

# 液化气中元素硫的高效液相色谱法分析\*

朱志荣 乔雪琴

(上海石油化工研究院 上海 201208)

**提 要** 应用溶剂萃取、冷却气化方法对液化气样品进行前处理。对前处理制备的样品使用高效液相色谱法进行测定,以甲醇/水=95/5(V/V)为流动相,紫外检测(254nm),在C<sub>18</sub>柱上成功地分离并测定了元素硫的含量。方法检测限为0.1ng/g,有良好的准确度与精密度,能充分满足各种液化气中元素硫的测定需要。

**关键词** 高效液相色谱法,液化气,元素硫

分类号 O658/TQ51

## 1 前言

液化气不仅在日常生活中用作燃料,而且精制后可用作日化产品的原料,如喷发胶等。液化气中元素硫含量直接影响它的腐蚀性和其它使用性能,研究表明液化气中元素硫的含量应控制在2ng/g以下<sup>[1]</sup>。对于液化气中元素硫的测定一般采用铜粉反应法,根据反应前后总硫含量之差来测定<sup>[2]</sup>。用此方法时液化气中其它活性硫组分对准确度的影响大,并且方法的灵敏度较差,检测限大于10ng/g。本文根据其它油品中元素硫的高效液相色谱测定方法<sup>[3]</sup>,通过溶剂萃取、冷却气化进行液化气样品前处理,并应用高效液相色谱法,在C<sub>18</sub>分析柱上以甲醇/水为流动相,紫外检测,成功地分离并测定了元素硫含量。本方法检测限为0.1ng/g,有较高的准确度与精密度,可满足各种液化气中元素硫的测定需要。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Waters Delta Prep 3000 高效液相色谱仪, M481 紫外检测器, 730 数据记录处理器。

甲醇(HPLC 纯, 吴泾化工厂), 氯仿(AR, 上海化学试剂总厂), 元素硫(GR, 上海化学试剂总厂), 水(二次石英蒸馏水)。

### 2.2 色谱条件

分离柱:  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> (300mm  $\times$  4mm i. d., 大连化学物理研究所); 流动相为甲醇/水=95/5(V/V), 流速: 0.8mL/min; 检测波长: 254nm; 进样量: 10 $\mu$ L。

### 2.3 实验步骤

**2.3.1 样品处理** 在已用氮气置换的1L液化气取样钢瓶内注入30mL氯仿, 充入150g左右(准确称量)液化气液样, 摇匀放入冰水浴中。打开减压阀, 让液化气慢速气化放空, 气体流速约500mL/min。待钢瓶至常压, 将钢瓶液样放入100mL容量瓶内, 用氯仿30mL分3次洗涤钢瓶并放入容量瓶内, 用流动相稀释至刻度供高效液相色谱进样测定。

**2.3.2 标准曲线** 将标准元素硫用氯仿配制成100 $\mu$ g/L标准溶液, 再用流动相稀释配成0.5~100 $\mu$ g/L不同浓度的标样, 进样分析, 测定其相应峰高, 以峰高对浓度作工作曲线, 并进行线性回归, 方程为  $Y = 0.325X + 0.102$ ,  $r = 0.997$ , 说明线性关系良好。

液化气中硫含量 (ng/g)

$$= \frac{\text{氯仿溶液测得浓度}(\mu\text{g/L}) \times 100(\text{mL})}{\text{所测液化气的重量}(\text{g})}$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品预处理

液化气在大量烃类气化挥发后, 元素硫存在于少量剩余残液中, 故可对残液进行元素硫含量的测定。但由于残液往往很少甚至没有, 所以用残液来直接测定, 数据重复性差, 结果不准确。经过试验, 采取在液化气中加入对元素硫溶解性好的溶剂(氯仿)并通过冰水浴冷却, 控制气化速度(500mL/min)的方法, 以确保元素硫在萃取-气化过程中无损失。实验结果表明此预处理方法结果可靠, 回收率高(见表1)。

\* 本文收稿日期: 1995-09-25, 修回日期: 1995-11-24

表 1 方法回收率测定结果( $n=5$ )  
Table 1 Determination of method recovery for elemental sulfur ( $n=5$ )

样品号 No. of samples	已知量 Amount of original sulfur (ng/g)	加入量 Amount of sulfur added (ng/g)	实测值 Amount of sulfur found (ng/g)	回收率 Recovery (%)	平均值 Average (%)
1	0.81	5.00	5.68	97.8	
2	1.51	10.00	11.30	98.1	98.3
3	5.36	20.00	25.09	98.9	

3.2 色谱分离条件

文献[4]报道了用高效液相色谱法(以 THF 为流动相,紫外检测)在聚苯乙烯类固定相柱上分离并测定了催化汽油中元素硫,检测限达 0.25ng/g。在本研究中采用常用的 C<sub>18</sub>柱为色谱分离柱进行了流动相的条件试验,检测方式也采用紫外检测(254nm),结果以甲醇/水=95/5(V/V)为流动相对液化气中元素硫获得了很好的分离,见图 1。对普通级液化气和精制级液化气测定结果表明,方法有良好的重复性与精密性,见表 2。

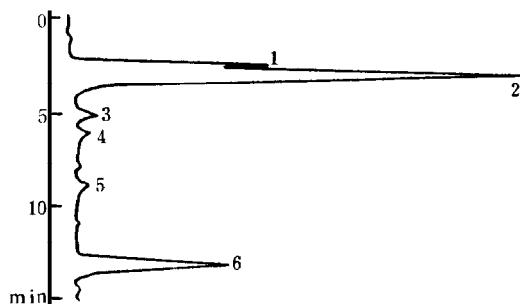


图 1 液化气样品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of liquefied gas

1, 3, 4, 5. 液化气中其它组分, 2. 氯仿, 6. 元素硫。

1, 3, 4, 5. other components in liquefied gas, 2. chloroform, 6. elemental sulfur.

参 考 文 献

- 1 岑运骥. 茂名石油化工, 1993; (1): 48
- 2 ASTM, 1919: D1662-69
- 3 Cassidy R M. J Chrom atogr, 1976; 117(1): 71
- 4 俞鹏程, 祝元春. 第四届全国毛细管及石油化工色谱会议论文集. 青岛, 1992: 217

表 2 液化气样品中元素硫的测定结果

Table 2 Results of analysis for elemental sulfur in liquefied gas

液化气样品 Liquefied gas samples	元素硫含量重复测定值 (ng/g)						平均值 $\bar{X}$ (ng/g)	标准偏差 SD (ng/g)	变异系数 CV (%)
	Values of analysis for elemental sulfur								
	1	2	3	4	5	6			
精制级 Fine product	0.83	0.77	0.71	0.75	0.78	0.80	0.77	0.042	5.5
普通级 Ordinary product	5.64	5.52	5.56	5.48	5.59	5.57	5.56	0.055	0.99

## Determination of Elemental Sulfur in Liquefied Gas by High Performance Liquid Chromatography

Zhu Zhirong and Qiao Xueqin

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai, 201208)

**Abstract** A method for the determination of elemental sulfur in liquefied gas has been developed in this work. First, the elemental sulfur existed in the liquefied gas was extracted by chloroform and the volatile petroleum hydrocarbons vaporized with a rate of ca. 500mL/m in at low temperature in an ice water bath. The elemental sulfur dissolved in chloroform was then determined by high performance liquid chromatography. The operating conditions were: 300×4mm i. d.  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column; 0.8mL/m in methanol-water, 95/5(V/V), as eluent and UV-254nm detector. The average recovery of elemental sulfur was 98.3% and the minimum detectable limit was 0.1ng/g.

**Key words** high performance liquid chromatography, liquefied gas, elemental sulfur