

使用 Nexis™ SCD-2030 比较含硫化合物的灵敏度 – 等摩尔灵敏度检测

硫化学发光检测器 (SCD) 具有对导入检测器的硫原子 (S 原子) 数量进行线性响应的特性。因此, 即使是不同的含硫化合物, 只要在 SCD 中导入了相同数量的 S 原子 (S 摩尔数), 就具有相同的灵敏度 (具有等摩尔灵敏度)。另外, 针对在化合物中具有 2 个或 3 个硫原子的化学物质, 具有与其硫原子数量相对应的 2 倍、3 倍的线性灵敏度。

通过利用 SCD 的上述等摩尔灵敏度特性, 可以对化合物结构不明的含硫化合物进行定量分析。例如, 被应用于检测样品中总硫原子量等的定量方法中。

本文介绍了使用 Nexis™ SCD-2030, 对多种含硫化合物进行等摩尔灵敏度特性测试, 并将该结果与硫选择性高灵敏度检测器 (FPD(S)) 的分析结果做了比较。

Y. Nagao

分析条件

本实验的装置构造及分析条件如表 1 所示。

表 1 检测条件

模型	: Nexis GC-2030/AOC-20i Plus
进样量	: 0.5 μL
进样温度	: 220 °C
进样单位	: SPL (Sulfinert 已处理)
进样模式	: 分流
分流比	: 1: 50
载气	: He
载气控制	: 线速度 30 cm/sec
吹扫气体	: 3.0 mL/min
色谱柱	: SH-Rtx™ -1 (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
柱温	: 50 °C (3.5 min) - 30 °C/min - 200 °C - 25 °C/min - 250 °C (2 min)
检测器	: 硫化学发光检测器 (SCD-2030)
接口温度	: 200 °C
炉温	: 850 °C
H ₂ 流速	: 100 mL/min
N ₂ 流速	: 10 mL/min
O ₂ 流速	: 12 mL/min
O ₃ 流速	: 25 mL/min

含硫化合物 混合标准样品

称取适量各种含硫化合物, 甲醇溶液溶解, 制备了 3 种混合标准样品 (表 2)。另外, 表 2 所示为各物质的分子结构中的 S 原子数。检测各混合标准样品后得到的色谱图如图 1 所示。

相对摩尔灵敏度

计算标准样品中各种化合物的摩尔数, 并计算摩尔灵敏度。另外, 分子内的 S 原子数以 1 个二异丙硫醚 (DIPS) 的摩尔灵敏度为基准, 计算相对于 DIPS 的相对摩尔灵敏度 (式 1), 表 2 所示为 n=6 的平均值。在这里, 相对摩尔灵敏度与分子内的 S 原子数越接近, 等摩尔灵敏度特性越好, 但各种化合物均得到了良好的结果。

$$\text{相对摩尔灵敏度} = \frac{\text{峰面积} / \text{摩尔数}}{\text{DIPS 的峰面积} / \text{DIPS 的摩尔数}} \quad (\text{式 1})$$

表 2 含硫化合物 混合标准样品 (各 10 μg/mL in MeOH)

混合	化合物	b.p. (deg.)	S 原子数	相对摩尔灵敏度平均值 (n=6)
1	噻吩	84	1	0.89
	硫代乙酸甲酯	98	1	0.95
	二异丙基硫醚	121	1	1.00
	二甲基三硫	170	3	3.12
2	二烯丙基二硫	185	2	1.86
	硫化丙烯	73	1	0.90
	二丁基二硫	117	2	1.95
3	1,4-噻噁烷	147	1	1.18
	二甲基二硫	110	2	2.12
	烯丙基硫	139	1	1.12
	异硫氰酸烯丙酯	148	1	0.96

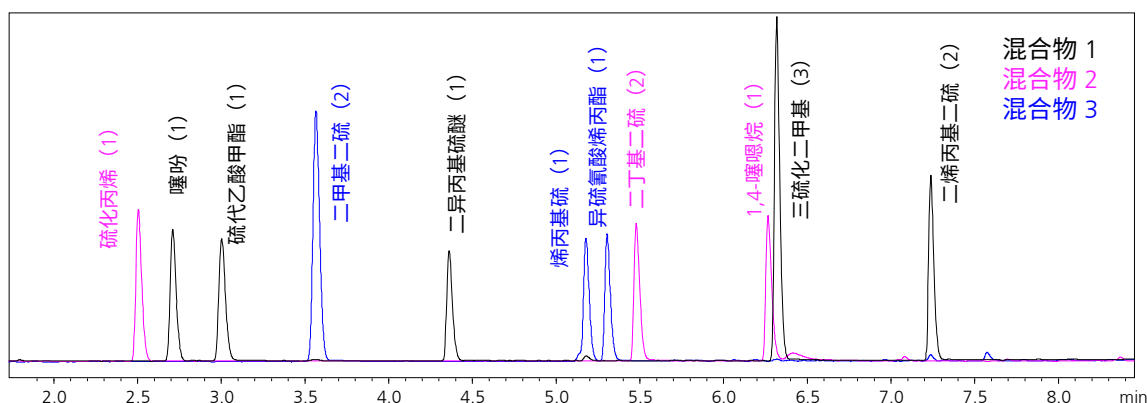


图 1 含硫化合物标准样品 (10 μg/mL in MeOH) 的色谱图 ()中表示分子内的 S 原子数。



图2 FPD(S)、SCD 叠加色谱图对比结果
()中表示分子内的S原子数。为了便于比较，将二者的峰高调节到同等程度后标识。

■ 与 FPD(S) 的比较

按照相同的进样条件，使用选择性高灵敏度检测器 FPD(S) 分析了同一个样品。图 2 是将 FPD 和 SCD 叠加后的色谱图比较结果。二者都是针对硫化化合物的选择性高灵敏度检测器，但各检测器对化合物具有不同的相对灵敏度。

■ 针对硫原子数的灵敏度线性

使用在表 2 中得到的结果，在图 3 中表示相对摩尔灵敏度与分子内 S 原子数的关系。从中可以看出，在绘制近似直线时，系数（倾斜）越接近 1，对分子内 S 原子数不同的化学物质的等摩尔灵敏度特性越好。近似直线的系数约为 1.03，存在多个分子内 S 原子的化合物之间表现出理想的等摩尔灵敏度特性。

另外，在确认 FPD 的相关性时，未发现与直线近似的关系。在 FPD 中，二甲基二硫（分子内 S 数：2）和二甲基三硫（分子内 S 数：3）等的相对摩尔灵敏度存在较大的差异。推测原因是，FPD 的原理是检测 S₂ 分子发光，因此对于具有多个 S 原子的化合物，无法得到等摩尔灵敏度特性。

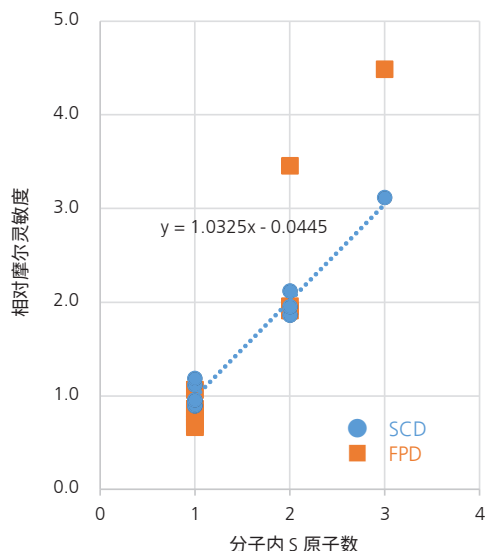


图3 与分子内 S 原子数相对应的灵敏度线性

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 在美国及其他国家的商标或注册商标。

■ 相对摩尔灵敏度的雷达图

假定二异丙基硫醚的摩尔灵敏度为 1，绘制了表示其他化合物摩尔灵敏度的雷达图（图 4），用于直观表现分子内 S 原子相对于一种化合物的相对摩尔灵敏度。与 FPD 相比时，也可以直观发现具有理想的相对摩尔灵敏度。

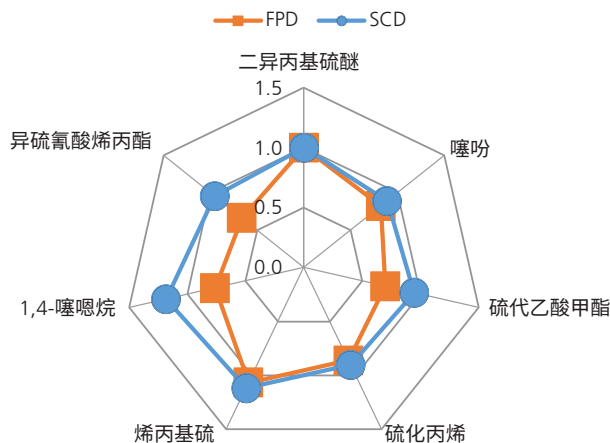


图4 分子内 S 原子为 1 的化合物相对摩尔灵敏度雷达图

■ 分析、总结

使用 Nexis SCD-2030 对各种含硫化化合物的等摩尔灵敏度特性进行了测试。通过各化合物的摩尔灵敏度，得出以二异丙基硫醚为基准的相对摩尔灵敏度，确认等摩尔灵敏度。

针对分子内 S 原子数为 1、2、3 的化合物，均观察到理想的等摩尔灵敏度特性。上述结果表明，使用 Nexis SCD-2030 可以进行未知含硫化化合物的近似性定量和样品中总硫量定量。

在实际应用于未知含硫化化合物的定量以及总硫量的定量时，需要考虑进样误差等导致的 GC 导入量偏差，以及 GC 条件对检测灵敏度的限制等因素。建议事先对已知硫浓度的样品进行分析，以确认定量值。

岛津应用云

