

## 原油和残渣燃料油中镍、钒、铁含量测定

(电感耦合等离子体发射光谱法)

陈迎霞

(中石化股份有限公司上海高桥分公司炼油厂研究所 200137)

**摘要** 介绍用 ICP/AES 法(包括 A 法、B 法两种测定方法)测定原油和残渣燃料油中镍、钒、铁含量。文中对两种方法的测定结果做了对比,同时考察了干扰情况和方法的准确性和精密度,结果令人满意。

**关键词** 原油 燃料油 金属元素 测定

## 1 前言

原油中镍、钒、铁元素的含量可部分地决定原油的优劣,主要原因在于镍、钒、铁是催化裂化催化剂的毒物,钒还会对燃气透平的叶片产生严重的烧蚀<sup>[1]</sup>。因此,镍、钒、铁含量既是评价原油的一项重要指标,同时对石油炼制工艺和石油产品质量影响甚大。美国试验与材料学会于 1995 年将 ICP/AES 光谱仪测定原油及残渣燃料油中镍、钒、铁含量的方法列为 ASTM D5708 标准。该标准同时推荐了两种测定方法:A 法,有机溶剂制样法(有机法);B 法,酸解制样法(无机法)。无机法测定的特点是:测试对象为这些元素在油样中的总量,样液稳定性好,检测限低。有机法测定的特点是:可快速测定油溶性金属元素的含量,对炼厂生产工艺中产品质量控制可起到很好的在线监测作用。

本文作者参照 ASTM D5708 标准,同时研究了用有机法和无机法测定原油和残渣燃料油中镍、钒、铁元素含量的分析方法。在有机法的研究过程中,经过多方论证,本文提出了用航煤作为首选溶剂的观点,从而克服了原 5708 方法由于以二甲苯、四氢化萘为首选溶剂造成的方法应用方面的难点;在无机法的研究过程中,本文提出用直接灰化法代替原 5708 方法的酸解制样法,使整个操作在能耗大大降低的前提下更为便捷、省时。文中对两种分析方法的测定结果进行了对比,对有关干扰情况进行了考察和校正,同时考察了方法的准确性和精密度,结果令人满意。

## 2 实验部分

## 2.1 仪器和试剂

## (1) 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪:PE 公司 OP-

TIMA 3300RL 型 RF 发生器(40.68 MHz)输出功率:750~1500W

雾化器:PE 公司十字交叉雾化器

## (2) 试剂

有机标样:美国 Conostan 公司

稀释剂:航煤(不含被分析元素)

去离子水:符合 GB6682 中二级用水标准。

硝酸:优级纯

## (3) 仪器条件

本方法仪器条件见表 1。

表 1 测定原油和残渣燃料油中镍、钒、铁元素含量的仪器条件

	有机法	无机法
雾化气 L/min	0.35	0.8
等离子体 辅助气 L/min	2.0	0.5
等离子体 气 L/min	15	15
进样系统	进样管	耐有机溶剂
	喷嘴	0.85mm 内径
	炬管	三开口
		耐酸碱
		2.0mm 内径
		单开口

## (4) 样品分析

各元素分析工作条件见表 2

表 2 各元素分析工作条件

元素	谱线 (nm)	背景扣除	观察高度 (mm)	功率 (w)
铁	259.9	-0.027, 0.028	12	1300
镍	231.6	-0.042, 0.092	12	1300
钒	292.4	-0.025, 0.035	12	1300

## 3 结果与讨论

## 3.1 有机法:稀释剂的选择

有机法测定的技术关键在于选择一个合适的有机溶剂。ASTM D5708-95a 方法推荐使用混合二甲苯、邻二甲苯、四氢化萘和烷烃芳烃混合物作为有机溶剂,较多的报道是采用二甲苯或四氢化

萘作为重质油稀释剂。

从四氢化萘的分子结构考察,既有环烷环又有苯环即兼具烷烃和芳烃的特性,因其极性大于二甲苯,作为溶剂制得的溶液稳定性更好<sup>2</sup>。但有机溶剂稀释法需使用大量的溶剂,从环保和人身安全考虑,这两种溶剂的毒性都不可忽视。考虑到 ASTM D5708-95a 方法提到了还可将其它烷烃芳烃混合物用作有机溶剂,我们选择了航煤考察其作为稀释剂的性能状况。

首先,通过高效液相色谱法,测得了航煤(本厂生产,符合 GB6537-94 标准)的主要组分为饱和烃和芳烃,与四氢化萘有着相似的化学特性,因此它们的溶解性能应该相似。

其次,选取胜利渣油按四组分方法进行分离,对所获得的饱和份、芳香份、胶质份,分别用航煤进行溶解(由于沥青质馏分量过少,难以取样制成溶液),所制得溶液稳定性好,说明对于饱和份、芳香份、胶质份航煤的溶解性和稳定性均适合测量要求。

第三,对于四组份中的沥青质馏分在航煤中的溶解性问题,我们从下面几个方面来考虑:

(1) 沥青质和芳烃具有亲液性,它们之间可形成高度分散的胶体溶液<sup>3</sup>。

(2) Nellensteyn 有判据认为,分散体系中沥青质是胶溶或是凝聚,主要取决于与它相处的介质的表面张力。溶剂的表面张力大于 26mN/M 则全部胶溶<sup>3</sup>。

依据 GB6541—91 方法测得航煤的表面张力为 30.2mN/M, 大于 26mN/M, 则按照 Nellensteyn 溶剂表面张力判据, 沥青质在航煤中应全部胶溶, 由此也从理论上证实了沥青质可溶解于航煤。

(3) 按 ASTM D5708-95a 推荐的稀释比以溶剂:溶液比为 1:10 对沥青用航煤进行溶解性试验,并放置一昼夜,样液溶解性和稳定性都较好,符合测试要求。

按本方法用航煤作为稀释剂测定原油标准物质,将所得结果与石科院用四氢化萘作为稀释剂测定相同原油标准物质进行对比,结果见表 3。

表 3 不同稀释剂测定结果对比 单位:mg/kg

元 素	原油标准物质 I (GBW 11201)		
	确认值	本方法	石科院方法
铁	7.7 ± 0.4	7.22	7.30
镍	15.4 ± 1.2	15.9	17.0
钒	—	—	—

元 素	原油标准物质 II (GBW 11202)		
	确认值	本方法	石科院方法
铁	19.5 ± 1.6	19.1	18.6
镍	99 ± 6	97.8	103
钒	2.28 ± 0.12	2.39	2.76

对比结果表明,用航煤和用四氢化萘作为稀释剂,测定结果均在标准物质给定值范围内。

综上,我们认为选择航煤作为稀释剂是可行的。考虑到溶剂的溶解性、稳定性和对操作人员的安全性,我们着重推荐航煤作为本标准的稀释剂。另外,航煤在各炼厂很容易取到,其经济性和方便性也不可以忽视。

### 3.2 无机法:样品的制备

ASTM D5708-95a 推荐的制样方法用红外灯、电热板、空气浴并在样品中加入浓硫酸辅助炭化,实验装置较为复杂烦琐,在一般实验室不普遍使用,作为标准方法推广不甚合适。通过大量的资料查阅<sup>4</sup>,本方法着重推荐直接灰化制样法。故在验证试验过程中,着重考察了直接灰化制样法的可靠性。

#### 3.2.1 不同制样法的对比

我们用有机标准物 S21 + 75sn 配制出本标准精密度验证浓度范围内的典型样品,用这两种制样方法进行对比试验,测定结果见表 4。

表 4 不同制样法所得溶液的测定结果对比 单位:mg/kg

元素	D5708 制样法	直接灰化法	绝对差	D5708 允许误差
铁	4.86	5.02	0.16	0.66
镍	51.3	53.4	2.10	2.25
钒	246	249	3.00	8.53

对表 4 数据进行相关性考察,通过计算得  $R^2 = 1.0000$ 。

由此可得结论:

(1) 两个方法有很好的相关性,属强相关。

(2) 从试验操作方法考察,直接灰化法操作更方便、能耗低、省时。

#### 3.2.2 直接灰化制样的对比

为了进一步验证该制样方法的可靠性,我们选典型样品伊朗减渣与石科院进行了对比测定,结果见表 5:

表5 直接灰化制样测定对比结果 单位:mg/kg

元素	本所	石科院
铁	12.0	14.5
镍	65.4	61.3
钒	193	190

对表5数据进行相关性考察,通过计算得  $R^2 = 0.9991$ 。

综合2.1、2.2结果,对于ASTM D5708-95a方法中的B法,可以改用直接灰化法制样。

### 3.3 光谱干扰的考察

为了考察元素之间的干扰效应,各用10mg/kg浓度的有机标样和无机标样对每个所选元素的灵敏线进行光谱干扰试验,从图谱看出,三元素对应所选波长的峰形均无光谱重叠且峰形较好,表明相互之间并未受到明显干扰。

### 3.4 精密度验证

在方法ASTM D5708-95a精度验证的浓度范围内,对镍、钒、铁三个元素各选择或配制若干个典型样品用本标准试验条件进行精密度验证,试验结果为:

(1)所测元素重复性验证数据均在ASTM D5708-95重复性误差允许范围内。

(2)在铁元素的重复性验证试验中发现,同一

样品无机法测定铁含量数据总是大于有机法测定铁含量。考虑到铁除了原油中以有机形态存在外,还有不少是以无机颗粒形态存在,这些颗粒来源于开采加工过程。正如ASTM D5708-95a原文中1.2、1.3条指出,A法仅适用于测定油溶性元素,而不能检测非油溶性金属颗粒;而B法测定的是溶于酸的总的铁含量。所以我们认为该结果真实的反映了样品中铁的不同存在形态。

限于篇幅,现将典型样品伊朗减渣的精密度试验结果列于表6:

表6 伊朗减渣精的精密度试验结果(n=8) 单位:mg/kg

元素	测定方法	测定均值	相对标准偏差(%)
铁	有机法	5.13	2.2
	无机法	10.7	2.9
镍	有机法	68.7	0.53
	无机法	66.7	2.4
钒	有机法	226	1.5
	无机法	207	2.1

### 3.5 准确度验证

#### 3.5.1 回收率试验

##### 3.5.1.1 有机法

有机法的准确度验证是通过测定美国Conostan公司的标准物质—Conostan Ni、V、Fe的回收率来进行,结果见表7。

表7 有机法加标回收试验

单位:mg/kg

元素	加入量	测定值	回收率	加入量	测定值	回收率	加入量	测定值	回收率
铁	3.57	3.72	104.2%	6.96	7.24	104.0%	10.88	11.40	104.8%
镍	20.99	20.49	97.6%	40.64	40.27	99.1%	61.26	60.90	99.4%
钒	50.25	50.00	99.5%	64.78	65.63	101.3%	72.92	71.96	98.7%

表8 有机法加标回收试验

单位:mg/kg

元素	加入量	测定值	回收率	加入量	测定值	回收率	加入量	测定值	回收率
铁	3.00	2.97	99.0%	6.00	5.90	98.3%	9.00	8.89	98.7%
镍	20.0	19.03	95.2%	40.0	38.59	96.5%	60.0	57.45	95.8%
钒	100.0	97.07	97.1%	200.0	189.1	94.6%	300.0	293.8	97.9%

#### 3.5.1.2 无机法

无机法的准确度是通过水样加标回收来进行计算的,结果见表8。

从上述两表可见,A、B两方法回收率在94%~105%之间。

#### 3.5.1.3 两个方法(A法、B法)一致性考察

为了进一步考察两个方法的准确度,使用本标准试验条件对国家标准物质中心提供的原油标准物质I、II(GBW11201和GBW11202)进行测定,结果见表9。

表9 A、B两法测定原油标准物质的结果对比 单位:mg/kg

元素	原油标准物质I(GBW 11201)		
	确认值	A法	B法
铁	7.7±0.4	7.22	10.21*
镍	15.4±1.2	15.87	15.51
钒	—	—	—
元素	原油标准物质II(GBW 11202)		
	确认值	A法	B法
铁	19.5±1.6	19.08	21.64
镍	99±6	97.79	100.07
钒	2.28±0.12	2.39	2.42

(上转13页)

表3 20个玉米样品粗脂肪测定结果

化学值	仪器测定值	相对误差(%)
4.95	4.66	5.84
4.05	3.95	2.40
4.09	4.03	1.37
4.47	4.31	3.53
4.51	4.53	-0.35
4.63	4.57	1.42
4.27	4.15	2.78
4.41	4.36	1.18
4.08	4.02	1.50
4.51	4.55	-0.93
4.40	4.39	0.32
4.58	4.60	-0.33
4.36	4.38	-0.46
4.22	4.27	-1.11
3.82	3.88	-1.62
4.47	4.56	-1.92
4.00	4.14	-3.50
4.21	4.30	-2.11
4.15	4.32	-4.12
4.00	4.29	-7.23

粗脂肪均值为:4.31  
标准差:0.11  
相对标准偏差:2.55%

表4 20个玉米样品淀粉测定结果

化学值	仪器测定值	相对误差(%)
73.03	71.69	1.83
73.85	72.92	1.26
72.81	71.85	1.33
73.95	73.02	1.25
72.23	71.73	0.69
72.24	71.81	0.59
73.20	73.01	0.27
73.05	72.67	0.52
72.55	72.60	-0.06
73.58	73.74	-0.22
72.19	72.32	-0.18
72.52	72.53	-0.01
71.91	72.31	-0.55
72.04	72.70	-0.41
73.23	74.02	-1.08
70.64	71.25	-0.87
71.47	72.27	-1.14
71.46	72.42	-1.34
71.79	72.79	-1.40
71.19	72.29	-1.55

淀粉均值为:72.46  
标准差:0.61  
相对标准偏差:0.84%

### 参考文献

1. Weger L G. Applied Spectroscopy Review, 1985, 21: 1
2. 王宗明等, 光谱学与光谱分析, 1998, 18(会议专辑): 85
3. 韦占凯, 王宗明, 光谱学与光谱分析, 1998, 18(会议专辑): 87
4. Jerome J W Jr. Applied Spectroscopy Review. 1996, 31(3): 251 ~ 320

## The Design and Applications of Near Infrared Corn Analyzer

Zhang Yehui Lao Cailian Ji Haiyan Yan Yanlu

(Information College of China Agricultural University Beijing 100094)

**Abstract** This paper introduces the design of short wavelength near infrared diffuse transmission spectrometer for the measurement of corn componens.

**Key words** Near infrared Optical filters Corn

(下接 27 页)

从表中看见,除了注有\*的铁含量数据略偏高以外,A、B两法测定结果基本一致。A法、B法测定铁元素含量结果有区别的主要原因可能还在于铁元素在原油标准物质中存在的形态不同。

### 3.6 结论

(1)通过回收试验验证本方法测定回收率在94%~105%之间。

(2)精密度试验表明:本试验方法能达到ASTM D5708-95a的精密度要求。

(3)通过从两个方法(A法、B法)测定结果的对比可知:镍、钒两元素测定结果一致性较好;由于在油样中有无机颗粒状铁存在,且不溶于有机溶剂,两个方法测定铁元素含量结果差异较大。

(4)本文在有机法中提出了用航煤作为首选溶剂的观点,使方法的应用更具有可操作性;在无机法中,本文提出用直接灰化法代替原5708方法的酸解制样法,使整个方法在能耗大幅降低的同时操作更为方便、省时。

### 主要参考文献

1. 梁文杰,石油化学,北京:石油大学出版社,1995
2. ASTM D5708-95a 原油和残渣燃料油中镍、钒、铁含量测定法(ICP/AES法)
3. 程之光,《重油加工技术》,北京:中国石化出版社,1994
4. 张铮,“电感耦合等离子体发射光谱法同时测定原油和重油中的14种微量元素含量”《石油炼制》,1988,第6期,P62~65。