毛细管气相色谱法用于碳五原料中硫化物含量的测定

韩振起　苏丛侠　许红 王艳　吴洪明

（中国石油天然气股份有限公司华北分公司检验车间　任丘　062552）

摘 要　建立了碳五原料中各种硫化物分布的气相色谱-硫化学发光分析方法，对影响分离的各色谱条件进行了优化，定性了碳五原料中的12个硫化合物，采用外标法对各硫化物进行了定量。碳五原料中几种主要的硫化合物（硫化氢、乙硫醇、叔丁硫醇、碳三噻吩、苯并噻吩）峰面积重现性的相对标准偏差（RSD）均小于5.0%。

关键词　毛细管气相色谱法；碳五；硫化物：类型

中图分类号　0657.7+1

Determination of Sulfur Compound in C5 Fraction by Capillary Gas Chromatography-Sulfur Chemiluminescene Detector

Han Zheqi, Su Congxia, Xu Hong, Wang Yan, Wu Hongming

(Petro China Northchina Petrochemical Company, Renqiu 062552, China)

Abstract A method for the determination of sulfur compound in C5 fraction by capillary gas chromatography-sulfur chemiluminescene detector was established. The sulfur compound in C5 fraction were separated with good resolutions.12 sulfur compound in C5 fraction were identified.

Key words C5 fraction; capillary gas chromatography-sulfur chemiluminescene detector; Sulfur; determination

1 引 言

碳五馏分是非常重要的化工原料，近年来有报导采用毛细管色谱法分析碳五烃类组成[1]，但专门分析碳五等低碳烃中硫化物的方法很少见报导。碳五馏分中的含硫化合物易造成设备的腐蚀、催化剂中毒、影响原料的聚合等，因此，了解硫化物组成对碳五原料的有效利用有着十分重要的意义。

采用高分辨气相色谱并结合选择性检测器是测定汽油中各种硫化物分布的最有效方法之一[2-5]。最理想的检测器应为原子发射光谱检测器和硫化学发光检测器，而硫化学发光检测器是一种专门对硫响应的检测器，它是基于臭氧与被分析物燃烧生成的一氧化硫反应生成激发态的SO_2*，SO_2*回到基态时，发出蓝色的荧光信号，然后用光电倍增管接收响应信号。由于具有对硫的线性响应和响应因子与硫化物的类型无关等优点，而引起人们的重视[5-7]。

本文采用气相色谱-硫化学发光检测器，以PONA（甲基聚硅氧烷）柱作为分离柱，在催化汽油中硫化物分析方法的基础上[8]，采用手动进样方式，使碳五原料中各硫化物在一次进样中完全分离，并采用标样对照、结合文献值沸点、保留指数等对碳五原料中的硫化物进行了定性。

收稿日期：2006-05-20

作者简介：韩振起（1965-），高级工程师。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Aligent GC6890带电子压力控制(EPC)的分流/不分流进样口配硫化学发光检测器(Aligent 公司，美国)。化学工作站(Aligent Chemstation Rev.A PlusFamily9.03)（Aligent 公司，美国)。PONA柱(50 m×0.20mm×0.5 μm)（Aligent 公司，美国)。所用标样为分析纯。

2.2 实验条件

GC条件：PONA柱(50 m×0.20mm×0.5 μm)（Aligent 公司，美国)；载气为高纯氮气，恒流模式，流速为0.6mL/min。初始温度：35℃，以2℃/min 升至180℃，保持10min。气化室温度250 ℃，进样量0.2 μL，分流比100∶1。

SCD条件：硫在355nm 处检测。燃烧器的温度为780℃。氢气、空气用硫净化器净化。氢气的流速为100mL/min，空气的流速为40mL/min。前门内空气控制器的压力为40 kPa。数据的采集速率为5Hz。

3 结果讨论

3.1 方法原理

试样由微量注射器注入色谱仪汽化室，汽化后被载

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

气带入色谱柱。试样中的各组份在一定条件下进行分离后，进入硫化学发光检测器检测。

含硫化合物在富氢状态下无焰燃烧生成一氧化硫后，由真空泵携入到有过量臭氧的反应池，臭氧与一氧化硫反应（发光反应），在355nm发出蓝色荧光，用对蓝色灵敏的光电倍增管检测化学反应产生的光，从而得到硫化物的信号。

含硫化合物（被分析物）→一氧化硫+水+其它产物

一氧化硫+臭氧→二氧化硫+氧气+$h\nu$(355nm)

3.2 分离条件的优化选择

在PONA柱上，以碳五1#样品作为试样，参照汽油硫化物的分析条件[8]，考察了载气流速、柱温、进样量对分离度和柱效的影响。结果表明：选择载气的流速0.6mL/min，初温选为35℃，升温速率为10℃/min，终温为180℃时，能保证各组分得到较好的分离。选择进样体积0.2μL，分流比100:1，既能保证检测灵敏度，又可延长陶瓷管的使用寿命。

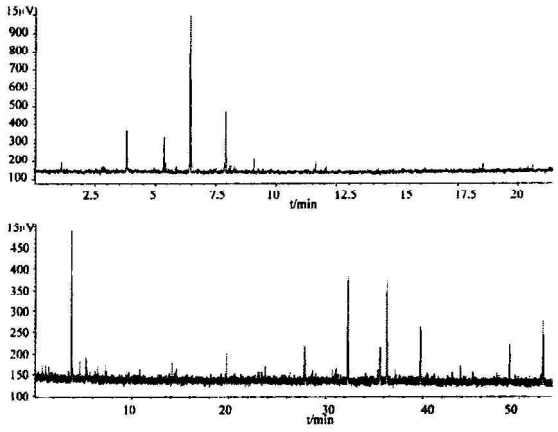
此外，由于碳五组分极易挥发，在进样过程中必须保证样品的不失真。研究表明：采用自动进样器，碳五组分测定的重现性较差。将进样针冷冻，进样时快速从冰箱取出，并采用手动进样的方式，可保证样品进入色谱柱，提高测定的重现性。

3.3 定性

根据文献报道的部分定性结果[8]，参照碳五中各硫化物的沸点，并结合样品的来源和汽油馏分含硫化合物的测定，定性了碳五中的12个硫化物，其中7个组分用标准品进行了定性。表1 为在优化的条件下碳五中各种硫化物的定性表，图1为典型的两个碳五组分各种硫化物分离的色谱图。1#样品中硫化物的类型主要以硫化氢、乙硫醇、异丙硫醇、叔丁硫醇等活性化合物为主，2#样品中硫化物的类型除硫化氢、乙硫醇、异丙硫醇、叔丁硫醇等硫化物外，还含有碳三噻吩、苯并噻吩等较重的含硫化合物。通过对碳五馏分硫化物类型的分析，可对有关碳五工艺提供基础数据。

表1 在优化的条件下碳五各组分的定性表

序号	保留时间（min）	化合物名称	定性方法
1	3.790	硫化氢	保留指数
2	5.327	乙硫醇	标准样品
3	6.405	异丙硫醇	标准样品
4	7.863	叔丁硫醇	标准样品
5	8.061	正丙硫醇	标准样品
6	27.711	碳六硫醇	标准样品
7	32.234	碳三噻吩	标准样品
8	35.570	碳三噻吩	保留指数
9	36.239	碳三噻吩	保留指数
10	39.790	碳三噻吩	保留指数
11	49.003	苯并噻吩	标准样品
12	52.457	碳四噻吩	保留指数



1. 碳五1#样品；2. 碳五2#样品

图1 碳五馏分中各种硫化物类型分布的GC-SCD图

(实验条件见2.2.2)

3.4 定量

采用外标法定量。由于硫化物的响应与硫化物的类型无关，为简便起见，采用10mg/L噻吩作为标准样品，采用外标法直接对碳五馏分中的含硫化合物进行定量。

3.5 重现性实验

在选定的实验条件下，以某碳五原料作为试样进行重现性实验。平行测定7次，该碳五原料中含量较多且较关心的几种组分（硫化氢、乙硫醇、异丙硫醇、叔丁硫醇、正丙硫醇、苯并噻吩）峰面积重现性的相对标准偏差（RSD）均小于5%。

4 结 论

采用气相色谱-硫化学发光检测器，以聚甲基硅氧烷柱作为分离柱分析了碳五馏分中的含硫化合物，样品中各硫化物能得到完全分离。本法可用于碳五原料硫化物的分析中。

参考文献

[1] 慕海燕,沈润梅. 毛细管气相色谱法用于碳五原料中烃类组分含量的测定.现代科学仪器,2003,(6):51-52

[2] Cherlynlavaughn B,Douglas J S. Determination of sulfur compound distribution in petroleum by gas chromatography with a flame photometric detector. Anal.Chem., 1986,58(14):3017-3021

[3] 杨永坛,杨海鹰,陆婉珍. 催化柴油中硫化物分布的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用研究.色谱, 2002,21(6):493-497

[4] Lopez G C, Becchi M, Grenier-Loustalot M F, Paisse O, Szymanski R. Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS. Anal.Chem., 2002, 74(15):3849-3857

[5] Eckert-Tilotta S E, Hawthorne S B, Miller D J. comparison of determination of sulfur compounds by sulfur chemiluminescence detector and atomic emission detector. J. Chromatogr.A, 1992,591(1): 313-323.

[6] 杨永坛，杨海鹰，陆婉珍.催化汽油中硫化物类型分布的气相色谱-硫化学发光检测的方法研究. 色谱, 2004,23(2):216-219

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net