

石油化工科学研究院分析室编



石油工业出版社出版

石油化工分析方法汇编



$\alpha = 2.1$



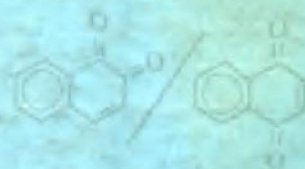
$\alpha = 7.1$



$\alpha = 2.1$



$\alpha = 1.6$



$\alpha = 1.4$

石油化工分析方法汇编

石油化工科学研究院分析室编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了石油产品、催化剂及油品添加剂69种分析方法。这些方法大部分是较新的物理分析方法如：气相色谱、质谱、核磁共振，原子吸收光谱、发射光谱、拉曼光谱、红外及紫外吸收光谱等。书中对于各方法的应用范围、方法原理、仪器、试剂、测定条件、操作步骤、计算方法及重复性等都作了较扼要的说明。

本书可供科研工作者，分析人员和院校师生参考。

石油化工分析方法汇编

石油化工科学研究院分析室编

石油工业出版社出版
(北京安定门外外馆东后街甲36号)

新城印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

850×1168毫米 32开本 14¹/₄印张 2插页 378千字 印1—5,500

1983年10月北京第1版 1983年10月北京第1次印刷

书号：15037·2429 精装定价：2.35元

科技新书目：55-154

前 言

石油炼制及石油化工的发展，对于分析技术提出了多种要求，例如原料和中间产品的详细组成或微量杂质的分析等。为了使生产部门、用户及分析人员之间有一个统一的认识，并便于实验室之间相互比较，试验方法的出版是很必要的。对于炼油或化工产品的分析虽已有不少国家标准方法，但仍感不足，特别是对中间产品的分析报导更少。近年来随着精密仪器加工、物理光学及计算技术的飞跃发展，分析技术也在高速度发展，已有的分析方法也需要不断地更新。

本汇编是石油化工科学研究院从事分析工作的科研人员，近年来参考国内外分析化学发展成果，为配合科研和生产建立了一些分析方法，其中大部分已经过实际考查，与有关单位也进行过交流，已成为日常分析方法，有一小部分曾在杂志上发表，但因比较分散不易使用。尤其是当列出一些分析结果时，需要说明所用方法，更觉不便。为了便于广大石油化工分析工作者参考、查阅，也使这些方法在实践中不断得到修正并充实，故将它们汇编成册。

本汇编仅收集了1981年以前较成熟的分析方法。随着石油化工科学研究的发展，尚有一些新的分析方法正在或将建立，希望能作为续篇陆续出版。汇编中各方法虽然经过多次核对，但仍不免有错误及遗漏，希望读者能提出宝贵的意见，以便更正。

本汇编由陆婉珍、马文裕、李慧芬三人负责总汇编。

汇 编 者

目 录

前言

概述	1
1. 氧化铝吸附法测定原油中沥青质、胶质及蜡含量	13
2. 蒸馏法测定蜡含量	18
3. 原油氮含量的测定	21
4. 原油盐含量的测定	24
5. 原油简易蒸馏	27
6. 实沸点蒸馏	32
7. 吸附色谱法测定煤油、柴油馏分中芳烃含量	38
8. 尿素络合法测定煤油、柴油中正构烷烃含量	41
9. 双吸附剂法测定润滑油的潜含量	44
10. 氧化铝吸附法测定渣油润滑油潜含量	51
11. 渣油中沥青质、饱和烃、芳烃及胶质含量的测定	55
12. 毛细管气相色谱法测定石油馏分中正构烷烃含量	59
13. 毛细管气相色谱法测定直馏汽油单体烃组成	66
14. 气相色谱法测定汽油中气体烃含量	71
15. 气相色谱法测定催化裂化气组成	77
16. 气相色谱法测定含烯汽油的烃族组成	86
17. 气相色谱多孔层开管柱PLOT测定汽油中链烷烃及环 烷烃	91
18. 毛细管色谱法测定直馏汽油中芳香烃的含量 (暂定方法)	98
19. 气相色谱法测定汽油中 $C_6 \sim C_9$ 芳烃含量	102
20. 毛细管气相色谱法测定蜡裂解产物	106
21. 气相色谱法测定液化石油气组成	114

22. 气相渗透压法 (VPO) 测定油品及油品添加剂的 数均分子量.....	123
23. 电量法测定轻质石油产品中微量硫.....	126
24. 电量法测定石油产品中微量氮.....	133
25. 电量法测定轻质石油产品中氯含量.....	138
26. 电量法测定添加剂及含添加剂润滑油中氯含量.....	143
27. 电量法测定石油产品中微量水.....	148
28. 电量法测定石油产品溴价、溴指数.....	153
29. 重质石油馏分中碳、氢、氮含量的测定.....	158
30. 镍还原-亚甲基兰比色法测定重整原料油中微量硫	163
31. 红外光谱法测定加氢后 α -烯烃迭合油的 结构族组成.....	169
32. 红外光谱法直接测定变压器油中2,6-二叔丁基 对甲酚的含量.....	173
33. 红外光谱法测定加氢后 α -烯烃迭合油的支化度.....	176
34. 红外光谱法测定碳氟化合物中氢含量.....	179
35. 紫外光谱法测定煤油中萘系芳烃含量.....	182
36. 紫外光谱法测定汽油中苯硫酚类及苯酚类.....	185
37. 紫外光谱法测定柴油中吡啶类及吡啶类含量	190
38. H^1 -核磁共振法测定石油烃中烯烃含 量.....	194
39. H^1 -核磁共振法测定石油烃支化 度.....	199
40. C^{13} -核磁共振法测定渣油及其组分的芳烃度.....	201
41. 激光拉曼光谱法测定 P_4S_{10} 中主要杂质 P_4S_9 的含量.....	204
42. 油品中微量碱性氮的测定.....	207
43. 质谱法测定汽油的烃类组成.....	210
44. 质谱法测定煤、重油馏分中烃类组成.....	226
45. 质谱法测定重馏分油饱和烃、烃类组成.....	244
46. 质谱法测定重馏分油芳香烃、烃类组成.....	278
47. 质谱法测定蜡裂解产物的烃类组成.....	322
48. 质谱法测定单烷基苯混合物的分子量分布(暂定方法)...	329

49. 质谱法测定丙烯聚合物的烃类组成 (暂定方法)	336
50. 氮化亚氮-乙炔火焰原子吸收光谱法测定润滑油、 添加剂及重整催化剂中的硅和铝含量	358
51. 空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定重油及原油中 微量钠、钾、铁、镍、铜、铅、锌、镁及钙	363
52. 铵盐熔样 空气乙炔火焰原子吸收光谱法测定硅铝 催化剂中钠、钾、铁、镍、铜及铅	370
53. 空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定轻质油品中 微量铜	376
54. 空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定石油工业 污水中痕量元素铅、铬、铜、锌及镉	379
55. 空气-乙炔原子吸收光谱法测定使用后的航空 润滑油中磨损金属铁、铜及镍	384
56. 石墨炉原子吸收光谱法测定轻质油品中微量铅	388
57. 石墨炉原子吸收光谱法测定重整原料油中微量砷 的含量	392
58. 石墨炉原子吸收光谱法测定一氧化碳助燃催化剂中 微量铂	396
59. 比色法测定轻油中微量砷	401
60. 比色法测定石油工业污水中微量砷	407
61. 比色法测定原油及重质馏分油中微量砷	412
62. 邻菲罗啉-比色法测定催化裂化原料油及催化剂 中微量铁	417
63. 比色法测定原油、重质油、催化裂化原料油及其 催化剂中微量镍	421
64. 鞣酸、硫代乙醇酸-比色法测定石油产品和硅铝 催化剂中微量钒	425
65. 发射光谱法测定降凝剂中铝、钛的含量	430
66. 发射光谱法测定石油及催化裂化催化剂中微量 钒、镍、铅、铜及铁	434

- 67. 发射光谱法测定催化裂化催化剂中锑含量.....439
- 68. 发射光谱法测定催化剂中铂、铈、钯的含量443
- 69. 发射光谱法测定重油、裂化催化剂及水中微量锑.....447

概 述

本汇编中收集的分析方法所涉及的分析学科有气相色谱、液相色谱、红外光谱、紫外光谱、发射光谱、原子吸收光谱、微库仑法、质谱、核磁共振、拉曼光谱及蒸馏法等，它们的应用概括如下：

蒸馏法主要是实沸点蒸馏、恩氏蒸馏及精馏，可用于切割试样的馏程等。蒸馏法的主要优点是处理样品的量大，但比较费时间，且受温度的限制，一般蒸馏釜底温度超过300℃就会使样品裂解。

色谱法是石油化工产品分析的重要手段。很多分离手段如气相色谱、吸附色谱、离子交换色谱、高效液相色谱及凝胶渗透色谱都已广泛应用于石油化工分析。其中高效液相色谱虽然可以快速分离各组分，但目前在定量分析族组成时还存在一定困难，故暂时没有收入本书中。气相色谱法是目前应用最广泛的，尤其是近年来高效毛细管色谱的出现，使我们有可能分析十分复杂的样品，本书中共收集了十个气相色谱分析方法。

由于任何两种物质，对红外区各频率的吸收都有一定的差异，因此红外光谱多用于有机化合物的定性，也用于某些官能团的定量测定。本书中收集了润滑油结构组成分析和支化度的测定及油品添加剂的定量测定方法。

紫外光谱主要用于芳香化合物及其它含有共轭体系的化合物的定量测定，灵敏度很高，而且又很少受其它物质的干扰，因此一般不需要繁琐的预分离。

激光拉曼同红外光谱互为补充，一些含水样品及没有红外吸收的样品，宜用拉曼光谱测定。本书中收集了 P_4S_{10} 中杂质 P_4S_9 的定量测定。

原子吸收光谱是在高温下将待测元素原子化，根据基态原子对通过的辐射的吸收度与样品中待测元素的浓度成正比来定量。本书中收集的方法，大部分是催化剂、原油及其产品中痕量金属的分析。

发射光谱是根据受到外界能量激发时，各元素都产生特征的谱线来定性，依谱线的强度是元素浓度的函数来定量。发射光谱一般不要求对样品做很多预处理，这对于催化剂中痕量金属元素的测定最为方便，而且一次摄谱可以同时测定很多元素。

其他非金属元素如硫、氮、卤素等，多采用微库仑法进行测定，该方法既快速灵敏又可以节省大量试剂，而且适用于气态、液态及固体样品，因此本书中收集的这些元素的测定方法大部分为微库仑法。碳、氢元素虽然也可以用库仑法测定，但经典的燃烧同热导法的配合更易操作，故本书中碳、氢的分析采用了后者。

质谱在石油化工分析中用途极广。由于同系物的质谱图具有相似性，可用不同的质量系列代表不同的烃类型，而不同烃类的特征峰组又具有不同的灵敏度系数，这是质谱定量测定的依据。本书中收集的方法主要是各种油品的烃类族组成分析，所提供的烃类族组成数据比较详细。

核磁共振也是石油分析中的一个很重要研究工具，核磁共振揭示的是碳、氢等核所处的化学环境的情报，可以提供的参数有化学位移、裂分、驰豫时间及峰面积等。由于所得峰面积与所测原子数成正比，因此定量工作中不一定要用纯物质校对。本书中收集了三个核磁共振的方法。

此外本书还收集了分子量测定、蜡含量测定等必要的分析方法。

本书共收集分析方法69个，分析的对象主要是油品、催化剂及油品添加剂。方法的选择是根据实际需要、方法的先进性和完整性来决定的。对于同一分析项目有时收集了两种不同的方法，目的是为了便于实验者根据不同的条件进行选择。例如：轻质油

中的微量砷的测定，有原子吸收光谱法和比色法两种，前者适用于大批试样的测定，但仪器昂贵，一般实验室不一定能进行；后者分析速度虽然较慢，但样品数量不多时，这种方法还是比较切实可行的。

本书在编写格式上主要参考了各种标准分析方法，每个方法大体分为：(i)应用范围、(ii)方法概述、(iii)仪器及设备、(iv)试剂及材料、(v)测定条件、(vi)校准（或绘制工作曲线）、(vii)测定步骤、(viii)计算、(ix)精密度、(x)分析时间，并附有参考文献及校对者。下面就各项内容略作说明：

1. 应用范围

概述了分析的目的及适用于该方法的样品范围，例如油样的馏程范围或欲测组分的含量范围，主要是由分析原理及建立方法时曾考查过的样品范围决定的。

在应用范围项中还注明了可检测样品的浓度范围，同时也列出了干扰物质，当样品中干扰物质含量超过所列限度，则不便应用。

对于痕量分析方法（一般认为每克样品中待测物含量在 $1 \sim 10^3$ 微克者属于痕量分析），检出限也应包括在应用范围内。所谓检出限就是可以检出的待测组分的最小量，常用绝对量（待测组分的重量）或用相对量（待测组分的浓度）来表示。检出限的定义目前还在讨论中。一般按统计观点定义为：可以同零区别开的最小量。可用下式表示：

$$X = \bar{X}_0(N) + K S_b(N)$$

式中 X ——检出限；

$\bar{X}_0$ —— N 次空白试验的平均值；

$S_b(N)$ ——根据 N 次空白试验结果计算出的标准偏差；

K ——取值为2或3。

本书中收集的一些痕量分析方法，因缺少空白试验测定数据，都没有给出检出限，而是根据工作曲线的下限进行计算，给出检测范围的下限。

2. 方法概述

简要叙述了分析方法的原理，如定性定量方式、重要试剂及关键的操作步骤等。关于各种仪器的分析原理在这一项中不作详细叙述，如需要可参考有关专业书籍。

3. 仪器及设备

列出完成分析所需仪器，对于仪器尽量注明性能要求，并予以必要的描述。若是市场供应的为大家所熟悉的仪器，则仅注明仪器型号或列出与之性能相当的仪器。对所用的玻璃仪器也都注明规格，必要时并附以图示，以便实验者进行准备。由于汇编目的是面向具有一定实践经验的分析人员，因此有关仪器调节的细节没作具体说明，如需要可参阅仪器使用说明书。

4. 试剂及材料

列出了实验室所需全部试剂及材料，其中试剂皆注明纯度要求，一些液体试剂如硫酸、过氧化氢等还注明浓度。对试验中所需的试剂溶液及标准溶液都附有简单的配制方法；而经蒸馏及阴、阳离子处理过的去离子水，其水值可达97以上，在方法中不再标出纯度。

5. 测定条件

一般情况下各方法的测定条件作为单独一项列出。所给出的操作参数都是在建立方法时按所用仪器选择的，如果参阅者使用其它型号的仪器，应按仪器说明书选择所用仪器的最佳工作条件。

6. 校准

对分析中使用的参比标准及标准曲线的绘制等加以说明。分析手段不同，定量原理及定量方法不同，校准的内容也随之而异。

7. 测定步骤

此项详细说明测定步骤，一般包括取样（从装置上采样不在内）、样品预处理及测定。为保证分析结果的代表性及可靠性，不仅指出了取样的注意事项，也指出了不稳定样品的储存问题，

大部分仪器分析方法的测定较简单，在仪器稳定的情况下，平行测定两次结果之差不超过其重复性即可结束实验。但对于痕量分析，应在与样品测定完全相同的条件下，作空白试验。

8. 计算

这一项给出必要的计算公式。仪器分析一般不直接测出样品待测组分的浓度，而是测量与待测组分及其浓度有关的理化性质。例如红外、紫外及原子吸收光谱等测定的是试液的光吸收；色谱法测量的是待测组分谱峰的峰高或面积；质谱法测量的是不同质荷比的离子裂片峰的峰高，这些测量值同待测组分浓度相关联的计算式都以比较直观的公式表示。在质谱测定中由于计算较烦琐，大部分使用计算机，本书中质谱方法都附有用 Basic 语言编写的计算程序。

9. 精密度

为便于实验者判断两次测定结果是否相符，即分析技术是否合乎要求，国际标准方法及各国的标准方法都以再现性及重复性表示方法的精密度。本书中收集的分析方法，多数仅在石油化工科学研究所内使用，没有收集到不同实验室之间的精密度数据，各方法中所列精密度只是一个实验室的重复性。

所谓重复性是在同一实验室内由同一分析者使用同样仪器两次平行测定的允许差。重复性的求出是以标准偏差的计算为基础的。

标准偏差的定义为：
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{n}}$$

式中 X_i ——各次测定值；

μ ——真值；

n ——测定次数。

本书中各方法的标准偏差是采用建立方法时的数据或实际分析中累积的数据计算的。很多情况下真值(μ)是不知道的，所以采用平均值($\bar{X}$)代替真值，用标准偏差的估计值 S 代替标准偏差 σ 。计算方法视已知数据的组合而异，共有以下几种：

$$(1) \quad S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中 $\bar{X}$ —— n 次测定的平均值；

$n-1$ ——自由度。

例如：“红外光谱法测定碳氢化合物中的氢含量”的测试数据为同一样品20次的测定结果标准偏差计算如下：

X_i	0.029	0.029	0.030	0.029	0.030	0.031	0.031
$X_i - \bar{X}$	0	0	1×10^{-3}	0	1×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
$(X_i - \bar{X})^2$	0	0	1×10^{-6}	0	1×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}

X_i	0.029	0.028	0.028	0.031	0.028	0.031	
$X_i - \bar{X}$	0	-1×10^{-3}	-1×10^{-3}	2×10^{-3}	-1×10^{-3}	2×10^{-3}	
$(X_i - \bar{X})^2$	0	1×10^{-6}	1×10^{-6}	4×10^{-6}	1×10^{-6}	4×10^{-6}	

X_i	0.028	0.028	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
$X_i - \bar{X}$	-1×10^{-3}	-1×10^{-3}	0	0	0	0	0
$(X_i - \bar{X})^2$	1×10^{-6}	1×10^{-6}	0	0	0	0	0

$$\bar{X} = 0.029 \quad \sum (X_i - \bar{X})^2 = 23 \times 10^{-6} \quad n-1 = 19$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{23 \times 10^{-6}}{19}} = 1 \times 10^{-3}$$

(2) 当分析次数小于10次时计算公式如下：

$$S = K_n \cdot R$$

式中 R ——一系列平行测定结果中最大值与最小值之差；

K_n ——随测定次数而变化的常数（见表1）。

表1 K_n 数 值 表

测定次数	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_n	0.8862	0.5908	0.4857	0.4299	0.3946	0.3698	0.3512	0.3367	0.3249

例如：“石墨炉原子吸收光谱测定轻质油品中微量铅”的测

试数据及标准偏差估计如下：

测定结果：5.2, 5.2, 4.7, 4.5, 4.8, 4.8, 4.7,

$R = 0.7 \quad n = 7 \quad K_7 = 0.3698$

$S = 0.7 \times 0.3698 = 0.26 \pm 0.3$

(3) 收集的数据中，对同一样品多次平行测定的情况不多，往往是含量水平大致相同的几个样品各进行数次测定，则计算公式为：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - 1) S_j^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}}$$

式中各项意义可参考下表理解：

样品号	测定结果 X_{ji}	平均值 $\bar{X}_j$	$S_j = \sqrt{\frac{(X_{ji} - \bar{X}_j)^2}{n - 1}}$
1	$X_{11}, X_{12}, \dots X_{1n}$	$\bar{X}_1$	S_1
2	$X_{21}, X_{22}, \dots X_{2n}$	$\bar{X}_2$	S_2
$\vdots$	$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$	$\vdots$	$\vdots$
m	$X_{m1}, X_{m2}, \dots X_{mn}$	$\bar{X}_m$	S_m

例如：“红外光谱法测定加氢后 α -烯烃迭合油的支化度”测得数据及处理如下：

样品	测定结果	平均值	$\sum_{i=1}^n (X_{ji} - \bar{X}_j)^2$
1	0.56, 0.57, 0.52, 0.52, 0.56, 0.57, 0.56	0.55	29×10^{-4}
2	0.45, 0.45, 0.44, 0.45, 0.40, 0.48, 0.46, 0.43	0.44	40×10^{-4}
3	0.33, 0.33, 0.36, 0.38, 0.38	0.36	26×10^{-4}

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (n_j - 1) S_j^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (X_{ji} - \bar{X}_j)^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}}$$

$$= \sqrt{\frac{(29 + 40 + 26) \times 10^{-4}}{7 + 8 + 5 - 3}} = 2.4 \times 10^{-2} \doteq 0.02$$

如果每个样品测定结果的数目相同则上式简化为：

$$S = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}$$

(4) 在实际的分析中最常见的数据组合是：对一系列含量水平相当的样品每个只作二次平行测定。这时可以用下式计算标准偏差：

$$S = \sqrt{\frac{\sum R_i^2}{2m}}$$

式中 R_i ——两次测定结果的极差；

m ——测定样品的个数。

例如：“紫外光谱法测定柴油中吡啶类及呋唑类化合物”中吡啶分析数据为：

样 品	1	2	3	4	5	6
测 定 结 果 (1)	209	181	187	214	203	160
(2)	209	185	202	213	204	158
极 差 R_i	0	4	15	1	1	2
R_i^2	0	16	225	1	1	4

$$\sum R_i^2 = 247 \quad m = 6$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum R_i^2}{2m}} = \sqrt{\frac{247}{12}} = 5$$

由于有的方法标准偏差随欲测组分的含量而变化，本书在给出方法的标准偏差时，都注明了欲测组分的含量水平。

重复性是在求出标准偏差后按下式计算得出的：

$$r = a \cdot S$$

式中 r ——重复性，即两次平行测定的允许差；

a ——常数(按置信水平及测定次数由 t 分布表查出)；

σ ——标准偏差，可用标准偏差的值计值 S 代替。

例如：“气相色谱法测定汽油中 $C_6 \sim C_9$ 芳烃含量”中甲苯的分析数据为：

样 品	测 定 结 果, %		二次测定的极差, R_i	R_i^2
	1	2		
1	17.51	17.39	0.12	14×10^{-3}
2	17.68	17.74	0.06	36×10^{-4}
3	19.36	19.46	0.10	10×10^{-2}
4	15.94	15.91	0.03	9×10^{-4}
5	22.35	22.41	0.06	36×10^{-4}

$$S = \sqrt{\frac{\sum R_i^2}{2m}} = 5.7 \times 10^{-2}$$

$$\text{重复性 } r = 2.77 \times 5.7 \times 10^{-2} = 0.16 \approx 0.2$$

故方法列出含量水平在15~25%之间的重复性为0.2%。

应当指出，由于各方法的具体情况及原始数据不同，本书采用了三种形式给出重复性。

- (1) 两次测定结果之差占平均值的百分比；
- (2) 按不同含量范围给出重复性；
- (3) 按不同含量水平给出重复性。

关于分析结果的报告形式，本书没有单独列出，但可以参考精密度一项中的单位，作为分析报告中的单位，取两次以上结果的平均值作为分析结果。对于数据要求较严格的情况，也可以给出95%置信区间，即 $\bar{X} \pm 2S$ 。此时用 $2S$ 是假定计算 S 值时分析次数较多，在个别情况下并没有达到足够的次数，但为了统一起见可以取用。

分析结果有效数字的确定可以参考该方法的标准偏差或重复性，一般重复性的末位数的位数就是分析结果予以保留的最后一位有效数字的位数。例如“石墨炉原子吸收法测定重整原料油中