

使用 GC-MS 和 GC-SCD 联用分析微量硫组分

01-00206-CN

Y. Takemori

使用优势

- ◆ 使用检测器分流系统可以将组分运输至多个检测器并在单个分析中获得多个色谱图。
- ◆ 该系统能够使用 GC-MS (综合分析) 和 GC-SCD (分析硫化物) 进行同步分析。

简介

矿物染料含有多种不同浓度的硫化物，而且最终产品的浓度控制不严会造成环境污染并降低汽车尾气净化系统中催化剂的性能⁽¹⁾。硫化物也可能导致催化剂中毒，从而导致各种催化剂劣化。在这个背景下，监测并鉴别样品中的硫化物就显得尤为重要。在本研究中，将 LabSolutions™ GCMS 与检测器分流系统配套使用，在同一个分析中将样品同时运输至 MS 和 SCD (硫化学发光检测器)，可快速确认并鉴别各种硫组分的含量。

LabSolutions 和检测器分流系统

LabSolutions GCMS 和 Shimadzu 检测器分流系统一起使用，能够通过 GC-MS 和 GC-SCD 进行同步分析。图 1 所示为系统的轮廓图。

- LabSolutions GCMS DB 和 CS 系统是一款综合性软件，主要用于管理 LC、GC、LCMS 和 GCMS 系统数据库中的数据，同时能够使用一个程序来进行 GC 和 GCMS 分析。
- 检测器分流系统会将色谱柱的下游分流，将分流的组分运输至多个检测器，以在同一个分析中获得多个色谱图。专用检测器分流设备的死体积非常小，并用惰性涂层部件进行处理，以确保样品吸附低。

系统性能验证

对系统性能进行验证时，给异辛烷中添加 5 种硫化物，使其达到 0.1 ppm 的浓度，所得混合物即为样品，然后在表 1 所示条件下进行分析。

表 1 性能验证中的仪器配置和分析条件

型号	: GCMS-QP2020 NX
GC	
进样量	: 1 μL (使用 AOC-30i)
进样方式	: SPL
进样温度	: 330°C
进样模式	: 分流
分流比	: 1 : 15
载气	: He
载气控制	: 线速度 (45 cm/s)
色谱柱	: SH-Rxi 1MS (30 m × 0.32 mm 内径, 4.00 μm)
柱温	: 50°C - 15 C/min - 330°C (2 min)
检测器	: Nexis™ SCD-2030
接口温度	: 280 C
电炉温度	: 850 °C
检测器气体	: H ₂ 80.0 mL/min, N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min, O ₃ 25.0 mL/min
检测器分流系统	: 微通道 4 孔分流器
电阻管	: 0.5 m × 0.15 mm 内径 (* 适用于 MS 和 SCD 管线)
检测器分流比	: SCD : MS = 1 : 1.03
AUX-APC	: 20 kPa
MS (EI 方法)	
离子源温度	: 230°C
接口温度	: 300°C
离子化模式	: EI
测试模式	: 扫描
事件时间	: 0.3 s



LabSolutions GCMS DB 和 CS 能够通过 GCMS 或 GC 进行分析。

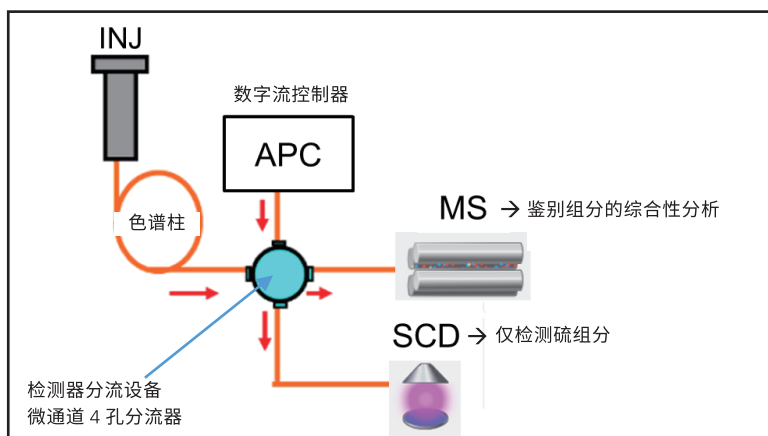


图 1 LabSolutions GCMS 和检测器分析系统

■ 系统性能验证

图 2 所示为样品中的各种硫化物浓度为 0.1 ppm 时使用该系统分析样品时的 GC-SCD 色谱图。结果证实，检出限能达到 0.1 ppm。特别是在使用吸附性较强的胺类化合物 2,2'-二硫二吡啶时，也获得了令人满意的分析结果。

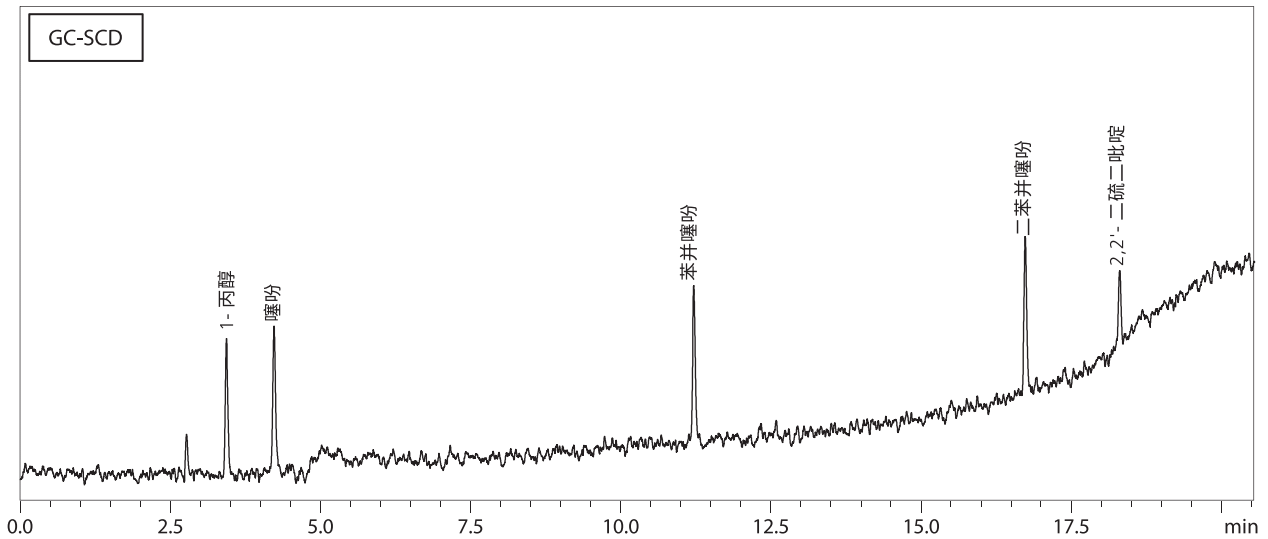


图 2 硫化物浓度为 0.1 ppm 时的样品分析 GC-SCD 色谱图

■ 柴油样品的系统分析

对硫含量为 300 ppm 左右的实际样品柴油（柴油）（日本石油协会：P/N：S0711）在表 2 中的条件下进行了分析。

表 2 柴油样品的仪器配置和分析条件

型号	: GCMS-QP2020 NX
GC	
进样量	: 1 μ L (使用 AOC-30i)
进样方式	: SPL
进样温度	: 330°C
进样模式	: 分流
分流比	: 1 : 50
载气	: He
载气控制	: 线速度 (35 cm/s)
色谱柱	: SH-Rxi 1MS (30 m \times 0.32 mm 内径, 4.00 μ m)
柱温	: 120°C - 15 C/min - 330°C (10 min)
检测器	: Nexis SCD-2030
接口温度	: 280°C
电炉温度	: 850°C
检测器气体	: H ₂ 80.0 mL/min, N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min, O ₃ 25.0 mL/min
检测器分流系统	: 微通道 4 孔分流器
电阻管	: 0.5 m \times 0.15 mm 内径 (* 适用于 MS 和 SCD 管线)
检测器分流比	: SCD : MS = 1 : 1.03
AUX-APC	: 20 kPa
MS (EI 方法)	
离子源温度	: 230°C
接口温度	: 300°C
离子化模式	: EI
测试模式	: 扫描
事件时间	: 0.3 s



实验中使用的系统

GCMS-QP 2020™ NX + Nexis™ SCD-2030 + AOC-30i

柴油样品分析结果

图3所示为使用该系统对柴油样品进行分析时通过GC-MS获得的总离子色谱图(TIC),而图4和图5所示为GC-SCD色谱图。同时得出了TIC和GC-SCD色谱图。在TIC结果中检测到了大量的峰,如主要组分的碳氢化合物和其他化合物的峰。

另一方面,GC-SCD色谱图中只检测到了硫组分。TIC分析中未检出这些组分,因为其在TIC中与其他化合物重叠。作为柴油样品中的硫组分,在Rt大约为6.7分时检测到了一种浓度相对较高的硫化物,而且也已确认存在其他多种硫化物。

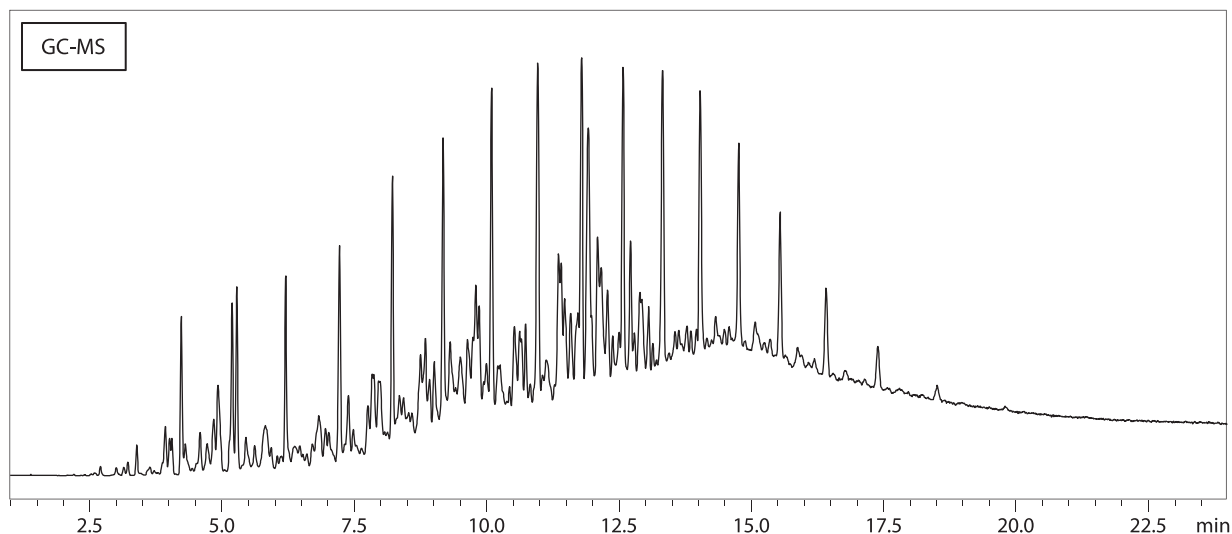


图3 300 ppm 硫化物的柴油标准样品进行同步分析时的GC-MS总离子色谱图

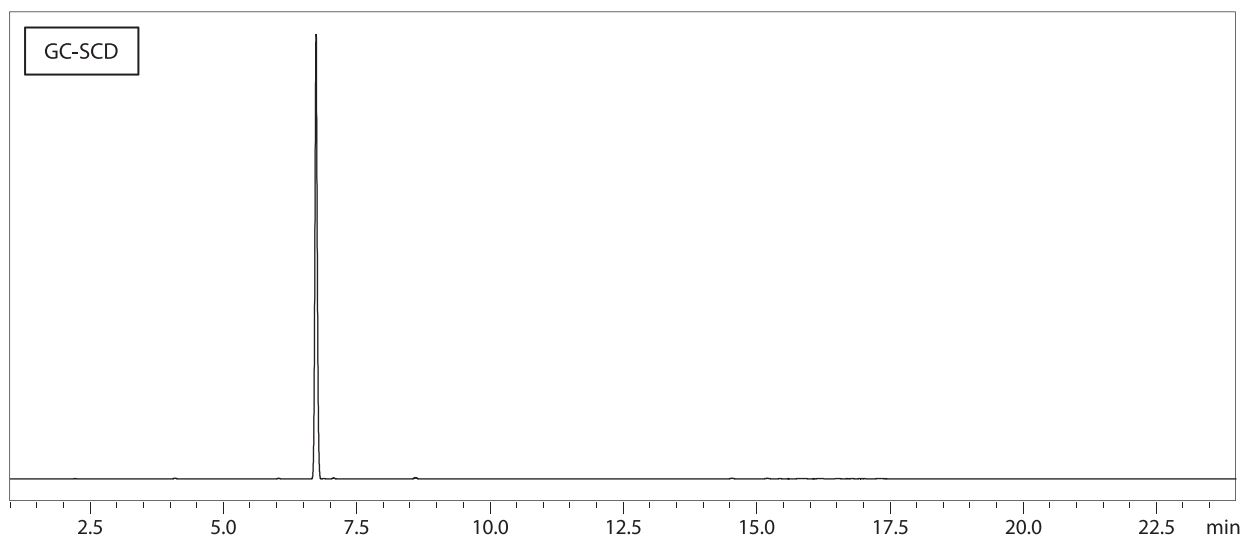


图4 300 ppm 硫化物的柴油标准样品进行同步分析时的GC-SCD色谱图(总色谱图)

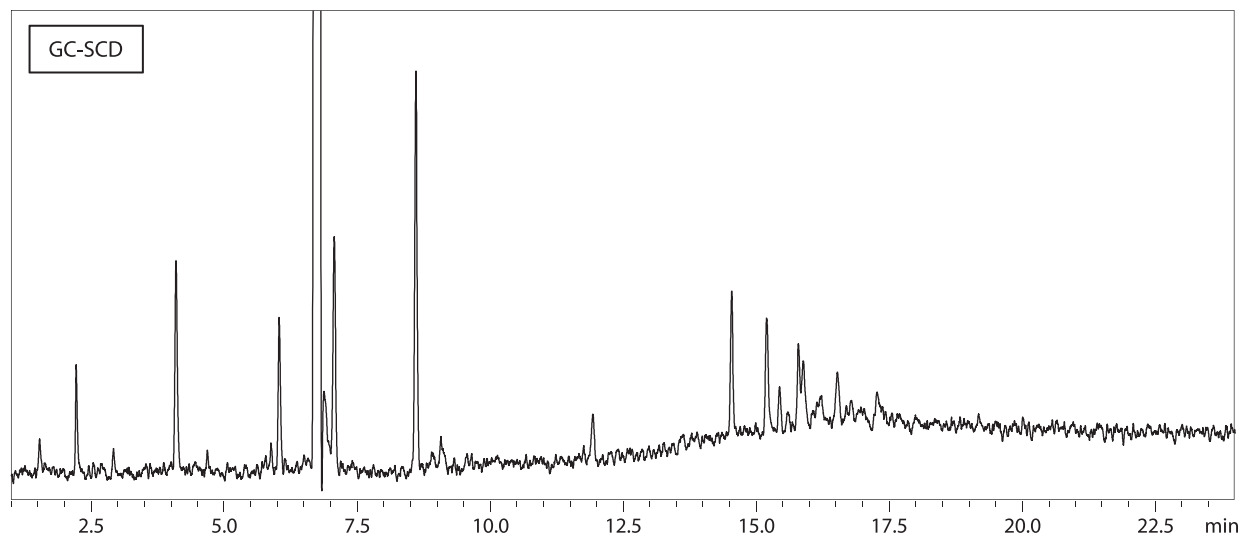


图5 300 ppm 硫化物的柴油标准样品进行同步分析时的GC-SCD色谱图(放大)

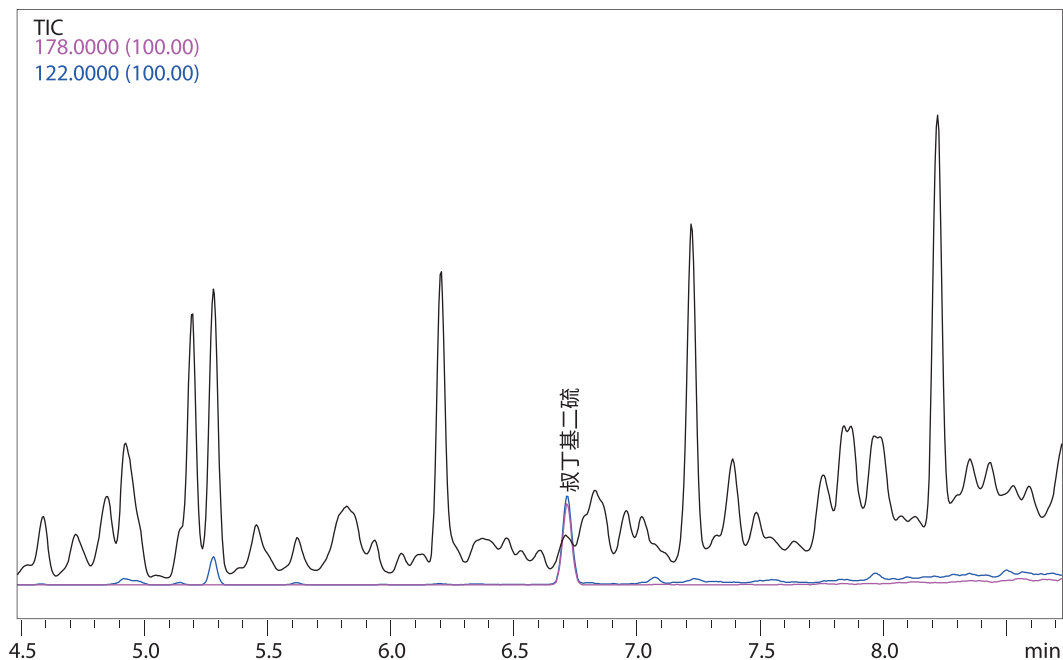
■ 硫化物组分定性

为了上述硫化物组分定性，我们聚焦于 GC-SCD 在 Rt 大约为 6.7 分时检出的硫组分附近。对 GC-MS 的 TIC 中此时间的面积进行库搜索后显示，该峰可鉴别为叔丁基二硫（图 6）。这样，就可以使用 GC-SCD 和 GC-MS 进行联用分析，以检测并对被漏检的硫化物定性。

■ 结论

在单次分析中结合使用了 LabSolutions GCMS 和检测器分流系统将样品同时运输至 MS 和 SCD，进行了分析。使用 GC-MS 和 GC-SCD 进行的同步分析可鉴别 GCMS 分析中因为与其他组分重叠而被忽视的硫化物。

(a) 总离子色谱图



(b) 库搜索结果

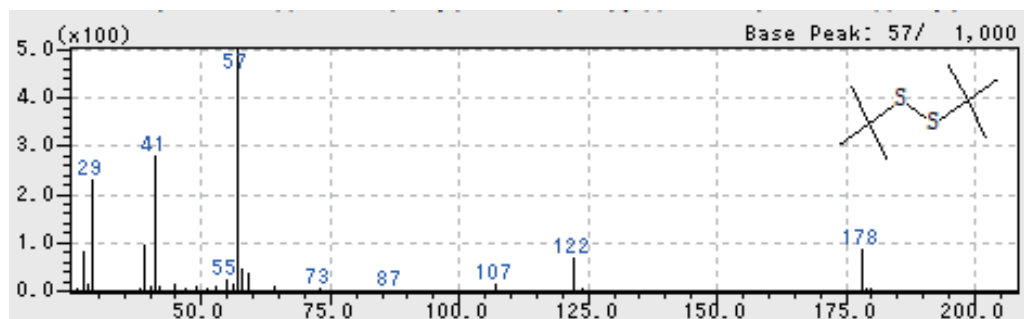


图 6 (a) GC-SCD 检出硫化物的洗脱时间前后的 GC-MS 总离子色谱图及 (b) 库搜索结果

< 参考文献 >

- (1) Yuko Kitamaki, A Study on Sulfur Standard Materials, AIST Bulletin of Metrology, Vol. 4, No. 3 (2006)

岛津应用云



LabSolutions 和 Nexis 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021 年 9 月