

X 射线荧光光谱法分析石油焦中元素含量

MXF-039

摘要：依据《SH/T 0934-2016 石油焦中痕量金属元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》规定的对生石油焦、煅烧石油焦中元素的分析要求；以及《YS/T 63.16-2019 铝用炭素材料检测方法第 16 部分 微量元素的测定 X 射线荧光光谱分析方法》规定的石油焦、煅后石油焦、预焙烧阳极中相关元素的分析要求，使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件，分析石油焦中 Fe、Ca、Si、Na、Ni、V、S 元素含量。实验结果表明，分析结果完全优于标准要求。该方法操作简单，分析速度快，无需化学前处理，对环境友好。

关键词：多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 石油焦

技术特点：

- ❖ MXF-N3 plus 对石油焦中所有元素同时快速分析，重复性优于标准要求。
- ❖ 方法操作简单，分析速度快，准确度高，无需化学前处理，对环境友好。

石油焦 (Petroleum coke) 是原油经蒸馏将轻重质油分离后，重质油再经热裂的过程转化而成的产品，从外观上看，石油焦为形状不规则，大小不一的黑色块状（或颗粒），有金属光泽，焦炭的颗粒具多孔隙结构，主要的元素组成为碳，占有 80% 以上，含氢 1.5%-8%，其余的为氧、氮、硫和金属元素。

石油焦具有其特有的物理、化学性质及机械性质。不挥发性碳，挥发物和矿物杂质（硫、金属化合物、水、灰等）决定焦炭的化学性质。物理性质中孔隙度及密度，决定焦炭的反应能力和热物理性质。颗粒组成、加工方式、硬度、耐磨性、强度和其他机械特性决定其机械性质。

石油焦可视其质量而用于制石墨、冶炼和化工等

工业。低硫、优质的熟焦主要用于制造超高功率石墨电极和某些特种炭素制品；在炼钢工业中是发展电炉炼钢新技术的重要材料。中硫、普通的熟焦，大量用于炼铝。高硫、普通的生焦，则用于化工生产，如制造电石、碳化硅等，也有作为金属铸造等用的燃料。

传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。MXF 分析法具有可测元素范围广、浓度范围宽，具有快速、准确、操作简单、保护环境等优点，已广泛用于多个行业的分析检测。

本方法采用压片法制样，在多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 上建立元素工作曲线后进行分析。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus
振动研磨机：ZHM-1B 型
压样机：ZHY-601A 型



图 1 MXF-N3 Plus

■ 实验部分

1.2 分析条件

元素测定分析条件如表 1。

表1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	57.506	共 40s
Ca	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	40-135	113.110	
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.930	
Na	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-120	22.896	
Ni	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	48.662	
V	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	76.938	
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	15-130	144.540	

■ 样品前处理

将样品在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后冷却至室温，称取 12.0000 g 样品和 2.0000 g 硬酯酸混匀，于碳化钨研钵中研磨 20 s，结块时用勺子压碎，取约 5 g 样品压片待分析。



图2 压片样品

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

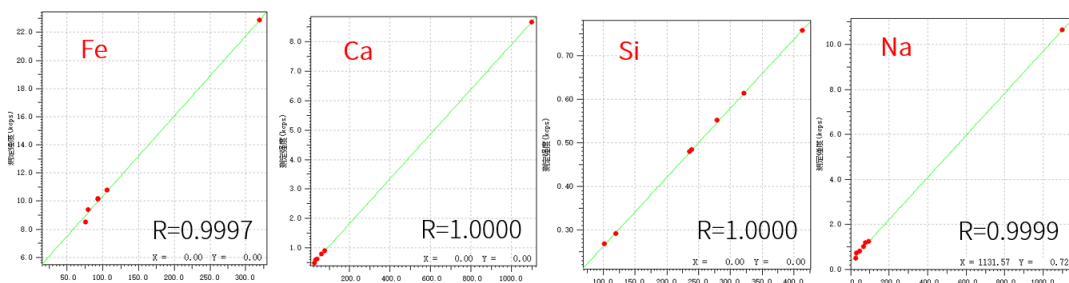
本方法选用石科院石油变标准物质，按照设定的分析条件制作工作曲线。

表2 石油焦标样浓度结果 ($\mu\text{g/g}$)

标样	Ca	Fe	Si	Na	Ni	V	S
5COKE1	1100	320	410	245	100	26	0.73×10^4
5COKE2	26	106	102	182	185	28	1.05×10^4
5COKE3	33	200	120	33	228	109	1.08×10^4
5COKE4	79	110	280	21	172	245	1.94×10^4
5COKE5	30	76	298	57	265	521	3.55×10^4

3.2 工作曲线

按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，元素分析线性范围宽，适用性广。元素曲线如图 3。



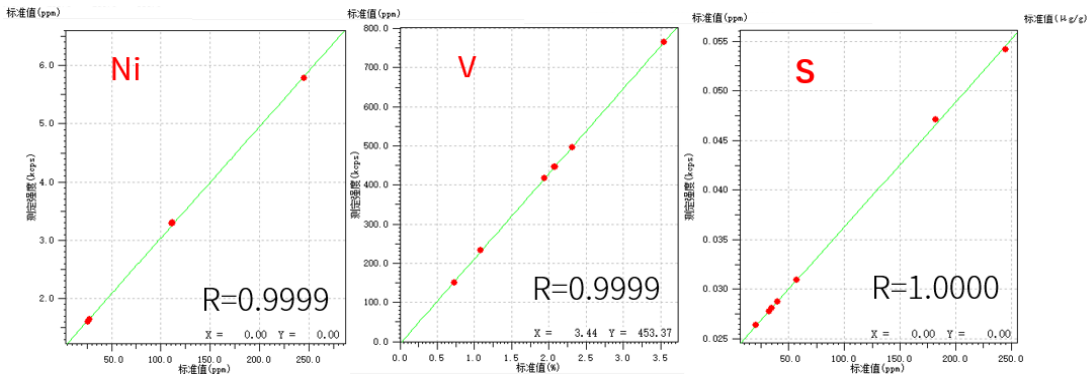


图3 元素工作曲线

3.3 重复性试验

选用石油焦标样 5COKE1 作为验证样，按照标准规定动态测试 2 次，统计两次结果的绝对差值，绝对差值在标准规定的允许范围以内。

表 3 石油焦标样 5COKE1 的方法精度试验结果 (μg/g)

项目	Fe	Ca	Si	Na	Ni	V	S
第一次结果	318.00	1106.24	418.13	275.40	101.70	23.15	0.72 × 10 ⁴
第二次结果	317.74	1111.30	412.3	259.68	101.94	23.83	0.72 × 10 ⁴
重复性 r	0.26	5.06	5.83	15.72	0.23	0.68	0.00
标准要求 r	<16.00	<27.00	<24.00	<25.00	<5.00	<4.00	<0.03

说明：参照《YS/T 63.16-2019 铝用炭素材料检测方法第 16 部分 微量元素的测定 X 射线荧光光谱分析方法》重复性 r 为两次结果的绝对差值。

3.4 准确度试验

选用实际生产石油焦样品作为验证样，动态测试 2 次取平均值，两次结果的绝对差值在标准规定的允许范围以内，平均值与化学分析结果接近。

表 4 生产石油焦样方法准确度试验结果 (μg/g)

样品	项目	Fe	Ca	Si	Na	Ni	V	S
样品 1	第一次	93.48	40.15	239.32	39.92	173.43	111.14	2.08 × 10 ⁴
	第二次	94.07	40.36	234.52	41.12	174.54	111.76	2.08 × 10 ⁴
	平均值	93.77	40.25	236.92	40.52	173.99	111.45	2.08 × 10 ⁴
	参考值	93.82	40.18	236.88	40.48	174.11	112.48	2.07 × 10 ⁴
样品 2	第一次	Fe	87.95	306.23	55.65	128.22	111.9	2.40 × 10 ⁴
	第二次	93.48	88.44	302.36	50.87	128.61	112.66	2.40 × 10 ⁴
	平均值	94.07	88.19	304.30	53.26	128.42	112.28	2.40 × 10 ⁴
	参考值	93.77	88.17	304.25	52.28	128.49	113.34	2.39 × 10 ⁴

说明：说明：参考值依照《ASTM D5600 用电感耦合等离子原子发射光谱法分析石油焦中痕量金属含量的试验方法 (ICP - AES)》标准方法进行定量分析。

■ 结论

依据《SH/T 0934-2016 石油焦中痕量金属元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》以及《YS/T 63.16-2019 铝用炭素材料检测方法第 16 部分 微量元素的测定 X 射线荧光光谱分析方法》规定，使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus 建立工作条件分析了石油焦中 Fe、Ca、Si、Na、Ni、V、S 元素含量。实验结果表明，该方法工作曲线线性良好，分析速度快，方法准确度高，稳定性好，无需化学前处理，不产生化学污染。

岛津应用云

