

中华人民共和国石油化工有限公司标准

SH/T 0705—2001

重质油中钒含量测定法 (分光光度法)

Standard test method for determination of vanadium
in heavy oils by spectrophotometry

2001-11-23 发布

2002-01-01 实施

国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准方法以鞣酸-硫代乙醇酸混合溶液为显色剂，用阳离子交换柱分离干扰离子，用分光光度法在波长 600nm 测定重质油及原油中的钒含量。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：抚顺石油学院。

本标准主要起草人：李萍、赵杉林。



重质油中钒含量测定法
(分光光度法)

SH/T 0705—2001

Standard test method for determination of
vanadium in heavy oils by spectrophotometry

1 范围

- 1.1 本标准规定了重质油及原油中钒含量的测定方法。
- 1.2 本标准钒含量最低检测限为 0.06mg/kg。
- 1.3 本标准的精密度数据是由钒含量不大于 5.00mg/kg 的样品经统计试验得到的。

注：本标准中重质油指常压渣油、减压渣油和蜡油馏分等。

2 引用标准

下列标准包括的条文，通过引用而构成本标准的一部分。除非在标准中另有规定，下述引用标准都应是现行有效标准。

- GB/T 1631 离子交换树脂分类、命名及型号
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法概要

将试样按处理程序制备成 V^{3+} 和 V^{4+} 试样溶液，然后取一定量试样溶液通过阳离子交换树脂，使 V^{3+} 、 V^{4+} 和其他一些阳离子留在树脂上。用酸性过氧化氢淋洗柱子，使 V^{3+} 、 V^{4+} 氧化为 V^{5+} ，并以 VO_3^- 流出阳离子交换柱。收集流出液进行处理，然后用鞣酸-硫代乙醇酸混合溶液与试液中的 V^{5+} 反应，生成靛蓝色络合物，在波长 600nm 处进行测定。

4 仪器设备

- 4.1 分光光度计。
- 4.2 可调温度的电炉：1000W。
- 4.3 高温炉：可恒温在 $550^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.4 石英烧杯：100mL。
- 4.5 容量瓶：25mL，50mL，100mL。
- 4.6 移液管：1mL，2mL，5mL，10mL。
- 4.7 量筒：50mL。
- 4.8 烧杯：100mL。
- 4.9 棕色细口瓶：500mL。
- 4.10 比色皿：光程 3cm。
- 4.11 分析天平：感量 0.0001g。

- 4.12 筛子：60目~80目。
4.13 阳离子交换柱(见图1)

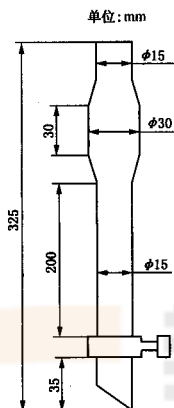


图1 阳离子交换柱

5 试剂与材料

除另有说明外，全部试剂均为分析纯，水均符合 GB/T 6682 中二级水的标准。

- 5.1 乙酸。
5.2 乙酸铵。
5.3 鞣酸。
5.4 硫代乙醇酸。
5.5 盐酸：相对密度 1.19。
5.6 硫酸：相对密度 1.84。
5.7 氨水：25%~28%。
5.8 过氧化氢：30%。
5.9 偏钒酸铵。
5.10 硝酸银。
5.11 刚果红试纸。
5.12 定性滤纸。
5.13 聚苯乙烯系阳离子交换树脂：牌号 001×7 (GB/T 1631)。

6 准备工作

6.1 溶液的配制

- 6.1.1 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH=4)：用少量蒸馏水溶解 25g (精确到 0.1g) 乙酸铵，加入 80mL 乙酸，用蒸馏水稀释到 1L。
6.1.2 鞣酸(丹宁酸)溶液：用少量蒸馏水溶解 5g (精确到 0.1g) 鞣酸，再用蒸馏水稀释到 1L。
6.1.3 硫代乙醇酸(巯基乙酸)溶液：取 10mL 硫代乙醇酸溶液于 90mL 蒸馏水中。
6.1.4 鞣酸-硫代乙醇酸混合溶液：混合等体积的鞣酸溶液和硫代乙醇酸溶液，用定性滤纸过滤于棕色瓶中，备用，此溶液可以稳定三个月。

6.1.5 硝酸银溶液：0.1mol/L。

6.1.6 过氧化氢淋洗液：取 30mL 过氧化氢，加入 4mL 1:1 (V/V) 硫酸溶液后，用蒸馏水稀释到 1L。

6.1.7 钒标准溶液：称取 0.2297g (精确到 0.0001g) 偏钒酸铵，用少量蒸馏水微热溶解，移入 1L 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度。其浓度为 0.1mg/mL。取上述溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，其浓度为 10 μ g/mL。

6.2 阳离子交换树脂的处理：将阳离子交换树脂筛取 60 目 ~ 80 目放入 20% (V/V) 的盐酸溶液中，浸泡 1h 后，用蒸馏水洗到中性(用硝酸银溶液试验无氯离子)，取活化后的氢型树脂 40mL，装入阳离子交换柱中备用。

6.3 阳离子交换柱的再生

使用过的阳离子交换柱，用 40mL 1:2 (V/V) 盐酸溶液浸泡 1h，再用蒸馏水冲洗到中性。用硝酸银溶液试验无氯离子，把树脂柱摇动疏松后，以备下次使用。

7 试验步骤

7.1 工作曲线的绘制

在 6 个 25mL 的容量瓶中，分别加入 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mL 10 μ g/mL 钒标准溶液，放一小片刚果红试纸，用氨水调节使试纸变红，再顺次加入 10mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，2.5mL 鞣酸-硫代乙醇酸混合溶液，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀。放置 25min 后，在分光光度仪上，用光程 3cm 比色皿，以空白溶液为参比，在波长 600nm 处，测定上述标准溶液的吸光度。以标准溶液钒的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制曲线。

7.2 试样处理

用石英烧杯称取约 30g 已混合均匀的试样(精确到 0.1g)放在电炉上加热至冒白烟，再用滤纸点燃，使其自由燃烧。燃烧将要停止时，用电炉继续炭化，直至不起火为止。然后，移入高温炉中，把温度控制在 550 \pm 25 $^{\circ}$ C，灰化至除尽残炭(油样不同，灰化时间不同，一般需 8h ~ 12h，甚至更长，没有黑色积炭时可认为残炭除尽)，冷却至室温，用移液管沿壁加入 1:1 (V/V) 盐酸溶液约 10mL，并在电炉上继续加热溶解灰分，使其溶缩至 2mL 左右，然后，移入 25mL 的容量瓶中，用蒸馏水洗烧杯三次一并移入容量瓶中，稀释至刻度，充分摇匀，做为试样溶液待用。

7.3 试样溶液的测定

用移液管吸取一定体积的试样溶液(钒含量不超过 1mg/kg 时，25mL 试样溶液全部通过阳离子交换柱)，以 2mL/min ~ 3mL/min 的流速通过阳离子交换柱，再加入 35mL 水通过阳离子交换柱把试样溶液全部冲洗出来，将流出液全部弃去。然后依次加入 50mL 过氧化氢淋洗液和 25mL 蒸馏水淋洗柱子，把流出液收集于 100mL 的烧杯中并向烧杯中加入 1mL 1:1 (V/V) 硫酸溶液，在电炉上浓缩到三氧化硫出现(有白烟冒出)，冷却后将溶液移入 25mL 容量瓶中，用蒸馏水洗烧杯三次(总体积不超过 10mL)，一并移入容量瓶中，再向容量瓶中加入一小片刚果红试纸，用氨水调节使试纸变红，再顺次加入 10mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，2.5mL 鞣酸-硫代乙醇酸混合溶液，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀，放置 25min 后，在分光光度仪上，用光程 3cm 比色皿，空白溶液为参比，波长 600nm 处，测定吸光度。由工作曲线上查出试样溶液的钒含量。

注

1 当样品中钒含量大于 5.00mg/kg 时，可采用增加试样稀释倍数的方法进行测定。

2 当样品中金属离子铁(Fe³⁺)的含量不大于钒含量的 75 倍，铝(Al³⁺)的含量不大于钒含量的 50 倍，钴(Co²⁺)的含量不大于钒含量的 50 倍时，均不干扰测定；否则，可采用加长阳离子交换柱的方法进行处理。

8 计算

试样中的钒含量 X (mg/kg) 按式(1)计算：

$$X = \frac{c \times V_2 \times V}{m \times V_1} = \frac{c \times 25 \times 25}{m \times V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：c——在工作曲线上查出的稀释钒含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

V_1 ——测定时吸取的试样溶液的体积，mL；

V_2 ——吸取的试样溶液最后稀释的体积，mL， $V_2 = 25\text{mL}$ ；

V——试样溶液的体积，mL， $V = 25\text{mL}$ ；

m——试样的质量，g。

9 精密度

按下列规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

9.1 重复性(r)

同一操作者，用同一台仪器，对同一试样进行测定，所得两个结果之差不应超过表1规定。

表1 重复性(r)

钒含量, mg/kg	重复性(r), mg/kg
$\bar{X} < 1$	$0.104\bar{X}^{0.789}$
$1 \leq \bar{X} < 5$	$0.076\bar{X}^{0.213}$

9.2 再现性(R)

不同实验室的不同操作者，用不同仪器，对同一试样进行测定，所得两个结果之差不应超过表2规定。

表2 再现性(R)

钒含量, mg/kg	再现性(R), mg/kg
$\bar{X} < 1$	$0.202\bar{X}^{0.240}$
$1 \leq \bar{X} < 5$	$0.123\bar{X}^{0.266}$

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样的钒含量测定结果，结果报告至小数点后两位。