

### 第三章 AQF-离子色谱联用技术检测石油中的硫和氯

在石油炼制及化工生产过程中，油品中硫、氯等元素的存在会造成有害的影响。硫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<sup>[1]-[2]</sup>。

现行检测石油中硫的方法中，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。前者是长期沿用的方法，但是测定仪器装置复杂、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<sup>[3]-[5]</sup>。

我们采用AQF (Automatic Quick Furnace) 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<sup>[6]</sup>，能够实现操作过程的连续自动化，获得稳定的回收率，较好的重现性，省时省力，对环境友好，而且一次进样可以同时完成对硫、氯的测定。将该方法应用于实际样品的检测，结果令人满意。

#### 3.1 实验部分

##### 3.1.1 仪器与试剂

**离子色谱系统：**

Dionex ICS-90 型离子色谱仪，Chromelon 6.7 色谱工作站。所用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>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 MΩ cm的去离子水。

**AQF 系统：**

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、氯离子标准（微库仑分析石油及石油化工产品中 S、Cl 含量的对照样品，100 ng/ μ L 和 1000 ng/ μ L）购自石油化工科学研究院分析仪器开发中心。配置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。

### 3.1.2 实验条件

**离子色谱系统:**

分离柱: Dionex IonPac AS 14A分离柱和IonPac AG14A保护柱, 8.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>等度淋洗, ATLAS抑制器, 流速为 1.0 mL/min。离子色谱分析时间为 16.5 分钟。

**AQF 系统:**

AQF 装置的结构见图 3.1。

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 °C, 出口温度为 1000°C; 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; 连接离子色谱进样体积为 100 μL, ABC 自动进样器进样量不超过 16mg。

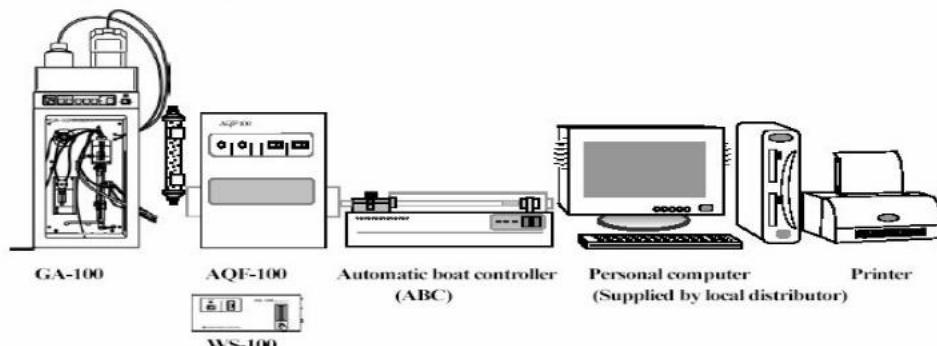


图 3.1、AQF 装置示意图

Fig3.1 The diagram of AQF

表 3.1. AQF 燃烧分析程序

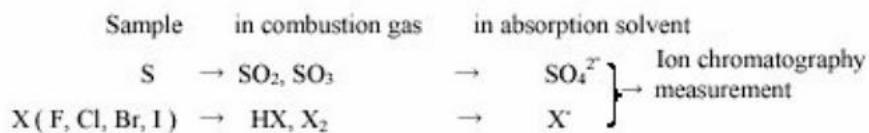
Table3.1. Parameters of AQF

ABC 参数									分析参数	
位置 1(cm)	时间 (s)	位置 2(cm)	时间 (s)	位置 3(cm)	时间 (s)	最终位置 时间(cm)	冷却 时间 (s)	磁舟速度 (cm/min)	氩气流速 (mL/min)	氧气流速 (mL/min)
100	60	130	160	150	180	180	60	10	0	300

### 3.2 结果与讨论

#### 3.2.1 AQF-离子色谱联用技术的原理

AQF燃烧和吸收的原理是，样品由氩气携带进入裂解炉燃烧至800–1100°C进行裂解反应后，含硫和卤素的化合物的样品被O<sub>2</sub>氧化，并为吸收池吸收，发生如下反应：



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<sub>4</sub><sup>3-</sup>，对样品测定结果进行校正<sup>[7]</sup>。

#### 3.2.2 仪器系统的进样和吸收

##### 3.2.2.1 进样

本实验使用的原油样品，性状介于固体和液体之间，较粘稠，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。太大会造成燃烧不完全，影响测定结果，污染管路；太小称量误差问题会突显。经多次试验我们选择进样15mg左右。

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。但是氧气的流速是一定的，这就容易造成在靠内的位置发生由于瞬间氧气不足而燃烧不充分的现象。所以我们在设定燃烧程序时，延长了低温时的燃烧时间，使样品缓慢地挥发，与氧气充分混合。

##### 3.2.2.2 吸收

本实验采用2 mg/L的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和0.18%双氧水混合溶液作为吸收液，有以下几个原因：

(1) 样品燃烧后硫以SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>形式存在，需要将其全部氧化转化成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式，双氧水正是起到这种作用。双氧水的浓度的高低是影响转化结果的因素，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。实验中，我们选择0.18%能够得到很好的效果。(2) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>可以作为内标，用来校准系统；各次样品燃烧处理过程间会有一些差异，可以通过每次磷酸根的峰来对其它被测物浓度进行校准；(3) 磷酸盐溶液为强碱弱酸盐，pH偏碱性，燃烧产物卤素和硫的氧化物

均为酸性气体，碱性吸收液有助于提高吸收率。

### 3.2.3 标准曲线的制作

通过单点定标，获得样品中硫、氯的大概含量的范围，制得硫、氯的标准曲线。本实验采用液相色谱用进样针将标准样品从 ABC 部分注射到石英舟中的石英棉上。一般情况下进样体积不超过  $100 \mu\text{L}$ 。由于前处理过程和标准品的特殊性，所以在制作标准曲线过程中，无法像传统离子色谱一样进行标准溶液的稀释，而只能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来实现。例如进样  $100\text{mg/L}$  的标准品  $10 \mu\text{L}$ ，而吸收液体积  $5\text{mL}$ ，最终浓度相当于  $0.2\text{mg/L}$ 。本实验制作标准曲线的方式如下所示：

表 3.2. 硫、氯标准曲线的制作方法

Table 3.2. Method to make linear curves of sulfur and chloride

采用硫标准品 浓度 (mg/L)	进样体积 ( $\mu\text{L}$ )	相当于标准浓 度 (mg/L)	采用氯标准品 浓度 (mg/L)	进样体积 ( $\mu\text{L}$ )	相当于标准浓 度 (mg/L)
浓度 1	100	0.2	100	30	0.6
浓度 2	100	0.4	100	50	1
浓度 3	100	0.6	1000	10	2
浓度 4	100	0.8	1000	20	4
浓度 5	100	1	1000	30	6
浓度 6	1000	2	1000	40	8
浓度 7	1000	3	1000	50	10
浓度 8	1000	5	1000	100	20
浓度 9	1000	7	1000	150	30
浓度 10	1000	10			
浓度 11	1000	20			
浓度 12	1000	30			

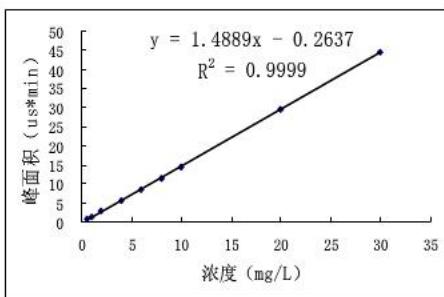


图 3.2、硫的标准曲线

Fig3.2 linear curve of sulfur

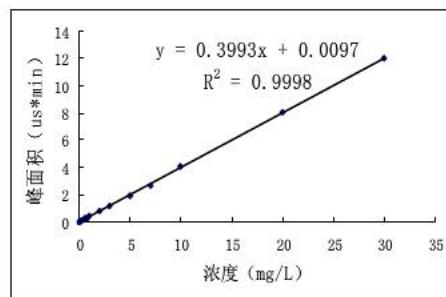


图 3.3、氯的标准曲线

Fig3.3 linear curve of chloride

以上述方法所制作标准曲线呈良好线性，标准曲线拟合方程（以面积计算）、线性相关系数  $r$  见图 3.2、3.3。

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、卤素或卤代氢等），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。同时燃烧低  $\mu\text{L}$  级样品所产生的水蒸气的差别与 5 mL 的吸收体积相比是微不足道的，故该制作标准曲线的方法具备一定的科学性和极大的方便性。

### 3.2.4 重现性实验

在选定的燃烧和色谱条件下，我们选择 4 号石油样品连续 7 次进样，进样量 15.3 mg 左右，结果表明，S、Cl 离子重现性良好，其中 S 和 Cl 的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差如表 3 所示。根据三倍于色谱的基线噪音的方法计算出 S、Cl 检出限分别为 52 和 60  $\mu\text{g/L}$ 。

另外，我们还进行了下列试验，进 6 次 20  $\mu\text{L}$  Cl 标和 50  $\mu\text{L}$  S 标的混合样品，所得的结果见表 3.3：

表 3.3. 四号样品和 S、Cl 混标的平行性分析结果

Table3.3. RSD results

进样编号	样品保留时间 (min)		样品峰面积 ( $\mu\text{S*min}$ )		样品峰高度 ( $\mu\text{S}$ )		混标保留时间 (min)		混标峰面积 ( $\mu\text{S*min}$ )		混标峰高度 ( $\mu\text{S}$ )	
	C1	S	C1	S	C1	S	C1	S	C1	S	C1	S
1	5.36	13.98	1.02	5.47	7.06	16.43	5.39	13.98	0.48	4.93	3.08	14.48
2	5.36	13.98	0.89	4.99	6.17	14.99	5.40	13.97	0.49	4.46	3.18	13.11

3	5.36	13.98	0.93	4.83	6.36	14.35	5.39	13.97	0.49	4.64	3.19	13.65
4	5.37	13.98	0.98	5.30	6.76	15.86	5.38	13.97	0.48	4.47	3.14	13.16
5	5.36	13.96	0.93	5.08	6.43	15.21	5.38	13.97	0.50	4.67	3.20	13.80
6	5.36	13.95	0.89	4.97	6.13	14.80	5.39	13.97	0.52	4.97	3.42	14.73
7	5.36	13.95	0.90	4.92	6.05	14.60						
平均值:	5.36	13.97	0.93	5.08	6.42	15.18	5.39	13.97	0.49	4.69	3.20	13.82
RSD	0.07%	0.10%	5.06%	4.51%	5.71%	4.83%	0.12%	0.05%	3.08%	4.64%	3.64%	4.83%

### 3.2.5 检测结果和回收率实验:

#### 3.2.5.1 结果

我们采用的石油样品，一共有九组，分别编号 1-9 号。在石英舟上分别加各样品约 15.5mg，采用同样方法进行燃烧、吸收和离子色谱分析，所得的结果如表 3.4 所示。

表 3.4 样品测定结果表

Table3.4. Results of actual samples

样品编号	样品质量 (g)	样品中 C1、S 的含量(mg/g)	
		C1	S
1	0.0105	0.073	1.62
2	0.0106	0.034	2.39
3	0.0104	1.85	1.83
4	0.0107	0.98	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

#### 3.2.5.2 回收率

我们取 1 号和 4 号样品进行 S 标、C1 标的加标实验，所得回收率结果在 98-117 %

之间，比较理想。回收率结果如表 3.5 所示，4 号样品加标色谱图如图 3.4 和图 3.5 所示。

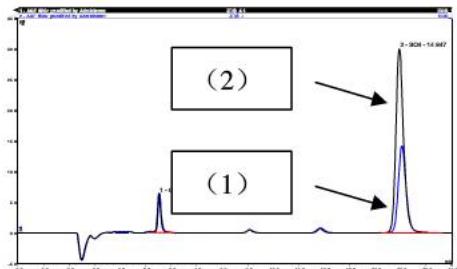


图 3.4、石油样品 4 号及加 S 标色谱图

(1) 样品峰；(2) 加 S 标后的样品峰

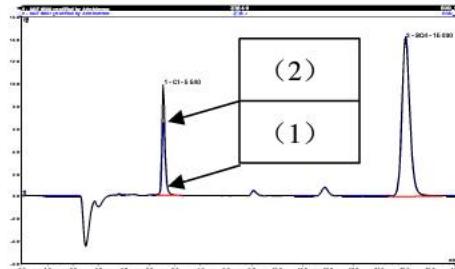


图 3.5、石油样品 4 号及加 Cl 标色谱图

(1) 样品峰；(2) 加 Cl 标后的样品峰

Fig3.4 Chromatogram of #4 sample

and its spiked peaks

(1)sulfur; (2)sulfur standard spiked

Fig3.5 Chromatogram of #4 sample

and its spiked peaks

(1) chloride; (2) chloride standard spiked

表 3.5. 样品回收率实验数据

Table3.5. Recoveries results

样品	样品浓度 (mg/L)		加标浓度 (mg/L)		加标后测试浓度 (mg/L)		加标回收率	
	Cl	S	Cl	S	Cl	S	Cl	S
样品 1	0	2.71	1	4	1.02	7.37	101.71%	116.49%
样品 4	1.98	4.13	1	4	2.96	8.63	98.29%	112.48%

### 3.3 结论

采用 AQF 对石油样品进行燃烧、吸收前处理，使用抑制型电导检测离子色谱法对试剂中全硫、全氯进行检测的方法，克服了其它前处理方法中的重现性差、回收率低、操作繁冗等缺点，可以很好地对样品中的硫、氯元素进行准确定量分析。另外，还可以采用不同的吸收试剂及燃烧条件，对石油化工产品中的硫、氯及其他卤素等元素进行定量分析，从而可以开发出一系列的方法。

### 参考文献

- [1] 陈少红. 石油产品硫含量测定方法. 山东化工, 2003 年第 32 卷: 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. 延安

- 大学学报（自然科学版），2005年6月第24卷第二期：61-63
- [3] 刘软群，吴慈玲. 微库仑法测定重整汽油中氯含量. 石化技术与应用，2000年6月第18卷第3期：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. 理化检验化学分册，2002年5月第38卷第5期：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. 分析仪器[J]，2005年第2期：1-5
- [6] 牟世芬，刘克纳，丁晓静. 离子色谱方法及应用（第2版）. 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-丁炔二醇中氯离子. 现代科学仪器，2006年第2期：74-76