

# 微波消解技术在炼厂石油产品 ICP-AES 分析中的应用研究

陈迎霞 胡鹏程

(中石化股份有限公司润滑油上海分公司研究所 上海 200137)

E-mail: cyx1006@163.net

**摘要** 应用微波消解技术制备炼厂部分典型石油样品,并借以 ICP 原子发射光谱仪对样品进行测定,对比传统的制样方法,在准确度相当的前提下其制样时效和操作安全系数得到大幅提高,结果令人满意。

**关键词** 微波消解;石油产品;元素

**中图分类号** O65

## The Applied Research of Microwave Digestion Technique in the Analysis of Petroleum Products of Oil Refinery by ICP-AES

Chen Yingxia, Hu Pengcheng

(China Petroleum & Chemical Cooperation Shanghai Lubricating Oil Company Research Institute, Shanghai 200137, China)

**Abstract** In this article, the microwave digestion methods are developed and described typically for petroleum products. As compared with the traditional methods, the results detected by ICP after microwave digestion show quite satisfactory, and fast and safe features have improved significantly.

**Key words** Microwave digestion; petroleum products; elements.

### 1 前言

制样技术一直是 AAS, ICP 等原子光谱分析的关键技术,针对不同的样品形态,已相应形成一系列传统的制样手段,如:高温干法灰化法、萃取法、湿法酸解法、碱溶法、高压溶弹法、有机溶剂稀释法等。随着上世纪 70 年代 Abu Samara 使用微波炉敞口消解生物样品起,微波炉便由家庭步入实验室,目前微波消解技术已作为一种实验室制样技术以其节能、省时、污染少等特点日趋广泛地应用于分析化学样品的预处理中,国内近年来也有许多成熟应用的报道<sup>[1,2]</sup>。

微波消解的原理是利用酸和样品混合液中极性分子在微波电磁场作用下以 24.5 亿次/秒的速度做极性变换运动,从而引起键的振动、撕裂和粒子之间的相互摩擦、碰撞发出大量热量,由此样品得以分解和溶解。

应用原子光谱(AAS, ICP)分析石油样品的测量技术已进入相当成熟的阶段,从原油到燃料油和润滑油两大类产品线,无论生产、科研和售后服务,处处需应用原子光谱的分析技术来检测各类样品中的各种相关元素。如,炼厂原油中铁、镍、钒等重金属含量直接影响到催化、重整工艺的调整;润滑油品中添加剂含

量的加剂量直接反映在钙、镁、锌、磷等一些元素的浓度指标上;而内燃机油经过使用后某些元素的含量变化曲线可预测发动机运转状态和油品使用周期;催化剂是否中毒失效其直接的指标是中毒元素的浓度是否超标。

原子光谱的测定大体可分为有机法和无机法,即将样品制备成水溶液或有机溶液,对上述种种样品,我们曾采取不同制样方式进行样品预处理,如原油和润滑油新油,较多的是用干法灰化;催化剂现行标准是采用湿法酸解;而运行油使用的是有机溶剂稀释法。无机法制样存在的问题是:制样时间长,元素损失或污染的机会多且不利于环保。有机法使制样时间大为缩短,但存在的最大问题是仅限于测定可溶性元素。微波消解法制样属于无机法制样的湿法酸解范畴,该技术的应用,基本解决了传统制样方法中突出的两个问题:无机法制样时间长和有机法制样不完全。同时由于使用试剂量的大幅减少,对操作人员和环境的危害得到很大程度的限制。

本文作者用 CEM 公司的 MARS-x 微波高压样品消解仪研究了炼厂一些典型石油样品的制样方法并借助 ICP 发射光谱仪对样品进行测定,将部分样品与传统制样方法进行了对比测试,并用标样考察制样方

收稿日期:2003-01-06

作者简介:陈迎霞,(1964—),女,上海人,高级工程师,从事原子光谱技术的应用研究。

法的准确性,相对误差小于  $\pm 10\%$ ,结果令人满意。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器和工作参数

美国 CEM 公司 MARS-x 微波高压样品消解仪,附红外扫描监控系统。

美国 PE 公司 OPTIMA 3300RL 型 ICP 发射光谱仪。

### 2.2 微波消解方案的优化要点探讨

1) 由于炼厂重油、润滑油、石油焦、催化剂等样品的基体差异很大,对不同的样品就要采用不同的消解方案。根据我们的经验,要确认一个优化的消解过程,主要应从以下几方面加以考虑。

2) 样品的称样方案:①称样量的优化,在所用光谱仪对待测元素的检测限和取样量不失典型性之间寻找称样量优化点。②寻找合适的取样工具以尽量避免样品粘壁,该条尤其是针对粘性较大的有机样品,因其不易被酸液淋洗下来,若因发生粘壁而与酸液接触不良会因反应不充分而引入制样误差。③对呈细微颗粒状的无机样品(如,催化裂化催化剂),应采取措施防止静电吸附确保称样量的准确;

酸体系选择和酸使用量的优化:由于各元素与不同的酸反应稳定性有差异,经试验证明多元素测定以  $\text{HNO}_3\text{-HCL-H}_2\text{O}$  混酸体系为佳,若要测定硅元素,则需在消解罐内加入数滴  $\text{HF}$ 。考虑样液酸度对测量仪器的影响,应尽量避免酸过量,即应优化酸使用量保证样液最终酸度小于  $10\%$ ;

3) 消解程序的优化:①压控和温控方式的选择,推荐首选温控方式。②输出功率的选择,主要取决于同时消解的样品罐数,经验公式是:1~2 个罐 300W,2~5 罐 600W,大于 6 罐 1200W。③找到温度压力点和反应终点的对应关系等;

4) 恰当的红外监控温度的选定:以高出反应终点温度  $5\sim 10^\circ\text{C}$  为宜。若温差过大,所产生的压差完全有可能使一般消解罐中的压力超出主控罐中压力致使防爆膜破损;若温差过小,超温报警过于频繁影响正常的反应过程;

5) 定容:为了保证测量结果的准确性,应结合测量仪器的灵敏度和检测限,对最后样液的定容体积加以优化。若采用不完全溶解方案且所测元素浓度差异很大则可考虑带沉淀定容(这样可减少过滤引入的误差且对减少定容体积是有益的)并在检测之前将上层清澈样液转入合适的容器。

### 2.3 典型样品的消解方案举例

#### 1) 原油

原油样品传统的处理方法是高温干法灰化,中石

化行标 SH/T-0715 2002 按等效 ASTM D5708 2002 标准提出有机法和酸解制样法(该标准由本文作者起草)。本文尝试按表 1 条件制样,按表 2 消解程序消解样品。

表 1 原油样品制样条件

样品编号	称样量 g	试剂	试剂加量 mL
1 # 罐	0.4804	$\text{HNO}_3(70\%)$	10
2 # 罐	0.4873	$\text{HNO}_3(70\%)$	10

表 2 原油样品消解程序(温控方式)

步骤	功率	斜坡升温 (min)	压力 psi	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	保持时间 (min)
1	300w	06:00	300	160	06:00
2	300w	10:00	600	185	05:00
3	300w	10:00	800	210	10:00

注:1psi = 6.89kPa

按上述条件和程序,样品反应完全,样液呈橙黄色,将样液放置通风橱内静置抽风,可有较多的氮氧化物气体。为了减少过量的氮化物,将  $\text{HNO}_3(70\%)$  加量减少到 8mL,重复上述其余条件,样液清澈。将样液放置通风橱内静置抽风,可以看到氮氧化物气体明显减少,样液清澈且内衬壁无有机残留物,反应完全,说明 8mL 的试剂加量更为优化。经测试其结果与传统制样法一致性较好(对比数据见表 3)。

表 3 不同制样方法测试结果对比 ug/g(质量分数)

催化平衡剂	Ca	Na	Mg	Cu	Fe	Ni	V	Si
微波法	66.4	31.2	20.5	4.46	1.55	13.0	31.6	32.3
敞口酸解法	59.1	30.3	18.1	3.75	1.61	12.6	35.5	34.8

#### 2) 石油焦

石油焦样品是一种粉末状的固体有机物,且内含部分硅,该类样品的传统消解方法是采用铂金坩埚按碱溶法进行处理,制样时间需一昼夜。如果可以采用微波消解替代传统消解方法,则可大大提高制样效率。按表 4、表 5 所列方法和条件进行处理,反应结果样品消解完全,溶液清澈。

表 4 石油焦样品的制样条件

样品编号	称样量	$\text{HNO}_3(\text{mL})$	$\text{HF}(\text{mL})$
1 # 罐	0.4014	9	1
2 # 罐	0.4400	9	1

表 5 石油焦样品消解程序

步骤	功率	斜坡升温 (min)	压力 psi	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	保持时间 (min)
1	300w	05:00	300	160	05:00
2	300w	40:00	600	225	10:00

注:1psi = 6.89kPa

#### 3) 催化裂化催化剂

以硅、铝单体为主的催化裂化催化剂,较多的研究报告为采用湿法酸解,但该方法的弊端是样品处理时间过长、操作繁琐、试剂用量大且对操作人员和环境危害较大。本方法称取 0.2g 左右样品于消解罐内衬中,加入 3mLHNO<sub>3</sub> (70 %) - 2mLHCL (38 %) - 少许水,若需测定硅元素,则加入 HF 数滴。将红外扫描异常监控系统温度控制限设为 215 ℃,按表 6 消解程序消解样品。

表 6 催化裂化催化剂样品消解程序

步骤	功率	斜坡升温 (min)	压力 psi	温度 (℃)	保持时间 (min)
1	600w	08:00	350	190	03:00
2	600w	05:00	350	205	30:00

消解完毕,当压力显示小于 50p 时,打开消解罐,若不加 HF 带沉淀将样液定容至 25mL 容量瓶;若加 HF 则将样液定容到 30mL 塑料药水瓶。

用该方法与用石科院 RIPP129 方法(敞口酸解法)制样进行对比,结果显示:两方法制样同一方法测定数据一致性很好(对比数据见表 7)。

表 7 不同制样方法测试结果对比 ug/ g(质量分数)

催化平 衡剂	Ca	Na	P	Cu	Fe	Ni	V	Sb
微波法	1040	5310	3050	33.0	2970	7460	660	4670
敞口酸 解法	1010	5280	3040	31.0	3040	7550	645	4470

4) 有机光谱标准物质 CONOSTAN-S21

有机光谱标准物质 CONOSTAN-S21 是有机金属化合物的混合物,其介质均匀性和数据权威性更便于考察微波消解系统制样误差情况。考虑到 S21 中含有有机硅,用移液管吸取 7mL HNO<sub>3</sub> (70 %) 和 1mLHF (49 %) 加入到样品罐作为酸解用试剂,称取多个有机光谱标准物质-S21 样品,将红外扫描异常监控系统 (IR TempGuard system) 的温度上限设为 215 ℃,按表 8 所列 S - 21 程序进行消解。消解结果样液清澈,反应完全。

表 8 CONOSTANS21 消解程序 ug/ g(质量分数)

步骤	功率	斜坡升温 (min)	压力 psi	温度 (℃)	保持时间 (min)
1	600w	05:00	300	165	05:00
2	600w	30:00	800	205	05:00

除上述样品外,微波消解方法还在本实验室被应用于润滑脂、油泥、堵渣、沉淀物等各类样品制备,都可得到较为满意的结果。如何优化这些制样方法还有待结合课题要求做进一步探索。

2.4 准确性的考察

由于测试方法的准确性取决于测试方案的合理选择、标样的可靠性、制样方案的优化和测量仪器条件优  
现代科学仪器 2003 3

化等多个方面,本文作者认为较为合理的讨论只能从制样角度分析该制样方案对最终测试结果带来的误差情况,故选用美国 CONOSTAN 公司浓度为 900ug/ g 的标样 CONOSTAN-S21 通过微波消解制样进行试验以考察该制样方案的误差(见 2.3 (4))。具体结果见表 9。

表 9 CONOSTAN- S21 检测试验结果 ug/ g(质量分数)

元素	浓度值	测量值-1	测量值-2	均值	相对误差 %
Al	900	911	908	910	1.1
Si	900	939	992	966	7.3
Fe	900	856	842	849	- 5.7
Ni	900	824	826	825	- 8.3
V	900	941	968	955	6.1
Na	900	931	918	925	2.8
Zn	900	904	896	900	0
K	900	831	821	826	- 8.2
Ca	900	974	1000	987	9.7
Cu	900	909	907	908	0.9
P	900	877	853	865	- 3.9
Mg	900	910	891	901	0.1
Mo	900	907	886	897	- 0.3
B	900	957	937	947	5.2
Ba	900	916	915	916	1.8

3 结果与讨论

(1) 本文研究结果表明:与传统的制样方法相比,相同的样品制样结果一致性较好,可满足方法测定要求;虽然该方法不可能完全替代传统的制样方法,但微波制样方法以其安全、高效、节能等特点给实验室制样技术带来一种探索空间;

(2) 微波消解作为一种制样手段,除了有其特定的优点之外也有其局限性:如制样量偏小,对于低含量元素的测定存在一定的困难;探索一个合理的消解方案需花费一定的技术力量;

(3) 值得提出的是:微波消解作为制样步骤,是保证整个样品准确测试的前提。但样液测试条件的优化,包括标样的可靠性、仪器测量条件的优化、基体的匹配等,更是确保样品得到准确测试值的重要研究内容。本文作者在研究过程中就因硅标的失效使硅元素的回收率发生大幅偏移。

(4) 从某种意义上可以说微波制样技术的加盟使 AAS,ICP 等原子光谱仪的开发应用有了更多的空间。

参考文献

[1] 李敬清等,微波消解-ICP-AES 法测定石油焦中硫. 光谱实验室, 2001,18(5):671~673  
[2] 汪再娟等,微波消化骨中钙、镁、磷、钾、钠、铁、锌和氟的测定. 光谱学与光谱分析,2001,21(3):409~411