

# 结合电化学硫化物检测器检测

## 饮料级 CO<sub>2</sub> 中的痕量杂质

### 简介

珀金埃尔默与 Arnel 联手开发了新型分析仪系列，用于测量饮料级二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 中的痕量硫和其它杂质。此系列分析仪将独特的电化学硫化物检测器\* (ASD) 融入其中。

每一种担保式交钥匙解决方案都有一个不同的功能组，分别用来满足 CO<sub>2</sub> 制造商、配送商以及饮料生产商或用户的需求。表 1 所示为每种分析仪在测量各种化合物时所能达到的最小检出限 (MDL)。

共有 16 种不同的型号，其中 8 种型号具有手动气动控制功能，而另外 8 种型号具有电子流量控制气路功能 (PPC)。许多型号都包括了多检测器配置以满足检测硫以外的杂质的需要。这些分析仪支持国际饮料技术专家协会 (ISBT) 所提出的“纯度分析”规范。该规范要求是在亚 ppm 级测量烃、含氧化合物和芳烃（如苯）。

表 1. 测量的化合物和每种分析仪的 MDL

分析的化合物	执行分析的型号	最小检出限 (MDL)
苯	6030、6430、6038、6438	5 ppb
乙醛	6031、6431、6038、6438	50 ppb
有机硫成分	6025、6425、6030、6430 6031、6431、6038、6438	10 ppb
乙醇、酮和烃成分	6031、6431、6038、6438	5 到 15 ppb
其它芳烃成分	6030、6430、6038、6438	5 ppb

表 2. 气相色谱仪/电化学硫化物检测器型号对照表

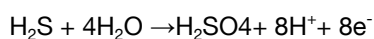
型号	说明	检测器	渗透室	联机功能
6025 和 6025PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫	电化学硫化物检测器	否	是
6425 和 6425PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫	电化学硫化物检测器	是	是
6030 和 6030PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫和芳烃	电化学硫化物检测器/光离子化检测器	否	是
6430 和 6430PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫和芳烃	电化学硫化物检测器/光离子化检测器	是	是
6031 和 6031PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫和烃	电化学硫化物检测器/火焰离子化检测器	否	是
6431 和 6431PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫和烃	电化学硫化物检测器/火焰离子化检测器	是	是
6038 和 6038PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫、芳烃和烃	电化学硫化物检测器/光离子化检测器/火焰离子化检测器	否	是
6438 和 6438PPC	饮料级 CO <sub>2</sub> 中的痕量硫、芳烃和烃	电化学硫化物检测器/光离子化检测器/火焰离子化检测器	是	是

\* 正在申请专利或已获得专利。

## 电化学硫化物检测器的组成部件

ASD (图 1) 由三个主要部件构成。在 Clarus® GC 主柱温箱的顶部安装有一个带有石英高温分解区的高温微反应器，用于燃烧含有高浓度碳的样品。在还原性气氛中，含有硫杂质的样品于微反应器内与反应气体（氢气-空气或氢气）混合，以形成硫化氢 (H<sub>2</sub>S)。在反应器内形成的 H<sub>2</sub>S 随后被吹扫到电化学池进行测量。电化学传感器包括 3 个电极（感应、计数和参比），以及密封在底座中的电解液。

在电流分析模式下，电化学传感器通过在感应电极（相对于参比电极，其电势保持不变）处氧化来自样品成分的 H<sub>2</sub>S 进行操作。传感器中检测到的电流与样品成分中的 H<sub>2</sub>S 浓度是成比例的。感应电极处发生的电化学反应方程式如下：



电化学传感器对硫的检测灵敏度较高 ( $\leq 1$  ppb H<sub>2</sub>S)，并且响应时间短 (<1 秒)。传感器安装在 Clarus 气相色谱仪顶部的后侧检测器口。

气相色谱仪的旁边装有一个小型电子模块 (图 1)，用于控制反应气体。该电子模块通过电缆与传感器连接，以便获取数据。

## 电化学硫化物检测器的精确性和稳定性

电化学硫化物检测器系统具有出色的精确性和长时间的稳定性 (图 2)。峰高稳定性体现在，在超过 24 小时的时间段内相对标准偏差 (RSD) 为 1.2%。

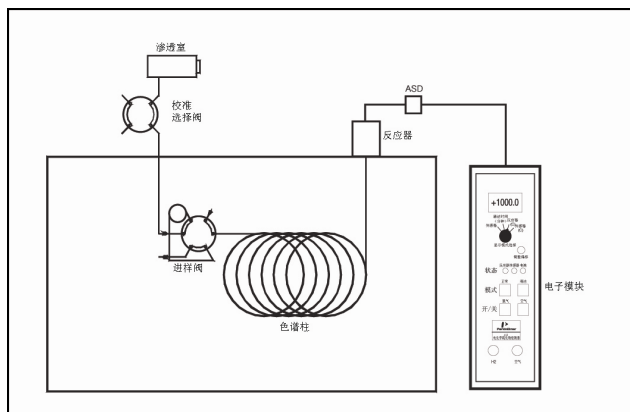


图 1. 珀金埃尔默和 Arnel 联合设计的气相色谱仪-电化学硫化物检测器系统示意图。

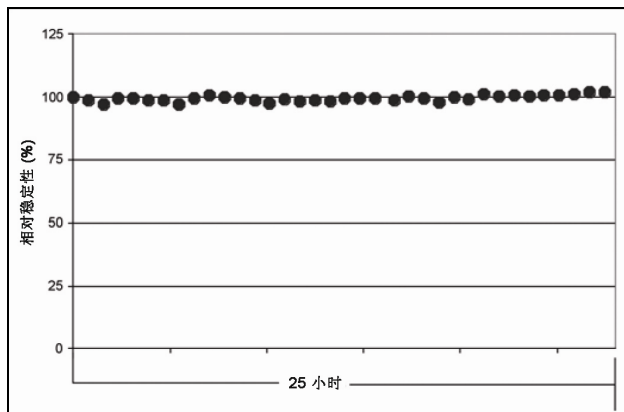


图 2. 电化学硫化物检测器长时间稳定性 - 饮料级 CO<sub>2</sub> 中的 280 ppb 二甲基硫 (DMS) 标准。

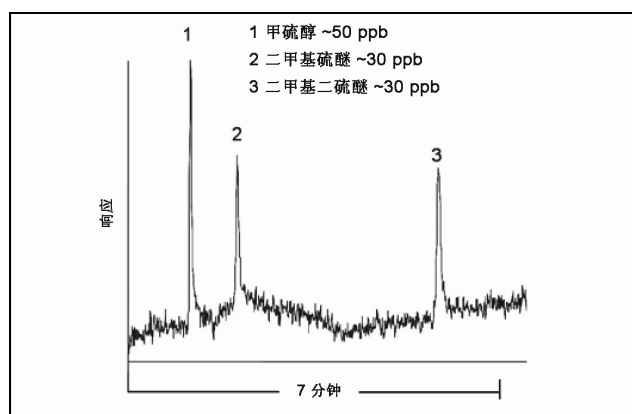


图 3. 使用电化学硫化物检测器对三种硫化物的低水平响应。

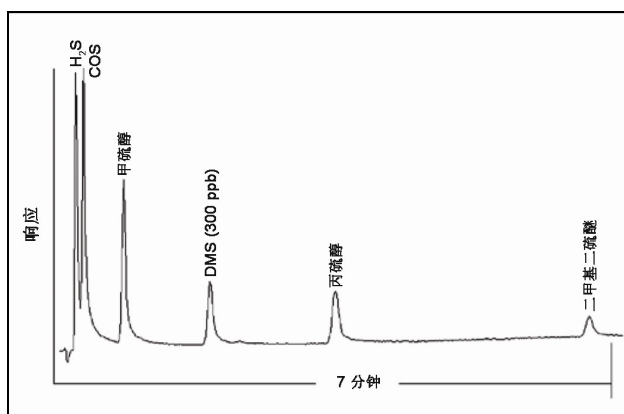


图 4. 显示在 CO<sub>2</sub> 样品基体中加入的硫标准样本的色谱图。

## 硫化物的最小检出限

如图 3 所示, 有机硫化物的 MDL 是一亿分之一 (10 ppb) 硫, 等摩尔响应值相当于 20 ppb 的二甲基硫 (DMS)。

## 饮料级 CO<sub>2</sub> 中痕量硫杂质的色谱

可以轻松地在低 ppb 级别对痕量硫化物进行测量。图 4 显示了使用电化学硫化物检测器系统进行饮料级 CO<sub>2</sub> 分析所得到的色谱图。

## 从光离子化检测器和火焰离子化检测器通道获得的色谱

光离子化检测器通道对苯有极高的灵敏度。它对 CO<sub>2</sub> 的反应也很灵敏, 这意味着必须将苯与 CO<sub>2</sub> 分开。极性色谱柱用于将苯延迟到 CO<sub>2</sub> 被洗脱。其它芳烃 (如甲苯和二甲苯) 也在此通道上进行分析 (图 5)。

火焰离子化检测器通道使用极性色谱柱来分离乙醇。这种色谱柱的另一个优点是保留的轻质非极性烃较少。它们作为单峰通过, 由火焰离子化检测器检测 (图 6)。也可在此通道上分离并测量苯。火焰离子化检测器上的苯检出限没有光离子化检测器通道上的灵敏。

## 管路设计特点

一般而言, 分析仪型号分为 1 个、2 个和 3 个分析通道, 具体取决于型号是什么 - 图 7 所示为 6430 型号的管路图。所有型号的功能组都是一致的, 并且设计初衷都是消除系统活性:

- 采样阀直接垂直于色谱柱以最大限度减小峰扩展, 同时最大化再现性并消除进样口对轻质化合物的选择性。
- 所有与样品接触的表面都由硫惰性材料构造而成, 以消除对硫化物的反应活性。
- 建议使用仪器自带的渗透管室进行校准 - 这样可以消除产生伴生错误的校准柱内部表面活性。

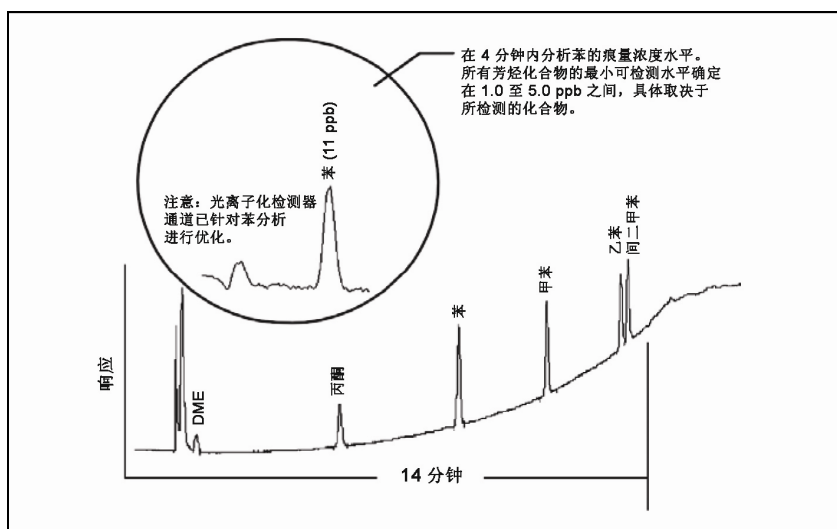


图 5. 光离子化检测器通道的色谱。

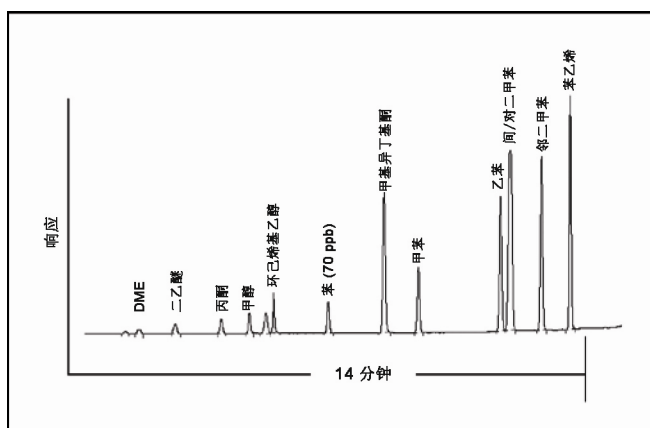


图 6. 火焰离子化检测器通道的色谱 (乙烯基乙二醇在大约 11 分钟内洗脱)。

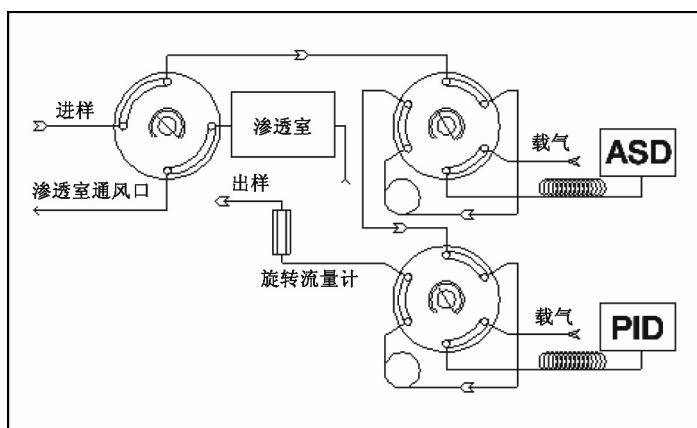


图 7. 双通道 6430 型号分析仪的管路图。

### 渗透管校准室选件

仪器自带的加热式渗透管校准室是 6425、6430、6431 和 6438 型号的附加功能。此选件不但可以节省空间和成本，并且如前所述，消除了产生校准柱活性的可能性。

渗透室安装在气相色谱仪的顶部（图 8），并能容纳多达四个不同的渗透管。所有包含渗透室选件的型号都随附经过认证的 DMS 渗透管。6430 型号随附经过认证的附加的苯渗透管；6431 型号随附经过认证的附加的乙醇渗透管；6438 型号随附所有三种经过认证的渗透管。分析仪随附的渗透管已在分析仪和 NBS 可追踪渗透管校准器中进行了测试。在温度为 50 °C、流量为每分钟 100 mL 的情况下，两种校准方法之间的差值通常小于 5%。有关两种校准方法在检测器响应方面的差别，请参考随分析仪提供的用户手册。



图 8. 渗透管校准室系统。

渗透管校准室选件还包括一个旋转流量计和一个手动四通气流选择阀。该四通阀门可将来自渗透室或气体样品的气体送至分析仪。已校准的旋转流量计用于表明目前流经渗透室的稀释气体体积是否正确。旋转流量计还在样品通过气体样品环时用作样品流量指示器。

### 其它选件

#### 4085 型号液态 CO<sub>2</sub> 气化装置

4085 型号液态二氧化碳气化装置用于气化液态二氧化碳。该技术概念以 ASTM 方法 D-2712 中介绍的采样装置设计为基础，在处理和膨胀液态二氧化碳方面进行了改进。

该装置用于从液态二氧化碳生成气体样品，以进行精确的痕量杂质分析。也可将其用于填充远程实验室的装运容器，以便进行验证分析。

针对某些应用领域还提供了—个低温附件。

### 用户界面软件和适用于工厂操作的自动化多点采样

可将工厂操作系统附加到分析仪，并按照各个客户的需求对其进行设计。这些适用于按钮式工厂操作的选件包括自动化系统、联机系统、多点流系统或汽车采样系统，以及用于简化数据处理、监测和控制的用户界面软件（图 9）。

#### 3062 型号报告软件

利用 3062 型号报告软件，可通过 Microsoft® Excel® 的完整功能来生成定制报表和进行计算。它也能用来将生成的报表转换成多种语言。

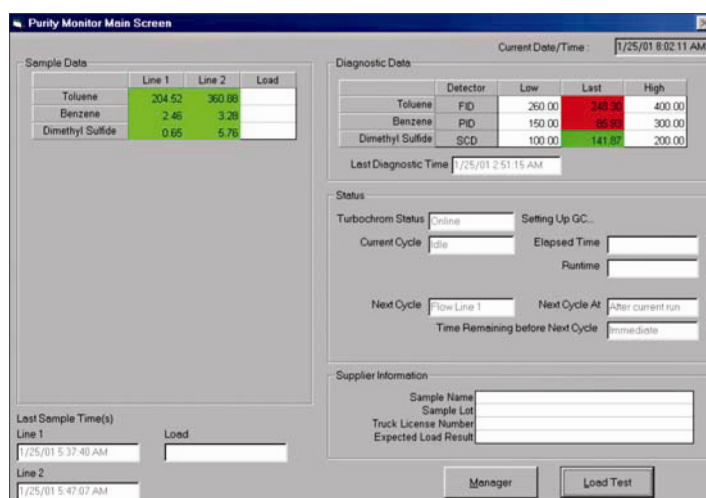


图 9. 用户界面软件的主屏幕。

3062 型号报告软件随多通道分析仪免费提供。

3062 型号是一个必须由用户定制的 Excel<sup>®</sup> 工作簿。要有效地使用此软件，您需要具备 TotalChrom<sup>®</sup> 数据处理软件和 Microsoft<sup>®</sup> Excel<sup>®</sup> 并且充分了解这两种应用软件。TotalChromand Excel<sup>®</sup> 未包含在内，您必须单独购买。

ASD 规格	
检测能力:	10 ppb 硫 (相当于 20 ppb DMS)
高选择性:	$\geq 10^6$ gS/gCO <sub>2</sub>
峰高精确性和稳定性:	24 小时内相对标准偏差 (RSD)<5%
线性范围:	$10^3$
动态范围:	$10^5$
对硫的响应:	等摩尔

**PerkinElmer, Inc.**  
940 Winter Street  
Waltham, MA 02451 USA  
电话: (800) 762-4000 或  
(+1) 203-925-4602  
[www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)



要获取全球办事处的完整列表，请访问 [www.perkinelmer.com/lasoffices](http://www.perkinelmer.com/lasoffices)

©2008 PerkinElmer, Inc.保留所有权利。珀金埃尔默徽标和外观设计是珀金埃尔默有限公司的注册商标。TotalChrom 是珀金埃尔默有限公司或其子公司在美国和其它国家/地区的注册商标。Microsoft 和 Excel 是 Microsoft Inc. 的注册商标。文中提及的所有其它非珀金埃尔默有限公司及其子公司所有的商标均为其各自所有者的财产。珀金埃尔默保留随时更改本文档的权利，恕不另行通知，并且对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。