

邻苯二酚紫分光光度法测定原油中铝含量

陈美杰 (黑龙江省龙油石油化工股份有限公司, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 建立了一种用分光光度法测定原油中铝含量的分析方法。该方法选用邻苯二酚紫为显色剂, 在 pH 为 5.9 ± 0.1 时, 铝与邻苯二酚紫反应得到蓝色络合物, 在波长 580nm 处测定其吸光度, 求出铝含量。对测定条件, 共存离子的干扰进行了讨论。人工样品回收率为 98.6%~99.2%, 样品加标回收率为 95.5%~100.5%。

关键词: 分光光度法; 原油; 显色剂; 吸光度; 铝

在原油加工过程中, 原油中不可避免的含有如铁、镍、钒、钠、铝等的金属化合物, 在反应过程中这些金属永久性地沉积在催化剂上, 改变催化剂的性能, 使催化剂中毒失去活性。所以为控制催化剂的金属污染, 准确测定原油中的金属含量对原油加工非常重要。目前测定原油中铝含量的方法有电感耦合等离子体发射光谱法^[1], 火焰原子吸收分光光度法^[2], 分光光度法^[3], 波长色散 X 射线荧光光谱法^[4]等。电感耦合等离子体发射光谱法和波长色散 X 射线荧光光谱法仪器昂贵, 火焰原子吸收法测定灵敏度低且氧化亚氮/乙炔火焰原子吸收法操作危险, 而分光光度法所需仪器设备简单, 操作方便。本文以邻苯二酚紫为显色剂采用分光光度法测定原油中铝含量, 通过加入掩蔽剂消除干扰, 方法简便, 灵敏度较高。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: UV-5100B 紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; SX2-5-12 型箱式电阻炉, 上海一恒科学仪器有限公司。

试剂: 硫酸, 优级纯; 硝酸, 优级纯; 1+1 硝酸溶液; 5% 硝酸溶液; 酸化水: 加 4.0mL 硝酸到 1000mL 水中; 混合试剂: 取 1.0mL 硝酸放入一个 200mL 塑料烧杯中, 加入约 70mL 水, 加入 25.0g 七水硫酸镁, 5.0g 抗坏血酸, 0.25g 1,10-菲啰啉和 5.0mL 铝标准溶液, 然后转移到 100mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度; 0.5g/L 邻苯二酚紫溶液: 称取 0.050g 邻苯二酚紫溶解于 20mL 水中, 再转移到 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度; 六次甲基四胺缓冲溶液: 溶解 210g 六次甲基四胺于 200mL 水中, 再转移到 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度; 1000mg/L 铝标准储备液, 使用时用酸化水稀释至 10mg/L, 做为铝标准溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的处理

准确称取 5.000g 试样于洁净的石英蒸发皿中。每克样品加入 0.5mL 硫酸, 将石英蒸发皿置于电热板上缓慢加热, 直至溅溢和起泡的现象消失。然后, 逐渐升高电热板温度, 直至样品完全炭化。将石英蒸发皿置于马弗炉内, 于 $525^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 下加热 2h, 直至样品完全灰

化。取出石英蒸发皿, 盖上表面皿, 冷却至室温。移取 10.00mL (1+1) 硝酸溶液冲洗蒸发皿内壁以溶解无机残渣, 置于电炉上加热至近干。冷却后, 转移至 100mL 容量瓶内, 用 5% 硝酸溶液洗涤石英蒸发皿, 洗液一并转移至容量瓶中, 用酸化水稀释到刻度。同时制备样品空白溶液。

1.2.2 用分光光度法测定铝含量

准确移取 3.0mL 铝标准溶液于 100mL 容量瓶中, 用酸化水稀释至刻度。移取 25mL 上述溶液于 100mL 塑料烧杯中, 按顺序加入 1.0mL 混合试剂、1.0mL 邻苯二酚紫溶液、5.0mL 六次甲基四胺缓冲溶液, 每次加入后摇匀, 放置 15min, 以酸化水为参比, 测定 450nm~650nm 波长下的吸光度, 绘制吸光曲线。

2 结果与讨论

2.1 测定波长的选择

由于有色物质对光有选择性的吸收, 为了使测定结果有较高的灵敏度, 选择最大吸收波长处进行测定。因铝与邻苯二酚紫反应得到蓝色络合物, 所以取 3.0mL 铝标准溶液于 100mL 容量瓶中, 用酸化水稀释至刻度。移取 25mL 上述溶液于 100mL 塑料烧杯中, 按顺序加入 1.0mL 混合试剂、1.0mL 邻苯二酚紫溶液、5.0mL 六次甲基四胺缓冲溶液, 每次加入后摇匀, 放置 15min, 以酸化水为参比, 测定 450nm、500nm、550nm、600nm、650nm 波长下的吸光度, 绘制吸光曲线, 铝的络合物最大吸收波长为 580nm, 所以本文选择 580nm 为测定波长。

2.2 参比溶液的选择

用参比溶液调节分光光度计的吸光度为 0, 然后测定试样溶液或标准溶液的吸光度值。参比溶液的作用除了消除吸收池壁对入射光和散射等影响外, 合理选择时还可消除其他干扰, 提高测定的灵敏度, 本文选择酸化水为参比溶液。

2.3 溶液 pH 值的影响

因为分光光度显色剂大多为有机螯合剂, 显色条件决定了配合物平衡及稳定性, 显色条件中最重要的是介质酸度, 它影响显色剂的离解程度和显色反应的完全程度。邻苯二酚紫与许多金属在不同酸度介质中都能生成有色络合物, 而使分析产生误差。取 3.0mL 铝标准溶液

于 100mL 容量瓶中,用酸化水稀释至刻度。移取 25mL 上述溶液于 100mL 塑料烧杯中,按顺序加入 1.0mL 混合试剂、1.0mL 邻苯二酚紫溶液、加入 5.0mL 不同 pH 的缓冲溶液调节溶液的 pH 值,以酸化水为参比,测定不同 pH 下体系的吸光度,在 pH 值为 5.8~6.0 时体系的吸光度最大,本文选用六次甲基四胺缓冲溶液能满足要求。

2.4 显色时间的影响

铝离子与邻苯二酚紫的络合是需要一定反应时间的,同时生成的络合物又有一定的稳定性,如果测定的时间过早,络合反应不完全会是测定产生误差。所以取 3.0mL 铝标准溶液于 100mL 容量瓶中,用酸化水稀释至刻度。移取 25mL 上述溶液于 100mL 塑料烧杯中,按顺序加入 1.0mL 混合试剂、1.0mL 邻苯二酚紫溶液、5.0mL 六次甲基四胺缓冲溶液,每次加入后摇匀,以酸化水为参比,580nm 波长下,测定不同显时间的吸光度,实验表明,在此条件下,12min 后该体系的吸光值达到最大并能稳定 1h 以上。所以本实验选择显色时间为 15min。

2.5 混合试剂的选择

由于铝离子与邻苯二酚紫反应得到蓝色化合物,一般情况下,吸光度较小,蓝色只有在铝浓度较高时才能看得到,而分光光度法测量适宜的吸光度范围为 0.2~0.8,此范围内浓度测量的相对误差最小。所以选择向待测样品中加入一定量的铝标准溶液,使待测溶液的吸光度增大,减少测定误差。根据原油中可能含有的金属元素由于在此条件下,样品中的 Fe^{3+} 也会与邻苯二酚紫反应,生成有色络合物干扰测定,用抗坏血酸先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,在加入 1,10-邻菲罗啉来消除铁干扰。文献[5]报道,Ti(IV),V(V), Ni^{2+} , Ca^{2+} 在原油中或多或少都存在,但都未达到干扰线。混合溶液配制方法:取 1.0mL 硝酸放入一个 200mL 塑料烧杯中,加入约 70mL 水,加入 25.0g 七水硫酸镁,5.0g 抗坏血酸,0.25g 1,10-菲罗啉和 5.0mL 铝标准溶液,然后转移到 100mL 容量瓶中,用水稀释到刻度。实验证明加入 5.0mL 此混合溶液,既能消除铁的干扰又能提高吸光度值,提高分析的准确度。

2.6 线性范围

按条件试验方法操作,分别移取 0mL,1mL,2mL,3mL,4mL 和 5mL 铝标准溶液,置于 100mL 容量瓶中,用酸化水稀释至刻度。该系列溶液中分别含有 $0\mu\text{g/L}$, $100\mu\text{g/L}$, $200\mu\text{g/L}$, $300\mu\text{g/L}$, $400\mu\text{g/L}$, 和 $500\mu\text{g/L}$ 铝。分别移取 25.00mL 上述系列溶液置于 100mL 塑料烧杯中,在各个烧杯中按顺序加入 1.0mL 混合试剂,1.0mL 邻苯二酚紫溶液,5.0mL 六次甲基四胺缓冲溶液,每次加热后均摇匀。放置 15min 后用分光光度计,以酸化水为参比,在 580nm 处测定各个溶液的吸光度值,在 $0\mu\text{g/L}\sim 500\mu\text{g/L}$ 内,回归方程为 $y=0.0016X+0.0163$,符合比耳定律,具有很好的线性关系,相关系数为 0.9998,能够满足测定精度要求。

3 样品分析

3.1 配制人工合成样品

其组成见表 1。吸取 5 份 25mL 人工合成样品于 100mL 塑料烧杯中,按样品试验方法操作,根据实验方案计算铝的回收率在 98.5~102.1%,结果见表 2。说明分析方案可行。

表 1 合成样品组成

元素	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Ca^{2+}	Ti^{4+}	V^{5+}
浓度 ($\mu\text{g/L}$)	300	400	50	10	20	10

表 2 合成样品分析结果

测定值 ($\mu\text{g/L}$)	295.5	298.2	305.1	306.3	302.9
回收率 (%)	98.5	99.4	101.7	102.1	101.0

3.2 原油样品

准确称取 5.000g 试样 5 份,置于洁净的石英蒸发皿中。按样品处理步骤灰化后,转移至 100mL 容量瓶内,用 5% 硝酸溶液洗涤石英蒸发皿,洗液一并转移至容量瓶中,用酸化水稀释到刻度。移取 25mL 试样溶液,按样品分析方法操作,根据分析方案计算样品中铝的含量。结果见表 3。相对标准偏差 $< 5\%$ 。准确称取 5.000g 试样 5 份,置于洁净的石英蒸发皿中,加入 $10\mu\text{g}$ 铝。按样品分析方法操作,根据分析方案计算样品加标回收率为 95.5%~100.5%。

表 3 原油样品分析结果

测定值 ($\mu\text{g/g}$)	5.3	5.8	5.6	5.9	6.0
平均值 ($\mu\text{g/g}$)	5.72				
相对标准偏差 (%)	4.9				

综上所述,采用邻苯二酚紫分光光度法测定原油中铝含量,方法简单,易于操作,方法的精密度好,灵敏度高,满足分析要求。

参考文献:

- [1] SN/T 3190-2012. 原油及残渣燃料油中铝、硅、钒、镍、铁、钠、钙、锌、磷的测定灰化碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [2] 杨翠定,顾侃英,吴文辉. 石油化工分析方法 [M]. 北京: 科学出版社,1990.
- [3] 沈春玉,刘立行,刘博. 双波长 K 系数分光光度法同时测定原油中铝、铁 [J]. 冶金分析,2005,25(005):28-31.
- [4] SN/T 3187-2012. 原油中、镁、铝、硅、钙、钒、铁、镍、铜、铅、砷的测定波长色散 X 射线荧光光谱法 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [5] 晋勇. Al(Fe)-0-NPF-CTMAB- 乳化剂 OP 显色体系的研究和应用 [J]. 分析试验室,1990,9(2):40-42.