

硫化学发光检测器 Nexis SCD-2030 分析柴油中微量硫化物

 长尾 优^{*1}、北野 理基^{*1}、Kelting Rebecca^{*2}、Pierre Giusti^{*3}、Marco Piparo^{*3}

* 1 株式会社岛津制作所、* 2 Shimadzu Europa GmbH、* 3 Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gouffreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization

01-00026-CN

使用优势

- ◆ Nexis SCD-2030 可在不受基质影响的情况下以高灵敏度选择性地检测石化样品中的硫化物。
- ◆ 由于重现性和回收率高，所以，获得的定量结果可靠性也极高。
- ◆ 利用等摩尔响应的特性，可在不制备化合物标准样品的情况下进行定量，以此简化定量分析过程。

前言

硫化物是石化产品的重要组成部分。例如，已知 H₂S 本身具有健康危害，是空气污染物 (SO₂ 和 SO₃) 的来源¹⁾，在使用过程中也能导致催化剂中毒⁽²⁾。因此，对于柴油和汽油等燃料中对于硫的总量的要求降至约 10 ppm 的水平。另一方面，低浓度硫也是有害的，因此，还需要检定微量水平的潜在毒物。因此，在分析未稀释的石化样品时，需要能够检测出高基质干扰的高灵敏度检测器。

硫化学发光检测器 (SCD) 是一种具有高灵敏度选择性测定硫化物的检测器。此外，如果硫的摩尔数相同，由于具有相同的灵敏度 (等摩尔响应特性)，无需为每个化合物创建标准曲线，这样就可以快速对高基质样品进行定量分析²⁾。本文介绍了使用 Nexis SCD-2030 (图 1) 分析柴油中硫化物的灵敏度、重现性、等摩尔灵敏度以及回收率的结果。



图 1 硫化学发光检测系统 Nexis™ SCD-2030

样品制备

给脱硫至 10 mg/L 以下的柴油中加入与柴油有关的硫物质组：硫化物、硫醇、噻吩等 7 种不同的硫化物，制备柴油样品。此外，为了研究回收率和基质的影响，也要以类似的方式将硫化物作为溶剂样品添加到己烷中，制备己烷溶液。由于柴油中不太可能存在高浓度的单一硫化物，因此将 10、100、500 mg/L 左右的硫浓度设为测定范围。因此，如表 1 所示，制备 1 ~ 4 mg/LS (Level 1) 的低硫浓度、16 ~ 40 mg/LS (Level 2) 的中等硫浓度、82 ~ 200 mg/LS (Level 3) 的高硫浓度制备添加各组分的样品。

表 1 样品中各硫化物的浓度

序号	化合物	1 级 (mg/L S)	2 级 (mg/L S)	3 级 (mg/L S)
1	噻吩	4.02	40.18	200.89
2	丁硫醇	3.62	36.25	181.23
3	2-甲基噻吩	3.39	33.87	169.34
4	叔丁基二硫醚	3.97	39.72	198.61
5	苯并噻吩	2.56	25.59	127.97
6	苯基乙基硫醚	2.29	22.95	114.74
7	二苯并噻吩	1.65	16.54	82.69

确认基质的影响

图 2 中所示为 Level 1 柴油样品和己烷溶液的色谱图比较。在柴油样品中，由于与碳氢化合物一起洗脱，所以，峰型比己烷溶液的峰型宽，但未出现严重的峰型漂移或峰型缺陷。此外，得到的峰面积大小相同。由此可知，烃类基质对其没有影响。从这个结果可以看出，Nexis SCD-2030 的高基质处理能力不仅有助于比较柴油和己烷溶液的数据，而且，即使像柴油这种基质负载大的样品中存在的微量硫化物，也可以像在溶剂中那样以极高的灵敏度选择性地检出。

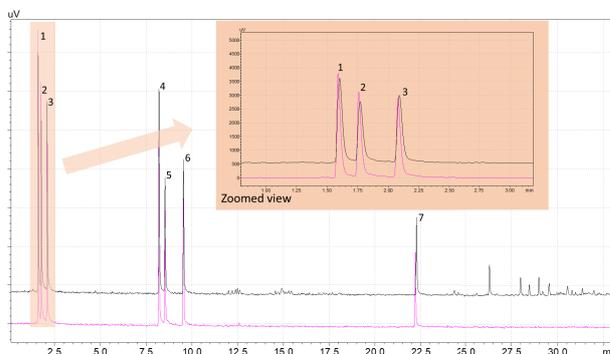


图 2 Level 1 柴油样品 (黑色) 与己烷溶液 (粉色) 色谱图对比

■ 保留时间 / 峰面积重现性

表 2 所示为各化合物在 Leve 1 柴油样品 6 次连续分析中的保留时间重现性和面积重现性。由此可以得出，保留时间 RSD 低于 0.05%，面积 RSD 低于 4%，重复性高良好，对于低浓度测定来说，使用本设置可以获得可靠性极高的测定结果。

表 2 Level 1 柴油样品中硫化物的保留时间以及峰面积重现性 (n=6)

序号	化合物	保留时间 (min)	保留时间 RSD(%)	面积RSD(%)
1	噻吩	1.61	0.02	1.33
2	丁硫醇	1.78	0.03	1.90
3	2-甲基噻吩	2.10	0.04	2.99
4	叔丁基二硫醚	8.21	0.04	2.75
5	苯并噻吩	8.54	0.04	2.78
6	苯基乙基硫醚	9.55	0.03	1.17
7	二苯并噻吩	22.28	0.01	3.93

■ 等摩尔响应

利用检测灵敏度与硫含量成线性响应的等摩尔响应特性，创建基于硫强度的标准曲线，以对未知的硫化物进行定量分析。在本分析中，为了研究等摩尔特性，使用了相对响应因子 (relativeresponse factors: RRF)。取所有化合物根据其面积及 S 浓度计算出的响应因子 (RF) 的平均值，并将相对于该平均值的相对值取作 RRF。如果完全具有等摩尔响应，所有成分的 RF 都相同，且 RRF 为 100。通过己烷溶液以及柴油样品获得的 RRF 如表 3、4。己烷溶液的 RRF 为 90 至 115，柴油样品的 RRF 为 75 至 120，证明等摩尔响应不仅对单硫化物有效，而且对二硫化物和多种浓度也有效。

表 3 己烷溶液中各种硫化物的相对响应因子 (RRF)

序号	化合物	1 级	2 级	3 级
1	噻吩	103.5	98.4	106.3
2	丁硫醇	104.5	93.5	100.2
3	2-甲基噻吩	105.5	95.1	103.0
4	叔丁基二硫	94.3	97.8	94.7
5	苯并噻吩	89.7	99.2	90.8
6	苯基乙基硫醚	109.1	114.7	106.7
7	二苯并噻吩	93.3	101.3	98.3

表 4 柴油样品中各种硫化物的相对响应因子 (RRF)

序号	化合物	1 级	2 级	3 级
1	噻吩	103.7	98.3	104.8
2	丁硫醇	93.7	74.8	81.4
3	2-甲基噻吩	107.9	99.5	104.5
4	叔丁基二硫	100.6	100.9	98.1
5	苯并噻吩	90.5	98.5	92.9
6	苯基乙基硫醚	107.4	120.2	113.1
7	二苯并噻吩	96.2	108.0	105.1

Nexis 是株式会社岛津制作所在日本及其他国家的商标。



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

■ 回收率

表 5 所示为脱硫柴油样品和己烷溶液 3 种浓度水平下硫化物的面积比较及计算出的回收率结果。在所有测定中，回收率范围在 0.8 至 1.1 之间。

表 5 各浓度水平下的回收率

序号	化合物	1 级	2 级	3 级
1	噻吩	1.03	1.01	1.01
2	丁硫醇	0.92	0.81	0.83
3	2-甲基噻吩	1.05	1.06	1.04
4	叔丁基二硫醚	1.09	1.04	1.06
5	苯并噻吩	1.03	1.00	1.05
6	苯基乙基硫醚	1.01	1.06	1.08
7	二苯并噻吩	1.06	1.08	1.09

■ 结论

使用硫化学发光检测器系统 Nexis SCD-2030 对高基质负载的石化样品作了低浓度硫化物分析。证实具有极高的选择性和重现性，而且能够进行高度可靠的测定。此外，其也表明等摩尔响应的特性有助于未知硫化物的定量。实验还证明其与硫成分浓度无关，可以获得良好的回收率。

使用 Nexis SCD-2030 能够准确测定与石化样品相关的低浓度及高浓度硫化物。

本文中报告的分析方法与法国道达尔公司联合开发。



< 参考文献 >

- 1) R. L. Tanner, J. Forrest, L. Newman, "Determination of atmospheric gaseous and particulate sulfur compounds. [Atmospheric SO₂ sampling, calibration, and data processing]," Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA, Tech. Rep. BNL-23103. Jan. 1977.
- 2) X. Yan, "Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors," J. Sep. Sci., vol. 29, pp. 1931-1945, Jun. 2006.

岛津应用云



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 3 月