毛细管柱气相色谱 -FPD 检测器测定石油苯中微量噻吩

GC-320

摘要： 本文利用岛津气相色谱仪，建立了测定苯中微量噻吩含量的气相色谱法。本方法参考 ASTM D4735，对其色谱条件进行了优化，采用 FPD 检测器，外标法定量。与 ASTM D4735 相比，该方法对色谱条件进行优化，检出限更低，可达 1.84 μg/kg，重复性好，可以满足石油苯的产品质量检测要求。

关键词： 火焰光度检测器（FPD） 毛细管色谱柱 苯 微量噻吩

技术特点：

❖ 对 ASTM D4735 推荐的填充柱气相色谱 -FPD 检测器检测方法进行优化，将填充柱更换为更为普及的毛细管色谱柱。

❖ 对色谱条件进行优化，检出限更低。

苯是一种重要的基础化工原料，主要用于生产合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成洗涤剂、染料、有机颜料、药品、香料和农药，也可用作热载体和溶剂。工业上，主要通过石油裂解和煤焦油的轻油部分提取和分馏得到。噻吩（thiophene），含有一个硫原子的五元杂环化合物，分子式 C4H4S，天然存在于石油中，作为苯生产过程中一种杂质，其对于下游用户的影响较大 。

我国一些新型企业利用苯为原料，采用先进工艺生产高品质产品，如环己酮、己内酰胺等。生产过程中普遍采用银、钯等贵金属催化剂，清除苯中硫等杂质，为减少价格昂贵催化剂消耗，降低成本，同时要保证生产效率和产品质量，对购入原料苯中的杂质含量要求十分严格，其中苯中噻吩含量要求低于 0.1 mg/kg，有的甚至要求小于 0.06mg/kg，生产工艺要求精制后的噻吩含量低于 0.02 mg/kg。因此准确检测苯中痕量噻吩显得十分重要。

本方法参考 ASTM D4735，对其色谱条件进行了优化，检出限更低，可达 1.84μg/kg，重复性好，可以满足苯中痕量噻吩的检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪：GC-2010 Pro

1.2 GC 分析条件

色　　谱　　柱：SH-PolarWax，30 m ×0.53 mm×2.0 μm

柱 温 程 序：50℃（7 min）_50℃ /min_100℃（2 min）_20℃ /min_180℃（2 min）

气 化 室 温 度：200℃

载　　气：氮气

载气控制模式：线速

线　　速　　度：40.0 cm/s

进　样　时　间：1.00 min

分　　流　　比：5:1

进　样　体　积：2.0 μL

FPD 检测器温度 ：230℃

色 谱 柱 流 量： 5.46 mL/min
吹 扫 流 量： 3.0 mL/min
进 样 方 式： 不分流

氢 气 流 量： 40.0 mL/min
空 气 流 量： 60.0 mL/min

1.3 样品前处理

1.3.1 试剂与标准品

无噻吩苯、苯中噻吩标准溶液。

1.3.2 试样处理

样品无需前处理，取样后置于 2 mL 样品小瓶，直接上机进样。

结果讨论

2.1 标准色谱图

苯中噻吩标准溶液色谱图见图 1，化合物信息表见表 1。

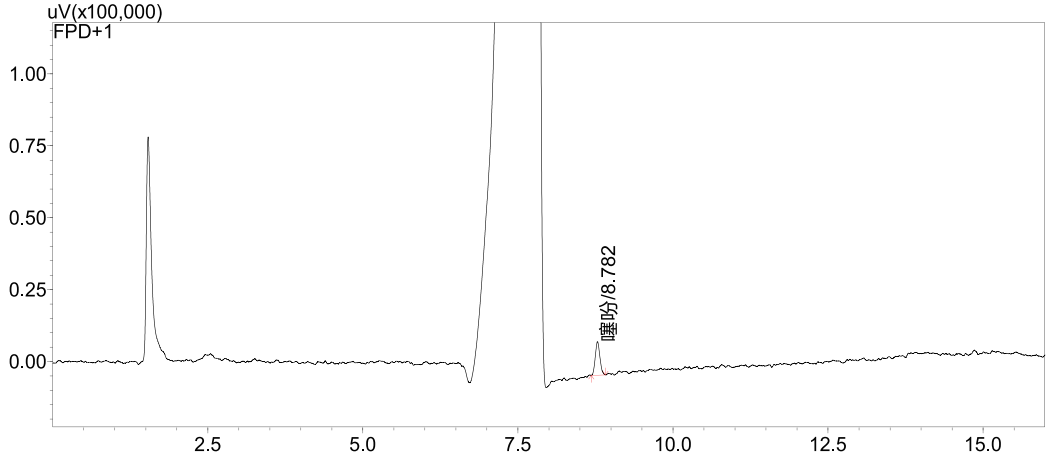


图 1　苯中噻吩标准溶液色谱图（19.43 μg/kg）

表 1　化合物信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	噻吩	Thiophene	110-02-1	8.782

2.2 校准曲线和检出限

使用无噻吩苯作为溶剂，稀释苯中噻吩标准溶液，苯中噻吩浓度分别为 6.95、10.45、噻吩 /8.78219.43、51.02 和 100 μg/kg。本法采用外标法定量，以峰面积为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标绘制校准曲线，计算二次回归方程。以 6.95 μg/kg 标准溶液计算噻吩的检出限，按照 3.3 倍噪声计算，噻吩的仪器检出限为 1.84 μg/kg，结果见表 2，优于标准要求。

表 2　二次回归方程、相关系数及检出限

No.	化合物	二次回归方程	相关系数	准确度（%）	检出限（μg/kg）
1	噻吩	Y = (47.1520)X^2 + (2372.50)X + (-1171.09)	0.9994	96.6-103	1.84

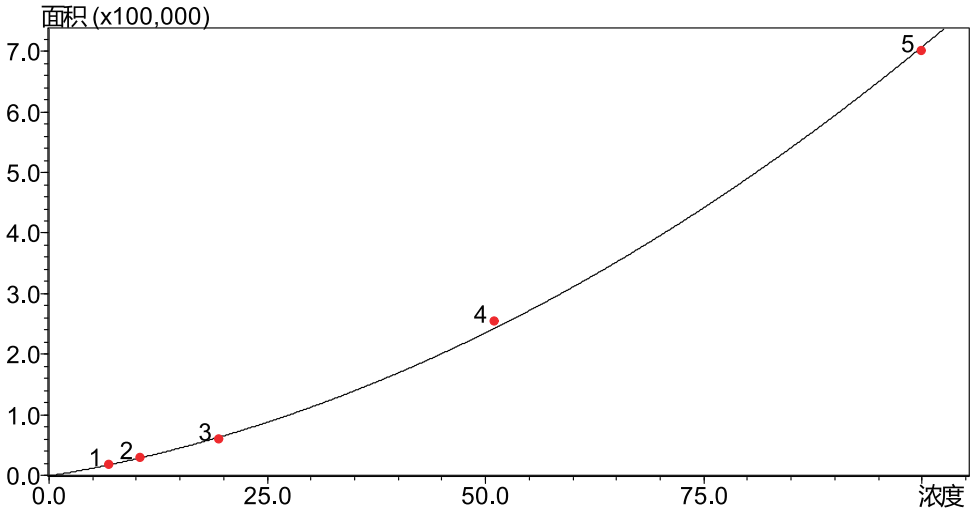


图 2　噻吩校准曲线

2.3 重复性实验

取苯中噻吩浓度 19.43 μg/kg 的标准溶液平行测定 6 次，考察方法的精密度。结果表明保留时间 RSD 为 0.04%，峰面积 RSD 为 2.61%。结果如下表 3 所示，色谱图见图 3。

表 3　重复性实验结果（n=6）

No.	噻吩		
	保留时间（min）	峰面积	浓度（μg/kg）
1	8.786	64,764	19.912
2	8.787	62,983	19.491
3	8.786	62,296	19.327
4	8.787	60,717	18.949
5	8.791	60,706	18.947
6	8.794	63,697	19.660
平均值	8.788	62,527	19.381
RSD（%）	0.04	2.61	2.00

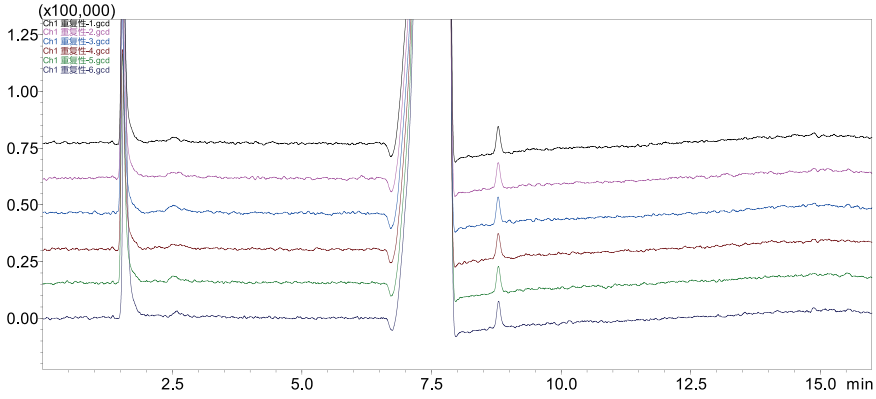


图 3　重复性实验色谱图（n=6）

2.4 实际样品测试

取 2 家纯苯厂家的产品进行实际样品测试。实验结果如表 4 所示。

表 4　实际样品中噻吩的含量 单位：μg/kg

样品	噻吩含量			平均值
	1	2	3	
纯苯厂家 1	未检出	未检出	未检出	未检出
纯苯厂家 2	39.085	38.530	36.789	38.135

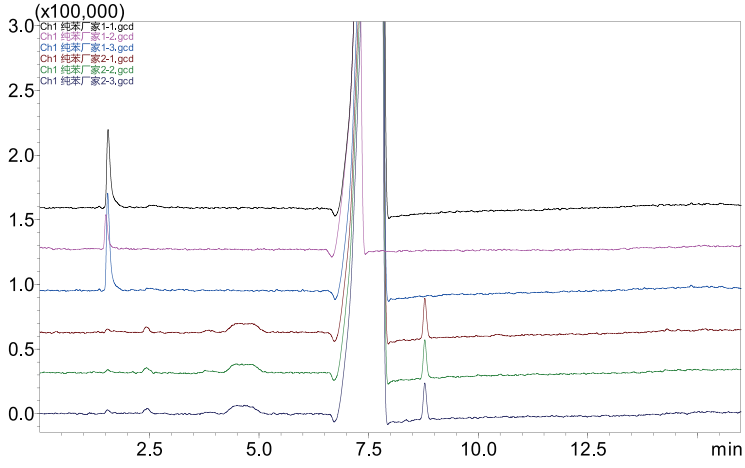


图 4　实际样品色谱图

2.5 加标回收率测试

分别对 2 家纯苯厂家的产品进行加标回收实验。其中对纯苯厂家 1 的产品进行低中高浓度水平加标，对纯苯厂家 2 的产品进行中浓度水平加标，实验结果如表 5 和表 6 所示。测定谱图如图 5 和图 6 所示。

表 5　纯苯厂家 1 加标实验结果

样品	加标回收率（%）			
	低浓度加标	中浓度加标 1	中浓度加标 2	高浓度加标
1	91.2	99.6	105	104
2	93.3	103	104	103
3	92.1	106	109	104
平均值	92.2	103	106	104

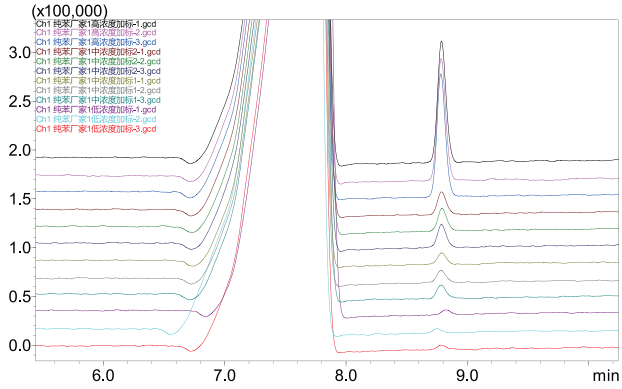


图 5　纯苯厂家 1 加标实验色谱图

表 6　纯苯厂家 2 加标实验结果

样品	加标回收率（%）
	中浓度加标
1	110
2	105
3	98.8
平均值	105

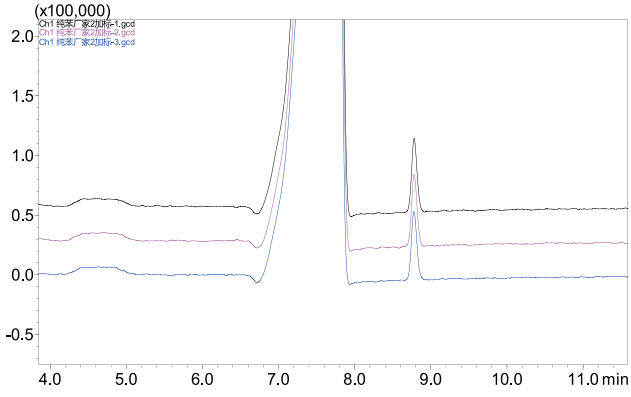


图 6　纯苯厂家 2 加标实验色谱图

结论

本文参考 ASTM D4735，并对其色谱条件进行了优化，采用 FPD 检测器，外标法定量，检出限更低，可达 1.84 μg/kg，重复性好，可以满足石油苯的产品质量检测要求，可供相关行业参考。

岛津应用云

岛津企业管理（中国）有限公司 –分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center

Email: dr_jin@shimadzu.com.cn Tel: 86(21)34193983 http://www.shimadzu.com.cn