

关键字

ASTM 方法 D7011

ASTM 方法 D4735

噻吩

苯

脉冲式火焰光度检测器 (PFPD)

遵照 ASTM 方法采用脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 分析苯中的噻吩

简介

ASTM 国际是一个非营利性质的组织，提供一个拓展和出版非官方的意见的标准的论坛。ASTM 已经建立起来一个指标，在精炼苯 - 535 中含有 1-ppm 的噻吩，以及在精炼苯 - 545 中含有 0.6-ppm 的噻吩。他们也已经出版了两个标准测试方法，ASTM 方法 D4735⁽¹⁾ 和 D7011⁽²⁾，采用配置了硫选择性检测器的气相色谱检测精炼苯中的痕量噻吩。

ASTM 方法 D4735 指定使用火焰光度检测器 (FPD) 或者脉冲式火焰光度检测器 (PFPD)，而 ASTM 方法 D7011 允许使用任何一种硫选择性检测器，只要其性能满足规定要求和质控 (QC) 判据。而 PFPD 是唯一一种被两个方法都批准使用的硫选择性检测器。

这份应用文档呈现了遵照 ASTM 方法 D4735 或者 D7011 采用 PFPD 检测和定量精炼苯中的痕量噻吩的完整的仪器配置和操作参数。采用这两个方法得到的校准曲线、精密度以及精炼苯中的噻吩的分析结果都呈现在这里。

仪器

用于这项研究的仪器包括 OI 分析仪器公司的 5380 型 PFPD (Figure 1)，安装在一台 Agilent 7890 GC 上。



Figure 1. 脉冲式火焰光度检测器 (PFPD)，遵照 ASTM 方法 D4735 和 D7011 检测和定量苯中的噻吩

于 2009 年匹兹堡分析化学和应用光谱展览会上发布，芝加哥，伊利诺伊州，2009 年 3 月 8 日
-13 日

PFPD 的操作原理

火焰光度检测用于定量石化基体中的硫物质已经很多年了，虽然检测器的设计各有不同，但是所有的火焰光度检测器的操作原理都是一样的。当硫物质从气相色谱的柱子洗脱出来后在一个富氢的火焰中燃烧。在燃烧过程中，硫形成激发态的硫二聚物 (S_2^*)，当其返回到基态时发射出特定的光能量。 S_2^* 的发射范围从很弱的到很强的，光谱波长范围涵盖 300 - 500 nm。由光电倍增管 (PMT) 检测发射出来的光，PMT 的响应呈二次方的关系，比例于硫物质的含量。通常使用一片光学滤光片用于将其它物质发生的光的干扰去除掉，从而优化检测性能。

传统的 FPD，火焰保持静止，硫的选择性通过使用一片窄通滤光片传输 S_2^* 394 nm 的单带通的光，而其它硫物质发射出来的光都被挡住了。有时 FPD 使用一个挡光罩以避免烃类物质发射带来的干扰，从而导致错误的信号或者高的背景值。相反的，PFPD 使用一种传播式的火焰，在石英燃烧管内熄灭。由传播式的火焰生成的气态反应的动力学，导致发射出来的光存在一定的寿命； S_2^* 的发射与烃类物质的发射在时间上被区分开来。这个时间上的差别使得 PFPD 的硫对烃的选择性是格外好的，而且不再需要使用一片窄通的滤光片。这样一来，用于 PFPD 的宽带通滤光片，能够传输几乎所有处于 300 - 500 nm 之间的硫发射光，极大增加了灵敏度。参考 Figure 2 中关于 PFPD 操作的图解。

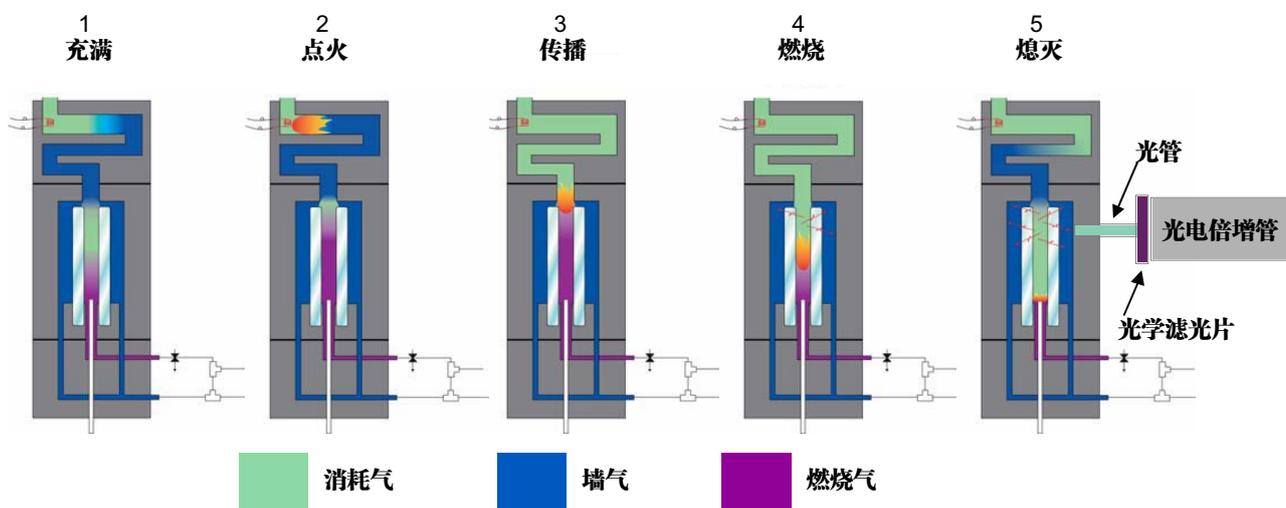


Figure 2. PFPD 的操作原理

这些设计上的差别使得 PFPD 相比于传统的 FPD 具有几个明显的优势，包括：硫对烃类物质的选择性增加 10 倍，灵敏度增加 10 倍，火焰的长期稳定性更好且没有灭火。PFPD 的电子门限也使得硫的信号线性且等摩尔，从而简化了校准，并且能够同时得到两张互相具有选择性的色谱图。

实验

一台 OI 分析仪器公司的 5380 型 PFPD 安装在 Agilent 7890 GC 上且配置为硫检测，配置信息显示于 Table 1。为了证明 PFPD 完全适用于检测和定量苯中的噻吩，制备一个四点的校准曲线涵盖测试样品中所含有的噻吩浓度。两组苯中的噻吩“盲样”来自第三方，每个样品重复分析三次。采用外标曲线计算样品的浓度并且将其与标称浓度相比较。

Table 1. 仪器配置和操作条件

PFPD 检测器	OI 分析仪器公司的 5380 PFPD
检测器	2-mm 燃烧管, BG-12 宽带光学滤光片, 氢气/空气比调谐适于硫检测, 250 °C 6-24 毫秒硫门, 线性获取模式
气相色谱仪	Agilent 7890 GC
注入口	分流/不分流, 操作于分流模式 温度 200 °C 分流比 12-1*
柱子	DB-WAX, 30-m x 0.25-mm 内径 x 0.5- μ m 膜厚 载气为氦气, 1.5 mL/分钟 恒流模式
炉温程序	50 °C 保持 1.0 分钟 10 °C/分钟至 100 °C, 保持 1.0 分钟 总运行时间为 7 分钟
* 参见结果和讨论一节	

结果和讨论

校准曲线涵盖了“盲样”中的苯中的噻吩的标称浓度，这是由 ASTM 建立的精炼苯中的噻吩的指定浓度。四个校准曲线点中的每一个都重复分析三次。所有浓度值的标样点的百分相对标准偏差 (%RSD) 都低于 1%，且线性校准曲线的相关系数 (R^2) 为 0.9991。校准结果显示于 Table 2 和 Figure 3。

Table 2. 苯中的噻吩浓度数据

浓度	0.5 ppm	1.0 ppm	1.5 ppm	2.0 ppm
重复次数 1 响应	681.5	1,648.4	2,679.5	3,772.3
重复次数 2 响应	678.3	1,639.6	2,693.1	3,723.3
重复次数 3 响应	684.2	1,633.2	2,657.5	3,777.6
平均响应	681.3	1,640.4	2,676.7	3,757.7
%RSD	0.4	0.5	0.7	0.8
所有 12 次注入的 $R^2=0.9991$				

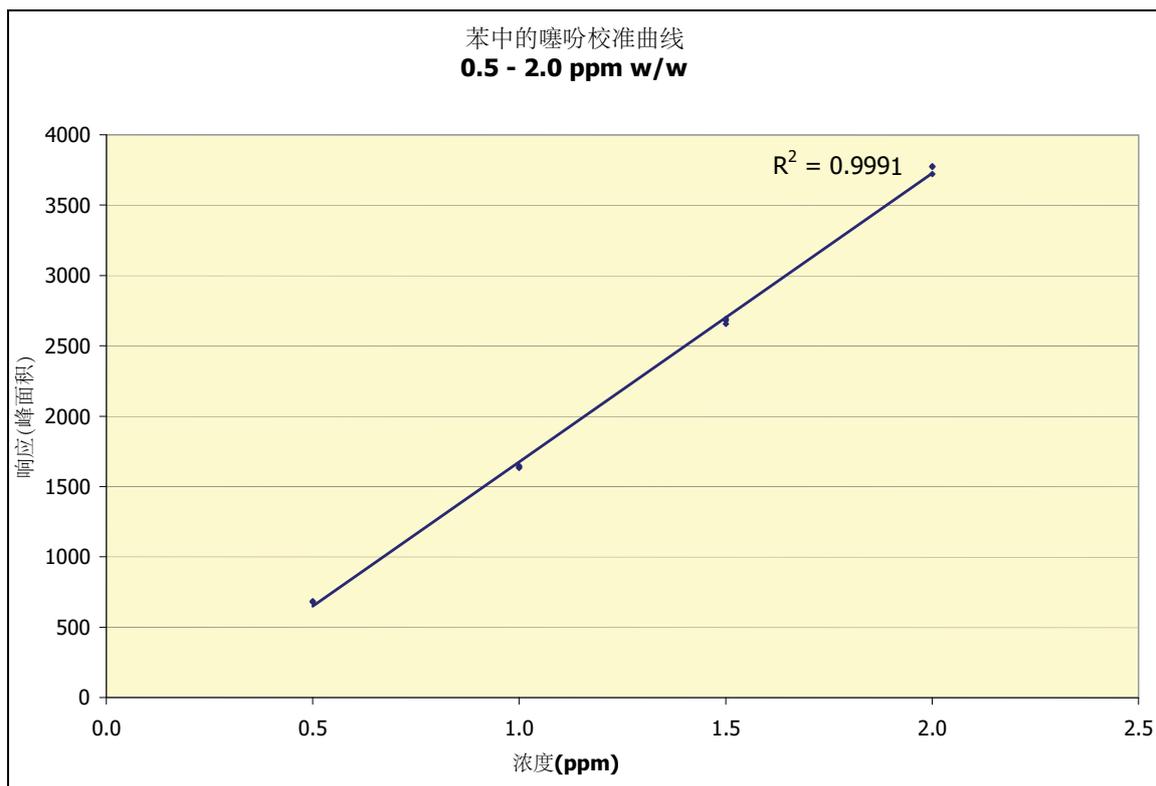


Figure 3. 精炼苯中的噻吩的校准曲线

用于方法 D4735 的一组六个“盲样”测试样品来自于第三方。六个样品重复分析三次，所有 RSD 都低于 2%。分析完成之后，比较计算得到的浓度和标称的浓度。六个样品中的五个的回收率从 96.1% 到 99.2%；而第六个样品是纯苯，没有加标噻吩。结果显示于 Table 3。

Table 3. ASTM 方法 D4735 测试样品结果

样品标识符	A	B	C	D	E	F
期望浓度	0.0 ppm	1.85 ppm	2.20 ppm	1.20 ppm	0.60 ppm	0.80 ppm
重复次数 1 浓度 (ppm)	0	1.80	2.18	1.15	0.58	0.78
重复次数 2 浓度 (ppm)	0	1.81	2.19	1.16	0.60	0.78
重复次数 3 浓度 (ppm)	0	1.79	2.18	1.15	0.59	0.79
平均浓度 (ppm)	0	1.80	2.18	1.15	0.59	0.78
%RSD	N/A	0.6	0.5	0.4	1.6	1.4
% 回收率	N/A	97.3%	99.2%	96.1%	98.3%	97.9%

用于方法 D7011 的一组七个“盲样”测试样品也重复分析三次。与第一组样品一样，一个样品是纯苯，没有做加标。第七个样品，样品 G 加标噻吩至一个格外低的浓度，0.03 ppm (30 ppb)，采用 Table 1 中列出的条件不能被检出。将分流比从 12-1 缩小为 3-1，30-ppb 的噻吩就能够轻松地检出，并且能够采用另外一条校准曲线进行定量。来自 D7011 测试样品的结果显示于 Table 4。30-ppb 噻吩测试样品的色谱图显示于 Figure 4。

Table 4. ASTM 方法 D7011 测试样品结果

样品标识符	A	B	C	D	E	F	G*
期望浓度	0.80 ppm	1.00 ppm	1.85 ppm	1.20 ppm	0.0 ppm	0.60 ppm	0.03 ppm
重复次数 1 浓度 (ppm)	0.77	0.98	1.78	1.12	0	0.59	0.030
重复次数 2 浓度 (ppm)	0.77	0.96	1.84	1.12	0	0.58	0.027
重复次数 3 浓度 (ppm)	0.77	0.97	1.83	1.09	0	0.57	0.027
平均浓度 (ppm)	0.77	0.97	1.82	1.11	0	0.58	0.028
%RSD	0.3	1.3	1.9	1.5	N/A	1.2	1.1
% 回收率	96.3%	97.0%	98.2%	92.5%	N/A	96.7%	93.3%
* 参见结果和讨论一节							

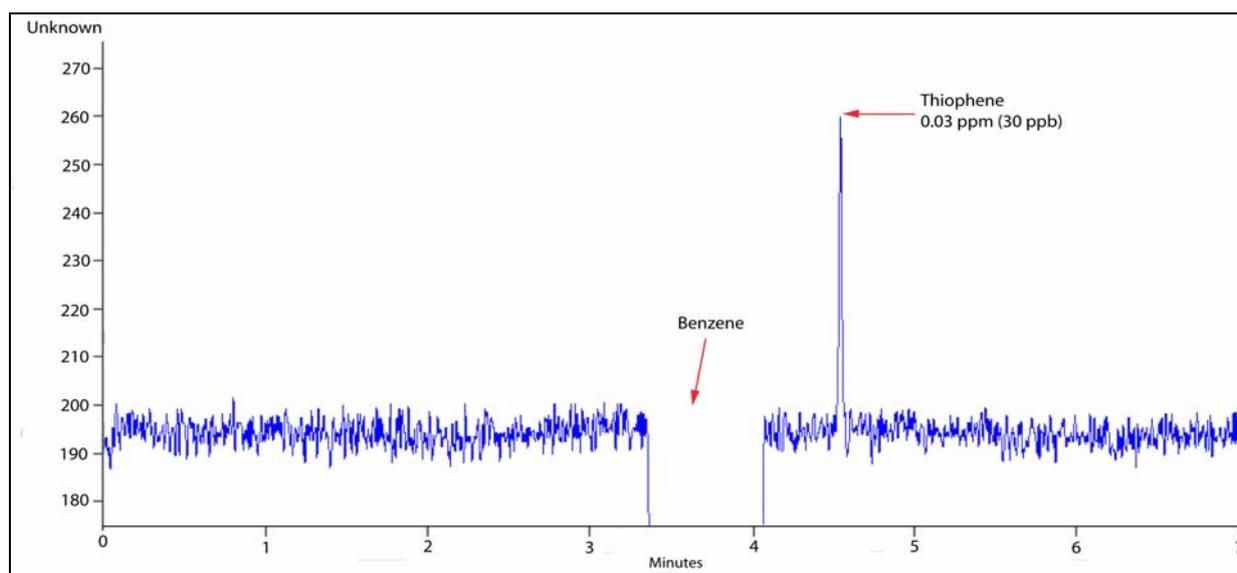


Figure 4. PFPD 得到的苯中的噻吩的色谱图，0.03 ppm (30 ppb)

结论

脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 极其适用于遵照 ASTM 方法 D4735 和 D7011 分析苯中的噻吩，很轻松地就能够满足这两个方法规定的质控判据。PFPD 的长期稳定性和线性的硫响应为用户提供了一套使用简便且只需要极少的日常维护、甚至不需要日常维护的检测系统。

参考

1. ASTM 标准 D4735, 2002, “采用气相色谱检测精炼苯中的痕量噻吩的标准测试方法” ASTM 国际, West Conshohocken, PA, www.astm.org
2. ASTM 标准 D7011, 2004, “2002, “采用气相色谱和硫选择性检测器检测精炼苯中的痕量噻吩的标准测试方法” ASTM 国际, West Conshohocken, PA, www.astm.org

感谢

两组“盲样”测试标准由 DCG Partnership 1, Ltd. in Pearland, TX. 提供。



P.O. Box 9010
College Station, TX 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • Fax: (979) 690-0440 • www.oico.com