

分析与测试

光谱分析法及其新技术
在石油化工中的应用

景丽洁

(吉林化工学院 132022)

1 前言

光谱分析是近代仪器分析中最富有活力的领域之一, 它的特点是分析速度快, 选择性好, 灵敏度高, 操作简便, 可进行痕量分析, 随着新技术的采用, 定量分析的线性范围变宽, 高低含量不同的元素可同时测定, 尤其是采用电子计算机等新技术以后, 可以自动进行分析、数据处理和结果的打印。它已广泛地应用于石油化工领域。

2 原子发射光谱法

原子发射光谱分析是光谱分析中应用最早、最广的一种分析方法。它是利用不同物质的原子在受到热、光或电能作用时发射的特征光谱而判断物质组成的一门分析技术。在石油化工方面, 常用它来测定石油产品中微量金属元素的含量及催化剂中微量活性组分^[1]。如燃料油中镍、钒、硅等元素的含量多少, 通常可做为燃烧器喷管堵塞和发动机零件异常磨损状况的指针。这些分析项目, 以往长期用干式灰化和湿式氧化的重量法或滴定法, 速度慢, 费人力, 难于对大批量样品分析, 现已逐渐采用原子发射光谱分析法。随着等离子体发射光谱(ICP-AES)分析技术的不断改进, 开创了多元素和常量、微量同时测定的新局面。由于可进行溶液中多元素同时测定, 该法在石油产品中的应用可

以与原子吸收光谱法相媲美, 溶样后直接进行测定, 或加入缓冲剂后再测定。为了消除主体的干扰, 可采用浓度比法, 标准加入法及分离主体法。有人^[2]采用空气-氩气冷却, 以二甲苯为溶剂, 用ICP-AES法直接测定了石油蒸馏的塔底油—渣油中金属元素的含量。选择的谱线为: Ni(II)341.48nm, Mg(II)279.55nm, Fe(II)259.94nm, Al(II)308.21nm, Ca(II)317.93nm, Cu(I)324.75nm, 它们均无光谱干扰。

3 X射线荧光光谱法

X射线荧光光谱分析也是一种荧光分析法, 方法的选择性高, 不仅适用于微量组分的测定, 也适用于高至90%左右的高含量组分的测定, 特别是对于高含量组分的测定, 具有相当高的准确度。配有电子计算机的X射线荧光光谱仪, 使分析工作实现自动化, 可在数分钟内同时测定30多种元素的含量, 是生产过程控制分析的一种强有力的分析仪器。在石油化工中主要用来测定石油和石油产品中的金属元素^[3], 如石油产品中的As, 常减压柴油中的Fe, 润滑油中的Al、Ba、Br、Ca、Cl、Cr、Cu、Fe、Mo、P、Pb、S、Si、Sn和Zn, 柴油机燃料、煤油、沸点360℃以上石油产品中的S。有人研究用透空照射法直接测定原油中V、Ni、Mn和Cu^[4], 以有机金属标准试剂配制标

准样品,成型滤纸片作为标样与试样的支撑材料,点滴法制备样片,具有简单、快速、实用的特点。用该法测定燃料油中的S^[5],取油样0.8~1.6g,用4倍重量的石蜡固化,制成分析用的圆片,然后在真空条件下测定,S的最低检出限为0.002%。该法还可直接测定润滑油中的Cu含量^[6],用薄试样法直接测定润滑油中铁含量^[7],样品不被破坏,用量少,不需预处理,测量精度高。还有人用此法测定催化剂中Pt和Fe的含量^[8]。用X射线荧光散射背景法测定催化裂化催化剂中稀土含量^[9]。最近有人研究用同步一高阶导数荧光光谱法鉴别原油及船用燃料油的污染^[10],由于将同步扫描与高阶导数结合起来,在灵敏度和选择性方面达到一新水平。将其运用于溢油的鉴别,更具“指纹”特征,方法简易迅速,分辨率高。四阶导数具有更好的分辨率,并且有较高的信噪比。

4 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法也称为原子吸收分光光度法,是基于元素所产生的原子蒸气对同种元素所发射的特征谱线的吸收作用来测定试样中该元素含量的一种方法。它的灵敏度高,选择性好,操作简便,分析速度快,近十几年来发展迅速,已经进入成熟期,在石油化工中成为微量金属元素定量分析的有效工具之一,可快速、准确地测定汽油中的Pb,润滑油中的Cu、Cr,燃料油中的V等多种微量元素^[11],测定范围可从百分之十到百分之一或更低^[12]。另外用来测定催化裂化原料油中的V、Ni、Na、K、Fe、Cu等;原油、蜡油、重油、渣油以及硅铝分子筛催化剂中的V;重质原油馏出液中的Ni、V、Cu、Fe、Na等^[13]。

在以重油为原料生产合成气和以轻油萃取法回收重油气化时生成的炭黑工艺中,由于渣油中带入微量金属元素,常出现气化炉

结渣、灰水系统结垢堵塞等问题,因此有人^[14]研究用原子吸收光谱法对上述样品进行测定。样品用干法灰化处理,将500℃灼烧后的灰分用盐酸溶解,用原子吸收分光光度计,空心阴极灯,空气-乙炔火焰同时连续测定K、Na、Ca、Mg、Fe、Ni六种金属元素。还有人^[15]用空气-乙炔低温火焰原子吸收法测定油气田水中Ba,波长553.6nm。此法和容量法相比,简便、快速、经济,精密、准确。

火焰原子化吸收光谱法的优点是设备简单,操作方便,稳定性好,但原子化效率低,灵敏度不高。近年来发展的石墨炉原子吸收光谱法是测定微量金属元素灵敏度较高的方法。如有人^[16]用此法测定轻质石油产品中的微量铜,用过氧化氢和稀盐酸处理油样后,以石墨炉测定,提高了灵敏度、消耗样品少,手续简便,分析速度快,可作为常规法应用于生产中。也有人^[17]以碘氧化、硝酸萃取,然后用原子吸收分光光度计测定微量铜浓度。原油、重油中的微量铅的测定,是在硫酸存在下,将油样干法灰化后,以硝酸溶解灰分,加入铂做基体改进剂,用石墨炉原子吸收光谱法测定^[18]。还有人用此法测定润滑油中铅和硅^[19]。蜡油是催化裂化的重要原料之一,蜡油中重金属元素能沉积在催化剂的表面,降低催化剂的活性和选择性,甚至中毒失活。因此蜡油中痕量金属元素的检测是很重要的。有人^[20]研究用石墨炉原子吸收法测定蜡油中的Fe、Ni、Cu、V、Ca、Mg、Na元素。用硫磺作固定剂,干灰法处理蜡油,用盐酸和硫酸溶解残渣,钒用8-羟基喹啉-氯仿萃取富集来提高灵敏度。铜、镍用8-羟基喹啉-丁二酮肟-氯仿萃取分离来消除干扰。此法与火焰原子吸收法比较灵敏度高,重现性好。

5 分子吸收光谱法

分子吸收光谱法是利用各种物质分子对

不同波长的光辐射具有选择性吸收的特性建立起来的一种分析方法,通过测量样品中某种物质在某些波长下的吸光度来判断物质浓度,进行定量分析。这种方法包括紫外与可见吸收光谱法和红外吸收光谱法,是仪器分析中最常用的方法。

5.1 紫外与可见吸收光谱法

有人^[21]用紫外吸收光谱对白土处理石蜡裂解 $C_9 \sim C_{11}$ α -烯烃的条件进行探讨。将 α -烯烃和一定量白土在不同温度下搅拌一定时间,经吸附处理后过滤,滤液在紫外分光光度计上测出不同波长下杂质的吸光度,通过获得的数据确定白土吸附处理 α -烯烃的条件。还有人^[22]用紫外吸收光谱法测定地表水中石油类物质,根据含芳烃种类不同的油类具有不同的紫外区特征吸收谱图,来鉴别是残余油还是馏出油。

70年代以来发展起来的导数光度法、多波长光度法及动力学光度法等为解决干扰组分存在下的测定,提高方法选择性或灵敏度方面发挥了重要作用,在石油化工中得到广泛的应用。如,有人^[23]在阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲胺存在下,采用一阶导数光谱在690nm测铁,既可提高测铁的灵敏度,又不需加任何掩蔽剂,便可有效地消除 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 V^{5+} 、 Co^{2+} 对测定的干扰。有人^[24]用5-Br-PADAP做显色剂,氟化铵做掩蔽剂,在pH=2.4的 $KHC_2H_3O_4-HCl$ 缓冲体系中,用二阶导数光度法同时测定原油及渣油中微量镍和钒,操作简便、快速,线性范围宽,选择性好。

汽油水合是近年来提高汽油辛烷值的新方法之一,测定水合产物中的醇含量,对选择和控制水合反应的最佳条件是很必要的。用化学反应测醇的方法只能测伯醇和仲醇,或只能测叔醇,或测伯、仲、叔醇总量。有人^[25]将醇转变为亚硝酸酯、用二阶导数光谱法同时进行仲醇和叔醇的定量分析,吸光系数分别约为常规分光光度法峰值吸收系数的

2倍及4倍。此法还适用于测定液态烃水合及其他烃水合产物中的仲、叔醇。还有人^[26]用高阶导数光度法同时测定原油、渣油中微量Ni、V、Fe。用四阶导数分光光度法测定重油中的微量镍^[24]。其结果与原子吸收光谱和等离子体直读光谱法的结果相吻合。

催化分光光度法是以测定催化反应速度为基础的定量分析方法,是进行痕量分析的有效手段。润滑油中锰的含量甚小,难以用一般的方法分析,而采用催化分光光度法测定,锰的最低检测限为2.6ng/25ml^[25]。用催化分光光度法测定油品及催化剂中的痕量铜^[26],是基于Cu(II)能在氨水介质中催化过氧化氢氧化溴酚红褪色的原理。油品经灰化后,不经任何分离,可直接测定。催化剂样品经酸溶后,要通过巯基棉以分离掉基体元素及干扰元素,再进行测定。还有人将催化分光光度法用于油品及催化剂中微量铁和痕量钒的测定^[27, 28]。

双波长分光光度法做为一种新技术,对于高浓度试样、混油试样及多组分混合物的定量分析,具有很大的优越性。有人^[29]用此法同时测定了原油及渣油中微量镍和钒。还有人^[30]用此法测定渣油中沥青质含量,可以提高分析方法的灵敏度和准确度。

5.2 红外吸收光谱法

红外吸收光谱是在红外辐射的作用下,分子发生振动和转动能级跃迁时所产生的分子吸收光谱。它最突出的特点是具有高度的特征性,特别适于有机化合物的定性与结构分析。60年代微型计算机的发展,出现了傅立叶变换-红外光谱(FT-IR)新技术,为红外光谱的应用开辟了新领域,特别适于对弱信号,微小样品的测定,跟踪化学反应过程等。操作简便,分析速度快,在石油化工中得到了越来越多的应用。如探索润滑油在使用过程中的老化规律,红外光谱已显示出优势^[31]。用FT-IR法对不同质量的润滑油在同一类型发动机使用过程中的降解规律进行

探索, 润滑油添加剂和油品老化基团的特征红外吸收显示, 不同品质的新油在使用中的变化规律差别较大。用红外光谱鉴定润滑油的金属清净剂和抗氧、抗腐蚀添加剂也是十分有效的^[32]。用盐酸分解方法消除碳酸钙对金属清净剂的干扰。采用金属表面薄膜多次内反射红外光谱鉴定抗氧剂的组成和结构, 快速且具有一定的可靠性, 清洗吸收池简便省时。

在对某些同分异构或高沸点的油品分析时, 一般定量分析方法无能为力, 而红外光谱法就可发挥它的作用。如裂化汽油中的异构烯烃可在催化剂作用下直接与甲醇反应生成甲基醚, 以提高汽油的辛烷值。但由于汽油成分异常复杂, 生成的醚有好几种。这给色谱仪的分析带来极大困难, 而用化学法测定也很麻烦, 且一种方法只能测定一个组分。有人^[33]采用红外光谱法, 利用官能团的特征吸收, 一次可以同时测定醚、甲醇含量, 分析反应深度, 选择工艺条件。此法无其他样品处理手续, 开机后样品分析时间不超过20min, 操作简便, 数据直观可靠, 测定浓度范围可以很宽。另外还有人^[34]研究用红外光谱法定量测定工艺润滑油添加剂, 用 ν_{C-O} 伸缩振动特征谱带代替通常使用的 ν_{O-H} 谱带定量十二烷醇, 可以避免大气中水汽的干扰, 提高了准确度。煤油馏分中的芳烃含量, 常采用经典的碘化法分析, 操作繁琐, 不能满足快速分析的要求。用红外光谱法直接测定煤油馏分中的芳烃含量, 快速、准确、样品用量少^[35]。有人^[36]用红外光谱测定丙烯/1-辛烯和乙烯/丙烯/1-辛烯两种共聚物的组成, 建立了测定共聚物组成的标准曲线。此法快速、简便、可靠, 适用于聚合过程的跟踪测定。

6 核磁共振波谱法

核磁共振波谱也是一种吸收光谱, 它能够提供待测原子核的数目和它们在分子中的

位置以及它们与邻近原子或基团的相互关系等信息。根据这些信息可描绘出原子或基团在分子中的排列, 推出分子化学结构。七十年代以来, 核磁共振波谱在技术和应用方面都有了迅速的发展。在石油化工方面, 核磁共振法用来测定润滑油降凝剂烷基萘的化学结构是一种有力的手段^[1]。我国长期以来, 以三氯化铝为催化剂, 使萘和氯化石蜡进行烷基化反应, 生产烷基萘, 却弄不清产品是二烷基萘还是多烷基萘聚合物。借助于¹³C核磁共振法分析, 才查明为3~4烷基为主的多烷基萘聚合物, 从而建立了新的产品质量检测法, 有效地控制了产品质量。有人^[37]用¹³C核磁共振波谱研究了轻柴油裂解原料中非芳碳的类型及主要的脂肪碳结构, 可得到长直链烷碳、取代的长直侧链烷碳及平均链长的数据。这对石油化工裂解原料的选择和工艺研究无疑是更为有利。

7 结束语

综上所述, 光谱分析法是石油化工分析中不可缺少的强有力手段, 但还没有一种光谱分析技术能胜任所有的分析任务, 它们相互补充, 因此都有其一定的发展前景。随着仪器技术、分析技术的不断改进, 加上计算机技术的应用, 将为新一代智能型光谱仪器的诞生铺平道路, 从而使光谱法在石油化工分析中发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] 中国石油学会, 现代仪器分析基本知识, 烃加工出版社, 1986:61
- [2] 杜一平等, 分析试验室, 1992, 11(1):68
- [3] 王在忠等, 分析试验室, 1993, 11(3):57~78
- [4] 喻德科, 分析化学, 1993, 21(2):190~192
- [5] 茅祖兴等, 理化检验: 化学分册 1989, 25(2):66~67
- [6] 陈锁志等, 光谱实验室, 1992, 9(3):25~26
- [7] 张春启, 光谱实验室, 1992, 9(3):38~39
- [8] 刘松林等, 齐鲁石油化工, 1984, (4):1
- [9] 刘松林等, 齐鲁石油化工, 1987, (2):20
- [10] 刘坚, 分析试验室, 1993, 12(5):28~30

(9)

吸光光度法, 测定, 硅藻土, 助滤剂, 氧化钛, 25

[11] 梁丽兰等, 石油化工, 1992, 12(4):263
 [12] 舒兴艺, 油田化学, 1993, 10(2):176~178
 [13] 陈友, 光谱法与光谱分析, 1990, 10(6):68~70
 [14] 叶梅丽, 石油化工, 1993, 22(5)
 [15] 叶梅丽, 光谱实验室, 1992, 9(3):16~20
 [16] 王凤英等, 光谱学与光谱分析, 1989, 9(1):52~53
 [17] 唐嘉蔚等, 齐鲁石油化工, 1991, 19(1):59~63
 [18] 郑文, 石油炼制, 1993, 24(7):47~51
 [19] 朱雪贞等, 黎明化工, 1989, (4):25~29
 [20] 赵杉林等, 石油化工, 1993, 22(8):535~539
 [21] 王林等, 分析化学, 1990, 18(7):661~663
 [22] 刘立行, 石油化工, 1990, 19(8):569~574
 [23] 刘文钦等, 石油大学学报: 自然科学版, 1991, 15(4):52~57
 [24] 刘文钦等, 石油大学学报: 自然科学版, 1989, 13(1)
 [25] 黄玮, 石油化工, 1993, 22(9):617~620
 [26] 刘立行等, 石油化工, 1991, 20(10):699~703
 [27] 刘立行等, 石油化工, 1991, 20(11):775~778
 [28] 刘立行等, 分析化学, 1992, 20(1):121~122
 [29] 刘文钦等, 石油大学学报: 自然科学版, 1989, 13(4):51~58
 [30] 李天金, 石油炼制, 1990, (8):70~71
 [31] 严永年等, 石油炼制, 1993, 24(5):36~40
 [32] 李丽等, 石油炼制, 1990, (12):46~49
 [33] 马海发, 金陵石油化工, 1990, (2):60~62
 [34] 林神玉, 厦门大学学报: 自然科学版, 1992, 31(4):403~407
 [35] 宋毓珂, 石油炼制, 1993, 24(3):63~64
 [36] 侯志康等, 石油化工, 1991, 20(12):851~855
 [37] 岳淑范, 石油化工, 1988, 17(12):808~812
 [38] 陈友, 光谱法与光谱分析, 1990, 10(6):68~70, 63

吸光光度法测定硅藻土类助滤剂中 TiO₂

0657.31

25-26

赵树岚

姜世权

吕明

(四平师范学院化学系 136000) (吉林省石油化工设计研究院130021)(四平师范学院)

采用过氧化氢光度法测定硅藻土类助滤剂中 TiO₂, 对测试条件、测定方法进行了研究, 方法简便准确, 也适于矿物及粘土中 TiO₂ 的测定。

硅藻土的主要成份为 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Fe₂O₃、TiO₂。其中 TiO₂ 的含量仅占百分之零点儿。用配位滴定法测定 TiO₂, 手续繁杂, 且准确度低。利用 [Ti(H₂O₂)]⁴⁺ 配离子在 H₂SO₄ 介质中的黄色, 用分光光度法测定, 与配位滴定法、原子吸收法比较, 结果较准确可靠。

1 主要仪器和试剂

UV—265 紫外可见分光光度计

PHS—2C 酸度计

TiO₂ 标准溶液: 准确称取在 1 000℃ 灼烧过的分析纯 TiO₂ 0.4170g, 置于铂坩埚中, 加 K₂S₂O₇ 6.001g, 在 850℃ 熔融至不再有 K₂S₂O₇ 分解时为止。冷却后以热 H₂SO₄ (1:2) 浸取, 再用 150ml (1:5) 热 H₂SO₄ 溶解、定容至 500ml, 配制成 0.5mg/ml 的

TiO₂ 标准溶液。

3% H₂O₂ 溶液; 浓 H₃PO₄; H₂SO₄ (1:2 和 1:5)。

2 条件实验

2.1 试验方法

取 TiO₂ 标准溶液于 100ml 容量瓶中, 加入浓 H₂SO₄ 10ml, 1:1 H₃PO₄ 2ml, 3% H₂O₂ 5ml, 定容后 H₂SO₄ 浓度在 1~2mol 之间, 摇匀用 1cm 比色皿测吸光度。

2.2 配合物吸收曲线

取 0.5ml TiO₂ 标准溶液, 按实验方法显色, 在不同波长下测定吸光度, 结果如图 1, 最大吸收峰在 420nm 处。

2.3 显色剂用量选择

取 0.5ml TiO₂ 标准溶液, 按实验方法加入不同量的 H₂O₂ 显色, 结果见图 2, 加