

仪器装置与实验技术

离子色谱法间接检测原油中的硫化氢含量

曾小岚¹, 刘君¹, 李丹¹, 赖瑾瑾², 刘建华¹

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学
环境科学与工程系 系统分析研究所, 北京 100084)

摘要: 原油中的硫化氢(H_2S)经氮气吹脱, 碱性双氧水吸收转化为 SO_4^{2-} , 离子色谱法测定 SO_4^{2-} 含量, 从而间接得到 H_2S 的含量。通过正交实验优化了氮气吹脱-双氧水吸收氧化的实验条件, 发现吸收液中双氧水浓度和氮气流量对转化效率影响显著。当双氧水含量为 3.0% ()、氮气吹脱流量为 0.2 L/min、吹脱时间为 30 min、NaOH 浓度为 0.1 mol/L 时, H_2S 转化为 SO_4^{2-} 的效率最高。方法的 RSD 为 1.18%, 原油中硫化氢的加标回收率为 89%~111%, 检出限为 0.042 $\mu g/g$, 该法不受油样粘度和色度影响, 适用于原油及其馏分油中硫化氢含量的测定。

关键词: 硫化氢; 离子色谱; 原油

中图分类号: O657.75; O622.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)06-0108-04

Indirect Determination of H_2S in Crude Oils by Ion Chromatography

ZENG Xiao-lan¹, LIU Jun¹, LI Dan¹, LAI Jin-jin², LIU Jian-hua¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The hydrogen sulfide (H_2S) in crude oils was oxidized to SO_4^{2-} by alkaline H_2O_2 containing in the absorption cell after blowing and carrying by nitrogen gas into cell. H_2S was measured indirectly based on the determination of SO_4^{2-} by ion chromatography (IC). The optimum experimental conditions for transforming H_2S into SO_4^{2-} were selected by orthogonal experiments. It is found that the concentration of H_2O_2 in absorbing solution and the flux of N_2 have significant effects on the transforming efficiency. The optimum transformation conditions are: 3.0% () H_2O_2 , 0.2 L/min N_2 carrier gas flow and 30 min blowing time and 0.1 mol/L NaOH. The detection limit of H_2S was 0.042 $\mu g/g$, the RSD was 1.18%, and the spiked recoveries of H_2S in crude oil ranged from 89% to 111%. The method could be applied to the determination of H_2S in crude oil and its distillates since the method is not affected by the viscosity and chromaticity of the oil.

Key words: Hydrogen sulfide; Ion chromatography; Crude oil

在原油储运和加工过程中, 硫化氢会产生湿硫化氢腐蚀效应^[1], 对设备造成严重腐蚀。这种腐蚀效应曾酿成多次事故, 对此文献 [2] 已有报道。

目前, 检测油品中硫化氢含量的方法主要有碘量法^[2]、分光光度法^[3]、间接原子吸收法和电化学法^[4-5]等。这些方法要求油品的色度较低, 且比较透明, 因此不适合原油中硫化氢含量的测定。ASTM (American Society of Testing Materials, 美国材料实验协会) 提供了测定原油和渣油中硫化氢的方法^[6]。该方法需要专门的硫化氢检测装置, 检测范围在 5~4 000 $\mu mol/mol$ 。

离子色谱法应用广泛^[7], 但将其运用于石油样品中硫化氢测定的报道还不多。本研究采用离子色谱法间接测定原油中硫化氢的含量, 不需专门的检测装置。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

792 Basic IC 的离子色谱仪 (瑞士 Herisau 公司), 带电导检测器、阴离子微膜抑制器、色谱工作站;

收稿日期: 2005-11-07; 修回日期: 2006-01-28

作者简介: 曾小岚 (1963-), 女, 重庆人, 副教授, Tel: 010-82338291, E-mail: xzeng@buaa.edu.cn

EASYPURE 纯水机 (美国 Bamstead 公司); 气体吹脱装置 (自行设计)。

1.2 试剂与样品

原油样品 4 个 (俄油 号, 俄油 号, 哈油 号, 哈油 号), 分别取自俄罗斯和哈萨克斯坦油井。

试剂: 石油醚 (60~90), 磷酸, 无水乙醇, 30% 的双氧水, 氢氧化钠, 硫酸钠, 硫化钠晶体 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 均为分析纯。

SO_4^{2-} 标准储备液: 准确称取 Na_2SO_4 0.739 6 g, 用超纯水溶解, 定容至 1 000 mL, 配制成 SO_4^{2-} 质量浓度为 500 mg/L 的储备液。

SO_4^{2-} 标准工作液: 取 SO_4^{2-} 的标准储备液用超纯水稀释成质量浓度分别为 1.00、5.00、10.0、20.0、40.0 mg/L 的标准工作液。

S^{2-} 标准储备液: 准确称取 0.600 0 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 用经氮气吹脱除氧后的超纯水溶解, 转移至 100 mL 的棕色容量瓶中, 加入 0.5 mL 4 mol/L 的 NaOH 溶液, 定容, 制成 S^{2-} 质量浓度为 800.0 mg/L 的标准工作液, 临用现配。

1.3 实验方法

采用自行设计的 H_2S 吹脱吸收装置 (图 1), 在油样中加入适量的磷酸, 促成 S^{2-} 转换成 H_2S , 以氮气为载气吹脱油样中的硫化氢, 并将其带入盛碱性双氧水的吸收瓶, 则 S^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-} 。吸收了 H_2S 的碱性双氧水, 取 50 mL 于 250 mL 磨口三角瓶中, 于 90 水浴加热回流 12 min, 敞口蒸发约 5 min, 冷却后将样品移入 100 mL 容量瓶中, 定容, 按设定的色谱条件, 通过 0.45 μm 微孔滤膜进样分析, 测定样品中 SO_4^{2-} 的含量。

1.4 离子色谱条件

色谱柱: Metosep A Supp5 (150 \times 4.0 mm); 淋洗液: 3.2 mmol/L Na_2CO_3 和 1 mmol/L NaHCO_3 混合溶液, 流速为 0.70 mL/min; 进样量: 20 μL ; 抑制液: 1 mmol/L H_2SO_4 溶液。

2 结果与讨论

2.1 离子色谱测定 SO_4^{2-}

在选定的离子色谱条件下, 测定标准工作液中 SO_4^{2-} 的质量浓度, 做质量浓度 (, mg/L) - 峰面积 (A) 的标准工作曲线, 线性方程为: $A = 10.945 - 6.549 6$, 相关系数 0.999 3, 表明质量浓度与峰面积的线性关系良好。线性范围为 0~100 mg/L。图 2 是质量浓度为 5.00 mg/L 的 SO_4^{2-} 标准溶液的离子色谱图。

2.2 吸收液预处理

研究发现, 将碱性双氧水吸收液直接进样检测, 基线不平稳, 且过氧化氢对离子交换柱有一定程度损害, 因此, 拟采取合适的预处理方式, 使过氧化氢分解。过氧化氢具有不稳定的性质, 在受热、见光及少量重金属离子存在下或碱性介质中, 分解速度大大加快^[7]。按照“1.3 节所述实验方法, 将吸收液进行处理后, 再注入离子色谱进行检测, 谱图的基线平稳, 更利于定量分析。

2.3 H_2S 吹脱转化条件的确定

S^{2-} 转化为 SO_4^{2-} 的效果可能受载气流速、双氧水吸收液浓度等因素影响, 因此, 通过正交试验, 以转化效率最高为目标, 确定最佳的实验条件。选用正交表 $L_{16}(4^5)$ 设计试验。以离子色谱分析所得

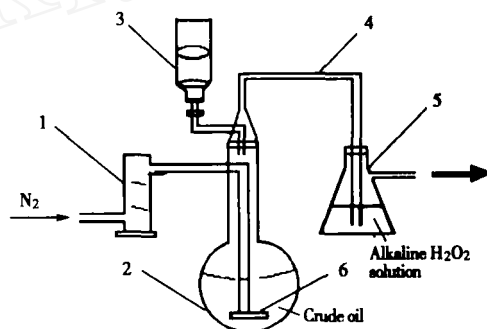


图 1 H_2S 吹脱吸收装置

Fig. 1 The blowing-absorption device for H_2S
1. 流量计 (flowmeter); 2. 样品反应瓶 (reaction bottle);
3. 酸式滴定管 (acid burette); 4. 玻璃管 (glass tube);
5. 锥形瓶 (conical flask); 6. 多孔砂芯片
(lacunaris core plate)

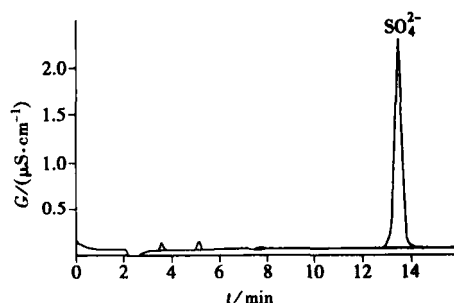


图 2 SO_4^{2-} 标准溶液的离子色谱图

Fig. 2 The ion chromatogram of SO_4^{2-}
in standard solution

SO_4^{2-} 的浓度值为实测值, 通过理论计算求得 SO_4^{2-} 的值为理论值, 二者的比值为相应条件下的转化率。实验考察的因素及各因素的方差分析结果见表 1。

表 1 正交试验考察因素及其方差分析结果*

Table 1 Examination factors for orthogonal experiments and the results of their variance analysis*

Experiment No	Flow rate of N_2	Concentration of H_2O_2	Error series	Blowing time	Concentration of NaOH	Conversion rate / %
	$v / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	/ %		t / min	$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
1	0.2	3.0	1	15	0.2	96.5
2	0.2	4.5	2	40	0.05	97.2
3	0.2	1.0	3	30	0.1	87.1
4	0.2	6.0	4	50	0.3	97.8
5	0.1	3.0	2	30	0.3	90.5
6	0.1	4.5	1	50	0.1	90.8
7	0.1	1.0	4	15	0.05	84.3
8	0.1	6.0	3	40	0.2	91.3
9	0.3	3.0	3	50	0.05	93.5
10	0.3	4.5	4	30	0.2	93.8
11	0.3	1.0	1	40	0.3	88.3
12	0.3	6.0	2	15	0.1	92.8
13	0.4	3.0	4	40	0.1	91.3
14	0.4	4.5	3	15	0.3	92
15	0.4	1.0	2	50	0.2	83.2
16	0.4	6.0	1	30	0.05	91.8
S	76.5	171.6	3.07	3.13	0.15	
F	3.33	10.0		1.5	2.5	
Significance degree	Significant	Highly significant		Unsignificant	Unsignificant	

*: S 为各影响因子的变差平方和; F 为各因素的 F 检验值, 自由度均为 3, 查表知 $F_{0.95}(3, 3) = 9.28$, $F_{0.99}(3, 3) = 29.46$ (S denotes the variation of quadratic sum of each impact factor; F denotes the F test value of each factor, the freedom degree is 3, by looking up the table we know that $F_{0.95}(3, 3) = 9.28$, $F_{0.99}(3, 3) = 29.46$).

由于原油样品有限, 因此利用分析纯的石油醚配制模拟油样。在 40 g 石油醚中加入 1 mL Na_2S 标准溶液, 配制成 S^{2-} 含量为 $20 \mu\text{g/g}$ 的模拟油样, 进行正交试验。碱性双氧水吸收液中 SO_4^{2-} 的理论浓度值, 扣除空白后为 9.6 mg/L 。通过 F 检验验证各影响因素的显著性。

正交实验结果表明, 吸收液中双氧水的浓度是影响 S^{2-} 转化为 SO_4^{2-} 的主要因素, 其次是氮气流速。图 3 和图 4 显示了二者在各水平因子下的极差变化趋势。

随着 H_2O_2 含量升高, 转化率提高, 但 H_2O_2 含量高于 3.0% 时, 转换率升高不明显, 且样品中双氧水含量过多时, 对离子色谱柱有损害, 因此, 确定 H_2O_2 的含量为 3.0%。

随着氮气流速升高, 转化率呈先升高再下降的趋势。载气流速太低, 不利于将油样中的 H_2S 带出; 而载气流速过高, 不利于吸收液对 H_2S 进行吸收转化。因此, 确定载气的流速为 0.2 L/min 。

由于载气吹脱时间和吸收液的碱浓度对转化效率的影响不大, 综合考虑, 取吹脱时间为 30 min, 吸收液中碱浓度为 0.1 mol/L 。

2.4 方法的精密度试验

在 40 g 石油醚中加入一定量的 S^{2-} 标准储备液, 配制成 H_2S 含量为 $20 \mu\text{g/g}$ 的模拟油样, 在选定的实验条件下, 平行测定 5 次, 转化率的 RSD 为

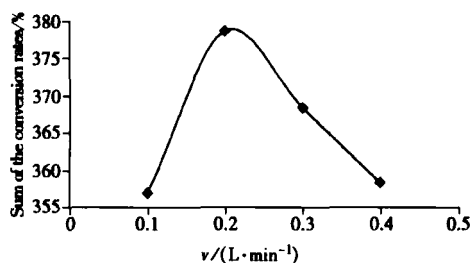
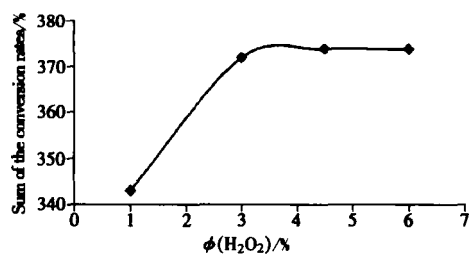


图 3 载气流速对转化率的影响

Fig. 3 The influence of carrier gas flow on the conversion rate

图 4 H_2O_2 含量对转化率的影响Fig. 4 The influence of H_2O_2 concentration on the conversion rate

1.2%, 该方法的精密度良好。

2.5 原油样品测定及加标回收实验

俄罗斯原油和哈萨克斯坦原油中 H_2S 含量测定结果见表 2。由于样品采集时间较长, 且储存容器密闭性较差, 因此 4 个原油样品中均未检出 H_2S 。

表 2 原油样品的测定及加标回收实验结果

Table 2 Determination results of H_2S in crude oils and spiked recovery

Sample	Russia oil (俄油)	Russia oil (俄油)	Kazakstan oil (哈油)	Kazakstan oil (哈油)
Original $w_O / (\mu g \cdot g^{-1})$	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
Added $w_A / (\mu g \cdot g^{-1})$	2.00	10.00	2.00	10.00
Found $w_F / (\mu g \cdot g^{-1})$	2.21	9.25	2.05	8.94
Average recovery $R / \%$	111	92	102	89

为验证方法对于测定原油样品的可行性, 进行加标回收实验, 每个实验测定 5 次, 取平均值。原油中硫化氢的含量一般为几 $\mu g/g$, 因此, 考察了加标量分别为 2.00 和 10.00 $\mu g/g$ 时的加标回收情况, 结果如表 2 所示, 加标回收率在 89% ~ 111%, 表明该方法能有效用于测定原油中 H_2S 的含量。图 5 为在俄油中加入 2 $\mu g/g$ 标准样品的离子色谱图。

2.6 方法的检出限

本方法的检出限用下式计算^[9]: $LD = \bar{X} + 2s$, 式中, LD 为检出限, \bar{X} 为空白均值, s 为空白标准偏差。计算得到, 总体均值 $\bar{X} = 0.247$, $s = 0.08796$, $LD = 0.423$, 将峰面积按照 SO_4^{2-} 标准工作曲线换算成浓度, 则该方法的检出限为 0.042 $\mu g/g$ 。

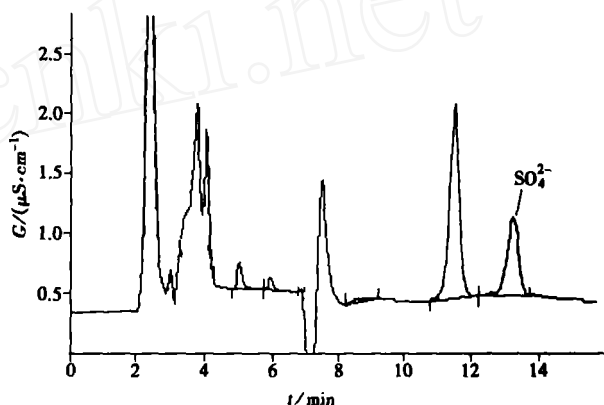


图 5 加标原油样品的离子色谱图

Fig. 5 The ion chromatogram of crude oil spiked with standard solution

参考文献:

- [1] 李群友. 加工含硫原油设备腐蚀状况及有关对策 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, (4): 62 - 64.
- [2] 马 锦. 采用碘量法测定硫化物中值得注意的几个问题 [J]. 干旱环境监测, 2002, 16(1): 56 - 57.
- [3] 吴小春. 环境样品中可溶性无机硫化物的分析进展 [J]. 四川轻化工学院学报, 2003, 16(1): 49 - 55.
- [4] 李雨仙, 曾 雨, 李国刚, 等. 催化库仑法测定天然水中硫化物 [J]. 分析测试学报, 1994, 13(6): 23 - 27.
- [5] 郑连义, 王秀君, 李振亚. 电位滴定法测定汽油中的硫化物 [J]. 石油化工, 1997, 26: 770 - 773.
- [6] ASTM D5705 - 03, Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Sulfide in the Vapor Phase Above Residual Fuel Oils[S]. United States: West Conshohocken, 2003.
- [7] 丁明玉, 赵纪萍, 李 旗. 煤燃烧脱硫过程中含硫阴离子的离子色谱分析 [J]. 分析试验室, 2002, 21(2): 21 - 23.
- [8] 华中师范大学编. 分析化学实验室 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 108 - 105.
- [9] 冯仁丰. 分析灵敏度 (检测限) [J]. 上海医学检验杂志, 2002, 7(3): 133 - 136.
- [10] 田松柏. 活性硫及其在中东原油中的分布 [J]. 石油学报 (石油加工), 2000, 16(3): 10 - 15.
- [11] 田松柏. 原油及其馏分油中活性硫的测定方法 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 1999, 16(1): 25 - 30.