采用新的惰性 5973 测定气体中低含量挥发性硫

应用

气相色谱

作者

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

摘要

新的惰性增强型 5973 MSD 大大改善了痕量挥发性硫化物的分析。在采用单离子扫瞄模式下，对活性化合物也可以获得很好的灵敏度，选择性，和峰对称性。本文对多种烃基质中的八种挥发性硫化物进行了分析证明了系统上述的特性。本系统非常适合鉴定燃料原料和基本石油化学品，其中的杂质使催化过程中毒或影响产品质量。

前言

硫检测器在很多行业，很多应用领域都得到了广泛的应用。由于越来越严格的质量控制和要求，未来对低含量硫的测定需求会越来越多。先前安捷伦的应用文献中对痕量硫化物分析的重要性和迫切性进行过详细的论述 [1, 2, 3, 4]。

在分析实验室质量选择性检测器 (MSD) 通常不是分析低含量挥发性硫化物含量和类型的首选手段。传统上，选择性检测器如火焰光度检测器 (FPD)，脉冲火焰光度检测器 (PFPD), 和硫化学发光检测器在这些应用中占据主导地位 [1]。Agilent 6890N/5973 惰性 GC/MSD 系统是一个很好的替代这些检测器的手段，在惰性和化合物识别方面具有很好的优势。

本篇应用文献详细说明了如何设定，使得系统灵敏度和选择性达到最佳。在很多分析 ppb 级气体样品时，都会用到这种特殊的硬件配置。许多硫选择性检测器通常都有烃类干扰的问题，特别是共流出问题 [4]。当干扰的烃类是样品基质的主要组成部分时，分析会面临很大的挑战，如乙烯和丙烯中杂质的分析。多数情况下，不可能准确测定硫化合物。然而，运用惰性 5973，采用选择离子扫描 (SIM) 模式可以很大程度地克服在很多应用中遇到的共流出引起的淬灭现象。

1. 提高了分析活性化合物的灵敏度
2. 持久的惰性适合于大多数高要求的应用
3. 对未知谱图的识别可信度较高
4. 真正的双曲面四极杆设计（专利）
5. 热稳定的石英四极杆
6. 自定位自动液体进样器
7. 智能化 GC 气路系统
8. 自动维护提示
9. 质量轴在 48 小时稳定在 0.10 amu，保证谐调和校准结果稳定更长时间

实验部分

惰性 5973 配置了新的惰性离子源用于所用的实验。3-mm 抽出式透镜灵敏度可达到 ppb 级。同时可保证 ppb 至 ppm 级浓度的多数硫化物的线性范围。

硫化物校正混合样由含量分别为 5 ppm 的下列各化合物组成: 硫化氢，羰基硫，甲硫醇，乙硫醇，二甲硫醚，二硫化碳，叔丁基硫醇，和四氢噻吩。平衡气氦气从 DCG Partnership,Pearland, TX. 购买。

一个六通的气体进样阀用 Siltek™1/16 英寸管线直接连在 6890N 的挥发物接口处。见图 1 的样品导入示意图。样品定量管, 管线和进样口都经 Siltek 钝化处理。

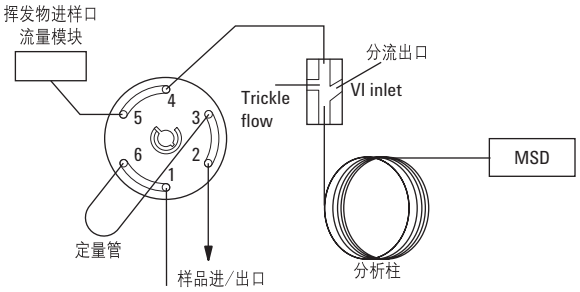


图 1. 样品导入图

在氦气或其他介质如: 天然气，丙烯，和炼厂气中混合气体标样都可以运用动态混和系统在使用的点和时间进行混和。运用 6890N GC 上的 Aux EPC 模块将稀释（基质）气体与校正标准物进行混合。系统和所用到的硬件已经被详细描述 [2]。

向 MSD 中安装分析柱时必须多加小心恰当地将分析柱伸入到离子源里，否则会损失硫化物的灵敏度。分析柱应该伸出 MSD 传输线末端长出 2 mm 到 3 mm。见参考 5 ，有详细的安装说明，表 1 为仪器条件。

结果和讨论

系统校正

首先，分析不同浓度下的硫化物混合样检查并校正系统的线性度。采用动态混合系统分别配制氦气和天然气作为稀释气的 7 个和 5 个级别的校正样。表 2. 列出了校正所用到的浓度校准主要集中在 ppb 范围内，是由于硫化物分析问题主要集中在这个范围。采用 SIM 采集模式 。

1. 仪器条件

6890N GC	
进样口	**挥发物分析接口**
温度	150 °C
分流比	1:1 up to 50:1
载气	氦气
恒流模式	1.9 mL/min
进样源	**六通气体采样阀**
材质	Hastelloy C
温度	150 °C
定量管	Siltek, 0.5 cc
分析柱	**60 m x 0.320 mm x 5.0 µm DB-1**
初始温度	40 °C
初始时间	5 min
温升速率	25 °C/min
最终温度	270 °C
停留时间	2 min

5973 inert MSD	
质量范围	33–100 和 12–100 amu
扫描速度	13.1/s 和 15.9/s
样品	2
Threshold	150
EM 电压	BFB.U 调谐电压
溶剂延迟	3.00 min
离子源	表面脱活
Drawout 镜头	3 mm
离子源温度	230 °C
四级杆温度	150 °C
传输线	280 °C

校正结果表明，在两种基质中，8 个硫化合物都是线性的。 参见表 3， 列出了回归系数 r^2 值。表明系统不仅响应是线性的，而且表明 GC 或 MSD 不存在活性部位的吸附情况。如果存在吸附，校正曲线的低端会出现逐渐降低。这是新型惰性 MSD 离子源的一个直接的好处。

两个校正图都是由 MSD 化学工作站生成的，如图2和图 3，分别为天然气中 H_2S 和 COS 的校正曲线。由于活性原因，这两种挑战性的化合物有助于验证出惰性系统的有效性。

3-mm Drawout 透镜

3-mm 透镜可为此应用提供卓越的，最优化的灵敏度。选择 3-mm drawout 是为了达到可靠分析低的 ppb 级硫化物的目的。 此外，线性范围需要在 MSD 的动态范围内。考虑到实际样品中杂质的含量，在 3-mm 的透镜下，20 ppb 到 5 ppm 校正显示出卓越的线性度，包括那些带有大量烃类存在的天然气基质的样品。

表 2. 校验系统线性. 硫化物校正浓度级别ppb

校正级别	1	2	3	4	5	6	7
浓度（氦气）	21	35	46	57	95	1600	3600
浓度（天然气）	88	242	475	880	1170	--	--

表 3. 校正回归系数 r^2 值

化合物	氦气	天然气
H_2S	0.998	0.998
COS	0.998	0.999
CH_3SH	0.997	0.999
EtSH	0.996	0.998
DMS	0.998	0.998
CS2	0.998	0.998
t-ButylSH	0.996	0.993
THT	0.996	0.992

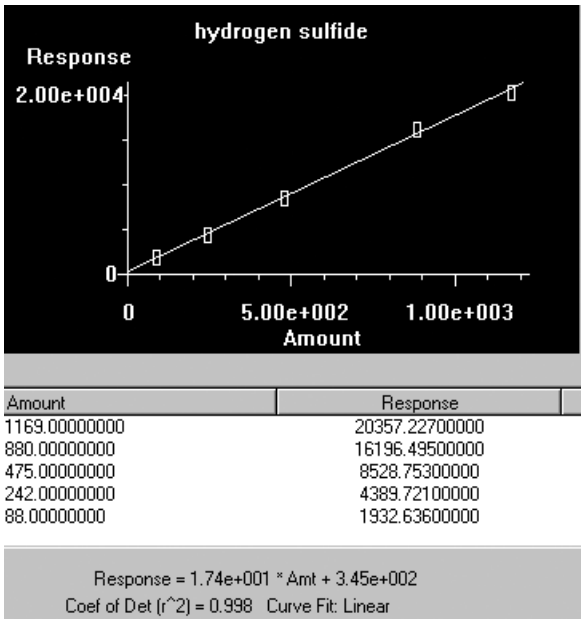


图 2. 天然气中 H_2S 5 级校正曲线校正范围 88 ppb 至 1170 ppb

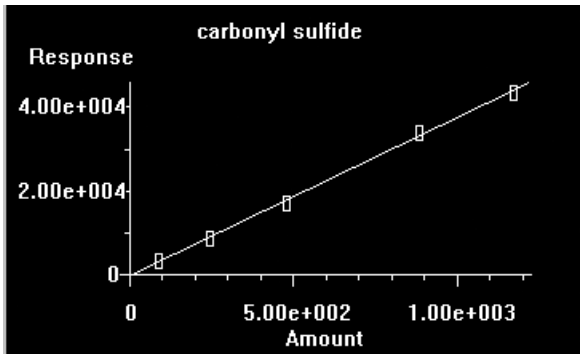


图 3. 天然气中 COS 5 级校正曲线校正范围 88 ppb 到 1170 ppb

扫描结果

图 4 为氦气中的 8 个硫化物组分在 1.3 ppm 的总离子流图 (TIC) 分流比为 0.5 到 1。从图中可明显看出，H_2S 的分析已接近这种特定操作条件的最低检测限 (MDL)。 所有化合物的峰形都是对称的，包括吸附性强的 H_2S 和 COS。

SIM 的应用

SIM 可为分析目标化合物提供最佳的灵敏度和选择性。因为要测定的硫化物大多存在于烃类基质中，必须仔细选择离子，以确保没有烃类干扰。如果能做到这一点，即使硫化物与烃类发生共流出，也可以达到非常好的选择性。这是 MSD 与一些通用的气相色谱硫选择性检测器最重要的区别和优势。FPD 和 PFPD 都会由于共流出的发生而产生淬灭，对低含量硫化物的准确定量造成困难 [2]。 甚至 SCD 在测量低的 ppm 级硫化物时，也会存在明显的烃类共流出问题。在无法找到硫化物独有的离子情况下，就需要努力找到最佳的方法，和色谱柱/分离条件。

使硫化物从干扰的烃类中得到很好的分离 [2]。此外，当 MSD 在 SIM 模式时, 通常最好的方式是损失一部分分离度以获得最大的灵敏度。

参考文献 6 是设定 SIM 参数的指南和使用 AutoSIM 的说明，描述了在 MSD ChemStation G1701DA 可以用到的功能。

每个硫化物 SIM 所用到的离子列于表 4。这些被选择的离子可以将烃类的影响降到最低。为了获得表 4 中的离子，需要对氦气中硫化物进行扫描确定目标离子，也可以参考文献资料。烃类混合物，如天然气和炼厂气也采用 SIM 表分别进行运行，寻找与硫化物匹配的离子。如果出现烃类的干扰就需要对表中的离子进行进一步匹配。表中的离子不仅仅是那些有可能会被用到的离子。对有些化合物来说，其它的选择或附加的离子也会被添加进 SIM 表中。但是对这种相对简单的硫化物案例来说是不必要的，对于一个特定的化合物，采用第二和第三定性离子会大大提高离子比与谱库对比的匹配度，增强化合物识别的可信度。

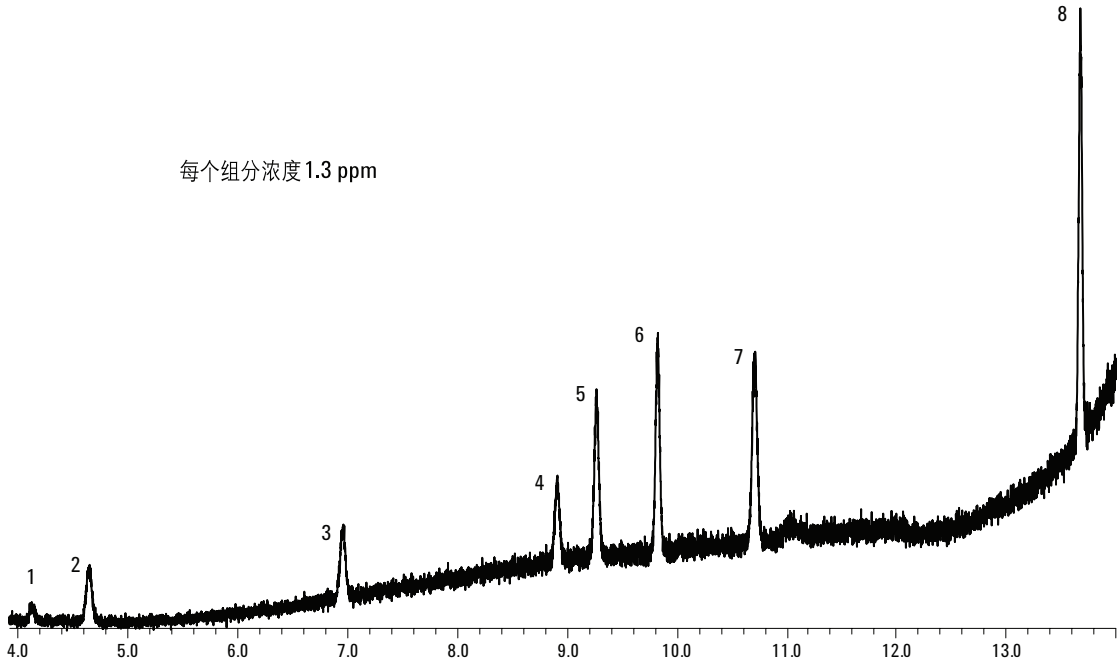


图 4. 1.3 ppm 八组分硫化物混合样总离子流图。Scan 33-100 amu. 峰标识:
1. 硫化氢, 2. 羰基硫, 3. 甲硫醇, 4. 乙硫醇, 5. 二甲硫醚, 6. 二硫化碳, 7. 叔丁硫醚, 8. 四氢噻吩

表 4. 最优化的选择性检测烃类物流中的硫化物的SIM 表
每个离子的停留时间为100 mS

Group	开始时间 (min)	目标和合格的离子	化合物
1	3.00	33,34	硫化氢
2	4.20	60	羰基硫
3	6.00	45,47	甲硫醇
4	8.00	47	乙硫醇
5	9.10	45,47,62	二甲硫醚
6	9.70	44,76	二硫化碳
7	10.20	57,90	叔丁硫醇
8	11.80	45,60,88	四氢噻吩

硫混合物色谱图见图 5 是采用表 4 中的 SIM 参数获得的。看到的基线偏移是由于从群到群切换的结果，不是色谱图本身的。所有组分在 46 ppb 都具有很好的信噪比和峰形。进一步稀释硫混合物各组分至 16 ppb。图 6 为最难分析的 H_2S，COS, 和 THT 等物质的色谱图。在这个含量级别，系统或离子源活性所产生的问题都会显得很明显。但从图可以看到灵敏度和峰形还是保持完好，这说明离子源具有很好的惰性。

天然气和炼厂气: 组成和杂质

图 7 将天然气 TIC 扫描与硫化物混合物的 SIM 运行图重叠，可更清楚的说明情况。图 7. 注意在 60 m × 0.32 mm × 5.0 µm DB-1 毛细柱上所有的烃类和 CO_2 均完全分离。 天然气组分流出的顺序为: O_2/N_2, CH_4, CO_2, 乙烷，丙烷，异丁烷，正丁烷，异戊烷，正戊烷 。从重叠的图可以看出，八个硫化物中的 7 个都没有与天然气组分共流出；只有 COS 和丙烷的保留时间几乎一样。

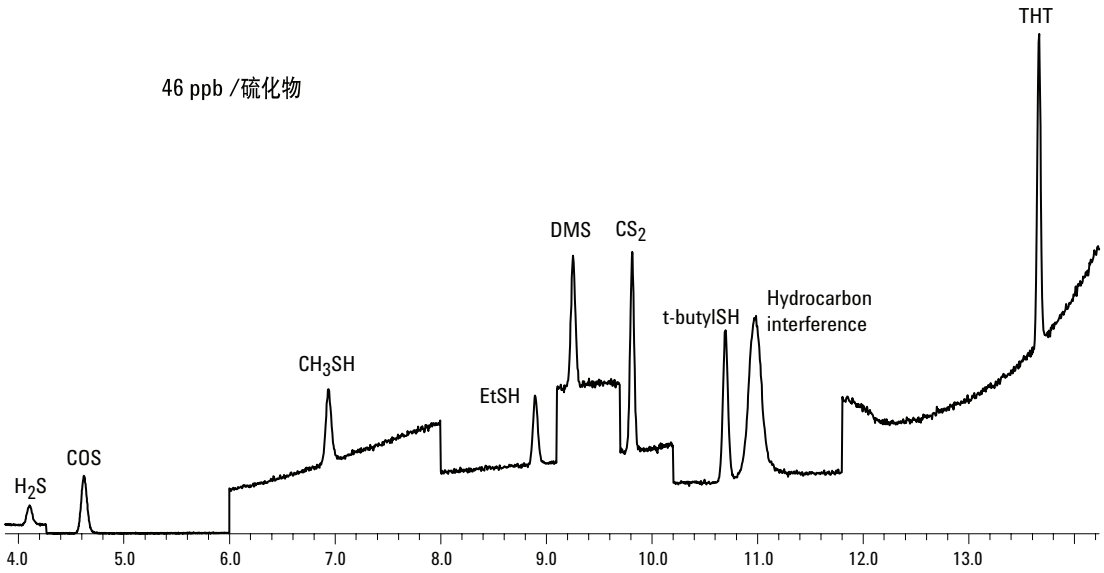


图 5. 氦气中八组分硫化物（46 ppb/硫化物）混合样的 SIM 图 分流比 0.5:1. 峰的识别见图 4

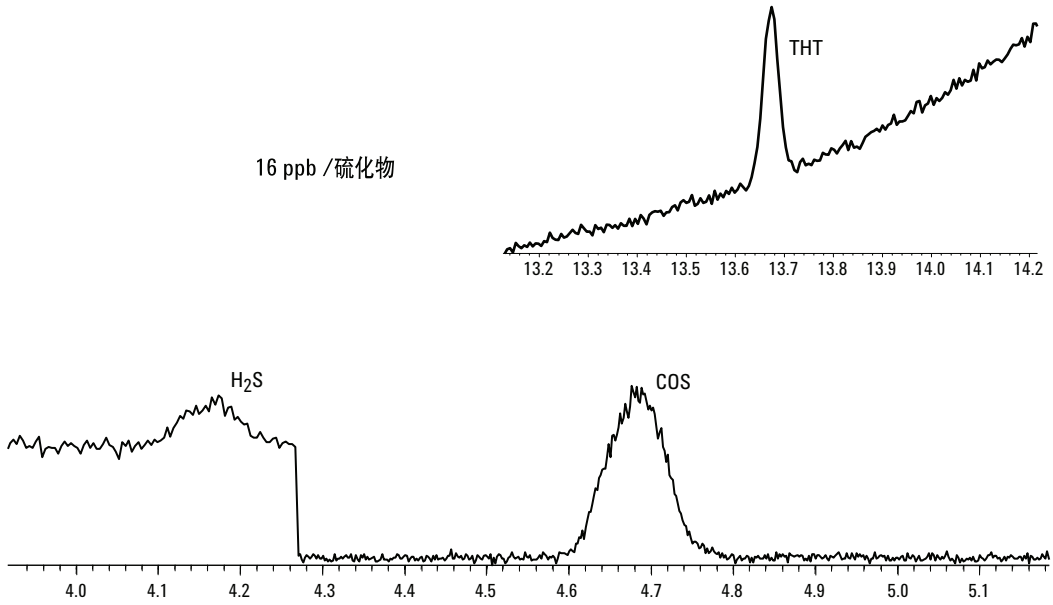


图 6. H_2S, COS 和四氢噻吩 (插入图) 各 16 ppb

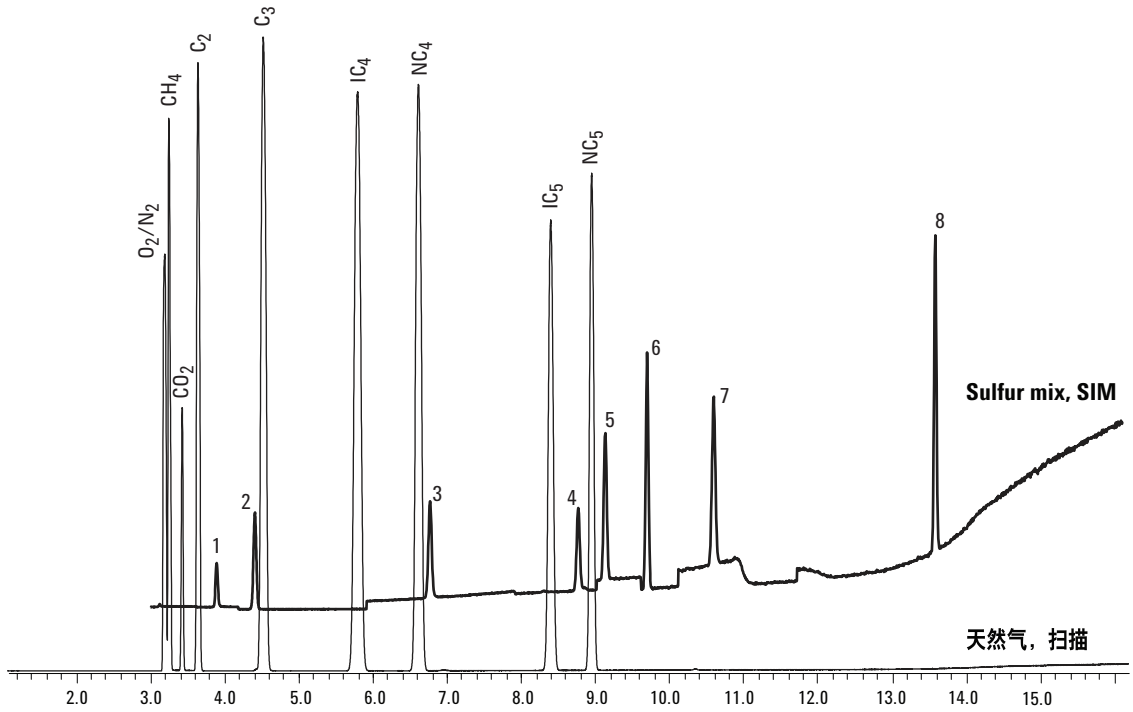


图 7. 两次运行的重叠图: 天然气扫描 (12-100 amu), 硫混合物 4.5 ppm 单离子模式. 分流比 20:1. 峰的代码与图 4 一致

即使是共流出，SIM 也可以定量 COS；分析丙烯中的杂质，下面的部分将会提到。炼厂气基质中低含量的 (350 ppb) 各硫化物气体分析图见图 8，可见有很好的峰形和信噪比。只有甲硫醇被淹没在烃类的干扰中。

丙烯中 COS 的分析

由于 COS/丙烯的共流出以及 H_2S 的反应活性，测定丙烯或丙烷中 ppb 级的 COS 和 H_2S 的困难很大，COS 共流出现象如图 9 所示，这里将两张独立分离的色谱图进行了叠加比较。

采用 SIM (离子 60) 分析 COS，为了避免离子源的过载，分流比增加到 50:1。为了确定共流出物丙烯对 COS 响应的影响，对同样浓度的 105 ppb COS 分析了两次，第一次分析稀释剂为氦气，第二次稀释剂为丙烯。

两次分析的色谱图见图 10。氦气的色谱图显示的是真实的 COS 的面积，没有共流出物的影响。把这一面积与丙烯中 COS 的面积进行对比，比值 (COS 丙烯/COS 氦气) 表示共流出对 5973 惰性响应的影响。比值为 0.77 表示丙烯中 COS 的响应只被削弱了 23%，有可能是由于离子化效应的减弱。此外，还进行了 5 级校正实验，对丙烯中的 COS 在 20 ppb 到 1200 ppb 范围内线性情况进行了考察。因此，采用 5973 惰性源，配有 3-mm drawout 透镜，仔细设立恰当的 SIM 方法，是可以对共流出的丙烯中 ppb 级的 COS 进行很好的定量分析。即使浓度差超过 105 倍，通过提供的特有的离子也可以对所关注的组分进行识别，依然可以对共流出的活性分析物进行定量。

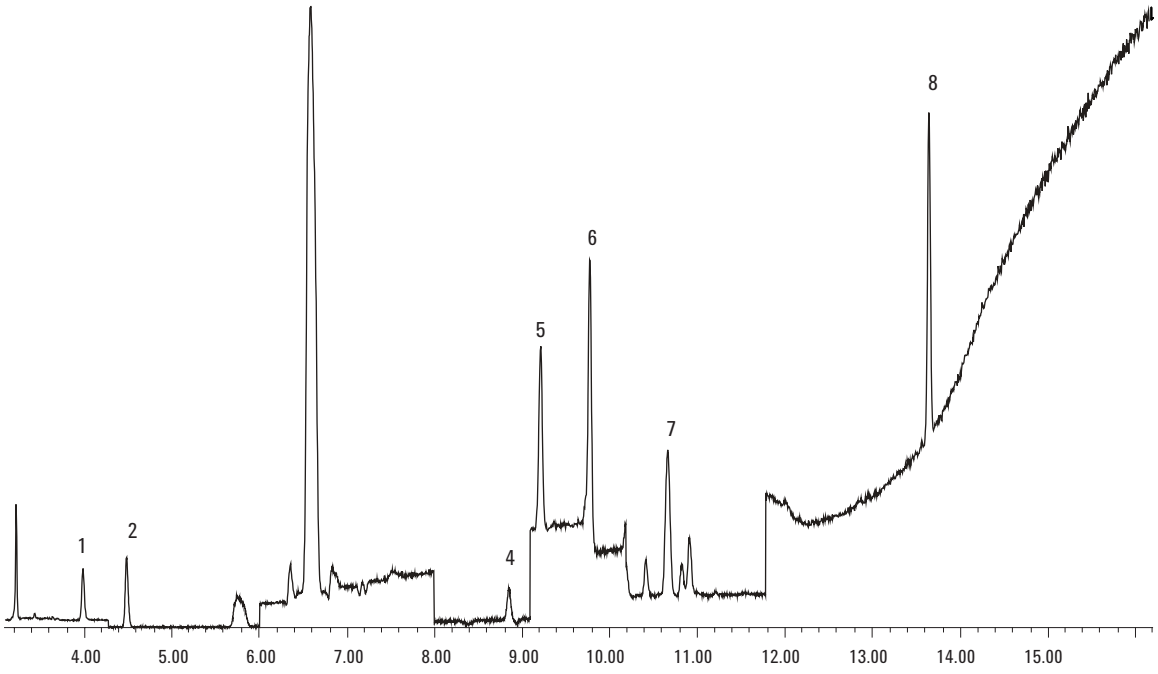


图 8. 炼厂气中 350 ppb 硫化物混合样，峰的识别与图 4 相同。可见峰形对称并具有很好的灵敏度

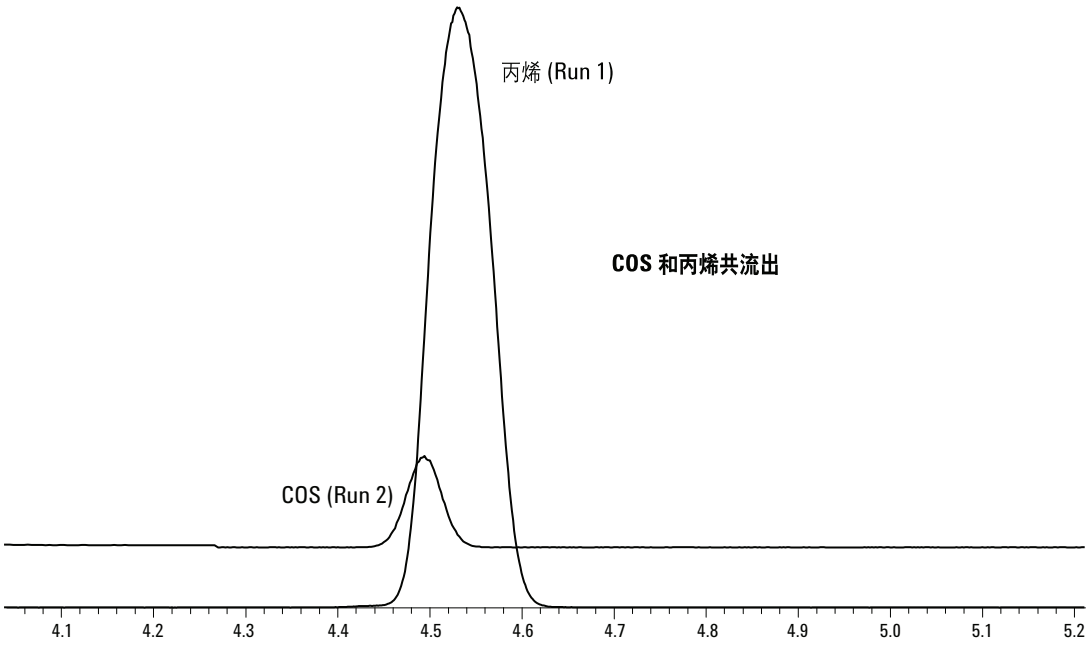


图 9. 两张色谱图叠加展示 COS 和丙烯共流出的现象 。分流比 50:1

105 ppb 和 H_2S 各 COS
面积比率：丙烯中 COS /氦气中 COS = 0.77

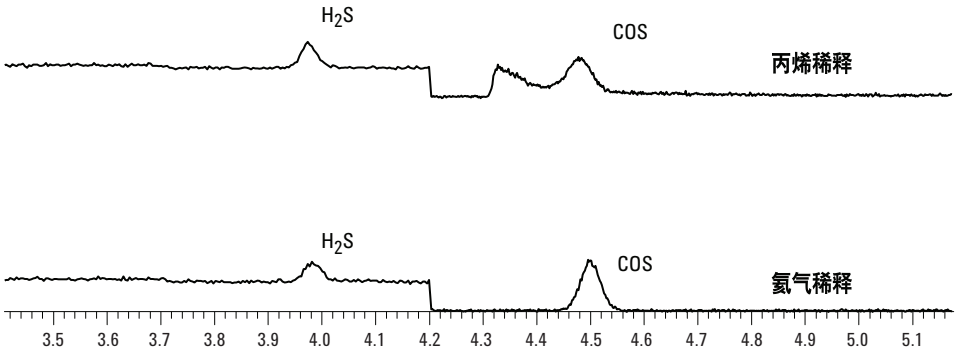


图 10. 氦气与丙烯中 COS 响应的对比图 (SIM mode) 。分流比 50:1

结论

在分析和定量 ppb 级挥发性硫化物时，无需过分地强调惰性的重要性。惰性 5973 作为一个高灵敏度，高重复性和高选择性的检测器具有很好的能力用来分析活性的低含量气体分析物。通过使用时间程序很容易完成对低含量 ppb 级的硫化物测定。SIM 表由感兴趣的化合物所特有的离子组成。可将烃类的干扰最小化，完成对低含量分析物的定量，如在共流出物丙烯中的 COS。

采用新型的惰性离子源可以对活性的，吸附性强的化合物达到很低的检测限，并且消除了峰脱尾的现象。对 ppm 和 ppb 级 H_2S, COS 和其它轻有机硫化物都保持很好的峰形对称。通常低含量的极性分析物在 5973 惰性源上，检测情况都可以得到改善。

参考文献

1. R. Firor and B. Quimby, “A Comparison of Sulfur Selective Detectors for Low Level Analysis in Gaseous Streams”, Agilent Technologies, publication 5988-2426EN, www.agilent.com/chem
2. R. Firor and B. Quimby, “Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph: Low Level Sulfur Detection”, Agilent Technologies, publication 5988-2465EN, www.agilent.com/chem
3. R. Firor and B. Quimby, “Analysis of Trace Sulfur Compounds in Beverage Grade Carbon Dioxide”, Agilent Technologies, publication 5988-2464EN, www.agilent.com/chem
4. R.Firor, “Volatile Sulfur in Natural Gas, Refinery Gas, and Liquefied Petroleum Gas”, Agilent Technologies, publication 5988-2791EN, www.agilent.com/chem
5. M. Szelewski, B. Wilson, and P. Perkins, “Improvements in the Agilent 6890/5973 System for Use with USEPA Method 8270”, Agilent Technologies, publication 5988-3072EN, www.agilent.com/chem
6. H. Prest and D. W. Peterson, “New Approaches to the Development of GC/MS Selected Ion Monitoring Acquisition and Quantitation Methods”, Agilent Technologies, publication 5988-4188EN, www.agilent.com/chem

更多信息

对于我们产品和服务的更多信息请登录我们的网站 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©, 2003

2003 年 10 月 13 日中国印刷
出版号：5988-9942CHCN

Agilent Technologies