

研究报告

气相色谱法测定催化柴油中硫化物类型分布及数据对比

杨永坛* 王 征 杨海鹰 陆婉珍

(石油化工科学研究院,北京 100083)

摘 要 采用气相色谱-氢火焰离子化检测器-硫化学发光检测器(GC-FID-SCD)联用技术,建立了催化柴油中各种硫化物类型分布的分析方法。考察了色谱条件对催化柴油中各种硫化物分离的影响,定性了某催化柴油中的 120 多个硫化物,该方法还可以同时提供催化柴油中正构烷烃含量的分布信息。硫化物中的硫在 1.5~700 mg/L 时其峰面积与质量浓度呈较好的线性关系,相关系数达 0.9999,响应与硫化物的类型无关。催化柴油中苯并噻吩、4-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩、4-甲基二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩等主要硫化物浓度测定的相对标准偏差(RSD)均小于 5.0%。当信噪比(S/N)为 3 时,测得苯并噻吩硫的检出限为 0.1 mg/L。将该方法用于不同来源柴油中各种硫化物类型分布的研究,并与气相色谱-原子发射光谱检测器(GC-AED)测硫的数据进行了对比,两种检测器的定量结果大多数具有较好的相关性,相关系数大于 0.95。

关键词 气相色谱 硫化学发光检测 柴油 分析 硫化物 类型分布

1 引 言

柴油中硫化物的类型分布与含量随柴油的不同来源及不同的加工工艺而有很大的不同。在柴油的燃烧过程中,柴油中的硫会产生 SO_2/SO_3 引起空气污染、形成酸雨,并使双金属催化剂中毒等。目前,柴油脱硫的研究主要集中在如何提高加氢脱硫的效率。为了搞清楚加氢过程中所涉及的动力学和选择更好的脱硫催化剂与脱硫工艺,建立柴油馏分中各种有机含硫化合物的定性及定量方法,并进一步研究不同来源及不同加工工艺的柴油馏分中各种硫化物的分布具有重要意义。

采用气相色谱并结合选择性检测器是测定油品中各种硫化物含量和分布的最有效方法。这些检测器包括火焰光度检测器^[1]、脉冲火焰光度检测器(PFPD)^[2~4]、原子发射光谱检测器(AED)^[5~7]、硫化学发光检测器(SCD)^[8,9]等。尽管 PFPD 选择性高,但硫化物响应与硫化物类型有关,使定量困难。最理想的检测器应为 AED 和 SCD。同 AED 相比,SCD 以检出限低,线性范围宽及硫对碳的高选择性而引起重视,是测定天然气和轻质石油馏分中有机硫化物类型分布的最佳选择之一。国内有关采用 SCD 测定硫化物类型的方法较少^[9],也未见有关采用 AED 和 SCD 测定柴油中硫化物类型分布数据对比的报道。

本工作在 AED 研究硫化物类型的基础上,采用气相色谱-氢火焰离子化检测器-硫化学发光检测器(GC-FID-SCD)联用技术,以 PONA(甲基聚硅氧烷)柱作为分离柱,建立了催化柴油馏分中硫化物的 SCD 分析方法。对柴油中的 120 多个硫化物进行了定性和定量,一次进样还可同时获得柴油正碳的信息。本方法用于研究不同来源的柴油馏分中各种硫化物的分布,并与气相色谱-原子发射光谱检测器(GC-AED)测硫的数据进行了对比,两种检测器的定量结果大多数具有较好的相关性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HP 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(Sievers 355 SCD)(美国 Agilent 公司,SCD 为美国 Sievers 公司);HP GC6890 带电子压力控制(EPC)的分流/不分流进样口配原子发射光谱检测器(HP G2350A AED)(美国 Agilent 公司);自动进样器(HP 7683);化学工作站

2004-07-12 收稿;2005-04-07 接受

(HP Chemstation Rev. A Plus Family 9.03) (美国 Agilent 公司)。苯并噻吩、二苯并噻吩 (分析纯, 美国新泽西试剂厂); 4-甲基二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩 (分析纯, 德国), 其它试剂均为分析纯。

2 2 实验方法

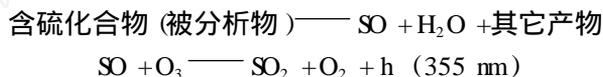
2 2 1 标准溶液的配制 苯并噻吩、二苯并噻吩的标准溶液用分析纯异辛烷配制; 4-甲基二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩的标准溶液用正癸烷配制。

2 2 2 实验条件 GC 条件: 分离柱为 PONA 柱 (50 m \times 0.20 mm \times 0.5 mm 液膜厚度) (美国 Agilent 公司)。柱温: 120 $^{\circ}$ C, 以 1.5 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 270 $^{\circ}$ C, 保持 10 min。进样口温度: 280 $^{\circ}$ C。高纯氮气 (99.999%) 为载气, 恒流操作, 流速为 0.8 mL/min。进样量: 1 mL, 分流比: 100:1。SCD 条件: SCD 通过一接口与 FD 相接, 用一限流器从 FD 出口取 5% ~ 10% 的废气, 进 SCD 分析, 硫在 355 nm 处检测。燃烧器的温度为 780 $^{\circ}$ C。氢气、空气用硫净化器净化。氢气的流速为 100 mL/min, 空气的流速为 40 mL/min。前门内空气控制器的压力为 40 kPa。数据的采集速率为 5 Hz。GC-AED 的实验条件见文献 [10]。

3 结果与讨论

3 1 SCD 的检测原理

来自 FD 废气的硫化物, 在富氢状态下无焰燃烧生成 SO 后, 由真空泵携入到有过量臭氧的反应池, 臭氧与 SO 反应 (发光反应), 在 355 nm 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。



3 2 分离条件的优化

以某催化柴油作为试样, 考察了柱温、升温速率和进样口温度对分离的影响。选择初温为 120 $^{\circ}$ C, 在该温度下, 能使各组分得到较好的分离。考察了不同的升温速率 (1 $^{\circ}$ C/min, 1.5 $^{\circ}$ C/min 和 2 $^{\circ}$ C/min) 对柴油馏分中各种硫化物分离的影响。升温速率越低, 分离度越大, 但分析时间延长。选择升温速率为 1.5 $^{\circ}$ C/min 时, 在加氢脱硫过程中所关心的 C₂ 取代的二苯并噻吩类化合物基本可达基线分离。

3 3 柴油中硫化物的定性

利用现有硫化物标样, 根据文献报道的柴油中硫化物的定性结果^[1,8], 参照硫化物的沸点变化规律, 结合样品的来源和加氢脱硫的难易程度, 并根据取代基数越少, 保留时间越小, 取代基位置越靠近硫原子的, 保留时间越小, 相邻取代基的噻吩类化合物, 保留时间较长等因素, 定性或归类了全馏分催化柴油中的 120 多个硫化物 (主要为苯并噻吩类和二苯并噻吩类化合物)。表 1 为催化柴油中各种硫化物的定性表。该方法的优点是在得到柴油硫化物分布的同时, 还可获得柴油中的正构烷烃分布信息。表 2 为 n-C₁₁ 到 n-C₂₆ 的定性结果。图 1 为同时测定某典型催化柴油中含硫化物和柴油正碳的 GC-FD-SCD 图。

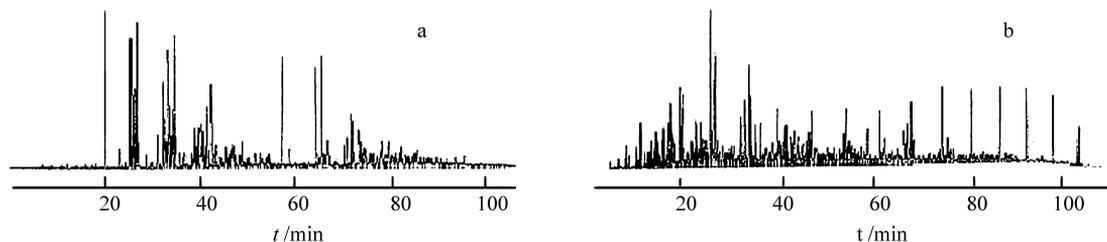


图 1 催化柴油中各种硫化物类型分布 (a) 和柴油正碳 (b) 的 GC-FD-SCD 图

Fig 1 Chromatogram of distribution of sulfur (a) and carbon (b) compound types in catalytic diesel oil

实验条件见 2.2.2 (conditions are described in experimental 2.2.2)。

3 4 重现性实验与检出限的确定

选择某典型催化柴油样品进行重现性实验。平行测定 7 次, 柴油中含量较多的苯并噻吩、4-甲基苯并

噻吩、二苯并噻吩、4-甲基二苯并噻吩及 4,6-二甲基二苯并噻吩等硫化物浓度的相对标准偏差 (RSD)均小于 5.0% (见表 3)。当信噪比 (S/N)为 3 时,在选定的实验条件下,测得苯并噻吩硫的检出限为 0.1 mg/L。

表 1 催化柴油中各种硫化物的定性表

Table 1 Qualified results for each sulfur compound in typical catalytic diesel oil

保留时间 Retention time (min)	硫化物 Sulfur compound	保留时间 Retention time (min)	硫化物 Sulfur compound
10.87 ~ 19.40	碳四或碳五噻吩 C ₄ or C ₅ Thiophene	75.85	2,8,3,7-二甲苯二苯并噻吩 2,8, or 3,7-DMDBT
19.987	苯并噻吩 Benzothiophene	76.68	1,6,1,8-二甲苯二苯并噻吩 1,6, or 1,8-DMDBT
20.76 ~ 30.07	甲基苯并噻吩 CH ₃ Benzothiophene	77.34	1,3-二甲苯二苯并噻吩 1,3-DMDBT
31.32 ~ 38.17	碳二苯并噻吩 C ₂ Benzothiophene	77.81	3,4-二甲苯二苯并噻吩 3,4-DMDBT
38.88 ~ 42.58	碳三苯并噻吩 C ₃ Benzothiophene	78.37	1,7-二甲苯二苯并噻吩 1,7-DMDBT
43.37 ~ 48.52	碳四苯并噻吩 C ₄ Benzothiophene	79.10	1,9-二甲苯二苯并噻吩 1,9-DMDBT
49.07 ~ 56.92	碳五或碳六苯并噻吩 C ₅ or C ₆ Benzothiophene	79.63	碳二二苯并噻吩 C ₂ -DBT
57.33	二苯并噻吩 Dibenzothiophene	80.38	2,3-二甲苯二苯并噻吩 2,3-DMDBT
57.96 ~ 61.03	甲基二苯并噻吩 C ₁ Dibenzothiophene	81.18	碳二二苯并噻吩 C ₂ -DBT
61.92 ~ 62.77	甲基二苯并噻吩或碳六苯并噻吩	82.34	2,4,6-三甲苯二苯并噻吩 2,4,6-TMDBT
64.35 ~ 70.36	C ₁ DBT or C ₆ BT		
63.39	4-甲基二苯并噻吩 4-CH ₃ DBT	83.29 ~ 84.79	碳三二苯并噻吩 C ₃ -DBT
71.06	4-乙基二苯并噻吩 4-C ₂ H ₅ DBT	85.26	2,4,8-三甲苯二苯并噻吩 2,4,8-TMDBT
71.96	4,6-二甲苯二苯并噻吩 4,6-DMDBT	86.13	碳三二苯并噻吩 C ₃ -DBT
72.36	2,6-二甲苯二苯并噻吩 2,6-DMDBT	86.46	1,4,7-三甲苯二苯并噻吩 1,4,7-TMDBT
73.44	2,4-二甲苯二苯并噻吩 2,4-DMDBT	87.03 ~ 89.12	碳三二苯并噻吩 C ₃ -DBT
73.96	1或3-乙基二苯并噻吩 1 or 3-C ₂ H ₅ DBT	89.76	1,3,7-三甲苯二苯并噻吩 1,3,7-TMDBT
74.30	2-乙基二苯并噻吩 2-C ₂ H ₅ DBT	90.42 ~ 94.60	碳四二苯并噻吩 C ₄ -DBT
74.66	3,6-二甲苯二苯并噻吩 3,6-DMDBT	95.39 ~ 104.08	碳五或碳六二苯并噻吩 C ₅ -DBT or C ₆ -DBT

BT: 苯并噻吩 (benzothiophene); DBT: 二苯并噻吩 (dibenzothiophene); DM: 二甲基 (dimethyl), TM: 三甲基 (trimethyl)

表 2 C₁₁ ~ C₂₆的正构烷烃的定性表

Table 2 Qualified results of n -C₁₁ ~ C₂₆ in catalytic diesel oil

碳数 Carbon number	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
保留时间 Retention time (min)	15.49	20.50	26.61	33.45	40.61	47.82	54.93	62.86	68.51	74.93	81.08	86.99	92.63	98.05	103.47	109.83

3.5 标准曲线的绘制

分别以含苯并噻吩硫、4,6-二甲苯二苯并噻吩硫 1、3、5、7、14、35、70、140、350 及 700 mg/L 的标准溶液作为试样液,在选定的条件下分离并测定它们的峰面积。在 1.5 ~ 700 mg/L 浓度范围内,呈较好的线性,苯并噻吩硫的峰面积与硫浓度的曲线方程为: $Y = 166X - 96.1$ (Y 为峰面积, X 为浓度,以硫计),线性相关系数达 0.9999; 4,6-二甲苯二苯并噻吩硫的峰面积与硫浓度的曲线为: $Y = 153X + 37.6$

(Y 为峰面积, X 为浓度,以硫计),线性相关系数达 0.9999。硫化物的响应与硫化物的类型基本无关。

3.6 SCD 与 AED 测硫数据的对比

用所建的柴油中硫化物类型分析的方法研究了某不同来源的柴油中各种硫化物类型的分布。以苯并噻吩作为标样,采用外标法对柴油中各种硫化物进行了定量测定,并与气相色谱-原子发射光谱检测器测定柴油中硫化物类型分布硫的结果进行了对比,几种主要硫化物的测定结果见图 2。由图 2 可知,两种检测器测硫的结果大多数具有较好的一致性,相关系数大于 0.95。

表 3 催化柴油样品中各主要组分进样 7 次各峰面积重现性的实验数据表

Table 3 Reproducibilities of peak area of main sulfur compound in diesel oil

化合物 Compound	测量值 Found	RSD ($n=7, \%$)
苯并噻吩 BT	187.7	2.1
4-甲基苯并噻吩 4-MBT	155.8	1.9
二苯并噻吩 DBT	147.7	2.2
4-甲基二苯并噻吩 4-MDBT	66.6	5.0
4,6-二甲苯二苯并噻吩 4,6-DMDBT	79.7	2.2

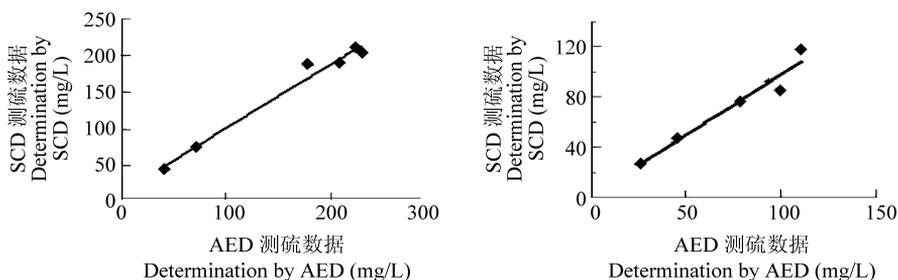


图 2 SCD 和 AED 测硫数据的对比图

Fig 2 Comparison of determination results of sulfur compound by sulfur chemiluminescence detector (SCD) and atomic emission detector (AED)

实验条件见 2.2.2 (conditions are described in experimental 2.2.2)。

4 结 论

(1)建立了全馏分催化柴油中各种硫化物的 GC-FD-SCD 分析方法。应用本法可以对柴油中 120 多个硫化物进行定性及定量;在一次进样过程中,可同时获得柴油正碳分布的信息;(2)与气相色谱原子发射光谱检测器(GC-AED)测硫的数据进行了对比,两种检测器的定量结果大多数具有较好的相关性。SCD 和 AED 为两种最好的测定柴油中硫化物分布的检测器。

References

- 1 Ma X, Kinya S, Takaaki I, Isao M. *Fuel*, **1997**, 76(4): 329
- 2 Atar E, Cheskis S, Amirav A. *Anal. Chem.*, **1991**, 63(18): 2061
- 3 Cheskis S, Atar E, Amirav A. *Anal. Chem.*, **1993**, 65(5): 539
- 4 Amirav A, Jing H. *Anal. Chem.*, **1995**, 67(18): 330
- 5 Smf A, Tolraj K, Juhasz M. *J. Chromatogr.*, **1998**, 819(1): 67
- 6 Yang Yongtan (杨永坛), Yang Haiying (杨海鹰), Zong Baoning (宗保宁), Lu Wanzhen (陆婉珍). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2003**, 31(10): 1153
- 7 Stephanie GM, Stephen A W. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(1): 58
- 8 Beens J, Tijssen R. *J. H. R. C.*, **1994**, 17(2): 131
- 9 Yang Yongtan (杨永坛), Wang Zheng (王征), Zong Baoning (宗保宁), Yang Haiying (杨海鹰). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2004**, 22(3): 216
- 10 Yang Yongtan (杨永坛), Yang Haiying (杨海鹰), Lu Wanzhen (陆婉珍). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2002**, 20(6): 493

Determination of Sulfur Compounds in Diesel oil by Gas Chromatography-Flame Ionization Detector-Sulfur Chemiluminescence Detector and Data Comparison of Sulfur Compounds by Sulfur Chemiluminescence Detector and Atomic Emission Detector

Yang Yongtan*, Wang Zheng, Yang Haiying, Lu Wanzhen
(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract A method for separation and determination of sulfur compounds in catalytic diesel oil by gas chromatography-flame ionization detector-sulfur chemiluminescence detector (GC-FD-SCD) was established. More than 120 sulfur compounds (including alkyl thiophenes, benzothiophene, alkyl benzothiophenes, dibenzothiophene, alkyl dibenzothiophenes) in one typical catalytic diesel oil were qualified based on reten-

tion time of some pure sulfur compound, retention rules of sulfur compound and qualified results by gas chromatography-atomic emission detector (GC-AED). At the same time, distribution information of n-12 to n-C₂₆ in diesel oil can be also provided by this method. The effects of speed of carrier gas, oven temperature on resolution and effective plate number were discussed. Relative standard deviations of peak area of main sulfur compounds (benzothiophene, 4-benzothiophene, dibenzothiophene, 4-methyl dibenzothiophene, 4,6-dimethyl dibenzothiophene) in one typical catalytic diesel oil are less than 5.0%, detection limit for sulfur is 0.1 mg/L under chosen condition. Using benzothiophene and 4,6-dimethyl dibenzothiophene solution as testing samples, it was validated that response factor was independent on the molecule structure of sulfur compound by determining peak area of different concentration. The linear range was 1.5 ~ 700 mg/L sulfur for each sulfur compound, correlation coefficient is 0.999. The content of each sulfur compound in different diesel oil was determined with GC-SCD and GC-AED respectively, and correlation coefficients are over 0.95.

Keywords Gas chromatography-flame ionization detector-sulfur chemiluminescence detector, diesel oil, sulfur compounds, distribution

(Received 12 July 2004; accepted 7 April 2005)

中国化学会关于召开“第 9 届全国分析化学年会 暨第 9 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2006 年 10 月中旬在英雄城南昌市召开“第九届全国分析化学年会暨第 9 届原子光谱学术会议”,并委托南昌大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展和加快我国分析化学学科的发展进行学术交流和讨论,热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一、征文内容

(1)原子光谱分析法;(2)分子光谱分析法;(3)色谱法与分离科学;(4)电分析化学法;(5)波谱法(包括顺磁、核磁共振);(6)质谱分析;(7)形态、表面及结构分析;(8)化学计量学;(9)生物分析化学;(10)环境分析化学;(11)联用方法与自动化分析;(12)临床与药物分析;(13)痕量分析;(14)纳米微粒与分析化学;(15)分析仪器及装置;(16)其他。凡属上述领域中的研究论文均为本次大会的征文范围;已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑,包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇),用 A4 纸打印,版心尺寸为 15 cm × 24 cm,标题用小三号黑体,正文用小四号宋体,全文(包括图表)约为 1000~1500 字,请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期:2006 年 5 月 30 日。

三、论文处理

会议筹备组将组织专家对应征论文进行评审。录用的论文将在会议上报告或报展,并在会前出版论文集,请自留底稿,所有的稿件恕不退还。

四、收稿地址

稿件请用挂号邮寄至江西省南昌市南昌大学化学系,梁汝萍、邱萍同志收(邮编 330047),并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 E-mail 地址。也可以附件直接发至:rp.liang@ncu.edu.cn 和 pingqiu@ncu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等项事宜请见第二轮通知。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品,有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人:万益群 0791-8304654;倪永年 0791-8326232。传真:0791-8321370。

第九届全国分析化学年会筹备组
南昌大学化学系、南昌大学分析测试中心代章
2005 年 6 月 22 日