

# 石油鋁氧触媒內白金的光譜定量分析<sup>\*†</sup>

唐福海 唐淑桃 李維城

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

石油鋁氧触媒內白金的内容量,直接影响触媒的催化效用,我們试图用光譜分析法測定触媒內0.3%左右的白金,实验用苏联 HCH-22 型攝譜仪, ПС-39 型交流弧光, НПКФН ТИП-1 型照相板。在工作中遇到的主要困难,是試样在开始燃弧时发生噴濺。这现象严重地影响白金譜綫的强度和再現性。最后將下碳电极鑽孔,直径 2mm,深 5mm,先裝入試样 2mm,上盖碳粉 3mm,开始用电流 4A 燃弧,40'' 后改为 8A。曝光時間自燃弧后 80'' 至 180'',这样基本上解决了噴濺問題。标准試样用  $Al_2O_3$  配制,分析綫对 Pt 2998/Mo 3132 工作曲綫斜率近于 1,在分析白金含量 0.33% 的触媒样品时,分析結果的誤差約为 5%。

## 一. 引 言

鋁氧触媒在精煉石油过程中,用为催化剂,將环烷脫氫,变为芳香烴。触媒催化效用的好坏,直接与其中白金的内容量有关,含量过高,則生产成本提高,造成浪费;含量过低,則催化效用降低,影响生产。本工作系用光譜分析方法作出鋁氧触媒內 0.3% 左右的白金定量分析,希望誤差低于 5%,以便控制触媒生产过程中的白金成分,实验用苏联 HCH-22 型水晶稜鏡攝譜仪和 ПС-39 型交流弧光,以适合国内一般光譜分析实验室的设备条件。石油科学研究院負担全部試样的配制和化学分析工作。根据初步結果,分析白金含量 0.33% 的触媒时,誤差約为 5%,在分析結果准确度的验证方面和实验中存在的一些問題,尚待进一步的研討。

## 二. 实 驗 部 分

### 1. 初步試驗工作条件

标准試样是用三氧化二鋁( $Al_2O_3$ )为基体配制成的。試样粉末与碳粉混合均匀,裝入碳电极小穴中用 ПС-39 型交流弧光激发,在燃弧过程中发现三种現象:(1)开始燃弧时,試样自电极小穴內噴濺出一部分;(2)燃燒中間有火星爆散;(3)燃燒至最后有时生成熔珠迸落,凡此均使燃弧过程不能稳定,因而严重的影响譜綫强度和再現性。

首先采取下列三項措施,企图使燃弧过程稳定:(1)在 ПС-39 型交流弧光的电路上,附加爱氏电路(Абрамсон),用小电流开始燃弧,改变电流值,并試用直流电弧激发;(2)試用不同孔徑孔深的下碳电极和不同形状的上碳电极;(3)試用以下各种緩冲剂:  $Li_2CO_3$ ,

\* 1959 年 3 月 2 日收到。

† 此文曾在 1958 年 11 月開于北京举行的全国光譜学会議中宣讀。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO})$ :  $\text{NONH}_4$  (cupferron) 及石蜡。將緩冲剂与碳粉和試样以各种不同的重量比混合均匀后, 裝入碳电极小穴內燃弧。

实验証明, 用上述 (1), (2) 兩項办法, 以及在試样內混入石蜡和  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO})$ :  $\text{NONH}_4$ , 对燃弧稳定作用收效甚微, 用緩冲剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  时, 燃烧至最后生成熔珠, 白金譜綫强度銳减; 用緩冲剂  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{O}_3$  时, 白金譜綫强度尚可, 亦无熔珠, 但因  $\text{Ni}$ ,  $\text{CO}$  二元素本身譜綫甚多, 背景加重, 并与白金譜綫干扰, 因此燃弧过程虽較稳定, 但又增加新的困难。最后采用試样与碳粉以重量比 2:1 混合燃弧, 除开始噴濺外, 一般燃弧过程尚好, 最后也不生成熔珠, 电流值以 8A 为宜; 低于 8A 則白金譜綫强度减弱, 高于 8A, 白金譜綫强度亦无显著的增强。

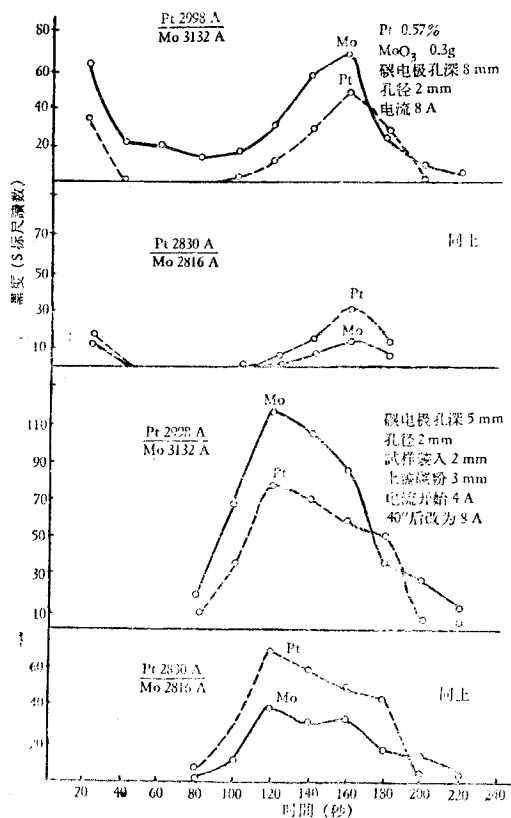


图 1

果中选取下列方法, 比較成功地解决了噴濺問題: 試样与碳粉以重量 2:1 混合均匀, 下碳电极孔深 5mm, 孔径 2mm, 先裝入試样 2mm, 上面盖以碳粉 3mm, 交流弧光开始用 4A, 40'' 后改用 8A, 这样作出蒸发曲綫(图 1), 与以前对照相比, 可以看出: (1) 燃弧約 60 秒后鉬和白金譜綫才起始出現, 因此开始时的一点噴濺, 对試样的重量和分析綫对的强度, 已无显著的影响; (2) 鉬和白金譜綫强度的变化是正常的, 自开始出现时的低值, 逐渐增大至峯值, 再逐渐下降; (3) 峯值的强度較以前增大一倍以上; (4) 二蒸发曲綫的符合情况較好, 与此相比, 以前的蒸发曲綫, 在开始燃弧 10'' 左右, 即出現譜綫强度的峯值, 随即降低甚多, 直到 1 分以后, 又出現第二峯值, 这现象說明开始噴濺的影响很大。

根据文献, 我們选用鉬 (Mo) 作为外加内标, 同时用移动照相底板法繪制鉬和白金蒸发曲綫, 分析綫对是 Pt2998/Mo3132, Pt2830/Mo2816。从图 1 看出, 二蒸发曲綫大体相似, 但在燃弧的开始及最后部分, 二曲綫符合的情况較差, 最后配制白金含量为 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% 四个标准試样, 試作工作曲綫, 結果发现下列現象: (1) 0.1% 含量的白金譜綫 2830Å, 2998Å 强度甚低, 黑度 S 值約在 0.2 左右; (2) 單次譜綫的黑度 S 值和  $\Delta S$  值的再現性非常差; (3) 工作曲綫的斜率偏低而且不能重复。

## 2. 解决試样的噴濺問題, 提高譜綫的强度和再現性

經過多次实验的証明, 产生上述現象的原因, 主要是由于开始燃弧时的噴濺; 这种噴濺, 損失一部分試样, 改变弧光的温度, 而每次損失的試样重量和改变弧光的温度情况, 又均不相同, 因而严重的影响了譜綫强度及其再現性。最后从大量实验結果

### 3. 選擇分析綫对

在試样噴濺問題基本上获得解决后,从蒸发曲綫上选取一段适宜的曝光時間,自然弧开始后 80" 至 180",共長 100",用白金含量为 0.3%, 0.5%, 0.7% 三个标准試样攝譜,以

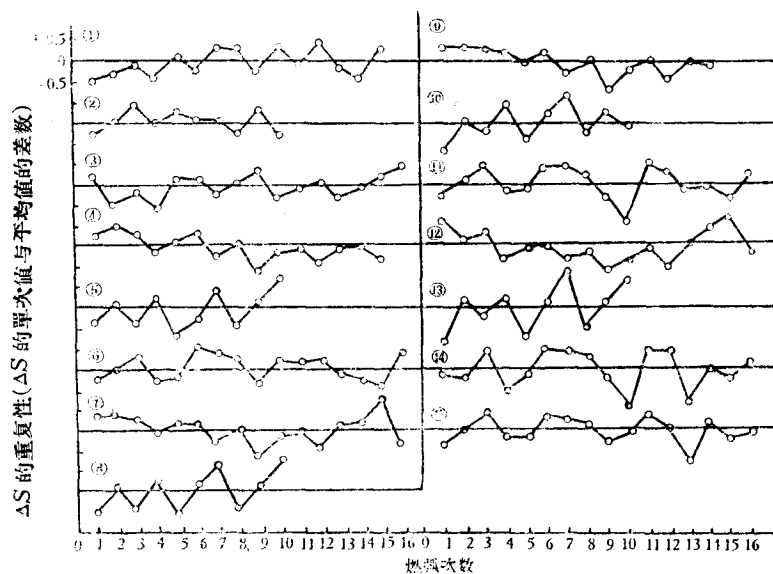


图 2

|              |                          |               |                          |
|--------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| 1 試样 Pt 0.7% | Pt 2998A<br>Mo 3132A     | 9 試样 Pt 0.7%  | Pt 2771.6A<br>Mo 2775.4A |
| 2 0.5%       |                          | 10 0.5%       |                          |
| 3 0.3%       |                          | 11 0.3%       |                          |
| 4 試样 Pt 0.7% | Pt 2830A<br>Mo 2816A     | 12 試样 Pt 0.7% | Pt 2719A<br>Mo 2816A     |
| 5 0.5%       |                          | 13 0.5%       |                          |
| 6 0.3%       |                          | 14 0.3%       |                          |
| 7 試样 Pt 0.7% | Pt 2893.8A<br>Mo 2871.5A |               |                          |
| 8 0.5%       |                          |               |                          |
| 15 0.3%      |                          |               |                          |

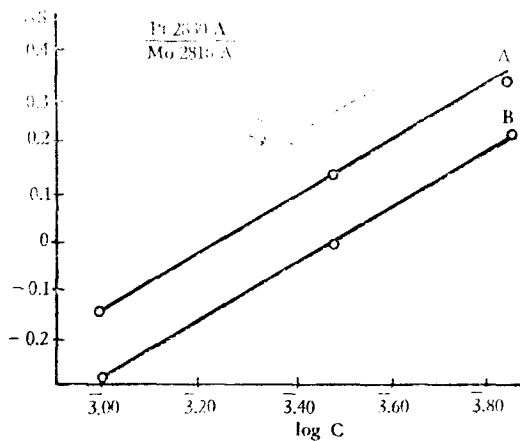


图 3

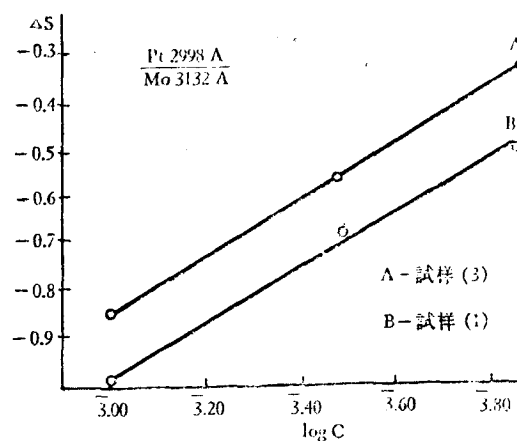


图 4

不同的鉬綫和白金綫配成分析綫对,測量  $\Delta S$  的重复性,从而选择較好的分析綫对(图 2)。白金綫均为原子綫,鉬綫除 3132A 外均为离子綫,从图 2 大致看出 Pt 2998/Mo 3132 綫对  $\Delta S$  的变化較小,同时該二譜綫均为原子綫,激发电位相近 (Pt 2998A 4.23e.v Mo 3132A 3.96e.v),因此采用此綫对为分析綫对。

#### 4. 工作曲綫的平移現象

用兩次配制的标准試样作出的工作曲綫,在同一張照相底板上,发现平移現象(图 3, 4)。初步考虑試样基体是  $Al_2O_3$ , 极易吸水,实验正在夏季潮湿气候中进行,兩次試样吸水潮解的程度不同,可能引起工作曲綫的改变,因此將試样放在烘箱中烘干,温度  $150^\circ C$ , 历 5 小时,結果仍如前。其次考虑到試样本身的物理化学性質不同和配制过程——化学处理方法和称量器具——的不同引起这种改变,于是重新配制兩種試样,用兩種不同的  $Al_2O_3$  (不是同一次制造的成品),在完全相同的配制过程中作出兩種标准試样,再作工作曲綫,結果二曲綫完全重合。因此工作曲綫的平移現象,很可能是由于兩次配制試样时,使用不同的称量器具而引起的系統誤差。应当指出,如將发生平移現象的兩種試样,再用化学分析,精确的測出白金含量,与光譜实验結果相比,可以进一步証实这种解釋是否完全正确。

### 三. 分 析 結 果

#### 1. 攝譜及測量条件

攝譜仪:苏联 ИСП-22 型水晶稜鏡攝譜仪。

光源:ПГ-39 型交流弧光附加爱氏电路(Абрамсон)。

电极:上海电池厂純碳电极,直徑約 6mm,上电极作成圓錐形,下电极鑽孔,孔徑 2mm,孔深 5mm,孔壁厚約 0.5mm,先装試样 2mm,上盖碳粉 3mm。

試样:試样与碳粉以重量比 2:1 混合,加入 0.3% 的  $MoO_3$ ,在瑪瑙钵内,研磨 40—50 分鐘,使其混合均匀。

电流:开始燃弧时用 4A, 40" 后增至 8A。

照明系統:三透鏡聚光,中間光欄 2.0。

狹縫寬:  $22\mu$ 。

极距: 2.5mm。

曝光: 100" 自燃弧开始后 80" 至 180"。

照相底板:苏联 ХИМПН ТИП 1 型光譜底板。

显影: 3',  $18^\circ C$ 。

測量:德国蔡司 (Zeiss) 快速非記錄式显微光度計,黑度 S 标尺。

#### 2. 标准試样的制备

此項工作,由石油科学研究院負担。具体化学处理方法,从略不叙。化学分析的誤差約为 3%。

#### 3. 工作曲綫

选取兩張譜片結果作图,数据列下:

|     |                 |       |       |       |       |       |       |
|-----|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (1) | $\Delta S_{cp}$ | -1.08 | -0.75 | -0.55 | -0.42 | -0.66 | -0.43 |
|     | $\log c$        | 3.00  | 3.46  | 3.68  | 3.83  |       |       |
|     | C%              | 0.10  | 0.29  | 0.48  | 0.68  | 0.33  | 0.56  |
| (2) | $\Delta S_{cp}$ | -1.05 | -0.71 | -0.53 | -0.41 | -0.65 | -0.44 |
|     | $\log c$        | 3.10  | 3.46  | 3.68  | 3.83  |       |       |
|     | C%              | 0.10  | 0.29  | 0.48  | 0.68  | 0.33  | 0.56  |

二被分析的觸媒試樣，其白金含量，經化學分析的結果為 0.33%，0.56%。

#### 4. 分析誤差

按照我們的工作曲線，得出的白金含量為(1)圖 5：Pt 0.34% 和 0.66% (2)圖 6：Pt 0.335% 和 0.624%。以化學分析結果為標準，Pt 0.33% 觸媒試樣光譜分析的兩次平均誤差為 3%，Pt 0.56% 觸媒試樣，其分析誤差則達 15%，同時分析結果的重複性還不夠好，分析的準確度，尚待多次實驗結果驗證之。

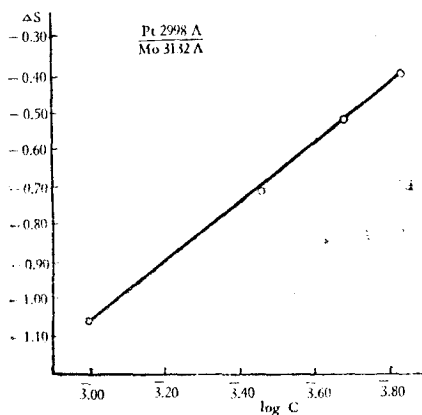


圖 5

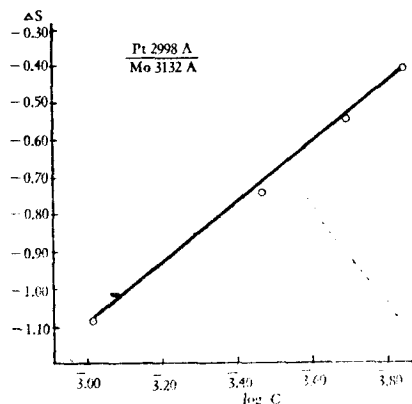


圖 6

## 四. 討 論

1. 初步結果表明，用三氧化二鋁 ( $Al_2O_3$ ) 配制的標準試樣作出的工作曲線，可以用來分析鋁氧觸媒內的白金，但觸媒的成分和在製造時的化學處理過程，與  $Al_2O_3$  試樣並不完全相同，這樣就可能引起一些誤差。原擬直接用觸媒配制標準試樣，再作分析，但因配制手續較繁，未能及時的配制出來，故在本工作中沒有完成此項實驗。

2. 分析結果的準確度，未能用大量實驗數據加以驗證，白金含量不同的觸媒試樣，其分析誤差，相差頗大，這種現象，是由光譜分析或化學分析的誤差所引起的，尚待進一步的實驗證明。

3. 不同種類的鋁氧觸媒試樣，是否可以用同一分析條件攝譜，或用同一工作曲線(固定曲線法)進行分析，亦為引人興趣的問題。此問題之解決，可以擴充該分析方法的应用範圍。

4. 文獻中曾提到觸媒熱處理除去其中結晶水的問題，熱處理對分析結果準確度的影響如何，我們還未能進行系統的研究。

**誌謝：** 本工作在进行实验和讨论方面，承本組張志三先生經常給予指导；在配制試样和化学分析方面，由石油科学研究院張金銳同志負担此項工作，特此敬表謝忱。

### 参 考 文 献

- [1] Bardett, R. A. & Jones, L. C., Analysis of silica alumina cracking catalyst, *Anal. Chem.* 19 (1947), 238.
- [2] Marling, J. B., Spectrographic determination of sodium in a silica alumina catalyst, *Anal. Chem.* 20 (1948), 299.
- [3] Gunn, E. L., Metallic contaminants in fluid cracking catalyst, *Anal. Chem.* 21 (1949), 599.
- [4] Gunn, E. L., Spectrographic determination of contaminants in cracking catalyst, *Anal. Chem.* 23 (1951), 1354.
- [5] Pagliassatti, J. P. & Porsche, E. W., Spectroscopic determination of metals in silica alumina cracking catalyst, *Anal. Chem.* 24 (1952), 1403.
- [6] Key, C. W. & Hoggan, G. D., Spectrographic method for analysis of cracking catalysts, *Anal. Chem.* 24 (1952), 1921.
- [7] Aleksandrov, S. N., Malakhova, G. P. and Shmulyakovskii, Ya. E., 矽酸鋁中鈉的光譜分析, *Нефтяное хозяйство*, 32, № 12, (1954), 64.
- [8] 三氧化鋁中微量鉄砂和鈉的光譜定量分析, 应用化学研究所, 1955 年分析化学报告会資料之四.
- [9] Бавова, А. В., Вохова, В. И., Боговик, С. А., 鉑金屬內分析微量的 Ir 和 Rh, *ДАН СССР*, 37 № 3 (1942), 118.
- [10] Хейфил, А. Л., Pd 內微量 Ir, Pt 和 Rh 之光譜測定, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* 14, № 5 (1950), 696.
- [11] Saltman, W. M., et. al., Spectrographic determination of impurities in gallium chloride solution, *Anal. Chem.* 23 (1951), 1503.
- [12] Agres, G. H. & Berg, E. W., Spectrographic determination of Pd, Pt, Ir and Rh, *Anal. Chem.* 24 (1952), 465.
- [13] Финшман, П. С., 論光譜分析時工作曲線的位移, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* 14, № 5 (1950), 586.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРЕ АЛЮМИНИТА НЕФТИ

ТАНЬ ФУ-ХЭЙ    ТАНЬ СУ-ТУО    ЛИН ВИ-ЧЕНЬ

(Физический институт АН КНР)

### РЕЗЮМЕ

Количество платины в катализаторе алюминита нефти оказывает прямое влияние на катализ. Мы пытались определить платину в катализаторе на количество около 0.3% методом спектрального анализа. Тип спектрографа ИСП-22 тип источника ПС-39 дуга переменного тока. Фотопластинка никфи ТИП-1. Главная трудность, которая встретилась в работе, являлась брызгами пробы в начале зажигания дуги. Это явление сильно влияло на интенсивность и повторения спектральных линии платины. Наконец, мы сделали отверстие в нижнем угольном электроде, его диаметр был 2мм, глубина была 5мм. Сначала куда положили пробу 2мм, а потом над ним покрыли порошками угля 3мм. Сначала ток был 4а а потом через 40" после зажигания дуги переменили его в 8а. Время экспозиции после зажигания дуги было выбранно от 80" в 180". Итак, в основном разрешили вопрос о брызгах. Стандартные образцы были сделанны из  $Al_2O_3$ . Аналитическая пара линии была выбрана для Pt 2998А, Мо. 3132А. Склон градуировочного графика около 1. Погрешность результата анализа около 5% в анализе пробы катализатора, в котором содержится количество платины 0.33%.