

光谱技术在清洁燃料微量元素分析中的应用

王霞 何京

(石油化工科学研究院一室 北京 100083)

摘要 我国规定汽油产品的质量标准,世界燃料规范也对车用燃料提出新的要求。清洁汽油的很多分析项目是借助于光谱技术完成的,其中微量元素的分析方法大多数已形成国家标准或石化行业标准。

关键词 光谱 燃料 元素

前言

光谱分析技术是分析化学的重要分支学科,是根据电磁辐射可引起物质原子或分子内部发生能级跃迁的原理而建立的一种光学分析方法。根据与电磁辐射相互作用的物质是以气态原子还是以分子(或离子团)形式存在,光谱法可分为原子光谱法和分子光谱法两类。前者包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法和 X 射线荧光光谱法等,后者包括可见及紫外光度分析法、红外吸收光谱法、分子荧光光谱法及拉曼光谱法等¹。光谱技术在清洁燃料的很多分析项目中起非常重要的作用,在微量元素测定中更是不可或缺。

随着汽车工业的迅猛发展,以及人民生活水平的日益提高,越来越多的汽车进入家庭。作为一种车用燃料,汽油对于发动机的性能、效率、耐久性和环保效应等都具有重要影响。如今人们对汽车性能的要求不断提高,对环保更加重视,因此对车用燃料提出更高的要求,石化行业必须根据市场的需求提供更加清洁的燃料。汽油中一些微量元素的控制是能否提供清洁燃料的关键之一。

1 车用汽油中需要控制的微量元素

我国根据本国的国情,在充分考虑用户要求和排放控制技术现状的前提下,制定汽油产品的质量要求和试验标准 GB17930-1999²。其中对汽油的辛烷值、氧化安定性、控制元素等多项指标及其试验方法进行规定。制定变性燃料乙醇和车用乙醇汽油的质量要求和试验标准 GB18350-2001³ 和 GB18351-2001⁴。标准规定汽油产品中需控制的微量元素主要有以下几种:铅、铁、锰、硫、磷、硅,对乙醇汽油,还应控制铜元素的含量。国家环保总局最近发布的国家环境保护标准 GWKB1-1999

《车用汽油有害物质控制标准》⁵中规定各元素的控制指标,世界燃料规范⁶也对车用燃料提出新的要求。车用汽油中有关元素控制指标(见表1)。

表1 车用汽油中有关元素控制指标

元素	控制指标 (g/L)
铅含量	0.013
铁含量	不得检出
锰含量	0.018
硫含量	0.08 (质量百分数)
磷含量	0.0013
硅含量	不得检出
铜含量	不得检出

1.1 铅含量的控制

四乙基铅作为一种汽油辛烷值增强剂曾对老式发动机的使用作出了贡献,但由于铅会对人类健康造成危害,因此市场要求取消含铅汽油。目前,除一些老式发动机还需要使用低铅汽油外,大多数的新式车辆为控制排放的需要均已安装催化转换器和氧传感器,而含铅汽油会使这些系统遭到破坏。因此,燃油无铅化是长期的基本要求。

1.2 铁含量的控制

在某些市场上使用铁的化合物取代铅化合物作为辛烷值增强剂。由于含有铁,会在催化剂表面和排气系统中其它部件表面上沉积铁氧化物,从而在排气气流和催化剂以及氧传感器之间形成一层物理屏障,使得排污控制系统失灵,污染加重。因此,无铅汽油中不允许使用铁化合物。

1.3 锰含量的控制

甲基环戊二烯基三羰基锰(MMT)是一种锰化合物,在市场上作为汽油辛烷值增强剂和柴油燃烧改进剂出售。此类汽油添加剂的使用已在许多国家引起争论,尽管美国在1995年允许它在非调和汽油中使用,但其用量仍非常有限。MMT的燃烧产物仅有很少一部分从排气管排出,绝大部分停留在

内部机体上。附着于火花塞上使点火性能恶化，沉积于催化剂上使之转换废气能力降低。

1.4 硫含量的控制

原油中存在含硫化合物，在炼制过程中若不能完全脱除，汽油产品中则可能残留一定含量的硫。硫可腐蚀金属零件，使催化剂降低效率。燃料中硫含量降低后，可使装有催化转换装置车辆的污染物排放量大大降低。

1.5 磷含量的控制

汽油中的磷可损坏汽车的催化转换器，因此应控制在低含量范围。

1.6 硅含量的控制

在石油炼制过程中，有时会加入一些含有硅化物的试剂，或在燃油炼制完成后将一些废溶剂掺入到汽油中而造成汽油中含有硅。汽油中硅含量即使很低也会导致氧气传感器失效，同时在发动机中和催化转换器上产生大量沉积物，这种汽油在不超过一箱油的范围内就可使催化系统失效。

1.7 铜含量的控制

铜可在低温下促使烃类氧化，是一种非常活泼的催化剂。商品汽油中铜含量超过 0.012mg/ Kg 时，即可显著提高胶质的形成速率，因此需要控制变性燃料乙醇中的铜含量，从而控制车用乙醇汽油中的铜含量。

2 测定方法

上述汽油中的 7 种微量元素的测定方法（见表 2）。

表 2 各元素的测定方法

元素	试验方法		
	ASTM	GB/ T	SH/ T
铅含量	D3237	8020	
铁含量			石化行标 (报批)
锰含量	D3831		石化行标 (报批)
硫含量	D4294, D2622	17040	
磷含量	D3231		0020
硅含量			石化研究院自建
铜含量	D4806	18350	

表 2 中各方法的具体名称如下：

ASTM D3237 汽油中铅含量的测定法（原子吸收光谱法）

ASTM D3831 汽油中锰含量的测定法（原子吸收光谱法）

ASTM D4294 石油产品硫含量测定法（能量色散 X 射线荧光光谱法）

ASTM D2622 石油产品硫含量测定法（波长色散 X 射线荧光光谱法）

ASTM D3231 汽油中磷的测定（分光光度法）

ASTM D4806 与汽油混合作车用点燃式发动机燃料的变性燃料乙醇标准规格

GB/ T 8020 汽油中铅含量的测定（原子吸收光谱法）

GB/ T 17040 石油产品硫含量测定法（能量色散 X 射线荧光光谱法）

GB/ T 18531 乙醇汽油质量要求及试验标准

SH/ T 0020 汽油中磷含量测定法（分光光度法）

表 2 中列出的各种元素测定方法主要是光谱测定方法，其中有原子光谱，也有分子光谱。在上述测定方法中所使用的仪器（见表 3）。

表 3 元素测定使用仪器表

元素	仪器
铅、铁、锰	原子吸收光谱仪（火焰）
硫	X 射线荧光光谱仪
磷	分光光度仪
硅	等离子体发射光谱仪
铜	原子吸收光谱仪（石墨炉）

2.1 原子吸收光谱法（AAS）测定汽油中铅、铁、锰、铜含量

原子吸收现象早在 100 多年前就发现了，但其广泛应用于分析领域是在上世纪 50 年代以后。原子吸收光谱法是研究原子对辐射能吸收的一种元素分析方法。Kirchhoff 定律指出，物质的基态原子可吸收同种元素的原子所发出的辐射。原子从基态跃迁到激发态，需要吸收同类元素的原子从激发态跃迁回基态所发射的光波，其吸光度与物质原子的浓度成正比。根据这个原理，测定吸光度即可计算得到样品中的元素浓度。原子吸收光谱仪根据样品原子化的方式，分为火焰原子化原子吸收光谱仪和高温石墨炉无焰原子化原子吸收光谱仪。

最开始汽油产品经常需要监测的元素是铅。GB8020 测定铅含量的方法是等效采用 ASTM D3237 建立的。随着铅含量控制的日益严格，有些汽油供应商开始向汽油中添加铁或锰以提高辛烷值。石油化工研究院参照 ASTM D3831—汽油中锰含量的测定法，等效采用制定石化行标——汽油中锰含量测定法，并自建石化行标——汽油中铁含量测定法。汽油样品用同一种预处理方法，即用甲基异丁基酮与氯化甲基三辛基铵稀释后，在原子吸收光谱仪（火焰）上依次测定这三种元素。

变性燃料乙醇中的铜用石墨炉原子吸收光谱仪进行测定。变性燃料乙醇是加入一定体积变性剂的燃料乙醇，燃料乙醇与变性剂的体积混合比例为 100 2 ~ 100 5，其中变性剂是符合 GB 17930-1999 且不添加含氧化合物的无铅汽油。在不添加含氧化合物的液体烃类中加入一定量变性燃料乙醇后则成

为乙醇汽油，可用作点燃式内燃机的燃料。GB18350-2001 中规定变性燃料乙醇中的铜含量应 0.08mg/L。中国食品发酵工业研究所等效（修改）采用 ASTM D1688-95 制定变性燃料乙醇中铜含量的测定法（原子吸收石墨炉法）。样品无须预处理，直接用石墨炉进行测定。对于铜含量较高的样品，可用无水乙醇适当稀释后再测定。

各元素的测定谱线及测定范围（见表 4）。

表 4 各元素的测定谱线及测定范围

元素	谱线 (nm)	测定范围 (mg/L)
铅	283.3	2.5 ~ 25
铁	248.3	2.5 ~ 25.0
锰	279.5	0.25 ~ 30.0
铜	324.7	0.005 ~ 0.1

2.2 X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定汽油中硫含量

汽油中的硫含量使用 X 射线荧光光谱仪进行测定。X 射线为波长 0.001 ~ 10nm 的电磁波。根据 X 射线与物质原子之间的相互作用（如吸收、衍射、发射荧光、X 射线等）所建立起来的分析方法，统称为 X 射线分析法。其中荧光 X 射线是用初级 X 射线激发内层电子所产生的次级 X 射线，基于测量荧光 X 射线波长及强度以进行定性和定量分析的方法，称为 X 射线荧光法。根据分光原理的不同，X 射线荧光光谱仪可分为能量色散 X 射线荧光光谱仪和波长色散 X 射线荧光光谱仪两种。能量色散法是以脉冲高度分析器作为分光装置，按照光子能量的大小进行分离的，波长色散法是用分析晶体作为分光装置，按照波长顺序进行分离。

ASTM D4294 是用能量色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中的硫含量，ASTM D2622 是用波长色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中的硫含量。GB/T 17040 是石油化工研究院等效采用 ASTM D4294 建立的方法。样品无须预处理，直接装入样品盒中，由于汽油样品易挥发，样品盒上方应留有小孔。将样品置于 X 射线束中，测定能量为 2.3keV 的硫 K 特征谱线强度，与标样的强度对比，即可得到样品中的硫含量。方法的测定范围为 0.05% ~ 5% (m/m)。

2.3 分光光度法测定汽油中磷含量

早在 100 多年以前就已经知道借助于某些反应所生颜色的强度来进行比色分析，有色物质溶液的浓度越大，则溶液的颜色越深，入射光照射溶液之后的透过光强度越小。分光光度法是由最初的目视比色法发展而来的，与狭义的比色法相比，分光光

度法由于使用单色器和光电元件，不仅提高了定量分析的灵敏度和准确度，而且扩大了分析范围，即由可见光区扩大到近紫外区，由只能分析有色物质扩展到也能分析在近紫外区有吸收的无色物质，由只能作定量分析扩展到也能作定性及结构分析。分光光度计按波长范围可分为两类：可见分光光度计为 400 ~ 780nm，紫外分光光度计为 200 ~ 1000nm，它包括近紫外、可见及近红外区。

汽油中磷含量的测定用可见分光光度计。兰州炼油化工总厂参照采用 ASTM D3231 制定石化行标 SH/T 0020 汽油中磷含量测定法（分光光度法）。样品在氧化锌存在下，通过煅烧将有机物分解，煅烧残余物用硫酸溶解，并与钼酸铵、硫酸肼反应生成钼蓝络合物。在 5cm 光径的比色皿内，以蒸馏水作参比液，在 820nm 处测定吸光度，根据钼蓝络合物的吸光度与磷浓度成正比，则可得到样品的磷含量。方法的测定范围为 0.2 ~ 40mg/L。

2.4 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES) 测定汽油中硅含量

原子发射光谱按激发光源的类型可分为四种：电弧/火花原子发射光谱、等离子体发射光谱、火焰原子发射光谱和激光显微光谱，其中等离子体发射光谱根据等离子体形成的方式又可分为直流等离子体光谱、微波等离子体光谱和电感耦合等离子体光谱等⁷，目前应用最为广泛的方法是电感耦合等离子体发射光谱法。当高频发生器产生的高频振荡电流通过电感线圈时，产生电磁感应，使得炬管内流动的氩气电离为电子和离子，形成火焰状的等离子体⁸。高温等离子体发射的光谱由光学系统分离，检测并记录。根据物质浓度与发射光强度成正比关系，可测定物质的含量。

自从 1975 年 Jarrel - Ash 提供第一台商品 ICP 仪器以来，商品仪器在使用中不断改进和发展，从最初的摄谱仪发展为单通道 ICP、多通道 ICP、顺序扫描型 ICP、各种复合型 ICP，到现在的全谱直读型 ICP，不仅可以测定无机溶液，可以对固体样品进行直接测定，还克服了一系列技术上的困难，对有机溶液也可进行稳定的测定⁹。

汽油中的硅用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。该方法是石油化工研究院参考 ASTM D5185-使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法（ICP - AES 法）而建立的方法。将标样和汽油样品用二甲苯或其它合适的溶剂稀释一定倍数后，采用有机样品直

接进样的方式,用 ICP - AES 仪器进行测定。该方法对仪器性能要求较高,还需要使用加氧附件,防止炬管中心管积炭。该方法的重复性和再现性仍需进一步考察。

今天,光谱技术经过较长时间的完善和发展,已经在多个领域、以多种方式得到了应用,清洁燃料中各项指标的控制只是光谱技术综合应用的一个实例,它涉及到红外、发射、吸收、荧光等多种光谱仪器,而且随着环保要求的不断提高,分析项目的不断增加,势必会有新的仪器、新的技术将得到应用,光谱技术的应用将会越来越广泛。

参考文献

- 1 刘立行. 仪器分析, 北京: 中国石化出版社, 1990
- 2 GB17930 - 1999, 中华人民共和国国家标准《车用无铅汽油》
- 3 GB18350 - 2001, 中华人民共和国国家标准《变性燃料乙醇》
- 4 GB18351 - 2001, 中华人民共和国国家标准《车用乙醇汽油》
- 5 GWKB1 - 1999, 国家环境保护标准《车用汽油有害物质控制标准》
- 6 《国家汽车工业重要政策与法规》编辑部, 国家最新机动车环保法规及标准汇编, 2000
- 7 江祖成等. 现代原子发射光谱分析, 北京: 科学出版社, 1999
- 8 《光谱学与光谱分析》编辑部, ICP 光谱分析应用技术, 北京: 北京大学出版社, 1982
- 9 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源—原理、装置和应用, 光谱实验室编辑部, 1984

Uses of spectra methods in determination of elements in clean feul

Wang Xia He Jing

(Research institute of petroleum processing, Beijing, 100083)

Abstract Many gasoline quality standards have been drawn in China. And now World fuel Rule has come up with new request to mobile fuel quality. A lot of analysis of gasoline are accomplished by spectra methods. Most of the element analysis methods have been formed into country standards (GB) and petroleum industry standards (SH).

Key words Spectra method Feul Element

(下接第 37 页)

置一个反光体,反光体距光纤端面的距离发生变化时,接收光纤收到的光强发生变化,构成反射型光强调制装置;另一种简单结构是透射型光强调制光纤压力传感器:将上述反光体变成一个光闸,放在两根线性排列光纤中间,一根是发射光纤,一根是接收光纤,光闸起到调制光强的作用。在实际应用中,光纤和反光体(或光闸)与微波消解内罐盖、盖内的一个弹簧体及一个活塞线性关联,形成一个整体,消解过程中的样品溶剂蒸汽推动活塞与弹簧体运动,导致反光体(或光闸)发生位移,使得接收光纤收到的光强发生变化,通过计算光强,推算出微波消解内罐内的压力。

微波化学和光纤传感都是 20 世纪 70 年代末发展的新兴技术,光纤传感技术在微波化学中应用也仅是近几年的事,由于光纤传导的是光信号,不受微波的干扰,因而在微波化学中具有广泛的应用前景,对微波化学具有实际的促进意义。

参考文献

- 1 金钦汉. 谈谈进口微波样品处理仪器, 现代科学仪器, 2000, 12 增刊
- 2 安毓英, 曾小东. 光学传感器与测量, 北京: 电子工业出版社, 2001
- 3 骆巨新. 分析实验室装备手册, 北京: 化学工业出版社, 2003

Fiber sensing technique in microwave accelerated reaction system

Zhao Xiuling¹ Bai Lin²

(1. Tianjin Zhong - De Vocatonal Technology institute, Tianjin 300191)

(2. Department of pharmacy, 301Hospital, Beijing 100853)

Abstract In the paper, we introduce some of fibersenser usually used in Microwave Accelerated Reaction System.

Key words Microwave accelerated reaction system Fiber Temperature Pressure