

对用户的好处

- ◆ 使用 Nexis SCD-2030 时，无需通过色谱柱进行分离即可轻松快速检测试样中的总硫含量。
- ◆ 使用已知浓度的含硫化合物绘制标准曲线后，可使用该标准曲线进行试样中总硫含量的定量。
- ◆ 亦可以应用于试样中含硫化合物含量水平的监控等用途。

前言

硫化学发光检测器 (SCD) 是检测含硫化合物的选择性、高灵敏度 GC 检测器，具有如下的特点。

- 将不含硫化合物的成分注入 SCD 时，基于检测原理，不会检测到峰。
- SCD 响应与注入检测器硫原子的数量呈线性正比关系。因此，即使是不同种类的含硫化合物，只要注入了相同的 S 原子数 (S 摩尔数)，就会具有相同的灵敏度 (等摩尔响应灵敏度)。

基于这种特性，当将样品不经色谱柱分离而引入 SCD 时，可以很容易地确定样品中的总硫含量。

本文中通过比较使用和不使用色谱柱进行分析结果，研究了通过 SCD 直接定量分析试样中总硫含量的可行性。

试样制备、分析方法及条件

为进行总硫含量的分析研究，用己烷稀释噻吩，作为标准曲线用的标准试样。将硫代乙酸甲酯、二异丙基硫醚、二甲基三硫醚等三种含硫化合物混合，用己烷稀释，作为研究用的未知试样。制备浓度的细节等如图 1、2 所示。使用上述试样，通过色谱柱进行分离分析后，将色谱柱变更为惰性管，进行了不经柱分离的直接分析。分析条件如表 1、2 所示。分析方法如下所示。

[柱分离下的定量分析 (分析条件: 表 1)]

- ① 分析标准试样，绘制标准曲线。
- ② 分析未知试样。
- ③ 未知试样中的各种含硫化合物通过①的标准曲线进行定量。
- ④ 将通过③定量的各种含硫化合物的定量值相加，作为总硫含量。

[不经柱分离下的定量分析 (分析条件: 表 2)]

- ① 分析标准试样，绘制标准曲线。
- ② 分析未知试样。
- ③ 通过①的标准曲线定量②的未知试样，将定量值作为总硫含量。

 噻吩 S 原子数: 1	标准曲线用标准试样	含硫量 ※ (M)
	1	1.19×10^{-3}
	2	1.19×10^{-4}
	3	1.19×10^{-5}

图 1 标准曲线用标准试样的结构和制备后的含硫量 (※ 以 S 计的摩尔浓度)

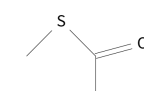
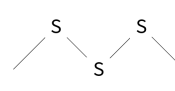
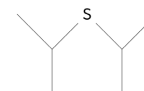
 硫代乙酸甲酯 S 原子数: 1	 二甲基三硫醚 S 原子数: 3						
 二异丙基硫醚 S 原子数: 1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>研究用试样</th> <th>总含硫量 ※ (M)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>4.33×10^{-4}</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>4.33×10^{-5}</td> </tr> </tbody> </table>	研究用试样	总含硫量 ※ (M)	A	4.33×10^{-4}	B	4.33×10^{-5}
研究用试样	总含硫量 ※ (M)						
A	4.33×10^{-4}						
B	4.33×10^{-5}						

图 2 研究用未知试样中含硫化合物的结构和未知试样的总硫含量 (※ 以 S 计的总摩尔浓度)

表 1 柱分离下的分析条件

型号	: Nexis GC-2030 (SPL) / SCD-2030
进样量	: 0.5 μ L
进样口温度	: 220 $^{\circ}$ C
进样模式	: 分流比 (1: 30)
载气	: He
载气控制	: 线速度 (30.0 cm/s)
色谱柱	: SH-Rtx™-1 (30 m \times 0.25 mm 内径, 0.25 μ m)
柱温	: 50 $^{\circ}$ C (3.5 min) - 30 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C
接口温度	: 200 $^{\circ}$ C
电加热炉温度	: 850 $^{\circ}$ C
检测器气体	: H ₂ 100.0 mL/min N ₂ 10.0 mL/min O ₂ 12.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

表 2 不经柱分离下的分析条件

型号	: Nexis GC-2030 (SPL) / SCD-2030
进样量	: 0.5 μ L
进样口温度	: 220 $^{\circ}$ C
进样模式	: 分流比 (1: 50)
载气	: He
载气控制	: 压力 (10 kPa)
色谱柱	: 惰性熔融石英玻璃管 (15 m \times 0.2 mm I.D.)
柱温	: 200 $^{\circ}$ C (保持 10 min *1)
接口温度	: 200 $^{\circ}$ C
电加热炉温度	: 850 $^{\circ}$ C
检测器气体	: H ₂ 100.0 mL/min N ₂ 10.0 mL/min O ₂ 12.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

* 1 为确保分析稳定，需要 10 分钟左右的分析间隔。

■ 标准试样的色谱图与标准曲线

标准试样在分离下的分析色谱图和标准曲线如图 3 所示，不经分离下的分析色谱图和标准曲线如图 4 所示。以噻吩中的硫含量作为横坐标、峰面积值作为纵坐标绘制了标准曲线。

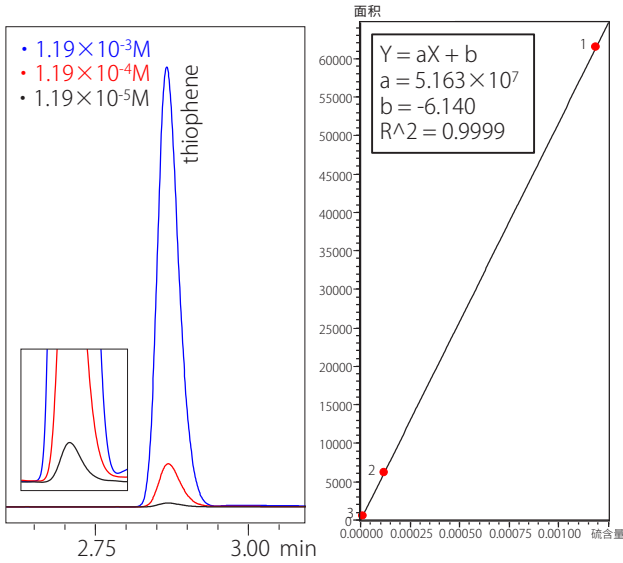


图 3 分离下的分析色谱图和标准曲线

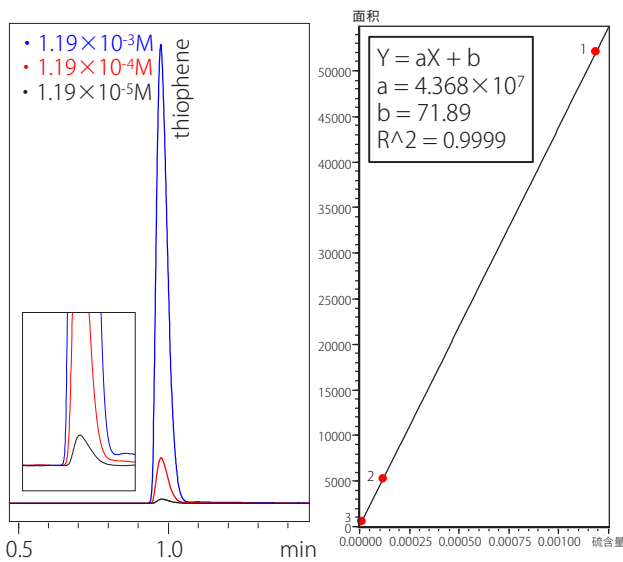


图 4 不经分离下的分析色谱图和标准曲线

■ 未知试样的色谱图和定量结果

研究用未知试样 B (总硫含量: 4.33×10^{-5} M) 在分离下的分析色谱图如图 5 所示，不经分离下的分析色谱图如图 6 所示。

在经分离下的分析中，使用噻吩的标准曲线，对未知试样中的各种含硫化合物进行定量，其合计值作为总硫含量。在不经分离下的分析中，使用噻吩的标准曲线，可直接对未知试样的总硫含量进行定量。(因为不经过分离过程，无法对未知试样中的各单一含硫化合物进行逐一定量。)

总硫含量的定量结果如表 3 所示。从表 3 的定量结果可知，经过分离和不经分离下所分析获得的总硫含量数值基本一致，同时也证实定量的总硫含量与其理论值基本相同。

Nexis 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

Rtx 是 Restek Corporation 在美国及其他国家中使用的商标或注册商标。

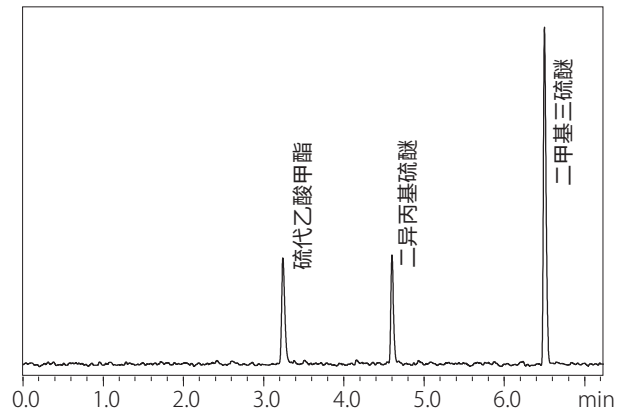


图 5 未知试样 B 分离下的分析色谱图

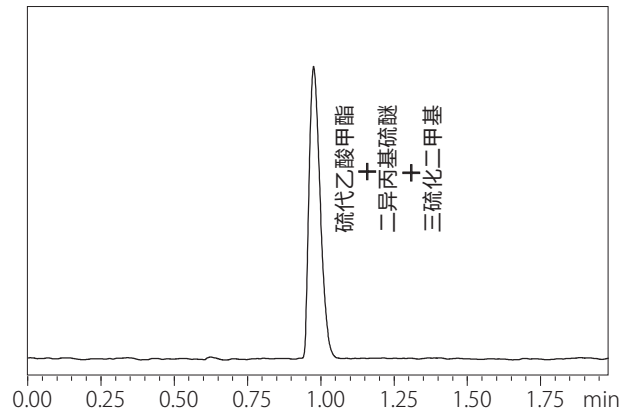


图 6 未知试样 B 不经分离下的分析色谱图

表 3 总硫含量的定量结果 (单位: M)

化合物名称	研究用未知试样 A			研究用未知试样 B		
	理论硫含量	分离下的定量值	不经分离下的定量值	理论硫含量	分离下的定量值	不经分离下的定量值
硫代乙酸甲酯	1.11×10^{-4}	1.01×10^{-4}		1.11×10^{-5}	9.31×10^{-6}	
二异丙基硫醚	8.46×10^{-5}	9.26×10^{-5}		8.46×10^{-6}	8.34×10^{-6}	
二甲基三硫醚	2.38×10^{-4}	2.67×10^{-4}		2.38×10^{-5}	2.44×10^{-5}	
总含硫量	4.33×10^{-4}	4.61×10^{-4}	4.74×10^{-4}	4.33×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

■ 总结

利用 SCD 的特点优势，分析研究了试样中的总硫含量。不经过分离，通过连接惰性管将获得的一个峰作为总硫含量，从而轻松实现总硫含量的定量。而且，其与通常方法中使用色谱柱进行分离 SCD 检测时的定量值基本相同。结果证实，利用 Nexis SCD-2030 的特点，在合适的条件下进行分析，可以轻松完成试样中总硫含量的比较和定量。本方法有望用于石油产品、化工产品、树脂和食品等试样中总硫含量的快速简易分析。

岛津应用云

