

高灵敏度 X 射线荧光光谱仪对汽油中硅含量的快速测定分析

张 爱 邵荟荟 白林智 (山东省产品质量检验研究院, 山东 济南 250100)

摘 要: 本文主要研究了采用高灵敏度 X 射线荧光光谱仪对汽油中硅含量进行快速测定, 同时对比 ICP-OES 与 XF-XRF 两种方法对硅元素的测定情况, 通过加标回收实验结果分析, 进一步说明 XF-XRF 在硅元素测定中的硅含量回收率, 同时探究高灵敏度 X 射线荧光光谱仪对硅元素的检出限水平, 旨在进一步探究汽油中硅含量的测定有效性, 为汽油中硅元素测定推广使用奠定基础。

关键词: 高灵敏度 X 射线; 荧光光谱仪; 汽油; 硅含量; 快速测定

随着汽油量的需求逐渐加大, 我国对于汽油质量要求也越来越高, 汽油中对于硫含量、烯烃含量以及蒸汽含量指标均要求得越发严格, 但是硅含量一直游离在标准之外^[1]。

在实际生活中, 硅元素的含量与汽车安全行驶与养护有着十分重要的关系。如果汽油中掺杂了硅元素, 在汽油燃烧过程中就会产生沉淀物质, 使汽车发动机火花塞出现异常, 发生催化剂中毒等情况, 所以这种情况下需要积极开展汽油中硅元素的测定^[2]。

在我国也曾经出现汽油中硅含量太高使汽车行驶过程中发生不安全事故的案例^[3]。硅含量测定过程中受到影响因素较多^[4]。高灵敏度 X 射线荧光光谱仪是一种高精密度测定仪器, 基于 X 射线的高强度聚焦可以突破传统测定方法灵敏度低限制, 对于汽油中硅含量的测定具有重要价值, 对汽油品质的保证起到积极作用^[5]。基于此, 文章重点以高灵敏度 X 射线荧光光谱仪为方法, 探究汽油中硅含量。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

此次研究过程涉及的实验仪器主要有: 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪 (HF-XRF)、微焦斑 Cr 靶 X 射线管、LiF220 型双曲面弯晶、高灵敏度硅漂移探测器、ICP-OES 等离子体发射光谱仪、同心雾化器。实验中涉及的试剂主要有: 异辛烷 (优级纯) 来源于北京益利精细化学品有限公司、5000 $\mu\text{g/g}$ 硅标准溶液, 由于美国 CONOSTON 公司提供, 92 号车用汽油 (VIA) 采用中石化同一批次同一罐产品。

1.2 实验内容

此次研究过程中主要以中 1.1 中 92 号车用汽油 (VIA) 为稀释试剂, 加入用异辛烷稀释 50 倍的制成的浓度为 100 $\mu\text{g/g}$ 硅标准溶液, 制成硅含量不同的六种溶液, 分别使用 ICP-OES 与 XF-XRF 两种方法进行测定, 将测定结果进行比较记录硅含量的测定结

果, 同时进一步研究硅元素加标过程中的回收情况。

2 结果

2.1 ICP-OES 与 XF-XRF 两种方法进行测定硅含量结果

ABCD 样本中硅含量已知, EFG 硅含量未知, 在对已知硅含量 ABCD 样本未知硅含量样本进行测定表明, ICP-OES 与 XF-XRF 测定结果均相差不大, 结果见表 1。

表 1 ICP-OES 与 XF-XRF 硅含量测定结果比较 ($\mu\text{g/g}$)

样本	ICP-OES	XF-XRF
A	2.52	2.46
B	7.60	7.48
C	10.72	10.58
D	21.60	21.10
E	30.25	30.14
F	40.35	40.68
G	50.24	50.12

从表 1 中可以看出两种溶液测得的六种溶液的硅含量结果相差不大, 证明采用高灵敏度 X 射线荧光光谱仪为方法, 探究汽油中硅含量方法可行, 该方法更快捷有效。

2.2 XF-XRF 测定硅元素的重复性分析

分别对 ABCDEFG 等硅油混合物进行重复测定,

测定次数为6次,通过测定结果发现测得的不同浓度的含硅混合物中硅含量的相对标准偏差均小于5.49%,在相关的规定中对硅元素测定最小含量最小标准差为6.9%,使用XF-XRF测定的不同硅含量样品的相对标准偏差小于6.9%。这一情况进一步说明了XF-XRF测定硅元素中的可重复性价值较高。

2.3 加标回收实验结果分析

表2 加标回收率测定

	浓度 ($\mu\text{g/g}$)	实验结果 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
2.52 $\mu\text{g/g}$ 溶液中加入一定量 100 $\mu\text{g/g}$ 硅标准溶液	4.68	4.67	99.78
	4.72	4.71	99.79
	4.53	4.50	99.34

从表2中可以得出,在2.52 $\mu\text{g/g}$ 溶液中加入一定量的100 $\mu\text{g/g}$ 硅标准溶液,硅含量回收率均较高,可以满足测定需求。

2.4 检出限情况

汽油中的硅含量一般都很小,1-5 mg/kg ,一般来自原油,后期的炼制过程中硅的含量会严重影响催化剂的效果,催化剂的价格又比较高,炼厂为控制成本对硅含量控制得很严格。在此次硅含量测定过程中检出限为0.6 ppm 。

3 讨论

我国正处在经济发展的重要阶段,在整个发展过程中均会使用到石油的衍生物,汽油在日常生活中均被广泛使用,而且汽油量的需求逐渐加大,导致我国对于汽油质量要求越来越高,从国三级到国四级在升级到国五级,汽油中对于硫含量、烯烃含量以及蒸汽含量指标均要求得越发严格,但是硅含量一直游离在标准之外。且我国标准与石油化工行业标准中均没有明确硅含量的测定标准,但是在实际生活中,硅元素的含量与汽车安全行驶与养护有着十分重要的关系。近几年我国的大部分地区均出现了汽车趴窝的情况,而且国外相关的媒体曾经报道过硅含量指标的超标极易导致汽车出现抛锚的情况,经过调查发现,导致汽车抛锚的真正因素就是汽油中的硅元素超标导致的;而在我国国内也曾经出现过“问题汽油”使汽车行驶过程中发生不安全事故。在这一背景下需要进一步加强对成品油质量的监管,积极加强汽油中硅含量的测定,以减少因为油品的异常给消费群体造成经济损伤以及健康风险,所以寻找出一种可以科学检测汽油中硅含量的方法对于硅元素的测定有十分重要

的意义。ICP-OES与XF-XRF两种方法均是汽油中硅含量测定的常见的方法,常规的XF-XRF主要使用元素检测,尽管检测速度较快且具有无损的特点,但是不能对微量或者痕量元素进行测定以及分析,且元素的检验的灵敏度往往较低,而且随着工业检测水平的提升高灵敏度X射线荧光光谱仪逐渐被使用到汽油中硅含量的测定中,而且ICP-OES与XF-XRF两种方法对于汽油中硅含量的测定结果并没有明显的区别,但是两者在硅元素回收中存在一定的差异,XF-XRF硅元素回收率更好,且石油中硅元素检出限较高,且该方法对于不同含量的硅油混合物测定硅元素含量最小标准差有满足性,更进一步说明了XF-XRF技术对汽油中硅元素测定的实施价值。

4 结论

在此次研究中文献选择高灵敏度X射线荧光光谱仪对汽油中硅含量进行快速测定,同时对比ICP-OES与XF-XRF两种方法对硅元素的测定情况,研究结果显示在对已知硅含量测定,ICP-OES与XF-XRF测定结果相差不大。通过表2可以得出在2.52 $\mu\text{g/g}$ 溶液中加入一定量的100 $\mu\text{g/g}$ 硅标准溶液,硅含量回收率均较高,而且对XF-XRF测定硅元素的重复性测定水平进行研究,研究结果显示XF-XRF对于汽油中硅元素的重复性测定结果较好,可以满足相关规定中不同硅含量样本最小标准差的需求。而且使用XF-XRF方法硅元素的检出限为0.6 ppm ,检出限符合市场中汽油硅含量的测定需求,这种情况下进一步说明了XF-XRF对于汽油中硅含量的测定价值以及硅元素的回收价值。

综上所述,采用高灵敏度X射线荧光光谱仪测定油品中的硅元素,可以保证测定速度更快,测定结果更加准确,而且测定后的硅元素有很高的回收率,值得在油品中硅元素的测定应用中推广。

参考文献:

- [1] 陶泽秀,卜兆杰,王新梅,等.X射线荧光光谱法测定钛铁中各组分[J].甘肃科技,2020,v.36(05):14-16.
- [2] 章然,吴梅,王杰明,等.高灵敏度X射线荧光光谱仪对汽油中硅含量的快速测定[J].石油炼制与化工,2020,051(003):89-93.
- [3] 黄继发,徐鹏,刘巍.X射线荧光光谱法测定锰硅合金中各组分含量[J].山东冶金,2020,v.42;No.223(05):42-43.
- [4] 邓玉福,马跃,刘伊初,等.EDXRF法测量石英矿中硅元素含量[J].沈阳师范大学学报(自然科学版),2019,037(002):155-158.
- [5] 易凤兰,肖星,李新家.熔融制样-X射线荧光光谱法测定锰硅合金中硅,锰,磷元素含量[J].涟钢科技与管理,2020,No.225(01):49-52+56.