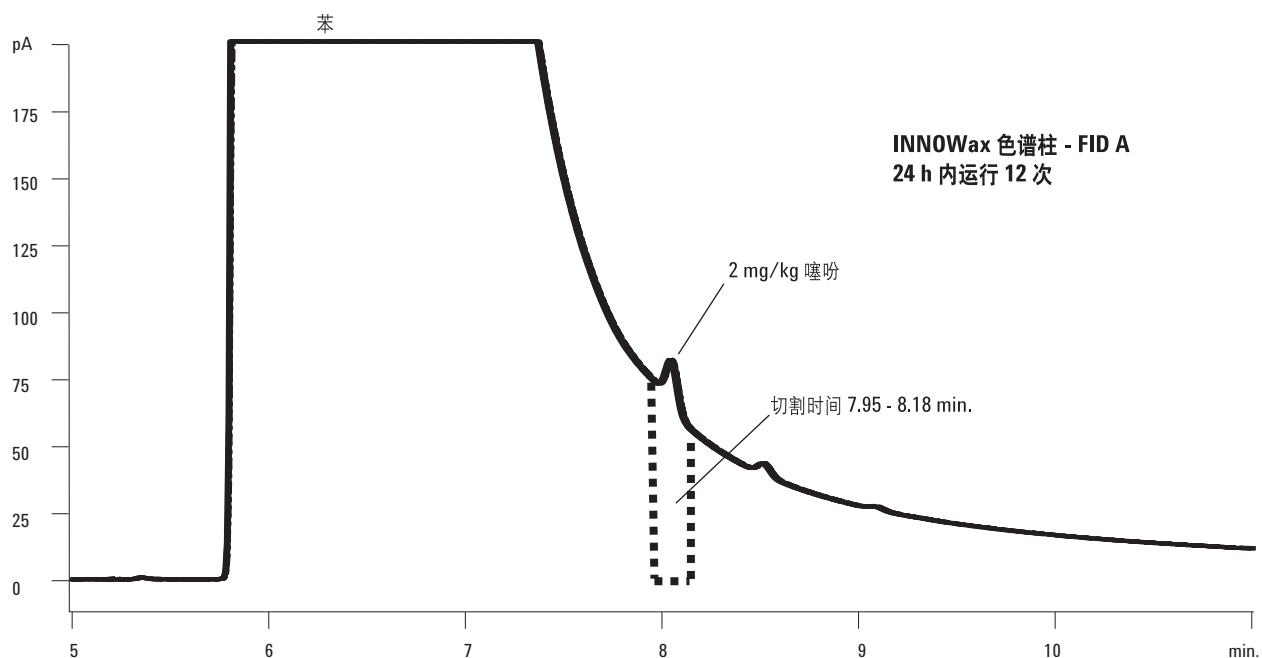


图 2. 2 mg/kg 2,4-二氯苯酚标准样在 24 h 内进行 12 次分离过程。
对于 2,4-二氯苯酚峰来说，出色的 RT 精确度使 2,4-二氯苯酚峰具有 7.95 min 到 8.18 min 的窄中心切割时间

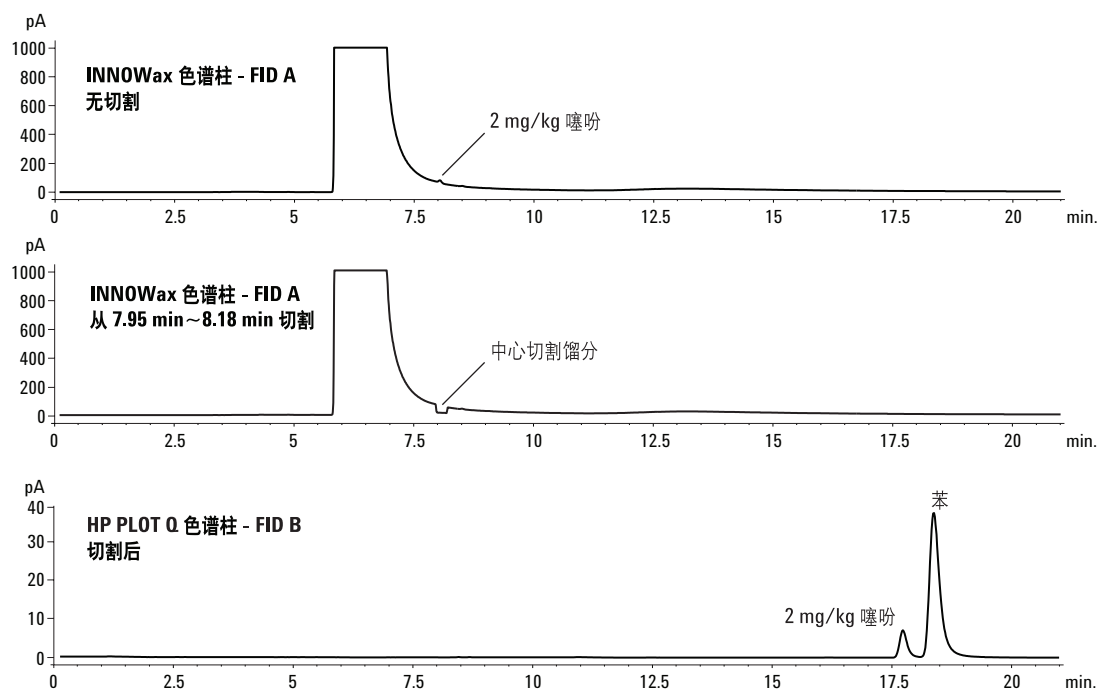


图 3. 上部谱图为 2 mg/kg 的标准样在 INNOWax 色谱柱上无中心切割的分离结果；中部谱图采用 Deans switch 将 INNOWax 色谱柱流出物转移到 HP PLOT Q 色谱柱上；下部谱图是中心切割馏分在 PLOT Q 色谱柱上的分离结果。可以看出 2,4-二氯苯酚很好地从苯中分离出来，并在 PLOT Q 色谱柱上先于苯流出

Deans switch 计算软件所确定的固定限流器尺寸时，样品从 INNOWax 色谱柱到 FID A 的滞留时间仅为 0.002 min，该时间可以忽略不计。因此，测量峰起始和终止时间就可以直接确定中心切割时间。

在 2-D GC 系统注入 2 mg/kg 标准样，使用此切割窗口使噻吩峰自动地从 INNOWax 色谱柱转移到 PLOT Q 色谱柱（图 3）。在 INNOWax 色谱柱上，由于噻吩没有完全从苯的宽峰中分离出来，因此部分苯峰也会被切到 PLOT Q 色谱柱上。转移到 PLOT Q 色谱柱后，噻吩将完全从残余的苯中分离出来（图3）。PLOT Q 色谱柱的选择性与 INNOWax 色谱柱有很大的不同。这一点可以被图 3 证实。如图 3 所示，在 PLOT Q 色谱柱上，噻吩峰先于苯峰流出。由于小的噻吩峰不在苯尾峰中流出，先流出的噻吩峰更易于积分。

校正—采用浓度从 0.02 mg/kg 到 2 mg/kg 的标准样进行 7 点校正。图 4 是校正的线性回归结果。与具有二次响应的其它硫选择性检测器（如火焰光度检测器 (FPD) 和脉冲式火焰光度检测器 (PFPP) 不同，FID 在较大动态范围内都具有线性响应，因此，FID 的使用大大简化了硫化合物的检测和定量分析。

样品分析—采用 2-D GC 系统对两个苯样品进行了噻吩含量分析。第一个样品是购买的一种成品“无噻吩”苯，第二个样品是作为苯乙烯原料的工业苯。采用与校正标准样所用相同的 GC 条件和中心切割时间，在 5 天内对每个样品分析 15 次。图 5 和图 6 是 2-D GC 系统得到的该两个样品的分析谱图。表 3 列出了两个样品的 RT 精确度、噻吩峰面积和定量分析结果。2-D GC 系统得到的高精确度 RT 和定量分析结果证明了 Deans switch 设计的稳定性。

表 3. 2-D GC 系统分析两种苯样品的结果

	无噻吩样品	苯乙烯原料样品
RT (min)	17.718	17.718
(% RSD)	(0.03)	(0.03)
含量 (mg/kg)	0.2	0.06
(% RSD)	(2.2)	(4.8)

采用 GC-AED 分析同样两个苯样品中噻吩含量。3 天内每个样品分析 10 次。对于“无噻吩”苯样品来说，测定的噻吩含量是 0.2 mg/kg (%RSD = 1.0)，对于作为苯乙烯原料的苯样品来说，噻吩含量是 0.05 mg/kg (%RSD = 1.8)。将这些结果与表 3 中 2-D GC 系统所得的结果非常一致。

ASTM D4492 方法中描述的标准苯分析方法采用 60 m INNOWax 色谱柱测定苯纯度和主要杂质，如烃类、甲苯和 1,4-二氧杂环乙烷的含量 [1]。由于 2-D GC 系统也使用 INNOWax 色谱柱作为分析柱，因此该系统可以在实现 ASTM 苯分析标准方法同时确定噻吩含量。

众所周知，在 INNOWax 色谱柱上，C₈ 和 C₉ 烃类的峰会与苯峰重叠。如果这些处于中心切割馏分内且

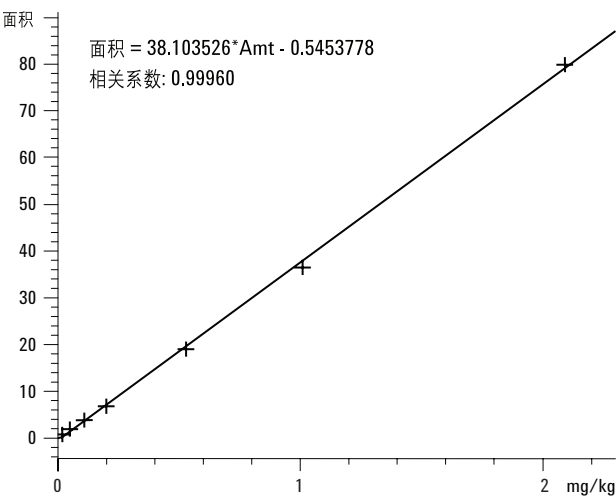


图 4. 采用噻吩浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mg/kg 的苯标准样进行 7 点校正

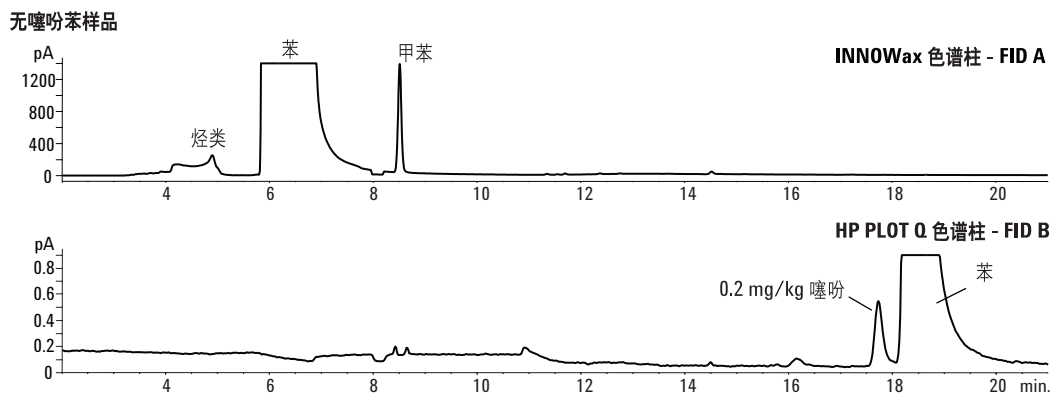


图 5. 使用 2-D GC 系统分析无噻吩苯中噻吩含量

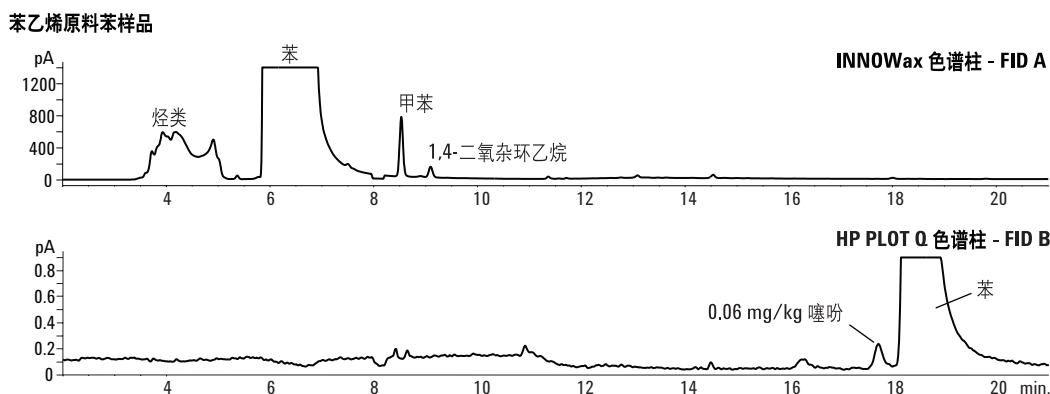


图 6. 使用 2-D GC 系统分析苯乙烯原料苯中噻吩含量

不能被 PLOT Q 色谱柱分离，那么这些烃类则是噻吩分析中潜在的干扰组分。在苯空白样中添加 0.2 wt% 的含有 C₈ 和 C₉ 烃类的石脑油。采用 2-D GC 系统，在与分析噻吩相同的条件下对该样品进行了分析。在预计的噻吩保留时间下，在 PLOT Q 色谱柱上并未观察到烃类峰的出现（图 7）。因此，PLOT Q 色谱柱可以成功地将中心切割馏分中的任何烃类与噻吩分开。

由于 PLOT Q 色谱柱可以将噻吩从苯中完全分离出来，可能会有人尝试不用 2-D GC 而单独使用 PLOT Q 色谱柱进行这种分离。但是，要想达到期望的灵敏度，需选用 2 μ L ~ 4 μ L 不分流进样量。由于 PLOT 色谱柱的容量低，如此大小的进样量会使色谱柱苯过载，从而造成分离度下降。由于使用了 INNOWax 色谱柱，本研究中描述的 2-D 方法大大减少了负载于 PLOT Q 色谱柱上的苯量。这可以确保纯苯样品中的噻吩可被分离并检测。另外，2-D GC 消除了其它潜在干扰组分，如烃类，对色谱分析的影响，因此可以选用非选择性 GC 检测器确定痕量噻吩。

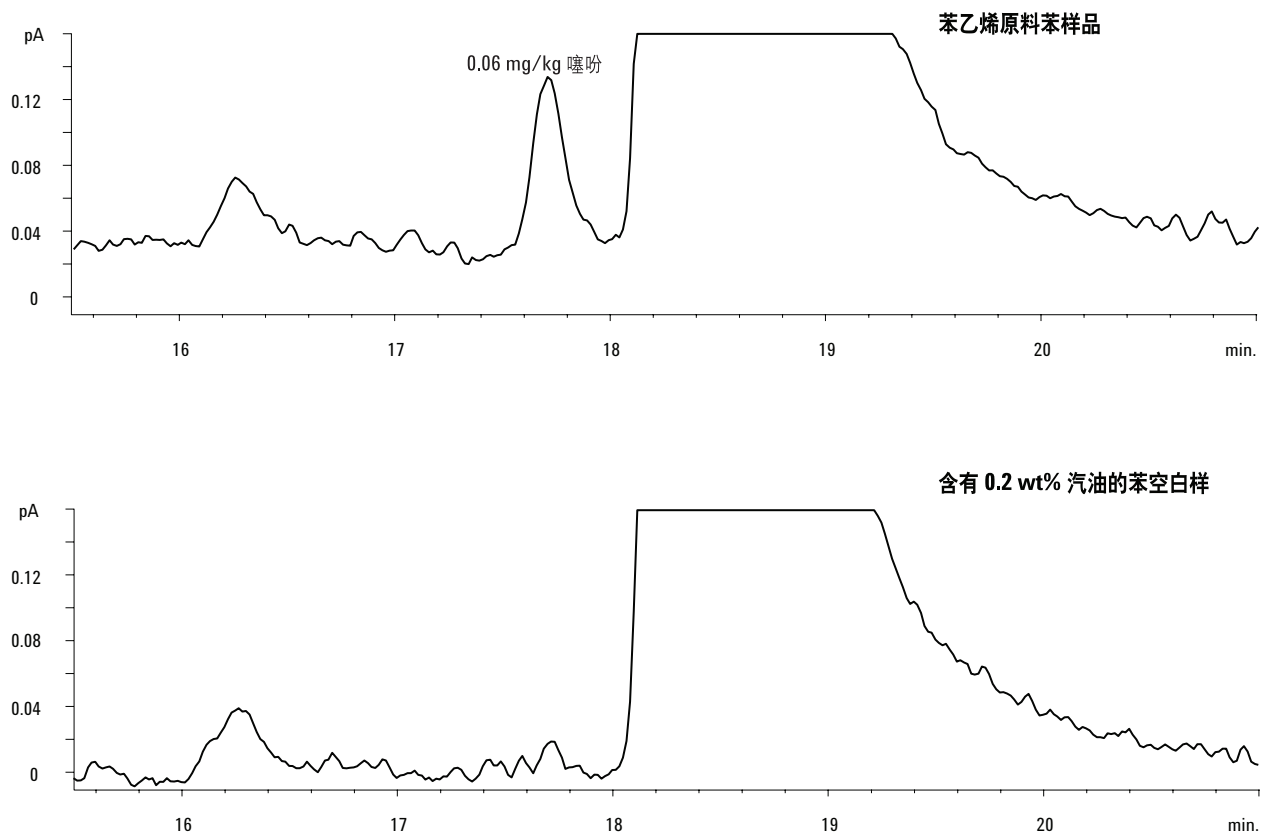


图 7. 上部谱图为切割后噻吩在 PLOT Q 色谱柱上的流出结果。下部谱图为在苯中添加 0.2 wt% 石脑油后采用 2-D GC 系统分析的结果。可观察到在噻吩出峰同时没有烃类干扰

结论

本研究中描述的 2-D GC 系统采用标准火焰离子化检测器测定纯苯中痕量 (mg/kg) 噻吩，使用两种不同选择性的色谱柱可以将噻吩从苯和其它干扰化合物中完全分离出来。在较长的运行时间内，该系统显示出了良好的精密度和稳定性。采用该系统得到的噻吩定量分析结果与其它带有硫选择性检测器、昂贵且复杂 GC 系统得到的结果几乎吻合。另外，由于在一个系统和一次运行过程中就可以实现噻吩测定和苯纯度分析，因此该系统具有多功能性和低成本、高效率的特点。

参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.04 "Paint - Solvents; Aromatic Hydrocarbons," ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. McCurry, J.D. and Quimby, B.D., "Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Oxygenates and Aromatics in Gasoline Using a Heart-Cutting Technique," Agilent Technologies, publication 5988-6696EN www.agilent.com/chem

更多信息

如需得到有关产品与技术服务信息，请访问公司网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或装置、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[®], 2003

2003 年 4 月 24 日中国印刷
出版号: 5988-9455CHCN



Agilent Technologies