



中华人民共和国国家标准

GB/T 18608—2012
代替 GB/T 18608—2001

原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法

Determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils
and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry

2012-12-31 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18608—2001《原油中铁、镍、钠、钒含量的测定 原子吸收光谱法》，与 GB/T 18608—2001 相比，主要技术变化如下：

- 标准名称由“原油中铁、镍、钠、钒含量的测定 原子吸收光谱法”修改为“原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法”；
- 修改了样品的处理方法(见 5.4, 2001 年版的 8.1)；
- 修改了方法的精密度(见 5.7, 2001 年版的第 10 章)；
- 增加了有机溶剂法测定样品中镍、钒和钠含量的内容(见第 6 章)；
- 将钠含量的测定方法修改为方法 B(见第 6 章, 2001 年版的第 8 章)；
- 将钒含量的测定方法修改为火焰原子吸收光谱法；
- 增加了“质量保证和控制”(见第 7 章)；
- 增加了“试验报告”(见第 8 章)；
- 增加了“注意事项”(见附录 A)。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D5863—00a(2005)《原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

本标准与 ASTM D5863—00a(2005)相比在结构上有较多调整, 附录 B 中列出了本标准与 ASTM D5863—00a(2005)的章条编号对照一览表。

本标准与 ASTM D5863—00a(2005)的技术性差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件, 本标准做了具有技术性差异的调整, 以适应我国的技术条件, 调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中, 具体调整如下：
 - 用等效采用国际标准的 GB/T 4756 代替了 ASTM D4057(见 4.1)；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 6682 代替了 ASTM D1193(见 5.2.4)；
 - 用等同采用国际标准的 SY/T 5317 代替了 ASTM D4177(见 4.1)。

本标准做了下列编辑性修改：

- 删除了 ASTM D5863—00a(2005)的第 4 章“意义与用途”；
- 删除了 ASTM D5863—00a(2005)的 22.2“偏差”；
- 删除了 ASTM D5863—00a(2005)的第 23 章“关键词”；
- 删除了 ASTM D5863—00a(2005)的资料性附录 X1。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)提出并归口。

本标准起草单位：大庆油田工程有限公司、中国石油大学(华东)化学化工学院、中国石油兰州润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人：魏哲、单玲、周亚斌、刘树文。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 18608—2001。

原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定

火焰原子吸收光谱法

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用火焰原子吸收光谱法测定原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的两种方法。包括方法 A——酸消解法测定样品中镍、钒和铁的含量和方法 B——有机溶剂法测定样品中镍、钒和钠的含量。方法 B 是以油溶性金属元素为标准样来测定油溶性金属元素的含量，不适用于定量测定含有非油溶性颗粒的样品，因此，该方法测得的金属元素的总含量可能偏低，尤其是测定以无机钠盐形式存在的钠。

本标准适用于原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定。对于不同元素，两种测定方法的精密度不同，可根据具体分析的精密度要求来选取适宜的方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998, eqv ISO 3170:1988)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

SY/T 5317 石油液体管线自动取样法(SY/T 5317—2006, ISO 3171:1988, IDT)

3 原理

3.1 方法 A:称取 1 g~20 g 样品置于石英烧杯内，用浓硫酸溶解，加热至干。在马弗炉中于 525 ℃ 下灼烧除尽残炭，所得灰分（无机残渣）溶于稀硝酸中，然后蒸发至干，再加入稀硝酸溶解并定容。当测定钒时，应向该测试溶液中加入掩蔽剂。采用氧化亚氮-乙炔火焰测定钒，空气-乙炔火焰测定镍和铁。测定所得吸光强度与浓度成比例。

3.2 方法 B:用有机溶剂稀释样品，得到质量分数为 5% 或 20% 的测试溶液。测试溶液的稀释浓度由样品中待测元素的浓度决定。当测定钒时，应向测试溶液中加入掩蔽剂。采用氧化亚氮-乙炔火焰测定钒，空气-乙炔火焰测定镍和钠。测定所得吸光强度与浓度成比例。

4 取样

4.1 按 GB/T 4756 或 SY/T 5317 取得有代表性的样品。

4.2 样品称量前应充分混合均匀。如果样品在室温下不易流动，应将样品加热至流动状态，再进行混匀。

5 方法 A——酸消解法测定样品中镍、钒和铁的含量

5.1 仪器

5.1.1 原子吸收光谱仪：包括空心阴极灯、可供空气-乙炔焰和氧化亚氮-乙炔焰的燃烧器。

5.1.2 样品分解设备(可选)：设备如图 1 所示。由 400 mL 石英烧杯、置于电热板上的空气浴(见图 2)、处于空气浴上方 2.5 cm 处的 250 W 红外灯组成。该灯配有可调变压器。

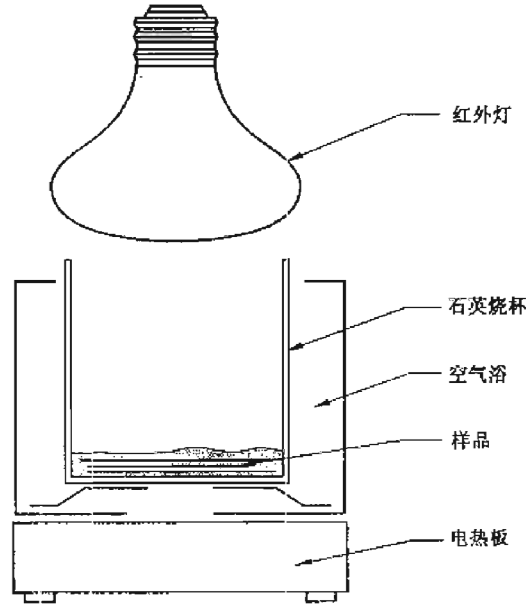


图 1 样品分解设备

单位为毫米

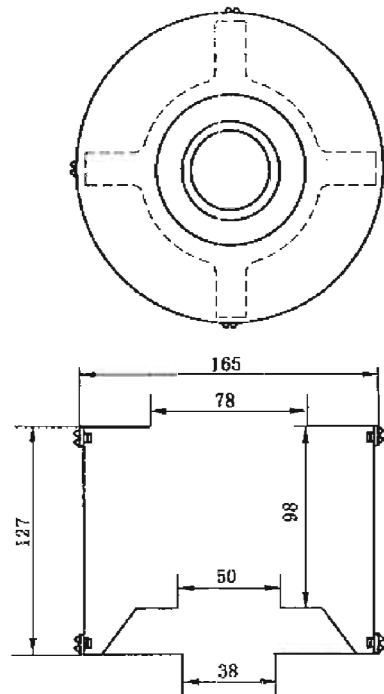


图 2 空气浴

5.1.3 玻璃器皿:不同容量的容量瓶、移液管及烧杯。当待测物浓度低于 1 mg/kg 时,所有玻璃器皿应用 5% 的稀硝酸浸泡过夜,然后用水冲洗至少 5 次。

5.1.4 马弗炉:可恒温 $525\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$,并且足以容纳 400 mL 的烧杯。最好能供应氧气流。

5.1.5 水浴。

5.1.6 可调式电热板。

5.1.7 电子天平:感量 0.1 mg。

5.2 试剂和材料

5.2.1 1 000 mg/kg 钒、镍、铁标准溶液:光谱纯。

5.2.2 硝酸:优级纯。

警告:有毒、强氧化剂。

5.2.3 硫酸:优级纯。

警告:有毒、强氧化剂。

5.2.4 水:符合 GB/T 6682 二级水的技术要求。

5.2.5 体积分数为 50% 的硝酸:将等体积的硝酸(见 5.2.2)缓慢加入至等体积的水中,并不断搅拌。

5.2.6 体积分数为 5% 的稀硝酸:将 1 体积的硝酸缓慢加入至 19 体积的水中,并不断搅拌。

5.2.7 九水合硝酸铝:分析纯。

5.2.8 硝酸钾:分析纯。

5.3 标准溶液的配制

5.3.1 多元素标准溶液

用 5.2.1 所述标准溶液准确配制含钒、镍、铁各 100 mg/kg 的多元素标准溶液。为确保其稳定性,多元素标准溶液应含 5% 的稀硝酸(见 5.2.6)并储存于干净容器内,以防止物理降解。

5.3.2 工作标准溶液

用多元素标准溶液(见 5.3.1)至少准确配制两份工作标准溶液,其浓度范围见表 1。对于钒工作标准溶液,应加入掩蔽剂。为确保其稳定性,各工作标准溶液应含 5% 的稀硝酸并储存于干净容器内,以防止物理降解。

5.3.3 标准空白溶液

标准空白溶液中应含 5% 的稀硝酸和如表 1 中所要求的掩蔽剂。

表 1 酸溶样品中钒、镍、铁含量的测定条件

元素	波长 nm	浓度范围 $\mu\text{g/mL}$	掩蔽剂	火焰
钒	318.4	0.5~20	250 $\mu\text{g/mL}$ Al, 将硝酸铝溶解于 5% 的稀硝酸中	氧化亚氮-乙炔
镍	232.0	0.5~20	无	空气-乙炔
铁	248.3	3.0~10	无	空气-乙炔

5.3.4 校准标准溶液

按配制工作标准溶液相同的方法配制校准标准溶液,其浓度与样品的测试溶液相近。

5.4 试样的制备

5.4.1 准确称取适量的样品置于烧杯内。每克样品应加入 0.5 mL 硫酸(见 5.2.3)。如果要扩展本标准的测定下限,应将分解的样品质量以 10 g 为增量,最多不超过 100 g。而当待测元素的含量较高时,应减少样品质量。

5.4.2 同时,应按 5.4.1~5.4.8 的步骤进行试剂空白试验。

5.4.3 如果使用空气浴设备(见图 2),则将烧杯置于罩内空气浴中,此时电热板处于关闭状态,用红外灯从顶部缓慢加热(见图 1),同时用玻璃棒搅拌。当样品开始分解时(有泡沫出现),控制红外灯的热量使烟气缓慢逸出。应小心处理样品,直至溅溢和起泡的现象消失。然后,逐渐升高电热板和红外灯的温度,直至样品完全炭化。

5.4.4 如果采用可调式电热板加热样品及酸,则将烧杯置于电热板上,按 5.4.3 所述,监测分解反应,相应调节电热板温度。分析人员应在通风良好的通风橱内操作,并且应配戴耐酸碱手套及合适的防护面罩以防止酸溶液溅出。

警告: 浓硫酸蒸气具有强腐蚀性和强氧化性。

5.4.5 将样品置于马弗炉内于 $525\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热,也可以通入小股氧气流以促进氧化,持续加热至灰化完全。

5.4.6 用约 10 mL 50% 的硝酸(见 5.2.5)冲洗烧杯内壁以溶解无机残渣,然后置于水浴中消解 15 min~30 min,再移至电热板上缓缓蒸发至干。

5.4.7 用约 10 mL 5% 的稀硝酸(见 5.2.6)冲洗烧杯内壁,置于水浴中消解,直至所有盐分溶解。冷却,定量转移至合适的容量瓶内,并用 5% 的稀硝酸定容,即得到测试溶液,待用。

5.4.8 用移液管将测试溶液分别移入两个容量瓶内。一份用于测定镍和铁,另一份加入铝掩蔽剂用于测定钒(见表 1),然后用 5% 的稀硝酸稀释至刻度,按相同方法配制分析钒的试剂空白溶液。

5.5 分析步骤

5.5.1 参照原子吸收光谱仪的操作手册,依次安装测定各待测物的仪器辅助设备。

5.5.2 吸喷相应标准空白溶液,调节仪器零点。

5.5.3 吸喷工作标准溶液,测定各浓度对应的吸光度,用仪器的浓度直读方式绘制吸光度-浓度工作曲线。若仪器无此功能,则手工描点绘线。

5.5.4 用校准标准溶液确定各待测元素的工作曲线是否精确,如果验证结果超出各待测元素浓度值 5%,则应采取纠正措施并重新绘制工作曲线。

5.5.5 吸喷测试溶液,测定并记录测试溶液的吸光度。所得吸光度应作空白实验校正。

5.5.6 测定结束后,应检查标准空白溶液的吸光度,如果不为零,应检查系统并重复 5.5.2~5.5.5 的操作。

5.5.7 如果测试溶液的吸光度大于工作标准溶液的最大吸光度,应将其稀释。稀释液应含有相应浓度的掩蔽剂。

5.6 结果计算

5.6.1 样品中各待测元素含量以质量分数 w 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{CVF}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C ——测试溶液中待测元素的质量浓度(已经空白溶液校正),单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测试溶液的体积,单位为毫升(mL);

F ——稀释因子(体积分数)；

m ——样品的质量,单位为克(g)。

5.6.2 结果保留两位有效数字,单位为毫克每千克(mg/kg)。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按本标准的规定操作,并在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过表2所示数值(95%置信水平)。

表2 重复性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
钒	50~500	$1.1X^{0.50}$
镍	10~100	$0.20X^{0.65}$
铁	3~10	0.98

注: X 表示平均浓度,单位为毫克每千克(mg/kg)。

5.7.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按本标准的规定操作,对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过表3所示数值(95%置信水平)。

表3 再现性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	再现性
钒	50~500	$0.33X^{0.90}$
镍	10~100	$1.3X^{0.53}$
铁	3~10	$1.45X^{0.45}$

注: X 表示平均浓度,单位为毫克每千克(mg/kg)。

6 方法B——有机溶剂法测定样品中镍、钒和钠的含量

6.1 仪器

6.1.1 见5.1.1。

6.1.2 100 mL容量瓶。

6.2 试剂和材料

6.2.1 混合二甲苯(或1,2,3,4-四氢化萘):分析纯。

警告:易燃,蒸气有毒。

6.2.2 矿物油:高纯度的油(如,液体石蜡)。

6.2.3 100 mg/kg钒、镍、钠有机标准溶液。

6.3 标准溶液及测试溶液的配制

6.3.1 测试溶液的配制

称取适量已混合均匀的样品置于容器内。然后用溶剂(见 6.2.1)稀释至 5% 或 20%，混匀。如果样品中钒、镍或钠的浓度大于 20 mg/kg，则分析相应元素应采用 5% 的样品测试溶液进行分析。如果各元素浓度小于 20 mg/kg，则应采用 20% 的样品测试溶液进行分析。

6.3.2 标准溶液的配制

6.3.2.1 总则

如果测试溶液为 5% 的样品测试溶液，则相应的工作标准溶液及校准标准溶液也应含 5% 的高纯油(见 6.2.2)。对 20% 的样品测试溶液亦然。应采用一致的稀释因子以确保样品和标准溶液具有相同的黏度。

6.3.2.2 工作标准溶液的配制

用矿物油(见 6.2.2)配制标准空白溶液，另外用 100 mg/kg 钒、镍、钠有机金属标准溶液各配制 3 份工作标准溶液，其浓度范围见表 4。

表 4 溶剂稀释样品后钒、镍、钠含量的测定条件

元素	波长 nm	浓度范围 mg/kg	掩蔽剂	火焰
钒	318.4	0.5~15	15 mg/kg Al ^a	氧化亚氮-乙炔
镍	232.0	0.5~20	无	空气-乙炔
钠	589.0	0.1~5	无	空气-乙炔

^a 用有机金属标准溶液、矿物油和稀释溶剂配制。

6.3.2.3 校准标准溶液

用有机金属标准溶液，矿物油及稀释用溶剂配制校准标准溶液，使其含有和测试溶液相近浓度的待测元素。

注：6.3 所用溶液以 % 表示的均为质量分数。

6.4 分析步骤

见 5.5。

6.5 结果计算

6.5.1 样品中各待测元素含量以质量分数 w 计，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(2)计算：

$$w = CF \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C ——测试溶液中待测元素浓度，单位为毫克每千克(mg/kg)；

F ——稀释因子(质量分数)。

6.5.2 结果保留两位有效数字，单位为毫克每千克(mg/kg)。

6.6 精密度

6.6.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按本标准的规定操作,并在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过表 5 所示数值(95%置信水平)。

表 5 重复性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
钒	50~500	$0.13X^{0.92}$
镍	10~100	$0.005X^{1.4}$
钠	1~20	$0.12X$

注: X 表示平均浓度,单位为毫克每千克(mg/kg)。

6.6.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按本标准的规定操作,对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过表 6 所示数值(95%置信水平)。

表 6 再现性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	再现性
钒	50~500	$1.2X^{0.80}$
镍	10~100	$0.06X^{1.2}$
钠	1~20	$0.69X$

注: X 表示平均浓度,单位为毫克每千克(mg/kg)。

7 质量保证和控制

7.1 通过分析一种受控的质控样品保证仪器的性能和试验步骤的准确。

7.2 各检测机构应制定质量控制和质量评价方法,并能确保试验结果的可靠性。

8 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- a) 识别被试验的样品所需的全部资料;
- b) 使用的标准(包括发布年号);
- c) 使用的方法(方法 A 或方法 B);
- d) 试验结果,单位为毫克每千克(mg/kg);
- e) 与规定的分析步骤的差异;
- f) 在试验中观察到的异常现象;
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
注 意 事 项

- A.1 原油和渣油应采用适当的混合及取样步骤。渣油需充分加热,以获得良好的流动性,然后充分振荡。
- A.2 应使用指定的分析波长,因为经试验确定的波长是最佳的,并且无光谱干扰。
- A.3 按照被试样品的类型制定维护计划,对燃烧器进行拆卸并清洁。
- A.4 需经常检查喷雾器的管路是否有弯曲、堵塞或裂缝。必要时应更换。
- A.5 需经常测量喷雾器的提升速率,检查是否有堵塞。当提升速率不正常时,应清洁干净。
- A.6 每次点火都应校正仪器。
- A.7 应检查燃烧头和喷雾器上的沉积物。当沉积物过多引起吸光度偏移较大时,应进行清除。
- A.8 通过调节气体的流速来减少燃烧头上的积炭。当吸喷非水溶液时,积炭可能会增多,可用碳棒清理燃烧头。
- A.9 分析期间,应持续观察火焰的外观,以注意条件是否有任何变化。
- A.10 检查乙炔瓶压,压力低于 0.5 MPa 时需更换,以防止丙酮从乙炔瓶内泄漏。
- A.11 分析前应检查空心阴极灯的对正情况。
- A.12 为防止污染,应使仪器保持清洁。
- A.13 尽可能使标准溶液和样品溶液的基体匹配。
- A.14 配制并测定试剂空白,最后结果应做空白校正。
- A.15 对于样品的分解而言(见 5.4),应认真遵守规定的实验操作方法。
- a) 在通风良好的通风橱内工作,并按安全操作守则的规定采取适当的防护。
 - b) 应将样品容器盖好,以防止对马弗炉的污染。
 - c) 通过处理在样品分解过程中使用的所有试剂来配制试剂空白溶液。
 - d) 如果样品含水量较大,则应缓慢升高油温,以防止油和酸的喷溅。

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ASTM D5863—00a(2005)相比的结构变化情况

本标准与 ASTM D5863—00a(2005)相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 B.1。

表 B.1 本标准与 ASTM D5863—00a(2005)的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ASTM D5863—00a(2005)章条编号
警告	1.7
1	1.1、1.2、1.3、1.4、1.5
4	6
5.1	7
5.2	8
5.3	9
5.4	10
5.5	11、12
5.6.1	20.1
5.6.2、6.5.2	21
5.7、6.6	22.1
6.1	14
6.2	15
6.3	16
6.4	17、18
6.5.1	20.2
7	13、19
附录 A	附录 X.2

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
原油和渣油中镍、钒、铁、钠含量的测定
火焰原子吸收光谱法
GB/T 18608—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47067 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 18608-2012