

# GC-2030 SCD 及自动稀释系统在痕量硫化物分析中的应用

GC-209

**摘要：** 本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪，结合最新型的 SCD 检测器和高精度电子气路控制模块，建立一套适合微量硫化物标气和样品稀释的自动稀释系统，实验表明在 100 倍稀释范围内表现出良好线性，可稳定稀释至 50 ppb，该系统操作简便，准确度高，完全可满足化工行业轻烃中痕量硫化物分析的需求。

**关键词：** 气相色谱仪 SCD 自动稀释系统 痕量硫化物

在石化生产过程中微量硫化物的存在是催化剂中毒的重要原因，对工艺的正常运转至关重要。为尽量避免造成的损失，对脱硫工艺要求越来越严格，需要将硫化物尽量控制在 ppm-ppb 级别。为配合脱硫工艺的调整，做好合成、聚合等工艺原料硫化物含量的把控，对轻烃中微量硫化物进行准确的定量分析成为必然要求。

目前气相色谱分析微量硫化物大多采用火焰光度检测器 (FPD)、脉冲火焰光度检测器 (PFPD)、硫化学发光检测器 (SCD) 三种检测器，相比之下对于痕量硫化物尤其 ppb 级别硫化物检测，SCD 在灵敏度、线性和防猝灭等方面都有明显的优势，已经成为越来越多化工企业分析硫化物的首选。

硫化物由于本身含量较低且具有吸附性，一直以来也是分析的难点。除需要确保所经流路惰性化处理

尽量减少吸附，准确的标定也很关键，以往完成梯度校准曲线的建立需要多瓶不同浓度标准气体标定，这样不但操作复杂，也明显增加了仪器成本。为方便使用，简便、快捷的自动稀释系统成为仪器厂家应用开发的重点。

岛津采用 GC-2030 气相色谱仪、配备最新型的 SCD 检测器和高精度电子气路控制模块，建立了一款简便、快捷的自动标气稀释系统，可满足 ppm-ppb 级别微量硫化物的稀释系统，稀释倍数 100 倍范围内表现出优良的线性和重复性，稀释最低浓度可达 50 ppb，完全可以满足石化、煤化工及其他行业对轻烃中微量硫化物分析的需求。配置自动稀释系统，只需要 1 瓶标气，通过设置分析序列自动完成标准曲线的建立，大大降低了分析成本和人力消耗。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2030 (SCD 检测器)

### 1.2 分析条件

进样：惰性化气体六通阀 惰性化定量环 1 mL

色谱柱：

SH-ShimCap-Surful 60 m x 0.32 mm

Deactivated FS tubing, 5 m x 0.10 mm

载气：高纯 He 纯度 > 99.99995%

柱温程序：40°C (4 min) \_10°C /min\_150°C (5 min)

SCD 温度：200°C

燃烧器温度：850°C

氢气流速：80 mL/min

氮气流量：40 mL/min

氧气流量：10 mL/min

臭氧流量：20 mL/min

### 1.3 取样及进样系统

#### 1.3.1 取样系统：

专用高压取样钢瓶及瓶头阀，1/16 英寸惰性化连接管线。

#### 1.3.2 进样系统：

自动惰性六通进样阀；1 mL 惰性定量环

### 1.4 标准气体信息

标准气体如下表 1，由大连大特气体有限公司生产。

表 1 硫化物混合标气含量表 ( $\mu\text{L/L}$ )

序号	组分	浓度	组分	组分	浓度
1	硫化氢	4.882	4	二甲基硫	5.051
2	羰基硫	4.980	5	二甲基二硫	5.007
3	甲硫醇	5.100	6	$\text{N}_2$ 背景	余

## 1.5 梯度稀释流量参照表

表 2 稀释流量 ( $\text{mL/min}$ ) 及硫化物浓度梯度参照表

梯度	标气流速	稀释气体流速 (DAFC)	硫化氢	羰基硫	甲硫醇	二甲基硫	二甲基二硫
1	1	97.6	0.0495	0.0505	0.0517	0.0512	0.0507
2	1	47.2	0.1012	0.1033	0.1058	0.1047	0.1038
3	1	18.5	0.2503	0.2553	0.2615	0.2590	0.2567
4	1	9	0.4882	0.4980	0.5100	0.5051	0.5007
5	1	0	4.882	4.980	5.100	5.051	5.007

## 1.6 自动稀释装置简图

自动稀释装置以 DAFC 输出流量为稀释气，标气钢瓶结合阻尼毛细色谱柱实现固定流量作为样品气，通过两种气体的梯度混合实现稀释功能。

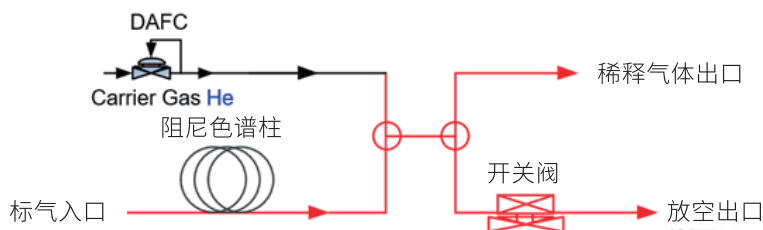


图 1 自动稀释装置构成简图

## ■ 结果与讨论

## 2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好完全置换五次，按上述分析条件分析，痕量硫化物的分析需要首先对管路及定量环进行饱和，置换时间稍长。SCD 检测器完成硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、羰基硫 ( $\text{COS}$ )、甲硫醇 ( $\text{MeSH}$ )、二甲基硫 ( $\text{DMS}$ )、二甲基二硫 ( $\text{DMDS}$ ) 的分析，典型谱图见图 2，组分名称、CAS 号以及保留时间见表 3。

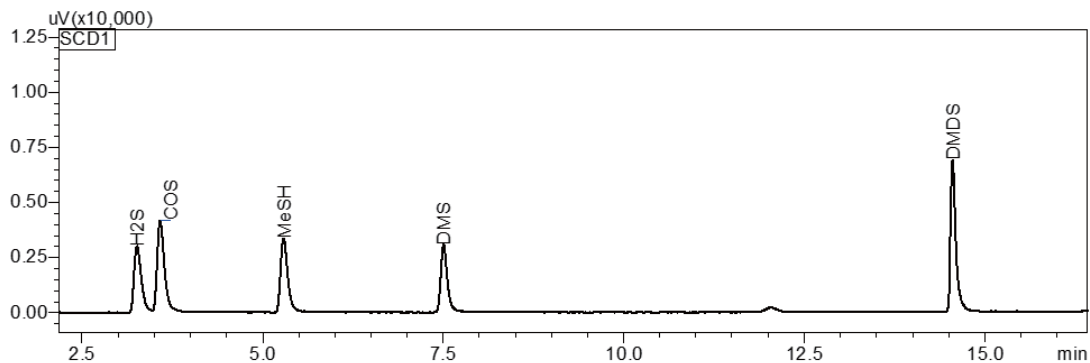


图 2 硫化物典型谱图

表3 硫化物名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	硫化氢	Hydrogen sulfide	778-06-4	3.247
2	羰基硫	Carbonyl sulfide	463-58-1	3.568
3	甲硫醇	Methyl mercaptan	74-93-1	5.279
4	二甲基硫	Dimethyl sulfide	75-18-3	7.489
5	二甲基二硫	Dimethyl Disulfide	624-92-0	14.544

## 2.2 标准曲线和检出限

参照表2的稀释流量, 建立分析序列, 对标准气体进行自动稀释。梯度曲线如下图3, 相关系数和检出限见表4。

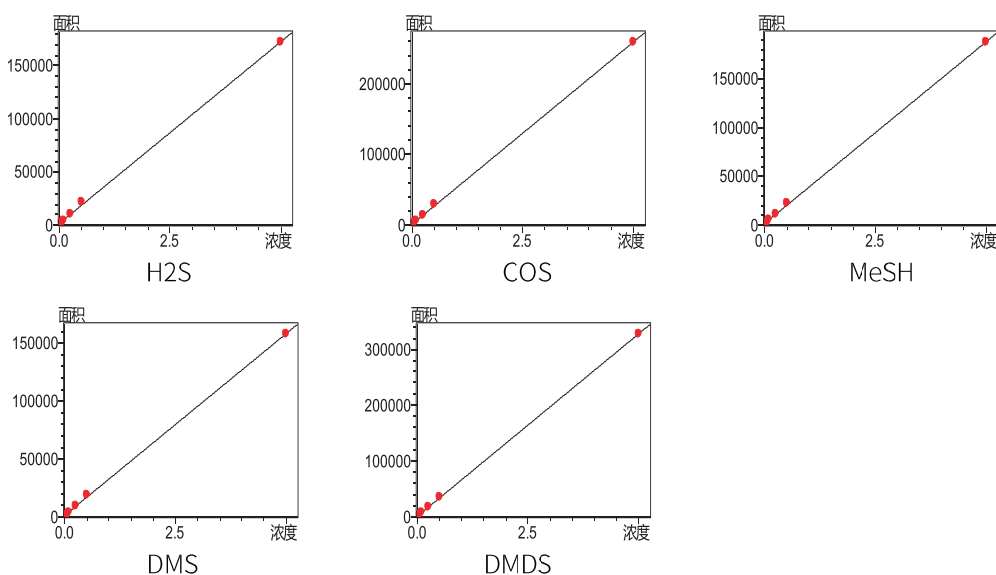


图3 硫化物标准曲线

表4 硫化物线性相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系 (R)	检出限 (μL/L)
1	H <sub>2</sub> S	0.9996	0.0010
2	COS	0.9999	0.0007
3	MeSH	0.9996	0.0009
4	DMS	0.9997	0.0009
5	DMDS	0.9999	0.0004

## 2.3 重复性实验

自动梯度稀释时, 为验证分析重复性, 每个梯度稀释气体连续三次分析数据如下表5。各个梯度稀释标气分析重复性良好, 可满足分析需求。

表 5 硫化物重复性实验结果 (n=3)

梯度	No.	化合物名称	峰面积			RSD(%)
			1	2	3	
1	1	H <sub>2</sub> S	172739	171944	171751	0.29
	2	COS	260143	257845	257293	0.58
	3	MeSH	187772	188090	187310	0.21
	4	DMS	157999	157683	158439	0.24
	5	DMDS	328933	326671	327041	0.37
2	1	H <sub>2</sub> S	21396	21180	21213	0.54
	2	COS	28786	28397	28687	0.70
	3	MeSH	23112	22589	22751	1.17
	4	DMS	19492	19015	18476	2.67
	5	DMDS	36399	35884	36056	0.73
3	1	H <sub>2</sub> S	10415	10779	10980	2.67
	2	COS	13881	14799	15053	4.23
	3	MeSH	11516	11566	12267	3.56
	4	DMS	9468	9880	10178	3.62
	5	DMDS	18034	18718	18452	1.87
4	1	H <sub>2</sub> S	4475	4649	4671	2.33
	2	COS	6045	6433	6410	3.46
	3	MeSH	5095	4971	5199	2.24
	4	DMS	3791	4273	4412	7.83
	5	DMDS	7777	7787	7943	1.06
5	1	H <sub>2</sub> S	2048	1817	2126	8.03
	2	COS	2798	3063	3060	5.11
	3	MeSH	2141	2477	2465	8.06
	4	DMS	1969	1866	1942	2.75
	5	DMDS	3613	3631	3839	3.40

## ■ 结论

岛津 SCD 检测器在硫化物分析中具有很高的灵敏度，为了 SCD 在化工行业中能得到更为广泛的应用，简化分析流程，本文结合 GC-2030 AFC 模块精确的流量控制，建立了一套简便、快捷的自动气体稀释系统。通过验证该稀释系统可满足 ppm-ppb 级别微量硫化物的稀释，稀释倍数 100 倍范围内表现出优良的线性和重复性，稀释最低浓度可达 50 ppb。

岛津应用云

