

ICP-OES 直接测定焦化馏分油中的硅含量

王杰明, 杨德凤, 吴梅, 史军歌

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要:建立了在线内标有机进样-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定焦化馏分油中硅含量的分析方法。采用该方法考察了12种不同形态的有机硅化合物在ICP-OES上的响应灵敏度,其中三甲基硅醇、三乙基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、六甲基二硅醚的响应值较高,检测值与理论值(约 $2\ \mu\text{g/g}$)的比值分别为5.0, 3.4, 4.2, 4.1,但是在实际焦化馏分油中这些组分的含量非常低,因此基本不会影响硅的定量分析结果。实际焦化馏分油中的有机硅主要为环硅氧烷,而这类物质在ICP-OES上的响应灵敏度基本相同,因此认为ICP-OES可以用于焦化馏分油中硅含量的定量分析。该方法对焦化汽油和焦化柴油的加标回收率分别为101%和98.4%,检出限为 $0.03\ \mu\text{g/g}$ 。

关键词:焦化汽油 焦化柴油 硅含量 ICP-OES

油品的硅含量一直是炼油企业关注的重点之一,其原因如下:①在延迟焦化工艺中由于焦化塔内出现发泡现象,严重影响各馏分的产出效率,因此广泛使用消泡剂进行控制。消泡剂一般都含有有机硅化合物,硅元素会随焦化馏分油一起进入加氢装置,在加氢过程中沉积在催化剂上使其中毒^[1]。②有些炼油厂为了追求轻质油的高收率,在减黏装置注入防焦剂,如果防焦剂为含硅剂,其中的含硅化合物会随减黏汽油一起进入石脑油加氢装置,同样造成催化剂中毒^[2]。③有些不法商家将一些含硅废溶剂掺入到汽油中^[3]。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,使催化系统失效。因此,准确测定油品的硅含量不论是对炼油工艺还是对成品油的检测工作都是非常重要的。

目前测定油品硅含量的标准方法中,大部分是先对油品进行预处理,然后用电感耦合等离子体发射光谱法测定^[4-7]。例如,IP 501/05方法^[4]在测定原油及残渣燃料油的硅含量时,先用灰化碱熔法处理样品,处理过程中需依次加入灰化剂硫酸和助熔剂四硼酸锂/氟化锂,再用水稀释后检测。ASTM D7303—2006方法^[5]中,将润滑脂放置于酸性溶液中微波消解后检测。这两种方法流程复杂,并且容易引入污染物。ASTM D5185—2009^[6]方法中,将使用过的润滑油或者基础油用二甲苯稀释后,再用有机进样法检测,但文献^[8]报道,不

同有机样品的基体效应差异显著,因而此方法不适用于焦化汽油和焦化柴油等油品。目前最适用于测定焦化馏分油硅含量的标准方法为ASTM D7111—2011方法^[7],此法是在同样体积的中间馏分油和标样中加入等体积、等质量分数的内标物后检测分析,从而对样品基体进行校正。但这种方法的缺点在于内标物的加入量必须一致,否则将会影响数据的准确度。总之,以上标准方法对于测定焦化馏分油中硅含量均存在不足之处。

本课题在原有的在线内标有机进样的基础上^[8],建立测定焦化馏分油中硅含量的分析方法,优化样品的提升速率、雾化气流量、氧气流量等各项参数,考察储存条件对样品的影响和仪器对12种不同形态有机硅的灵敏度。

1 实验

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪采用PerkinElmer公司生产的Optima 7300DV型光谱仪。

17种元素的有机标准溶液(包括铝、钡、钙、镉、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、铅、硅、钒、锌元素,每种元素质量分数均为 $100\ \mu\text{g/g}$),钴元素有机标准溶液($5\ 000\ \mu\text{g/g}$),PremiSolv稀释剂,以上

收稿日期:2015-06-04;修改稿收到日期:2015-08-04。

作者简介:王杰明,硕士,工程师,研究方向为石油化学。

通讯联系人:王杰明,E-mail:wangjieming_ripp@sinopec.com。

试剂均购自美国 Cononstan 公司。12 种有机硅试剂:三甲基硅醇(纯度 95%)、三乙基硅烷(纯度 99%)、二甲氧基二甲基硅烷(纯度 97%)、六甲基二硅醚(纯度 99%)、二甲基辛基氯硅烷(纯度 97%)、八甲基三硅氧烷(纯度 98%)、正辛基三乙氧基硅烷(纯度 97%)、八甲基环四硅氧烷(纯度 98%)、十甲基环戊硅氧烷(纯度 97%)、十二甲基环己硅氧烷(纯度 98%)、聚二甲基硅氧烷($n=155$, 纯度 99%)、聚二甲基硅氧烷(5 000 cSt, 纯度 99%), 均购自百灵威公司。

1.2 在线内标有机直接进样试验方法

在线内标法是采用蠕动泵使样品在进入仪器前与一路内标溶液在线混合^[9], 通过内标元素的响应值对被测元素进行校正。参考 ASTM D7111—2005 方法, 选取钴作为内标元素。硅和钴的测定谱线波长分别为 251.611 nm 和 238.892 nm。室温下液态不黏稠的油样不需要稀释, 直接检测。)需要稀释的标样和样品均使用稀释剂稀释并且只限当天使用, 将油样加热后充分摇匀, 并快速称取约 2 g(精确至 0.001 g 油样置于 50 mL 的 PET 塑料瓶中, 稀释 10 倍左右后待用。实验过程中, 要严格避免污染, 所有 PET 塑料瓶均为一次性使用。

标准溶液的配制: 将内标元素钴配制成 5 $\mu\text{g/g}$ 的溶液, 将有机混标样品用稀释剂依次稀释, 配制成 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g/g}$ 的溶液。

ICP-OES 有机分析的操作参数为: 等离子体

氩气流量 15 L/min, 辅助氩气流量 1.0 L/min, 雾化氩气流量 0.5 L/min, 功率 1 400 W, 蠕动泵转速 0.6 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 参数优化试验

首先按照油品在仪器中的流经顺序, 依次对样品提升速率、雾化气流量、氧气流量、辅助气流量、雾室温度进行优化试验。经验证可知, 辅助气流量和雾室温度对硅含量的测定结果影响很小, 在此不作讨论。

样品提升速率是样品进入雾化器前在泵管中的流速, 其优化步骤为: 将辅助气、雾化气、氧气流量分别设置为 1.0, 0.5, 60 mL/min, 将雾室温度设置为 0 $^{\circ}\text{C}$; 配制硅质量分数为 6.01 $\mu\text{g/g}$ 的有机标准溶液, 采用内标法优化样品的提升速率。表 1 为在不同速率下钴内标和硅标样的检测值和相对偏差, 硅含量的检测值已被内标校正。由表 1 可以看出, 钴含量的测定值先随提升速率的升高而升高, 之后趋于稳定, 而硅含量的测定值则一直比较稳定。这说明提升速率达到一定值后, 样品雾化后进入等离子体的量没有继续增加, 而且硅的信号强度虽然也受到影响, 但经过内标的校正, 依然能被准确地测定。考虑到时间和信号值的稳定性等因素, 在后续研究中将样品提升速率选定为 0.6 mL/min。

表 1 不同样品提升速率下钴内标和硅标样的检测值和相对偏差

样品提升速率/(mL·min ⁻¹)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
<i>w</i> (钴)							
平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1.71	3.54	4.48	4.82	5.15	5.60	5.32
相对偏差, %	1.6	1.6	2.1	2.2	0.7	5.2	0.2
<i>w</i> (硅)							
平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	6.63	5.81	5.56	5.83	5.81	5.43	6.24
相对偏差, %	2.2	7.0	11.0	7.1	4.1	11.0	11.0

雾化气也称载气或样品气, 其作用为: ①作为动力在雾化器将样品的溶液转化为气溶胶; ②作为载气将样品的气溶胶引入 ICP; ③对雾化器、雾室、中心管起清洗作用。因此其流量会直接影响雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间等。将氧气流量设为 60 mL/min、雾室温度设为 0 $^{\circ}\text{C}$, 在雾化气流量分别为 0.4, 0.5, 0.6 L/min 时, 硅质量分数的外标测定结果分别为 7.53,

5.81, 3.09 $\mu\text{g/g}$ 。其可能的原因是, 当雾化气流量增大时, 元素在高温等离子体中的停留时间缩短, 吸收的能量减少, 从而使激发态的元素也相应减少。本实验的雾化气流量选定为 0.5 L/min。

加氧系统是样品进入等离子体的最后一个环节, 能避免炬管、中心管积炭, 并能稳定等离子体, 提高实验精密度。经过优化试验发现, 当氧气流量在 40~60 mL/min 时, 对钴元素和硅元素的影

响较小,但当氧气流量低于 20 mL/min 时,中心管上出现严重的积炭。为保证仪器能长时间稳定工作,氧气流量选定为 60 mL/min。

2.2 储存条件对焦化汽油硅含量的影响

Chainet 等^[10]报道焦化馏分油(馏程为 97~270 °C)经过两种不同储存过程后,摩尔质量小于 789 g/mol 的有机硅化合物的含量发生了 10% 左右的变化,认为其主要原因是小分子有机硅的挥发。本实验考察了储存温度和储存容器对焦化汽油硅含量的影响。将硅质量分数为 3.10 $\mu\text{g/g}$ 的焦化汽油样品(馏程为 50~170 °C)分别储存在玻璃瓶(0 °C)、塑料瓶(0 °C)、玻璃瓶(常温)、塑料瓶(常温)中,硅含量随储存时间的变化见图 1。根据 ASTM D7111—2011 方法计算得出,硅质量分数为 3.10 $\mu\text{g/g}$ 时再现性为 0.40 $\mu\text{g/g}$ 。由图 1 可知,4 种储存方法在不同储存时间下硅质量分数的检测数据范围为 2.81~3.50 $\mu\text{g/g}$,均符合标准方法的再现性要求。因此对于该焦化汽油,这 4 种储存方法并不影响方法的再现性。

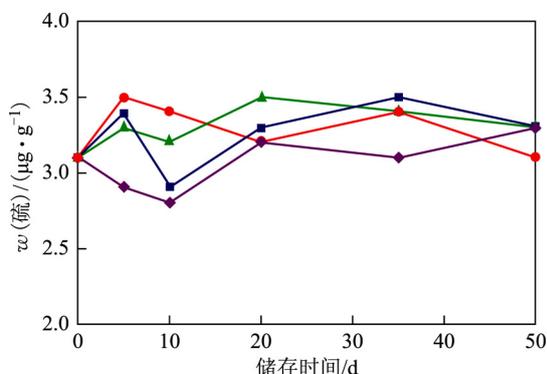


图 1 不同储存条件对焦化汽油硅含量的影响

◆—玻璃瓶(0 °C); ■—塑料瓶(0 °C);
▲—玻璃瓶(常温); ●—塑料瓶(常温)

2.3 ICP-OES 对不同形态有机硅的响应灵敏度

选取 12 种有机硅标准品(其名称及相对分子质量等理化性质见表 2),考察 ICP-OES 方法对它们的响应灵敏度。将 12 种有机硅标准品均稀释至硅质量分数为 2.0 $\mu\text{g/g}$ 左右,其 ICP-OES 分析检测结果见图 2。由图 2 和表 2 可以看出:前 4 种(A~D)有机硅的实际测定值与理论值差距较大,两者比值依次为 5.0,3.4,4.2,4.1,这表明内标已经无法对其进行校正;虽然后 8 种(E~L)有机硅的相对分子质量、沸点等物理性质差别很大,但是测得的硅含量和其理论值相差不大。由 ASTM D7111—2011 方法可知,D 的测定值偏高是由于其高挥发性导致的。G 和 I 的沸点与前 4 种有机硅相差不大,但未出现异常高的检测值,故认为测定结果与沸点无关;K 和 J 的黏度和密度都较大,因此判断测定结果与化合物的黏度和密度也没有相关性;前 4 种化合物的相对分子质量均低于 200,且低于其它化合物,但是测定结果差距与相对分子质量并不成线性关系。综合分析上述结果,初步认为有机硅化合物测定值异常高的原因可能与相对分子质量有一定的关系。

Sanchez 等^[11]使用 ICP-OES 采用外标法考察了 16 种有机硅标准品的响应灵敏度,同样发现 D 的响应值高,D 与 E 的信号比值大约为 17。而在本研究中,D 与 E 的信号比值大约只有 4.1,这可能与采用内标法有关。由于 A 在 Sanchez 等测试的 16 种有机硅标准品中沸点最低,因此认为 A 的易挥发性使雾化效率比其它有机硅高,从而造成测定值偏高。然而根据本研究的结果,可以初步判定易挥发性应该不是造成响应值偏高的原因。Chainet 等^[12]采用气相色谱-电感耦合等离子体发

表 2 12 种有机硅标准品的分子式、相对分子质量、沸点、密度及硅含量

有机硅标准品	代号	分子式	相对分子质量	沸点/°C	密度(20 °C)/(g·cm ⁻³)	w(Si)/(μg·g ⁻¹)
三甲基硅醇	A	C ₃ H ₁₀ OSi	90.20	99	0.814	31.14
三乙基硅烷	B	C ₆ H ₁₆ Si	116.28	107	0.728	24.15
二甲氧基二甲基硅烷	C	C ₄ H ₁₂ O ₂ Si	120.22	81	0.870	23.36
六甲基二硅醚	D	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162.38	101	0.764	34.59
二甲基辛基氯硅烷	E	C ₁₀ H ₂₃ ClSi	206.83	218	0.868	13.58
八甲基三硅氧烷	F	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236.50	153	0.820	35.62
正辛基三乙氧基硅烷	G	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si	276.49	84	0.880	10.16
八甲基环四硅氧烷	H	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	175	0.956	37.87
十甲基环戊硅氧烷	I	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	90	0.958	37.87
十二甲基环己硅氧烷	J	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	245	0.970	37.87
聚二甲基硅氧烷(n=155)	K	[C ₂ H ₆ OSi] ₁₅₅	11 500		0.980	37.84
聚二甲基硅氧烷(5 000 cSt)	L	[C ₂ H ₆ OSi] _n				37.84

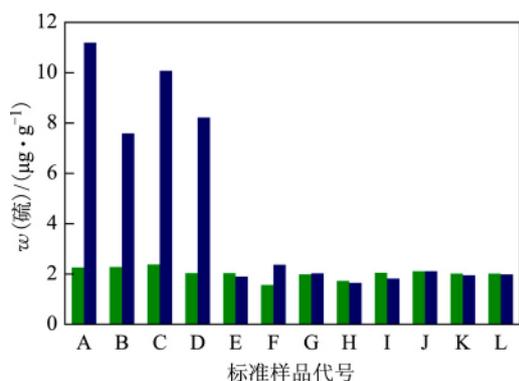


图2 12种有机硅化合物稀释溶液中硅含量的理论值和测定值
■—理论值；■—测定值

射质谱测定了18种有机硅标准品的响应灵敏度,由于采用联用技术,省去了雾化器和雾室,样品经色谱柱后直接进入等离子体中,但不同的有机硅样品仍然表现出不同的响应值,最高可相差5倍。因此,认为有机硅化合物的形态不同是造成其在ICP-OES上出现不同响应灵敏度的主要原因,具体机理目前尚不清楚。

虽然不同形态的有机硅化合物在ICP-OES上出现不同的响应灵敏度,但是多篇文献^[13-14]报道,聚二甲基硅氧烷作为消泡剂经过热裂解后生成的主要产物为环硅氧烷。本课题中考察的3种不同元数的环硅氧烷(H,I,J)在ICP-OES上的响应灵敏度基本相同,因此认为ICP-OES可以用于焦化馏分油中硅含量的定量分析。

2.4 实际焦化馏分油的加标回收率

为了验证在线内标有机进样法对于分析轻质油品和重质油品硅含量的可行性,分别考察焦化汽油和焦化柴油中硅的加标回收率,结果见表3。由于汽油挥发性太强,直接进样会导致等离子体熄灭,因此按质量稀释了5倍;柴油不用稀释。从表3可知,焦化汽油和焦化柴油中硅的加标回收率均较高,而两者中内标钴的检测值却相差近2倍。产生此现象的原因在文献^[9]中已经讨论过,主要由于轻组分具有更低的表面张力和黏度、较高的挥

表3 焦化汽油和焦化柴油中硅的加标回收率

样品	$w(\text{钴})$ 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$w(\text{硅})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		硅的回 收率, %
		加标后理论值	检测值	
焦化汽油	8.81		3.11	
加标焦化汽油	8.72	13.13	13.25	101.0
焦化柴油	4.64		0.87	
加标焦化柴油	4.53	13.16	12.95	98.4

发性,当使用气动雾化时会产生更多的细气溶胶,进入等离子体中的分析物和溶剂量也将增多,因此造成检测值高于理论值。总之,采用在线内标校正可使不同油品中待测元素的检测值更加接近于实际值。

2.5 标准曲线的线性范围和检出限

测定1.2节中各有机硅标准样品(0.1~10.0 $\mu\text{g}/\text{g}$)的硅含量,得到标准曲线,通过计算得到该曲线的线性相关系数为0.9995,说明其具有良好的线性。而ASTM D7111—2011方法的定量分析范围仅为0.1~2.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

取PremiSolv稀释剂作为空白溶剂进行11次平行测定,以测得值标准偏差的3倍作为本方法的检出限,结果为0.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

3 结论

三甲基硅醇、三乙基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、六甲基二硅醚在ICP-OES上的响应值均较高,但由于实际焦化馏分油中这些组分的含量非常低,因此基本不会影响硅的定量分析结果。实际焦化馏分油中的有机硅主要为环硅氧烷,而这类物质在ICP-OES上的响应灵敏度基本相同,因此认为ICP-OES可以用于焦化馏分油中硅含量的定量分析。该方法对焦化汽油和焦化柴油的加标回收率分别为101%和98.4%,检出限为0.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。与ASTM D7111—2011方法相比,该方法为在线内标法,省去了将内标物准确地加入每个油品的步骤,操作简便,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 何京,颜景杰,王霞. ICP/AES法测定焦化馏分油中的硅含量[J]. 现代仪器, 2005(3): 41-42
- [2] 张孔远,燕京,刘爱华,等. 加工劣质石脑油的加氢精制催化剂失活原因分析[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7): 13-15
- [3] 陈信悦,吴建国,刘名扬,等. ICP-OES测定汽油中的硅[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3044-3047
- [4] IP 501/05. Determination of Aluminum, Silicon, Vanadium, Nickel, Iron, Sodium, Calcium, Zinc and Phosphorus in Residual Fuel Oil by Ashing, Fusion and Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry[S]. 2005
- [5] ASTM D7303—2006. Standard Test Method for Determination of Metals in Lubricating Greases by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[S]. 2006
- [6] ASTM D5185—2009. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Ele-

- ments in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)[S]. 2009
- [7] ASTM D7111—2011. Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)[S]. 2011
- [8] 谯斌宗, 杨元. 电感耦合等离子体原子发射光谱法分析中有机溶剂效应[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 44(11): 1124-1128
- [9] 王杰明, 杨德凤, 吴梅. ICP-OES 测定生物油脂中的磷含量[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(7): 97-101
- [10] Chainet F, Meur L L, Lienemann C P, et al. Degradation processes of polydimethylsiloxane under thermal cracking conditions of hydrocarbons in an experimental pilot plant followed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 104: 300-309
- [11] Sanchez R, Todoli J L, Lienemann C P, et al. Effect of the silicon chemical form on the emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for xylene matrices[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(4): 391-401
- [12] Chainet F, Lienemann C P, Ponthus J, et al. Towards silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a dynamic reaction cell[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2014, 97: 49-56
- [13] Chainet F, Meur L L, Lienemann C P, et al. Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1. Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2013, 111(9): 519-527
- [14] Camino G, Lomakin S M, Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation: Part 1. Kinetic aspects[J]. Polymer, 2001, 42(6): 2395-2402

DIRECT DETERMINATION OF SILICON CONTENT IN COKER DISTILLATES BY ICP-OES

Wang Jieming, Yang Defeng, Wu Mei, Shi Junge

(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract: The on-line internal standard with direct introduction of organic solvent method was established for the determination of silicon in coker distillates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The effect of twelve different silicon organic compounds on the response sensibility was tested. Among of them, the trimethylsilanol, triethylsilane, dimethoxydimethylsilane and hexamethyldisiloxane show higher sensibility than other eight compounds, and the ratios of measured and theoretical value (about 2 $\mu\text{g/g}$) are 5.0, 3.4, 4.2 and 4.1, respectively. However, these four compounds have little effect on the determination of silicon in real coker distillates due to very low concentrations. The ring siloxanes are the main organic silicon in real coker distillates, the response sensitivity of these compounds are close to each other. The adding standard recoveries of Si in coker gasoline and coker diesel are 101% and 98.4%, respectively. The limit of detection of the method is 0.03 $\mu\text{g/g}$, and therefore, the ICP-OES can be used for quantitative analysis of silicon content in the coker distillates

Key Words: coker gasoline; coker diesel; silicon content; ICP-OES



中国石化齐鲁分公司轻烃综合利用

日前,中国石化齐鲁分公司(简称齐鲁分公司)220 kt/a 轻烃资源综合利用装置一次开车成功,顺利产出合格 C₂ 提浓气。

投资 2.54 亿元的炼油装置轻烃资源综合利用技术改造项目是齐鲁分公司 2015 年确定的五大工程项目之一。该装置由 C₂ 回收和 C₃ 回收组成,分别采用浅冷油吸收工艺、常温吸收工艺,主要以焦化干气、临氢装置干气和未稳定汽油为原料,设计年产 C₂ 提浓气 83.7 kt、轻烃 50.4 kt、异构 C₅ (汽油调合组分) 61.3 kt、优质石脑油原料 147.4 kt。

[郑宁来供稿]