

汽油中杂质的慢介电谱^{*}

邓人忠 郑 凤 陈 敏 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 石油产物中含有微量杂质时频域介电谱无法觉察,但会引起显著的慢介电谱. 时域方法可检测出汽油中 10 mg/kg 的杂质硫和氧.

关键词 汽油,介电谱,时域

分类号 O482.4, O552.424, O631.23

从石油中分离出来的各种饱和烃和少量非饱和烃产物,在液态下其低频介电常数很接近等于其光折射率的平方. 这些产物的分子均为非极性,故介电谱研究中常用之为溶剂以研究溶入的极性溶质的取向极化^[1]. 作者之一提出的微分时域介电谱方法不仅适用于频域介电谱研究的快极化效应,还适用于研究性质完全不同的另一类慢极化效应^[2]. 石油产物中的慢极化效应是微量杂质所引起. 下面以广州石油化工总厂脱硫车间的汽油产品为例作具体分析.

1 实验方法

图 1 为厚 1.5 mm 的不锈钢同轴型圆筒电极,极距 1.5 mm ,样品槽内尺寸 $\varphi 42 \text{ mm} \times 61 \text{ mm}$,容量约 50 mL . 极间为空气时电容量 170 pF . 极间充满液体样品后在 21°C 下以固定电压 $U_0 = 29 \text{ V}$ 将样品极化 20 min . 在时间 $t = 0$ 除去 U_0 ,令两电极通过电阻 $R = 1 \text{ M}\Omega$ 放电,测量 R 中的分压电阻 $r = 100 \text{ k}\Omega$ 上的压降 $U(t)$,即可得到放电电荷 $Q(t)$. 它和样品的极化强度只差一个几何尺寸因子. 时域谱学理论给出公式^[2]

$$Q(t) = Q_0 - \sum_{n=1}^N A_n \exp[-(t/\tau_n)^{\tau_n}], \quad Q_0 = C U_0 \quad (1)$$

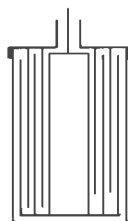


图 1 样品槽
Fig. 1 Sampling
bottle

而

$$U(t) = \sum_{n=1}^N Q_0 r A_n \tau_n f_n^{-\tau_n} t^{\tau_n-1} \exp[-(t/\tau_n)^{\tau_n}] \quad (2)$$

其中 C 为体系的静态电容,而 $\tau_1 = RC_h = RA_1C_s$, $\tau_1 = 1 \sum_{n=1}^N A_n = 1$. C_h 就是体系的快极化电容, $(C_s - C_h)$ 为慢极化电容;对于石油产物,一般地 $N = 3$, $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$, 而 $\tau_2 = \tau_3 = 1/2$ ^[2].

2 实验结果

图 2 是在 90 号车用汽油产品中加入 $x\%$ 的壬醇时的测量结果,短线标出了 $t = \tau_1$ 和 τ_3 的位置. 每条曲线由 540 个测点组成光滑曲线. 图中点线为 (2) 式中 $n = 1$ 的快项,它和 x

* 国家自然科学基金 (59273118) 和中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1996-05-07 邓人忠,男,45岁,讲师,来自宜春师专的国内访问学者

值无关;短划线给出 (2) 式中 $n=3$ 的慢项对 $U(t)$ 的贡献, 它显著地和杂质壬醇的掺入量 x 有关. 在测值 $U(t)$ 中减去这两项后, 剩余量超过仪器可能产生的最大误差 1%. 故这两个项之间还有 $n=2$ 的项; 因为它的 A_2Q_0 值较小, 不易精确, 故下面不对它作具体讨论.

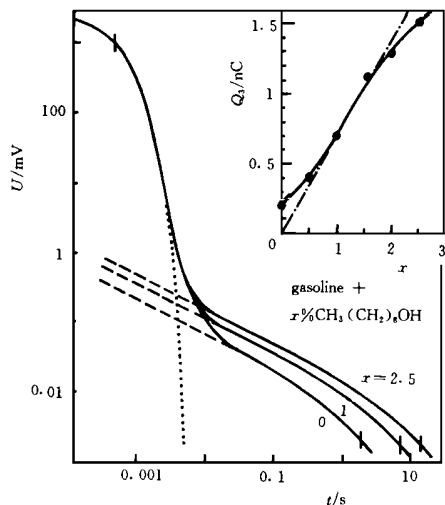


图 2 汽油掺壬醇的时域介电谱

Fig. 2 Time domain spectrum of gasoline doped with $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$

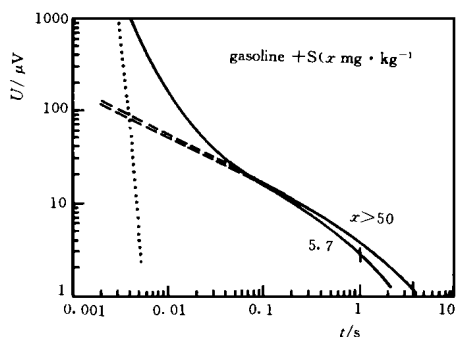


图 3 汽油掺硫的时域介电谱

Fig. 3 Time domain spectrum of gasoline doped with sulphur

公式 (2) 的每个项给出的值的微商在 $t = t_n$ 时等于 -1 ; 由 $U(t)$ 测量结果的微商可定出 t_n 值, 在此点上该项的值等于 $rQ_0A_nT_n/t_n e$. 由此可定出 $Q_3 = Q_0A_3$ 值; 图 2 的套图给出它和掺入量 x 的关系. 当 x 不太大和不太小时 $Q_3(x)$ 测点给出一条过原点的点划线. 这表明 Q_3 随 x 大致成正比. 当 x 较小时实验点离开了直线是因为汽油中还有其他杂质.

图 3 是取自脱硫车间的两个汽油样品的测量结果; 其中之一为脱硫工序之前, 另一个为经两次化学脱硫后的产品. 厂方按国家标准方法测定的样品的含硫量 x 已标出于图中. 图 3 的快项和图 2 中的相同, 故不再给出. 根据图 2 和图 3 的结果, 估计本文所用仪器^[3]在检定汽油中氧和硫的微小含量极限可达 10 mg/kg .

3 讨论

石油产品一般为烃类 R-H 氧和硫杂质常以 R-OH , R-SH , R-S-R , RSSR 等方式出现. 其中氧和硫的孤对电子倾向于和 RH 通过氢键联系而组成大的分子团; 类似于水中的情况. 实验给出的慢响应时间 t_n 长达数秒乃至十余秒, 只能解释为这些大分子团的贡献. 当杂质很少时, 一个分子团含一个杂质原子; 使 Q_3 和杂质浓度成比例. 当 x 较大时, 一个分子团可含有多于一个杂质, 故此时图 2 套图中 Q_3 随 x 的上升变缓. 这种方法虽然只能检出含孤对电子的原子, 也不能区分是哪一种杂质, 但优点在于快速和不消耗样品, 特别是在生产流程的管道内进行实时的现场监测. 注意到石油工业中脱硫工艺仍是未能满意地解决的国际难题, 时域介电谱方法的应用显得有重要意义.

参 考 文 献

- 1 Miura N, Shinyashiki N, Mashimo S. Dielectric relaxation in solution. J Chem Phys, 1992, 97 (11): 8722
- 2 Li Jingde, Tang Xingue, Fan Yangcai. Time domain spectroscopy function. Chinese Phys Letts, 1995, 12(12): 763
- 3 沈文彬, 李家宝, 陈敏, 等. 超低频时域谱仪及其应用. 中山大学学报(自然科学版), 1991, 30(4): 130

Slow Dielectric Spectrum of Doped Gasoline

Deng Renzhong^{*} Zheng Feng Chen Min Li Jingde

Abstract Frequency domain dielectric spectrum is not a method for tracing the analysis of doped gasoline, but the doped gasoline exhibits a slow polarization. Time domain method can detects 10 mg /kg of sulphur and oxygen in doped gasoline.

Keywords gasoline, dielectric spectrum, time domain

· 简 讯 ·

“防伪标记变色油墨系列”通过广州市科委组织验收

由中山大学高分子研究所何宜教授、梁兆熙教授与广州市人民印刷厂共同承担, 1995 年向广州市科委申报的广州市九·五重点攻关研究项目——“防伪标记变色油墨系列”, 在去年底通过了广州市科委规划计划处组织验收小组验收。“防伪标记变色油墨系列”的印件墨迹的变色性能包括有: 吸收普通光线之后在暗处发光、在普通光线和长波紫外线灯(验钞灯)下呈现不同的颜色、在普通光线和短波紫外线灯下呈现不同的颜色以及在普通光线下和分别在长波和短波紫外线灯下呈现不同的颜色等 4 个大类 20 个型号。这类防伪标记变色油墨的印件墨迹耐候性、防水性和贮存稳定性好。这类防伪标记油墨唯一由国家票证印刷厂广州市人民印刷厂独家生产和承接防伪标记印刷业务, 因而不易被社会不法分子仿造, 防伪能力强。广州市人民印刷厂已经开始接受客户防伪标记印刷业务。

(何 宜)

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275