

石油中硫和氯的自动快速燃烧炉 - 离子色谱联用技术检测

王 碗^{1,2}, 刘 肖², 屈 锋¹, 蔡亚岐², 牟世芬²

(1. 北京理工大学 生命科学与技术学院, 北京 100081; 2 中国科学院生态环境研究中心
环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要: 采用一种全新的以燃烧方式处理样品的前处理仪器——自动快速燃烧炉 (AQF) 与离子色谱联用的技术, 开发出测定石油中硫和氯的方法。色谱条件: 碳酸盐/氢氧化物双重选择性 AS14A 离子色谱分离柱, 碳酸钠-碳酸氢钠缓冲溶液等度淋洗, 抑制型电导检测。样品经过 AQF 装置分段燃烧约 11 min 后, 在线进入离子色谱系统进行分析。该方法对硫、氯的检出限 ($S/N=3$) 分别为 52 和 60 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数均为 0.999 9, 样品和标准溶液中硫和氯的 RSD 范围分别为 4.24%~4.51% 和 2.51%~5.06%, 硫的回收率为 112%~116%, 氯的回收率为 94%~98%。

关键词: 自动快速燃烧炉; 离子色谱; 燃烧; 硫; 氯

中图分类号: O657.75; O613.42; O613.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2007)06-0873-04

Determination of Sulfur and Chlorine in Petroleum by Automatic Quick Furnace - Ion Chromatography

WANG Wan^{1,2}, LIU Xiao², QU Feng¹, CAI Ya-qi², MOU Shi-fen²

(1. College of Life Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2 State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for
Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A method is presented for the determination of sulfur and chlorine in petroleum using ion chromatography (IC) with automatic quick furnace (AQF) for sample preparation. The sample was burnt in AQF according to the segmented program in about 11 min, followed by on-line injection to IC and detected by the suppressed conductivity detector. The IonPac AS14A column was used with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ buffer solution as the isocratic eluent. The detection limits of sulfur and chlorine were 52 $\mu\text{g/L}$ and 60 $\mu\text{g/L}$ ($S/N=3$) with correlation coefficient of 0.999 9, respectively. The RSD (for peak area) ranges for the determination of sulfur and chlorine in sample and standard were 4.24% - 4.51% and 2.51% - 5.06%, respectively and the average recovery ranges for sulfur and chlorine were 112% - 116% and 94% - 98%, respectively. The method has been applied to the determination of sulfur and chlorine in actual samples.

Key words: automatic quick furnace (AQF); ion chromatography; burning; sulfur; chlorine

在石油炼制及化工生产过程中, 硫的存在会影响油品的储存安定性和使用性能, 使油品发生恶臭和着色, 造成设备管线腐蚀、催化剂中毒, 使汽油的感铅性下降, 影响润滑油添加剂效果等。氯会腐蚀设备, 引起管线堵塞, 而且还会加大催化剂的消耗及影响产品质量。因此石油中硫、氯含量的准确测定对于生产、科研和环境保护都有重要的意义^[1-2]。

检测石油中硫的经典方法有管式炉法、燃灯法、氧弹法等, 近年来亦有报道采用 X 射线光谱法和微库仑法等进行测定。前者仪器装置复杂、步骤繁冗、费时费力, 难以实现自动化, 耗时较多; X 射线光谱法测定精密度高, 但使用范围较窄, 而且不能满足痕量分析的要求; 微库仑法需要复杂的试样前处理。而石油中氯的测定较多采用微库仑法, 同样存在上述问题^[3-5]。

收稿日期: 2006-10-02; 修回日期: 2006-12-06

基金项目: 国家重点基础研究计划 (973) 资助项目 (2003CB415001); 中国科学院优秀博士论文科研基金资助项目

作者简介: 王 碗 (1983-), 男, 江苏滨海人, 硕士研究生; 通讯作者: 蔡亚岐, Tel: 010-62849182, E-mail: caiyaqi@rcees.ac.cn

本文采用自动快速燃烧炉与离子色谱联用技术测定石油中的硫和氯。结合 AQF 的自动化特性和离子色谱的高灵敏度, 能够实现操作过程的连续自动化, 获得稳定的回收率, 较好的重复性, 省时省力, 对环境无污染, 而且一次进样可以同时完成对硫、氯的测定^[6]。将该方法应用于实际样品的检测, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex IC90型离子色谱仪, Chromleon 6.7 色谱工作站。所用 Na_2CO_3 - NaHCO_3 淋洗液由 Dionex 公司淋洗液储备液稀释制得。所有用水均为电阻率 $18.3 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

Mitsubishi AQF-100型自动快速燃烧炉, 由自动进样器装置(ABC)、自动燃烧装置(AQF)和吸收装置(GA-100)组成, 采用 AQF-100 System Program 1.04 版工作站进行控制。硫、氯标准(微库仑分析石油及石油化工产品中硫、氯含量的对照样品, 100、1 000 mg/L)购自石油化工科学研究院分析仪器开发中心。配制吸收液所用磷酸盐标准储备液购自国家标准物质研究中心, 所用双氧水为国产分析纯。

1.2 实验条件

离子色谱系统 Dionex InPac AS14A 分离柱和 InPac AG14A 保护柱, $8.0 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 等度淋洗, ALTA5 抑制器, 流速为 1.0 mL/min 。离子色谱分析时间为 16.5 min 。

AQF 系统: 在工作时, 氧气流速为 400 mL/min , 氩气流速为 200 mL/min ; 进口温度为 900 , 出口温度为 $1 000$; 分段燃烧位置和燃烧时间如表 1 所示; 吸收液体积为 5 mL ; 进样燃烧前需空烧两次石英舟; 离子色谱的进样体积为 $100 \mu\text{L}$, ABC 自动进样器进样量不超过 16 mg 。

表 1 AQF 燃烧分析程序
Table 1 Parameters for AQF

Position 1	Burning time 1	Position 2	Burning time 2	Position 3	Burning time 3	Final position	Cooling time	Speed of boat
l/cm	t/s	l/cm	t/s	l/cm	t/s	l/cm	t/s	$v/(\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$
100	60	130	160	150	180	180	60	10

2 结果与讨论

2.1 AQF - 离子色谱联用技术

AQF 燃烧和吸收的原理: 样品由氩气携带进入裂解炉燃烧至 $800 \sim 1 100$ 进行裂解反应后, 含硫和卤素的化合物的样品被 O_2 氧化, 并为吸收池吸收, S 元素转换成 SO_4^{2-} , 卤素单质转换成卤素离子, 吸收池的样品进入离子色谱后进行分析, 在吸收溶液中添加标准物质 PO_4^{3-} , 对样品测定结果进行校正^[7]。

2.2 进样与吸收

2.2.1 进样 本实验使用的原油样品, 性状介于固体和液体之间, 可以不借助于石英棉直接涂抹在石英舟壁上。进样量要合适, 既不能太大也不能太小。石油样品质量大于 16.5 mg , 就会导致燃烧不完全, 管路出现黑色污染物。故实验选择进样量为 15 mg 。

另外, 为了避免燃烧不完全的问题, 合适的燃烧程序的选择也很重要。由于燃烧管越靠内的位置温度越高, 而随着温度升高油相样品挥发加剧。AQF 的氧气的流速为定值易在靠内的位置由于瞬间氧气不足而燃烧不充分。所以在设定燃烧程序时, 延长了低温时即 Position 1 的燃烧时间, 使样品缓慢地挥发, 与氧气充分混合。选择进样 15 mg 时, 分别在低温燃烧时间为 30 、 40 、 50 、 60 、 70 s 进行了实验, 发现 50 s 以下就会出现燃烧不完全的情况。所以实验选择 60 s 的低温燃烧时间。

2.2.2 吸收液 吸收液中加入 PO_4^{3-} 可以作为内标, 且磷酸盐溶液为强碱弱酸盐, 作为吸收液利于对酸性的燃烧产物的吸收。样品燃烧后硫主要以 SO_3 形式存在, 可能有少量的 SO_2 , 双氧水能将它氧化转化成 SO_4^{2-} 的形式。随着双氧水浓度的增高, 转化率也升高; 但是过高浓度的双氧水会对离子色谱柱造成不可逆损害。试验了双氧水体积分数分别为 0% 、 0.06% 、 0.12% 、 0.18% 、 0.24% 、 0.30% 的吸收液。结果显示, 由于 SO_2 的量很少, 随着双氧水含量的增加, SO_4^{2-} 峰面积值变化不大, 增大趋势

小, 综合考虑选择体积分数为 0.18% 的双氧水。

故本实验采用 2 mg/L 的 PO_4^{3-} 和体积分数为 0.18% 双氧水混合溶液作为吸收液。

2.3 标准曲线的制作

由于前处理过程和标准品的特殊性, 采用进样针准确控制不同的进样体积和采用不同浓度的标准品的方法, 从而在吸收液中配制了一系列的质量浓度, 即 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、3.0、5.0、7.0、10.0、20.0、30.0 mg/L 的 S, 0.6、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、20.0、30.0 mg/L 的 Cl。

S、Cl 的质量浓度 (x , mg/L) 与色谱峰面积 (y , $\mu\text{S} \cdot \text{min}$) 成良好线性关系。S: $y = 1.4889x - 0.2637$, $r = 0.9999$, Cl: $y = 0.3993x + 0.0097$, $r = 0.9998$ 。

采用不同进样体积的方法不会影响检测结果, 这是因为所有样品都会经高温燃烧后转化为气体 (包括水蒸气、二氧化碳、二氧化硫、卤素或卤化氢等), 而吸收液的体积固定为 5 mL, 不会因为从 ABC 进样样品体积的变化而产生太大影响。

2.4 重复性

在选定的燃烧和色谱条件下, 选择 4 号石油样品连续 7 次进样, 进样量 15.3 mg 左右, 结果表明, SO_4^{2-} 、 Cl^- 重复性良好, Cl^- 保留时间、峰面积的 RSD 分别为 0.07%、5.06%, SO_4^{2-} 保留时间、峰面积的 RSD 分别为 0.10%、4.51%。 SO_4^{2-} 、 Cl^- 检出限分别为 52 和 60 $\mu\text{g/L}$ ($S/N = 3$)。

另外, 还进行了下列试验, 进 7 次 20 μL Cl^- 和 50 μL SO_4^{2-} 的混合标准样品, Cl^- 保留时间、峰面积的 RSD 分别为 0.11%、2.51%, SO_4^{2-} 保留时间、峰面积的 RSD 分别为 0.05%、4.24%。

2.5 检测结果与回收率实验

2.5.1 结果 将石油样品分成 9 组, 分别编为 1~9 号。在石英舟上分别加各样品约 10.5 mg, 采用实验方法进行燃烧、吸收和离子色谱分析, 所得结果如表 2 所示。

2.5.2 回收率 实验取 1 号和 4 号样品进行 S、Cl 的加标实验, 所得硫的回收率为 112%~116%, 氯的回收率为 94%~98%, 比较理想。回收率结果如表 3 所示, 4 号样品加标色谱图如图 1、2 所示。

表 2 样品测定结果

No	Mass of sample m/g	Content $w/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	
		Cl	S
1	0.0105	0.073	1.62
2	0.0106	0.034	2.39
3	0.0104	1.850	1.83
4	0.0107	0.980	2.26
5	0.0105	0.072	2.02
6	0.0105	0.050	2.01
7	0.0106	0.078	1.96
8	0.0105	0.095	1.86
9	0.0105	0.066	1.97

表 3 样品回收率实验数据

Table 3 Recovery results

Sample No	Content $o/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		Added $A/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		Found $F/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		Recovery $R/\%$	
	Cl	S	Cl	S	Cl	S	Cl	S
1	0.073	2.7114	1.0000	4.0000	1.0171	7.3708	94	116
4	1.9814	4.1293	1.0000	4.0000	2.9643	8.6284	98	112

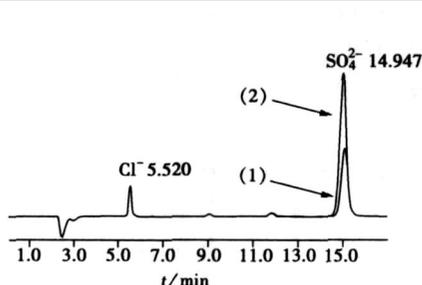


图 1 石油样品 4 号及加 S 标色谱图
Fig. 1 Chromatogram of 4# sample and its spiked sulfide standard peaks
(1) sulfide(样品峰); (2) sulfide standard spiked(加 S 标后的样品峰)

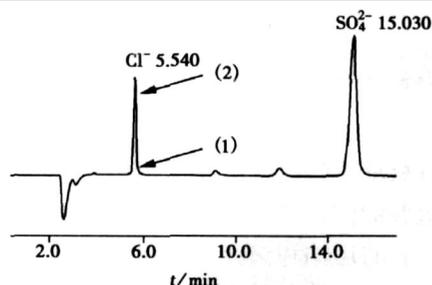


图 2 石油样品 4 号及加 Cl 标色谱图
Fig. 2 Chromatogram of 4# sample and its spiked chloride standard peaks
(1) chloride(样品峰); (2) chloride standard spiked(加 Cl 标后的样品峰)

(下转第 879 页)

表 3 合成样的测定结果 ($n=5$)^{*}
Table 3 Analytical results of synthetic samples ($n=5$)^{*}

Sample	DNA original /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Coexistent components	Found /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery R/%	RSD $s_r/\%$
1	2.590	Co^{2+} , Mn^{2+} , Cetyl trimethyl- ammonium bromide (CTMAB)	2.577	100	7.1
2	2.590	Ca^{2+} , Pb^{2+} , Glucose	2.618	101	7.1
3	2.590	Mg^{2+} , Ni^{2+} , -Cyclodextrine	2.320	93	2.9

* $c(\text{Fe}^{3+}) = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $c(\text{Co}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; $c(\text{Mn}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$; $c(\text{CTMAB}) = 2.76 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; $c(\text{Ca}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; $c(\text{Pb}^{2+}) = 6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$; $c(\text{glucose}) = 5.56 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$; $c(\text{Mg}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $c(\text{Ni}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; $c(\text{-cyclodextrine}) = 8.87 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

参考文献:

- [1] HUANG C Z, LI Y F, MAO J G, et al. Determination of protein concentration by enhancement of the preresonance light scattering of , , -tetrakis(5-sulfothieryl) pophine[J]. Analyst, 1998, 123(6): 1401 - 1406
- [2] HUANG C Z, LI K A, TONG S Y. Determination of nucleic acids by a resonance light-scattering technique with , , , -tetrakis[4-(trimethylammonium) phenyl] pophine[J]. Anal Chem, 1996, 68(13): 2259 - 2264
- [3] HUANG C Z, LI K A, TONG S Y. Determination of nucleic acids in nanogram by their enhancement effect on the resonance light-scattering of cobalt() /4-[(5-chloro-2-pyridyl) azo]-1, 3-diaminobenzene complex[J]. Anal Chem, 1997, 69(3): 514 - 520
- [4] 韩志辉, 吕昌银, 杨胜圆, 等. 银 - 邻菲罗啉 - 酸性三苯甲烷染料体系共振瑞利散射法测定痕量银 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 69 - 72
- [5] 黄承志, 李原芳, 奉萍. 共振光散射光谱的校正 [J]. 分析化学, 2001, 29(7): 832 - 835
- [6] 黄承志, 李原芳, 奉萍, 等. 铝离子与脱氧核糖核酸作用的共振光散射研究 [J]. 分析化学, 2002, 30(4): 473 - 477
- [7] 陈粤华, 刘忠芳, 胡小莉, 等. 铬 () 与蛋白质相互作用的共振瑞利散射光谱及其分析应用 [J]. 分析化学, 2005, 33(6): 802 - 804
- [8] HORNE D A, DERVAN P B. Recognition of mixed-sequence duplex DNA by alternate-strand triple-helix formation[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2435
- [9] 计亮年, 黄锦汪, 莫庭焕. 生物无机化学导论 [M]. 广州: 中山大学出版社, 2001: 259
- [10] 达毛拉·杰立里, 黄承志. 酚酞花红与 DNA 作用的共振光散射特征及微量 DNA 的光散射 [J]. 分析化学, 1999, 27(10): 1204 - 1207

(上接第 875 页)

参考文献:

- [1] 陈少红. 石油产品硫含量测定方法 [J]. 山东化工, 2003, (32): 41 - 42
- [2] 寇拴虎, 田金光, 狄延琴. 微库仑法测定原油盐含量影响因素的研究 [J]. 延安大学学报: 自然科学版, 2005, 24(2): 61 - 63
- [3] 刘软群, 吴慧玲. 微库仑法测定重整汽油中氯含量 [J]. 石化技术与应用, 2000, 18(3): 177 - 179
- [4] 王宏, 郑雷青, 陈毅敏, 等. 电弧引燃炉法快速测定石油产品硫含量研究 [J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(5): 223 - 226
- [5] 赵霞, 杨波, 田松柏, 等. 电化学分析方法在测定石油及其产品非金属元素含量中的应用 [J]. 分析仪器, 2005, (2): 1 - 5
- [6] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 2版, 北京: 化学工业出版社, 2005: 4 - 6
- [7] 刘肖, 张萍, 蔡亚岐. AQF - 离子色谱联用技术检测 1,4-丁炔二醇中全氯 [J]. 现代科学仪器, 2006, (2): 74 - 76