

仪器分析技术在油品分析中的 应用



杭州正迈科技有限公司



原油试验法 GB/T 2535-88

引用标准:

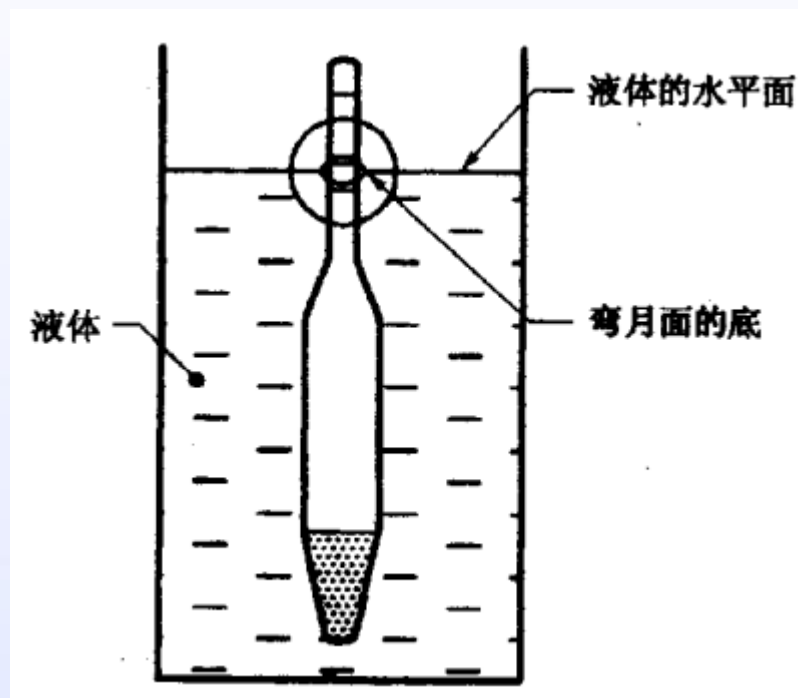
GB/T 255 石油产品馏程测定法
GB/T 260 石油产品水分测定法
GB/T 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法
GB/T 268 石油产品残炭测定法(康氏法)
GB/T 387 深色石油产品硫含量测定法(管式炉法)
GB/T 388 石油产品硫含量测定法(氧弹法)
GB/T 508 石油产品灰分测定法
GB/T 510 石油产品凝点测定法
GB/T 514 石油产品试验用液体温度计技术条件
GB/T 1884 石油和液体石油产品密度测定法(密度计法)
GB/T 1885 石油计量换算表
GB/T 3535 石油倾点测定法
GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)
GB/T 6531 石油和燃料油中沉淀物测定法(抽提法)
GB/T 6532 原油及其产品的盐含量测定法
GB/T 6533 原油中水和沉淀物测定法(离心法)
GB/T 7304 石油产品和润滑剂中和值测定法(电位滴定法)
GB/T 11137 深色石油产品粘度测定法(逆流法)和动力粘度计算法
SH/T 0121 石油产品馏程测定装置技术条件
SH/T 0170 石油产品残炭测定法(电炉法)

其中主要涉及到了原油的
密度、运动粘度、水、硫含量、馏
程、盐含量、灰分、沉淀物以及酸
值进行了试验

一、油品密度的测定

GB/T 1884-2000中规定：

使试样处于规定温度，将其倒入温度大致相同的密度计量筒中，将合适的密度计放入已调好温度的试样中，让它静止。当温度达到平衡后，读取密度计刻度读数和试样温度。用石油计量表把观察到的密度计读数换算成标准密度。如果需要，将密度计量筒及内装的试样一起放在恒温浴中，以避免在测定期间温度变动太大。





ASTM D891 液态工业化合物表观比重的测试方法

GB/T 2013-2010 液体石油化工产品密度测定

GB/T 29617-2013 数字密度计测定液体密度、相对密度和API比重的试验方法等

指出了U型振动管法比比重瓶法、密度计法具有更高的准确度和精密度

1967年奥地利安东帕推出了第一台U型振荡管数字式密度计，现在中国市场主要有三款高低型仪器在使用：

DMA 4100 M

- 测量准确度: 0.0001 g/cm³

DMA 4500 M

- 测量准确度: 0.00005 g/cm³

DMA 5000 M

- 测量准确度: 0.000005 g/cm³

- 温度扫描 Temperature scan

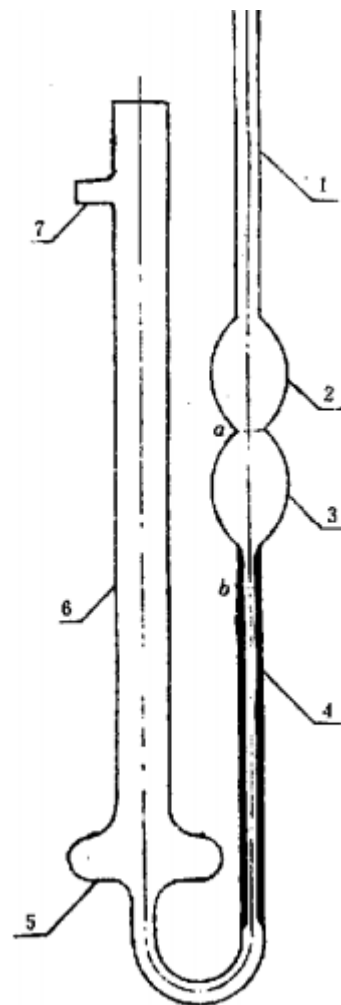


二、油品中运动粘度和动力粘度的测定

GB/T 11137中适用于测定液体石油产品 (指牛顿液体) 的运动粘度，其单位为 m^2/s ，通常在实际中使用为 mm^2/s 。动力粘度可由测得的运动粘度乘以液体的密度求得。

测定一定体积的液体重力在重力作用下流过一个经校准的玻璃毛细管粘度计（逆流粘度计）的时间来确定深色石油产品的运动粘度。由测的运动粘度与其密度的乘积，可得到液体的动力粘度

动力粘度=运动粘度*密度



毛细管粘度计图

1, 6—管身；2, 3, 5—扩张部分；4—毛细管；a, b—标线

运动粘度/密度计:



安东帕于2004年8月获得ASTM D7042-04方法，并在2013年分别通过了中国石油化工行业标准：（NB/SH/T 0870-2013）与国家质检总局“石油产品运动粘度的测定-斯塔宾格粘度计法”行业标准（SN/T3518-2013）

与传统毛细管粘度计（乌式粘度计）比较，**SVM3000**给粘度测定带来革命性的变革：测量范围涵盖了**13**支毛细管，高精度的铂尔贴控温方式，最小体积的粘度计，样品分析速度快。



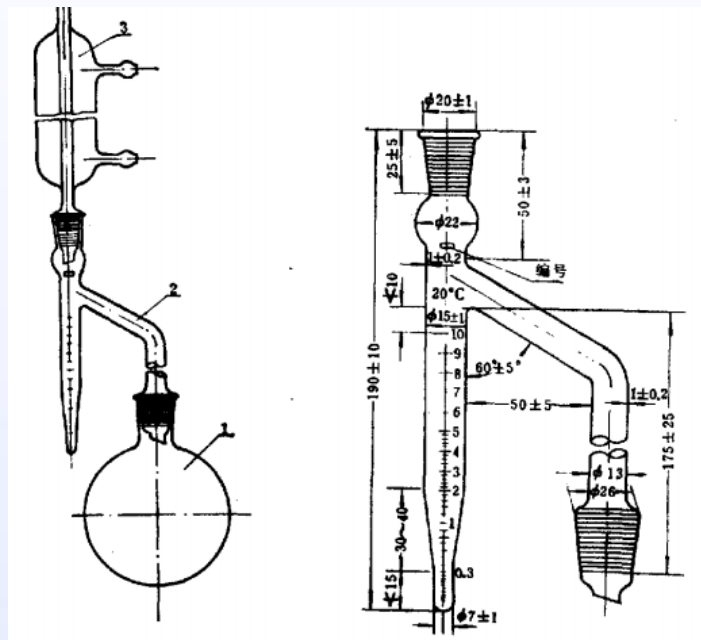


三、水分值的测定

GB/T 260-77中规定石油产品中的水含量，用百分数表示。

一定量的试样与无水溶剂混合，进行蒸馏测定其水分含量并以百分数表示。

蒸馏装置：



试样的水分重量百分含量 X 按式(1)计算：

$$X = \frac{V}{G} \times 100$$

V ——在接受器中收集水的体积，毫升；

G ——试样的重量，克。



目前企业中常用的几种方法：快速水分测定法、卡尔费休法（分容量和库仑法：）

1. 卤素水分仪

卤素快速水分仪是一种新型快速的水分检测仪器。

其环状的卤素加热器确保样品在高温测试过程中均匀受热，使样品表面不易受损，快速干燥，在干燥过程中，水分仪持续测量并即时显示样品丢失的水分含量%，干燥程序完成后，最终测定的水分含量值被锁定显示。



奥豪斯



梅特勒



赛多利斯



2.卡尔费休法水分测定仪

GB/T 6283-2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法
ISO 760-1978 水分含量的测定 卡尔·费休法

总部设在瑞士的**万通集团公司**，在卡尔费休法测定仪制造上处于领先水平，目前在石化行业水分测定中有两种卡尔费休法：容量法与库仑法

容量法水分测定仪：适用于含水量较高的样品，水分量：20ppm-100%



915 KF Ti-Touch 精灵一代



网络版901



库仑法水分测定仪：适用于含水量较低的样品，水分量：<50ppm



相关标准：

GB/T 6283 化工产品的水分测定 卡尔费休法

GB/T 11146 原油水含量测定 库仑法

GB/T 5074 焦化产品水分测定方法

GB/T 7376 运行中变压器油水分含量测定法 库仑法

SH/T 0246 轻质石油产品水含量测定法（电量法）

SH/T 0255 添加剂和含添加润滑油水分测定法（电量法）

ASTM E1064

ASTM D4928

如果样品是难溶或者较粘稠的油品，我们还可以在831之前加一个顶空加热炉



手动进样卡式炉



自动进样卡式加热系统+831水分仪

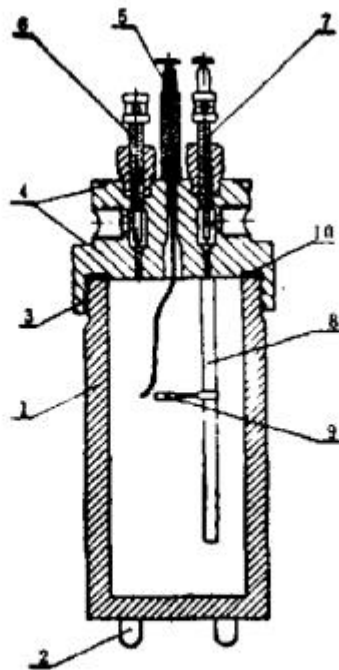


四、石油产品硫含量测定法

GB/T 388-64(1990 年确认)石油产品硫含量测定法(氧弹法):

试样在氧弹中进行燃烧，用蒸馏水洗出 然后用氯化钡进行沉淀，以测定试样中的硫含量。

(本方法适用于测定润滑油、重质燃料油等重质石油产品中的硫含量)



1—筒体；2—突出物；3—阳螺纹；4—弹盖；5—导电销；
6、7—针形阀；8—进气管；9—小环；10—槽沟



GB/T 387-1990深色石油产品硫含量测定法(管式炉法):

试样在空气流中燃烧用过氧化氢和硫酸溶液将生成的亚硫酸酐吸收,生成的硫酸用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定

(本标准适用于硫含量大于 0.1(m/m)的深色石油 产品,如润滑油、重质石油产品、原油、石油焦、石蜡和含硫添加剂等)



济南精密SK2-2管式炉

以优质电阻丝为加热元件,采用双层壳体结构,能进行30段程序控温,移相触发、可控硅控制,炉膛采用氧化铝多晶纤维材料,炉管两端能不锈钢法兰密封,真空度能够达到 10^{-3} Pa



全自动单波长X荧光硫分析仪

美国XOS SINDIE型

分析标准：

符合ASTM D7039用单色波长分散X线荧光光谱测定法对汽油和柴油中硫的试验方法

SH/T0842汽油和柴油中硫含量的测定单波长色散X射线荧光光谱法;国四、国五汽柴油硫含量检测方法

可以检测煤炭，汽油、柴油，航空煤油，原油，润滑油等固态及液态样品

检测下限：**0.3ppm**

检测范围：**0~3000ppm**

样品注入：**3ml样品杯**

分析时间：**30-300秒**





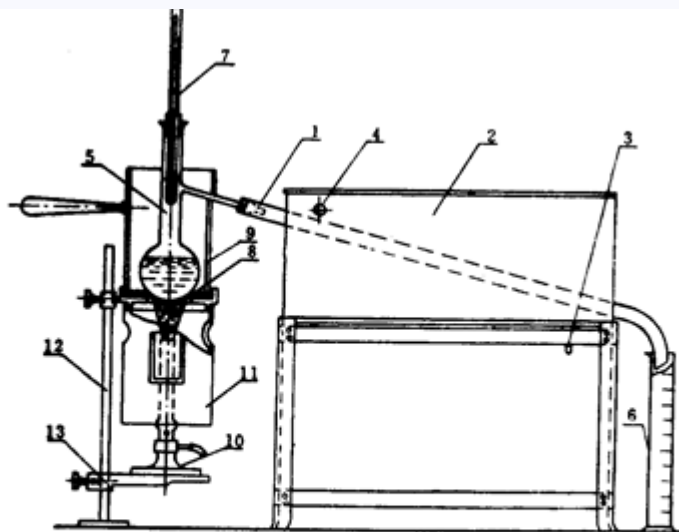
油品的馏程测定方法

什么是馏程？

馏程是指以油品在规定条件下蒸馏所得到从初馏点到终馏点，表示其蒸发特征的温度范围。当油品在规定条件下进行馏程测定期间，第一滴冷凝液从冷凝器的末端落下的一瞬间所记录的温度称为初馏点，其最后阶段所记录的最高温度称为终馏点。

GB/T 255-77 石油产品馏程测定法：

100毫升试样在规定的仪器及试验条件下，按产品性质的要求进行蒸馏，系统的观察温度读数 and 冷凝液体积，然后从这些数据算出测定结果



1—冷凝管；2—冷凝器；3—进水支管；4—排水支管；5—蒸馏烧瓶；
6—量筒；7—温度计；8—石棉垫；9—上罩；10—喷灯；11—下罩；
12—支架；13—托架



大庆日上LCH系列-油品自动馏程测定仪

----符合GB/T2538-1988原油实验法、GB/T6536、GB/T3146、GB255



单管自动馏程测定仪



双管自动馏程测定仪



安东帕 ADU 5



美国Koehler 克勒



奥地利Grabner
-微量蒸馏/馏程仪
(样品体积 6 mL)

符合ASTM D7344



六、油品中盐、酸值测定



GB/T 6532-2012 原油中盐含量的测定 电位滴定法:

本标准规定了采用电位滴定法测定原油中盐含量的方法。

本标准适用于测定盐含量(质量分数)范围为 0.000 5%~0.15% 的原油,以及渣油和燃料油等重质石油产品。本标准亦适用于判断用过的汽轮机油和船用燃料油被海水污染的情况。

GB /T 18609- 200原油酸值的测定 电位滴定法:

规定了采用电位滴定法测定原油酸值的方法。

适用于测定水的质量分数小于1% 的原油中离解常数 大于 10^{-9} 的酸性组分。酸值的测定范围大于 $0.05\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。



瑞士万通滴定仪种 类

经典一代:



主机兼容性-交换单元:

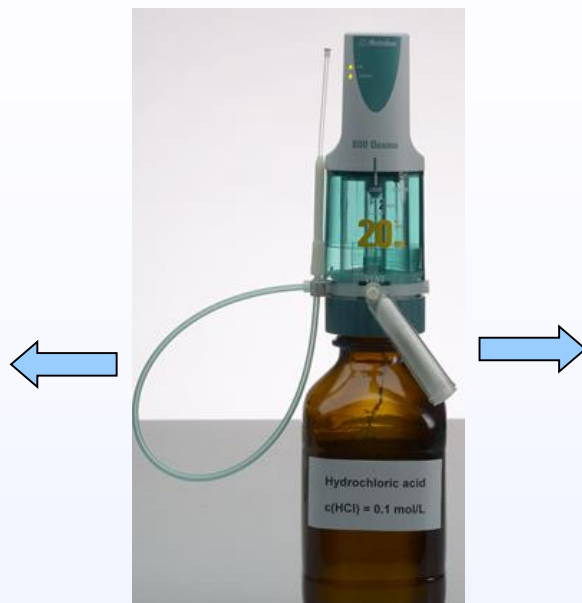




精湛一代



916精灵一代
可升级为双通道滴定



瓶顶式加液单元



905&907智能一代
可升级为多通道滴定



电位滴定仪在油品中常用的滴定项目：

非水酸碱滴定(测量油品的总酸度,总碱度)

2.794.0010 主机(主机702,794,798均可)

2.728.0040 搅拌器

6.3026.210 10ml交换单元

6.0229.100 非水PH电极

6.2104.020 电极电缆

氧化还原滴定(测量溴价溴指数)

以上配置不变,除电极改变:

6.0308.100 PT 双铂电极

沉淀滴定(测量Cl⁻, Br⁻, I⁻, 硫醇硫含量)

以上配置不变,除电极改变:

6.0430.100 Ag 银电极

自动进样器+自动滴定仪



814型单塔



815型双塔



七、灰分测定

ISO 6245- 1982 《石油产品灰分测定法》

GB /T 508- 85石油产品灰分测定法

用无灰滤纸作引火芯，点燃放在一个适当容器中的试样，使其燃烧到只剩下灰分和残留的碳。碳质残留物再在775'C 高温炉中加热转化成灰分，然后冷却并称重。

可以根据炉膛大小选型，进口、国产品牌都有很多：





八、原油中水和沉淀物的测定

GB/T 6533—2012

本标准规定了采用离心分离方法测定原油中水和沉淀物含量的方法。

本标准适用于原油。

本标准测定的原油中水含量一般低于实际的水含量。当测定精度要求较高时，沉淀物测定应采用 GB/T 6531，水分测定应采用 GB/T 8929。

方法：

将等体积的原油和经水饱和的甲苯装入锥形离心管中，经离心分离后，读出在管底部的水和沉淀物的体积。

赫西TD5T原油水份测定离心机：

TD5T石油离心机是针对原油中和沉淀物测定法（离心机）设计而成，符合GB/T6533-86标准要求。用离心机分离法测定原油中的水和沉淀物。是石油开采行业和科研单位进行水份测定的理想分离设备。





九、气相色谱仪在油品检测中的应用

气相色谱法(GC)主要是利用物质的沸点、极性、及吸附性质的差异来实现混合物的分离。

一、气体分析

常量气体组成分析

二、油品组成分析

主要是油品组成含量，如饱和烃/烯芳烃 (SOA)或烷烯烃/环烷烃/芳烃(PONA)等

三、模拟蒸馏分析

快速化，是通过选用毛细管柱、直热柱按色谱分离原理直接进行模拟蒸馏来实现的

四、单体硫化物分析

指汽、柴油馏分的硫化物单体分析，选择高灵敏、宽响应范围的硫选择性检测器(SCD)和原子发射光谱检测器(AED)

五、含氧化合物分析

主要为一些小分子醇类和醚类。主要有两种：基于氧选择性氢火焰离子化检测器(O-FID)的单柱单检测器法和基于柱阀切换技术的分析方法



市场上几种常见的气相色谱仪



安捷伦



赛默飞



岛津



铂金埃尔默



天美



北分瑞利

十、高效液相色谱法在油品中的分析

高效液相色谱法(HPLC)适用的沸点范围很宽,对于原油及石油产品一类沸点范围宽且组成复杂的物质,具有很好的分离效果。

主要用到紫外、二极管阵列、示差折光检测器

市场上几种常见的HPLC:



安捷伦



Thermo



岛津



十一、油品中元素分析

1.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

被测元素的原子在高温等离子体中受激而产生光辐射, 经过光谱仪衍射光栅的分光可得到样品中元素的谱线, 由谱线的波长和强度进行定性及定量。

标准有:

GB/T17476使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)和ASTMD5185, SH/T0749, SH/T0715, SN/T1829, IP501, ASTMD5708等。



无论是常规高通量分析, 还是科学研究, 在 Thermo Scientific Qtegra 智能科技数据处理方案 (ISDS) 软件平台的支持下, 创新性的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES) 技术均可提供快速低成本的分析。

赛默飞 iCAP 7000 系列 ICP-OES

2.原子吸收法(AAS)

根据元素所产生的原子蒸汽对同种元素所发射的特征谱线的吸收作用进行分析，谱线的强度进行定量。

标准有SH/T 0706燃料油中铝和硅含量测定法(电感耦合等离子体发射光谱及原子吸收光谱法)，ASTM D4628利用原子光谱吸收法分析从未使用的润滑油中钡、钙、镁和锌的试验方法。



M系列(iCE 3000)独特的对称双光路设计，光学双光束系统，当火焰为样品光束时，石墨炉就为参比光束，此可变功能是M系列设计构思的新突破。

包括全自动6灯座带全部灯编码识别系统，全自动单色器，四线氘灯(D2)背景校正和SOLAAR Windows软件。

赛默飞 原子吸收光谱仪 ICE 3500

3.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP作为质谱的高温离子源(7000 K)，样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离等过程。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的MS部分，通过高速顺序扫描分离测定所有离子，并通过高速双通道分离后的离子进行检测。



赛默飞iCAP™ Q源于用户灵感设计，采用了全新的先进工艺和突破性的技术，是ICP-MS发展过程中的革命性进步。iCAP™ Q比其它任何系统都更易使用、更易维护，而且具备更强的分析能力。

赛默飞iCAP Q ICP-MS



X射线荧光光谱法

用X射线照射试样时，试样被激发出各种波长的荧光X射线，需要把混合的X射线按波长(或能量)分开，分别测量不同波长(或能量)的X射线的强度，以进行定性和定量分析。

标准有：

ASTM D4294 用能源色散X射线荧光光谱法测定石油和石油产品中硫的试验方法

GB/T 17040 石油和石油产品硫含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法。



- * 光谱室真空恒温控制，晶体有独立的温控系统，确保分析的稳定性和可靠性

- * 针对不同的应用要求可配置不同功率的固态高频发生器

- * 超薄窗、尖端X射线管，与对应的发生器配合使用，满足各种应用要求



化学滴定法

其是用一种已知浓度的试剂溶液加到被测物质的溶液中，直到化学反应完全时为止，然后根据试剂的用量和浓度求得被测元素的含量。如SH/T 0309含添加剂润滑油的钙、钡、锌含量测定法(络合滴定法)。



瑞士万通916



瑞士万通905/907

支持 DET 动态滴定

MET 等量滴定

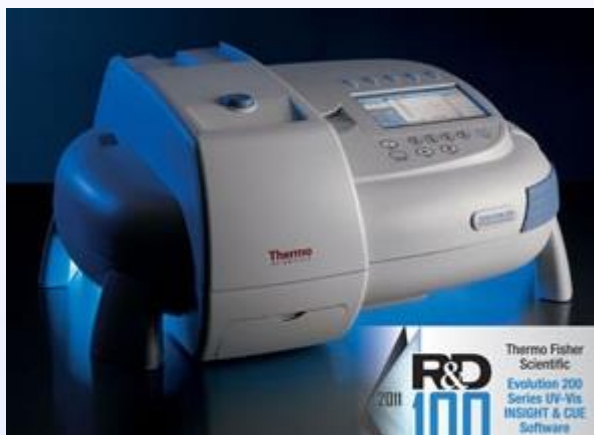
SET 设定滴定



比色法

基于比较有色物质颜色深浅以确定含量的方法。

如SH/T 0296添加剂和含添加剂润滑油的磷含量测定法，方法概要：在高温下，用氧化锌作捕获剂，使试样中的磷生成五氧化二磷，留在氧化锌中。然后用硝酸将氧化锌溶解，使五氧化二磷转变成磷酸根。在一定酸度范围内磷酸根与钒酸铵-钼酸铵形成稳定的黄色络合物，在波长460 nm处比色。



赛默飞Evolution 200 系列
紫外-可见分光光度计



北分瑞利 UV-2200