

紫外荧光硫含量测定影响因素分析

董爽

中石化股份有限公司天津分公司 天津 300270

摘要: 硫含量是石油产品生产、存储的重要控制指标, 本文以成品汽油、柴油作为分析对象, 选用紫外荧光法对硫含量进行分析。在实际操作过程中, 会有一些因素导致测定结果出现偏差, 通过分析各种因素对该方法影响来降低偏差, 提高分析准确率。

关键词: 紫外荧光; 硫含量; 影响因素

Analysis of factors affecting the determination of UV fluorescence sulfur content

Shuang Dong

Tianjin Branch of Sinopec Co. LTD Tianjin 300270

Abstract: Sulfur content is an important control parameter in the production and storage of petroleum products. This paper focuses on finished gasoline and diesel as the analytical objects and utilizes ultraviolet fluorescence method for sulfur content analysis. During the practical operation, there are factors that may lead to deviations in the measurement results. By analyzing the influence of various factors on this method, efforts are made to reduce deviations and improve the accuracy of the analysis.

Keywords: Ultraviolet fluorescence; Sulfur content; Influencing factor

前言

硫元素会以单质硫、硫化氢、硫醇等形态存在于石油产品中, 由硫元素形成的硫化物会加快石油氧化速度, 对石油储存稳定性造成较大影响, 并腐蚀设备, 燃烧后生产二氧化硫、三氧化硫排放到大气污染环境。现阶段我国执行的国六排放标准规定汽油、柴油硫含量不得超过 10mg/kg, 对仪器设备的准确性提出了更高的要求。

一、紫外荧光法测定硫含量的方法原理

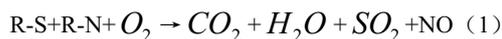
1. 实验仪器与实验材料

实验仪器选择 PAC-安泰克 ElemeNtS。实验材料为 0.2mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L 六种浓度的硫含量的标准样品, 进样瓶。

2. 紫外荧光法测定硫含量原理分析

样品由氩气送入高温裂解管后, 在富氧条件下经氧化裂解, 其中的硫转化为二氧化硫, 反应气经干燥脱水后进入荧光室。在荧光室中, 二氧化硫受紫外光照后转化为激发态的二氧化硫, 当二氧化硫跃迁到基态时发射出光子, 光电子信号由光电倍增管接收检测, 再经放大器放大, 计算机数据处理, 即可以转换为光强度成正比的电信号。在一定条件下反应中产生的荧光强度与二氧化硫的生成量成正比, 二氧化硫的量又与样品中的总硫含量成正比, 故可以通过测定荧光强度来测定样品中的总硫含量。

其化学方程式可以整理为公式 (1)



3. 样品分析流程

打开氧气和氩气总阀, 开启 ANTEK 总硫测定仪检测器开关与软件, 设置仪器压力控制, 使氧气流速控制在 40ml/min。氩气流速控制在 130ml/min。启动加热炉, 并将炉温调整到 1050℃。对试样做摇匀处理, 充分润洗后注入 1.5ml 进样瓶, 置于自动进样器托盘上, 使用 25 μL 进样器, 设置仪器程序取 5 μL 进行测试, 并设置测试次数。等待基线信号值稳定后, 启动已设定程序。测试完毕在测试界面记录试样硫含量, 最后完成相应的关机程序。样品流程见图 1。

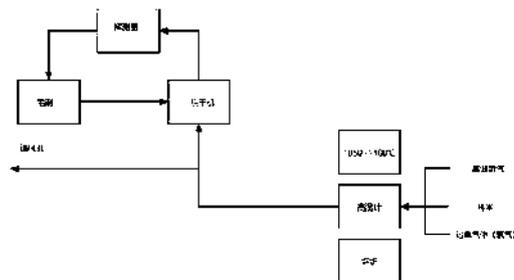


图 1 石油标准样品分析程序

二、紫外荧光硫含量测定影响因素的实验现象

针对本试验所选用的仪器已设置好载气种类、压力及流量, 裂解管温度, 并使用全自动进样机械臂和托盘搭配, 能够满足大规模试验, 选取了合理的进样量和进样速度, 下面仅对试验中出现的现象进行分析, 并寻求解决方法。

1. 实验现象与处理方法

(1) 重复性较差

如果实验在重复性方面存在较差的问题,需要对注射器内部气泡情况进行分析,并在进样操作时,确保注射器插到进样垫相同的深度中。除此之外,也需要对全自动紫外荧光硫分析仪的内部结构进行仔细检查,避免出现漏气情况。如果出现内部气路漏气,需要使用合适方法进行修补处理。

(2) 灵敏度偏低

在发生灵敏度偏低的问题时,对全自动紫外荧光硫分析仪的紫外灯进行检查,避免出现老化情况。同时检查石英管的出口位置,如果存在较为严重的积碳问题,需要对石英管出口位置进行充分清洗,并使用新的过滤器更换掉旧的过滤器。对薄膜干燥器进行充分检查,观察其是否出现漏气情况,如果污染情况较为严重,则要将新的薄膜干燥器进行更换。如果发现进样垫存在漏气现象,也需要更换新的进样垫。内部气路漏气也是影响灵敏度的重要因素,需要及时检查气路漏气具体部位,做好相应的修补工作^[6]。

(3) 拖尾峰问题

在图像出现拖尾峰情况时,需要对进样作业时,注射器插入石英管的深度进行检查,调整合适的插入深度。在发现检测器被杂质污染,则要对检测器进行充分清洗。更换掉老化的光电倍增管,修复漏气的进样垫,并将被杂质污染严重的垫膜干燥器进行及时更换。在石英管出口位置出现积碳问题,同样会出现拖尾峰问题,需要对石英管出口位置进行及时处理,并将旧的过滤器更换为新的过滤器。

(4) 积碳问题

在上述 2、3 中都提到了积碳问题,在分析过程中,氩气含量过高,氧气流量小、载气流量大、进样量大、进样速度太快、温度过低等情况,都可能会产生积碳,常见积碳现象进行如下处理:需要对氧气流量和纯度情况进行检查。同时,也需要检查在实验过程中,氧化炉温度是否可以维持 1050℃。对石英管进行检查,确保其内部填料充实。

① 燃烧管积碳

燃烧管汽化端产生积碳,将氧气和载气调换,加大氧气流量,约 10 分钟后即可消除积碳。燃烧管末端产生积碳,将石英管末端抽到裂解炉的燃烧端,约 10 分钟后即可消除积碳。

② 石英弯管积碳

石英弯管产生积碳,可用滤纸、脱脂棉擦拭干净或将石英弯管在重铬酸洗液中清除积碳。

2. 实验结果产生的影响

(1) 氧气流量影响

在氧气流量出现较为严重的波动时,实验峰形将难以保持对称形状,分析结果准确性也会受到影响。在实验中,通过对氧气做裂解处理,可以让已经转变成气态的待检测样品含有的硫元素与氧元素转化成 SO_2 。如果没有提供足量的氧气,即氧气流量偏小,则会降低待检测样品的氧化效果,进而产生积碳问题。可是,氧气流量偏大,生成的 SO_2 会和氧气产生进一步反应,生成 SO_3 ,造成 SO_2 的检测数值出现明显下降。

(2) 裂解温度影响

裂解温度越高,实验达到平衡的时间也会越短。在实验中,如果将裂解温度调整为 900℃,硫元素会出现不充分燃烧现象,导致 SO_2 生成量下降, SO_2 检测数值也会出现明显下降。而且,裂解管出口位置也会出现较为严重的积碳问题,会对薄膜干燥器后续使用造成严重影响,严重者会出现薄膜干燥器情况。如果将裂解温度提升到 1100℃, SO_2 检测数值也逐渐提升。可是,继续提升裂解温度,当裂解温度超过 1100℃后, SO_2 检测数值提升速度会逐渐放缓,裂解管的使用寿命也会受到影响。通过实验数据对比,选取裂解温度控制在 1050℃,既可以将硫元素充分转化成 SO_2 ,也可以提升裂解管的使用寿命,提升整个实验的经济效益。

(3) 进样量影响

在氧气流量、裂解温度恒定时,进样量发生变化,会对检测响应值造成影响。在实验中,如果将温度条件固定、氧气流量恒定作为实验条件,进样量会和检测值呈现正比关系。根据这种实验思维,可以考虑通过提升进样量的方式,提升 SO_2 检测的数值,进而降低数据分析产生的衍生误差问题。可是,一味提升进样量,会在实验过程中产生诸多不可控的问题,会对全自动紫外荧光硫分析仪造成不可逆转的负面影响,反而会影响 SO_2 的检测数据精准度。建议将标定曲线作为参考标准,在范围内合理选择进样量。

(4) 实验数据分析

以硫含量为 5mg/L 的石油标准样品作为实验材料,在没有经过 2.2.1、2.2.2、2.2.3 的实验内容调整前,标样测定实验数据最大仅有 4.5mg/L,最低为 4mg/L,存在较大的误差问题,可以认为在实验调整前,实验数据存在普遍偏低的问题。而在调整后,大多数实验数据均可以达到 4.98mg/L 水平,最低实验数据为 4.9mg/L。可以认为在实验调整后,实验数据获得良好的重复性,符合紫外荧光硫含量测定影响

因素分析实验使用需求。

三、紫外荧光法应用注意事项

紫外荧光硫含量测定影响因素实验过程中,会受到诸多因素影响,导致获得的实验数据存在较大的波动性问题。为保证实验数据的精准性,需要做好以下几个注意事项:第一、以每周一次的频率,将仪器上盖进行打开,同时对所有接头位置进行仔细检查,如果出现漏气情况,及时修补处理;第二、每月完成以此曲线标定标准,每年对检测器进行清洗处理,保障紫外荧光仪的运行效率;第三、针对 24h 连续运行的重要组件,需要做好相应的更换作业。比如石英管与紫外灯需要以 6 个月一次的频率进行更换,每年对薄膜干燥器进行一次更换;第四、对仪器的散热风扇进行定期检查,确保其拥有稳定的工作状态。在每次使用后,也要做好维护工作,确保其可以输出拥有良好准确性的数据内容。除对重要组件进行更换、维修外,也可以选择采购新紫外荧光仪,合理控制数据误差问题。

四、结语

紫外荧光法可以有效测定了石油中硫含量数据,对于提高石油生产有较大帮助,建议实际应用紫外荧光法时,合理

吸纳本文理论内容,设计一套内容更详细的应用方案,并关注细节内容,确保各项资源得到最大化应用。希望更多石油生产单位与相关检测实验室可以对紫外荧光法进行深入研究,提升硫含量测定数据精准度,以便向市场输出高品质的石油资源。

参考文献

- [1]李建国.紫外荧光法测定汽油中S含量的不确定度[J].炼油与化工,2022,33(06):58-60.
- [2]姜琛.紫外荧光天然气总硫分析仪校准方法探讨[J].计量与测试技术,2022,49(02):72-75.
- [3]牛宏帅,焦志锋,王启方,等.紫外荧光硫分析仪测定油品中硫含量的影响因素讨论[J].分析仪器,2021(05):66-68.
- [4]张子良,马红,王文.基于紫外荧光分析的汽柴油硫含量检测方法研究[J].质量与安全检验检测,2021,31(03):6-7.
- [5]马杰,蒋齐光.紫外荧光光度法测定天然气中总硫含量的不确定度评定[J].仪器仪表与分析监测,2021(02):31-35.
- [6]白羽.紫外荧光硫测定仪积碳影响因素探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2020,40(12):49-50.