

V(V) - DPCO - CPB 分光光度法测定油品中微量钒

张起凯¹ 韩永青² 赵杉林¹

(1 辽宁石油化工大学石油化工学院 抚顺 113001)

(2 中国石化股份有限公司洛阳分公司 洛阳 471012)

摘要 研究在溴化十六烷基吡啶(CPB)存在下,钒(V)与二苯偶氮羧酰肼(DPCO)显色反应的分析特性。在 pH5.0 的乙酸-乙酸钠缓冲介质中,钒(V)与二苯偶氮羧酰肼(DPCO)和溴化十六烷基吡啶(CPB)的反应迅速完成,生成红色配合物,配合物的最大吸收波长位于 540nm,表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{540} = 4.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,钒含量在 0 ~ 1.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律。以盐酸羟胺和硫脲作为掩蔽剂可消除 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子的干扰,对大庆原油与锦西减四线馏分油中的钒进行测定,相对标准偏差不大于 3.5%,加标回收率为 95.2% ~ 104.2%。

关键词 钒(V) 二苯偶氮羧酰肼 溴化十六烷基吡啶 分光光度法 油品

石油中的金属元素含量虽少,但对石油的加工产生很大的影响。钒以一种有机可溶性化合物的形式,广泛存在于石油产品中,在原油炼制过程中,钒不但能使催化剂中毒,而且在油品使用过程中对设备产生严重的高温腐蚀^[1,2],因此必须严格控制原油及相关产品中钒的含量。钒的测定方法较多^[3~5],油品中钒的测定常采用鞣酸-硫代乙醇酸比色法^[6],该方法灵敏度低,需用离子交换法分离干扰离子,操作繁琐。本文研究在溴化十六烷基吡啶(CPB)存在下,二苯偶氮羧酰肼(DPCO)与钒(V)的显色反应。结果表明,此三元显色反应瞬间完成,生成的配合物最大吸收峰位于 540nm,摩尔吸收系数 $\epsilon_{540} = 4.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,钒浓度在 0 ~ 1.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律。油品中共存的铁、铜、镍、钴等离子干扰钒的测定,采用盐酸羟胺和硫脲混合掩蔽剂可消除其影响,并用该方法测定大庆原油和锦西减四线馏分油中的微量钒。该显色体系未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

723 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

钒标准溶液:0.1g/L。取少量 NH_4VO_3 (沈阳市试剂二厂)于 105℃ 下烘 2h,冷却后准确称取 0.2296g 于小烧杯中,加少量去离子水加热溶解,冷却后加硫酸(1+1)5mL 酸化,定容于 1L 容量瓶中,摇匀备用。工作液为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$;二苯偶氮羧酰肼(DPCO)丙酮溶液:2.5g/L;溴化十六烷基吡啶

(CPB)溶液:2g/L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH5.0;硫脲溶液:20g/L;盐酸羟胺溶液:40g/L。

所用试剂为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

取一定量钒的工作液(10 μg)于 25mL 容量瓶中,依次加入 pH5.0 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 5.0mL,2.5g/L DPCO 溶液 2.0mL,2g/L CPB 溶液 5.0mL,用去离子水稀释至刻度,摇匀,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,波长 540nm 下测定吸光度。在测定实际样品时,加缓冲溶液之前,应加入 40g/L 盐酸羟胺溶液 3mL 和 20g/L 硫脲溶液 2mL,放置 5min。

1.3 油样处理

准确称取一定量油样于瓷坩埚中,在电炉上缓慢加热,当出现油气时点燃并降低电炉温度,使其自燃,当火快熄灭时再逐渐提高电炉温度,继续加热直至无烟。将其移入 600℃ 马弗炉中灰化 5h,以除尽残碳(灰分呈白色或棕色),待马弗炉温度降至 200℃ 以下时取出坩埚,冷却至室温后加入 5mL (1+1) 盐酸溶解灰分,并将酸液蒸发至近干,加少量去离子水微热溶解盐类,将其转移至 25mL 容量瓶中(注:此时体积约 10mL),同时制作一个试样空白。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

取 10 μg 钒,按实验方法显色,在 440 ~ 660nm 波长范围内以试剂空白为参比测定吸光度,绘制吸收光谱曲线(见图 1)。由图 1 可知,在 pH5.0 的乙酸-乙酸钠介质中, V(V)-DPCO 二元络合物的最

大吸收峰在 535nm, 显色体系颜色较浅, 反应灵敏度很低; 当加入表面活性剂 CPB 后, 显色体系呈红色, 吸光度明显增大, 最大吸收波长位于 540nm 处, 吸收峰红移 5nm。这说明阳离子表面活性剂 CPB 参与反应, 生成三元络合物, 使显色体系灵敏度显著提高。本文选 540nm 为测定波长。

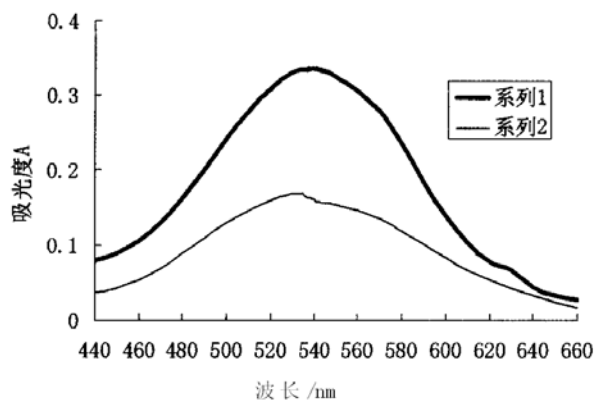


图 1 吸收光谱曲线

系列 1 - V(V) - DPCO - CPB 对试剂空白

系列 2 - V(V) - DPCO 对试剂空白

2.2 显色反应条件的选择

2.2.1 络合物的生成速度及稳定性 在室温下 V(V) - DPCO - CPB 体系的显色反应迅速完成, 生成的三元络合物至少稳定 2h, 因此, 体系定容摇匀后即可测定。

2.2.2 试剂用量的选择 改变某一种试剂用量, 固定其它试剂用量, 按实验方法显色, 以对应试剂空白为参比测其吸光度, 找出吸光度最大且稳定的对应试剂用量范围。依次为: 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 4.0 ~ 6.0 mL, 选取 5.0 mL; 显色剂 DPCO 溶液 1.5 ~ 2.5 mL, 选取 2.0 mL; 阳离子表面活性剂 CPB 溶液 4 ~ 6 mL, 选取 5 mL。

2.3 工作曲线及线性范围

分别移取 5.0 μg、10.0 μg、15.0 μg、20.0 μg、25.0 μg、30.0 μg 和 35.0 μg 的钒于 25 mL 容量瓶中, 在所选定的最佳实验条件下, 按实验方法显色, 以试剂空白为参比测定吸光度, 绘制钒的浓度曲线。钒工作曲线的线性范围为 0 ~ 1.4 μg/mL。对线性部分进行回归, 得到线性回归方程: $A = 0.0319 C + 0.0138$ (C 为浓度 μg / 25 mL), 相关系数 $r = 0.9996$ 。将 C 换算为摩尔浓度, 可由直线斜率求得摩尔吸收系数 $\epsilon_{540} = 4.1 \times 10^4 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

2.4 共存离子的干扰及消除

按实验方法, 对于 10 μg V⁵⁺ 的测定, 当测定相对误差在 ±5% 以内时, Fe³⁺ 允许量为 1 μg, 而 Cu²⁺

严重干扰, 此外 Cu²⁺ 的加入使显色体系不稳定。因此要实现油品中钒的测定, 必须首先消除 Fe³⁺、Cu²⁺ 的干扰。对掩蔽剂进行筛选, 柠檬酸、抗坏血酸、氟化钠对钒的测定产生负干扰, 而盐酸羟胺可消除 Fe³⁺ 的干扰, 硫脲可消除 Cu²⁺ 的干扰, 在 3 mL 盐酸羟胺溶液和 2 mL 硫脲溶液存在下, 可掩蔽至少 35 倍钒量的镍, 25 倍钒量的铁、钴, 15 倍钒量的锌, 4 倍钒量的铜, 3 倍钒量的铅。

3 样品分析

3.1 人工合成样品分析

根据油品中元素含量的分布, 配制人工合成样。其组成 (μg/mL) 是: V⁵⁺ 10、Fe³⁺ 250、Co²⁺ 250、Cu²⁺ 40、Pb²⁺ 30、Ni²⁺ 350、Cr⁶⁺ 40、Al³⁺ 40、Mn²⁺ 40、Zn²⁺ 150、Ca²⁺ 500、Mg²⁺ 500。移取人工合成样品 1.0 mL (含 V⁵⁺ 10 μg) 于 25 mL 容量瓶中, 加入 3 mL 盐酸羟胺溶液和 2 mL 硫脲溶液, 摇匀, 放置 5 min, 按实验方法显色。单次测定回收率在 101.6% ~ 103.3% (n = 6), 平均回收率为 102.8%, 相对标准偏差为 0.7%。这说明用 3 mL 盐酸羟胺和 2 mL 硫脲作掩蔽剂可消除油品中常见的干扰离子。

3.2 油样分析

用分析天平准确称取一定量的油样于瓷坩埚中, 按 1.3 节进行试样处理, 再按 1.2 节实验方法操作 (见表 1)。本实验测定大庆原油和锦西减四线馏分油中的钒含量, 平均含量分别为 0.74 μg/g 和 0.35 μg/g, 它们的相对标准偏差分别为 2.5% 和 3.5%。由此可见, 该方法的精密度好。

表 1 油样中钒含量的分析结果

油样	油样重 (g)	测得钒量 (μg/g)	平均钒量 (μg/g)	RSD (%)
大庆原油	5.0724	0.74	0.74	2.5
	5.0548	0.73		
	9.0320	0.77		
	8.1036	0.72		
	9.9865	0.76		
	10.5804	0.74		
	14.5236	0.36		
	13.7842	0.34		
	14.1997	0.35		
	14.0972	0.34		
减四线油	13.0516	0.33	0.35	3.5
	15.0012	0.36		

3.3 方法准确度的检验

取标准 V⁵⁺ 5 μg 于瓷坩埚中, 低温蒸干。再准确加入一定量油样, 按 1.3 节试样处理后, 再按 1.2

节实验方法操作,测回收率(见表2)。大庆原油和减四线馏分油的回收率在95.2%~104.2%。可见方法的准确度较好。

表2 油样加标回收试验(钒加入量为5 μg)

油样	油样重(g)	原钒含量(μg)	测得钒量(μg)	回收率(%)
大庆原油	10 0168	7 41	12 23	96 4
	9 9729	7 38	12 14	95 2
	10 0365	7 43	12 48	101 0
	10 0084	7 41	12 36	99 0
	10 1229	7 49	12 70	104 2
	10 1468	7 51	12 70	103 8
减四线油	15 0495	5 27	10 29	100 4
	15 1530	5 30	10 45	103 0
	14 9892	5 25	10 32	101 4
	15 1163	5 29	10 38	101 8
	14 7735	5 17	10 19	100 4
	14 5962	5 11	9 94	96 6

4 结论

在pH5.0的乙酸-乙酸钠缓冲介质中,钒(V)与DPCO和CPB反应瞬间完成,生成红色络合物,最大

吸收波长为540nm,摩尔吸收系数 $\epsilon_{540} = 4.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,钒浓度在0~1.4 μg/mL内符合比尔定律。应用V(V)-DPCO-CPB显色体系,以盐酸羟胺和硫脲作掩蔽剂消除油品中常见离子的干扰,成功测定大庆原油、锦西减四线馏分油中的微量钒,相对标准偏差 $\leq 3.5\%$,加标回收率为95.2%~104.2%,该方法操作简单、不需复杂的分离手段,可应用于油品中微量钒的测定。

参考文献

- 1 欧凤编著《石油产品应用手册(M)》,北京:石油工业出版社,1983
- 2 翟金坤编《金属高温腐蚀(M)》,北京:北京航空航天大学出版社,1994
- 3 刘绍璞 5-Br-PADAP和过氧化氢光度法测定钢铁中的钒(V),理化检验-化学分册,1981,17(2):24~26
- 4 王承学等 催化动力学分光光度法测定催化剂中的钒(V),精细石油化工,1977,(5):56~59
- 5 J Gao et al Talanta 51: (2000), 447~453
- 6 石油化工分析方法汇编(M) 64:2000, 51:425~430

Spectrophotometric determination of trace vanadium in oil with V(V)-DPCO-CPB

Zhang Qikai¹ Han Yongqing² Zhao Shanlin¹

(1 Department of Petrochemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001)

(2 Luoyang Petrochemical Company, Luoyang 471012)

Abstract In the presence of CPB, the chromogenic reaction of V(V) with DPCO has been studied. In HAc/NaAc acid (pH = 5.0) medium, vanadium reacts with DPCO-CPB to form a red complex, the maximum absorption wavelength of the complex is 540nm, the apparent molar absorption coefficient is $4.1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, and the Beer's law is obeyed in the range of 0~1.4 μg/mL for vanadium. The interference of metal ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} and so on) in oil can be eliminated by using hydroxyl amino hydrochloric acid and sulfourea as masking agents. The speciation of V(V) in Daqing crude oil and Jinxi residual oil were determined. Their relative standard deviation is less than 3.5%, and the recovery percentage is in the range of 95.2%~104.2%.

Key words Vanadium DPCO CPB Spectrophotometry Oils

(上接第20页)

Using virtual instruments techniques to build a temperature observation system for frozen soil model

Wu Haiyan Liu Zhengping Liu Zhihui

(Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031, China)

Abstract This paper presents a method to make use of virtual instruments technique to build a simple and efficient temperature observation system for frozen soil model. And it introduces the principle, software system, and hardware system and precision analysis of the thermistor temperature observation system.

Key words Virtual instrument LabVIEW temperature observation system