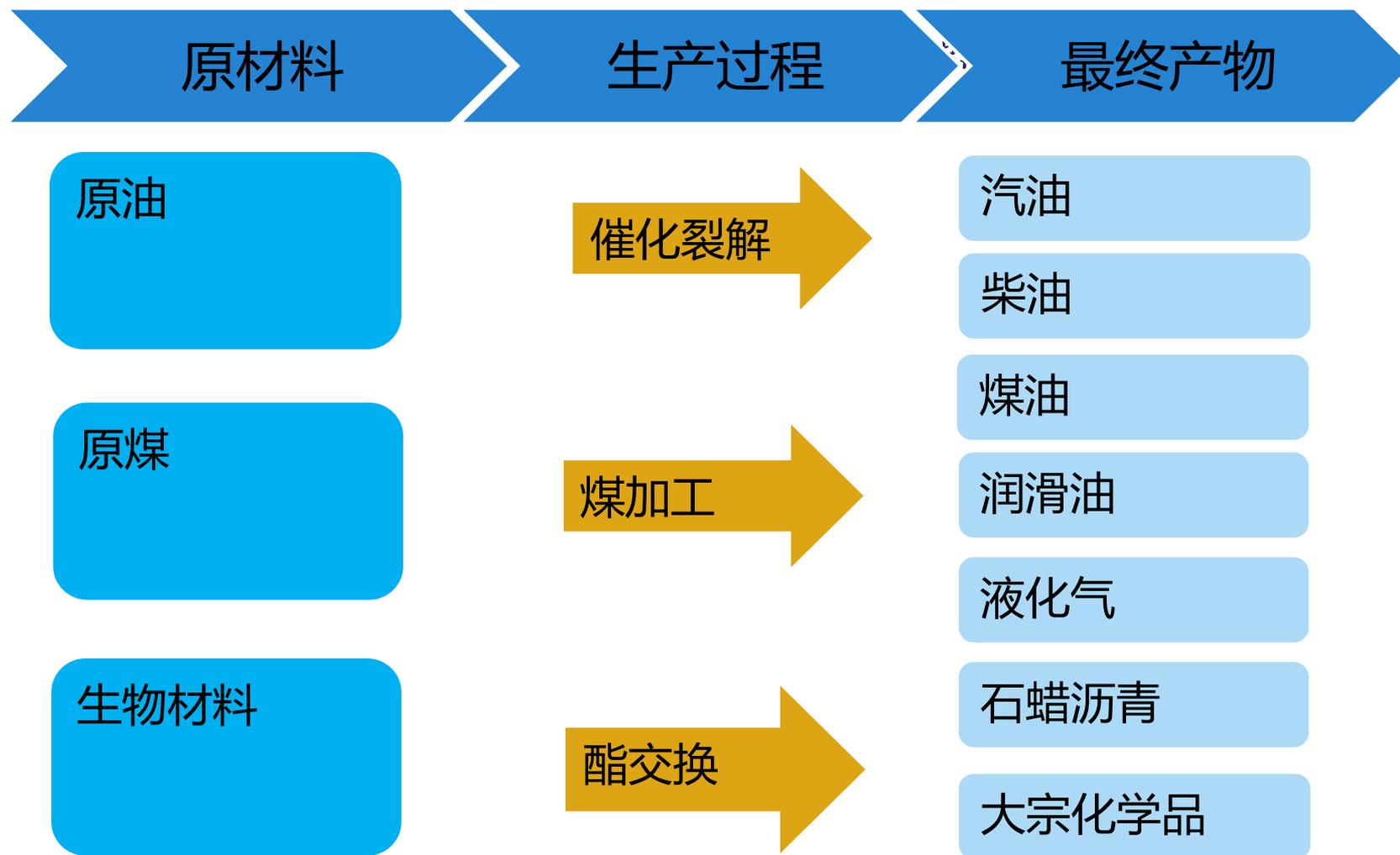


ThermoFisher
S C I E N T I F I C

iS5 红外光谱在石油化工及替代燃料中的应用

The world leader in serving science



原材料

红外及近红外

- **原油:**
 - 可评价原油成熟度
 - 石油中沥青质含量
 - 多元校正方法分析主要组分含量
- **煤结构的研究:** 利用官能团的特征峰对煤的结构进行研究

生产过程

近红外PAT控制

- **汽油馏程测定:**
初馏点、10%馏程、50%馏程、90%馏程、终馏点)、辛烷值 (研究法辛烷值、马达法辛烷值)、蒸汽压、烯烃含量、芳烃含量、密度、PIONA族组成等指标
- **柴油馏程:**
初馏点、10%馏程、50%馏程、90%馏程、终馏点)、十六烷值、凝点、冷滤点、闪点、密度等指标

最终产物

红外光谱方法

- **脂肪酸甲酯的测定:**
GBT-23801-2009
- **燃油中苯含量的测定**
 - SH/T 0797
 - ASTM D6277-01
 - ASTM D4053-2004 (2009) 车用和航空汽油中苯的测定
- **油品分析**
 - NB/SH/T 0853-2010 FTIR监测润滑油状态趋势
 - SH/T 0792-2007绝缘油中特定苯酚含量测定
- **沥青产品质量控制快速筛查**

iS5 在石油化工行业的卖点

- 1): 小型化-可在用户现场快速测试
- 2): 功能强大: 干涉仪、光源、反射镜
- 3): 适应各种环境
- 4): 常规样品仓、兼容各种附件
- 5): 易于维护: 光源、电源、湿度指示、干燥剂、样品仓窗片
- 6): 智能附件: 自动附件识别、自动参数设置、自动性能诊断

iS5 在石油化工行业的卖点

- 检验仪器性能
 - NIST-可溯源 聚苯乙烯
 - SPV按照 ASTM方法测试仪器
- 检查系统的适配性
 - 认证全套系统, 包括采样附件和参比用的样品
- 工作时监控您的系统
 - 仪器, 光谱质量和性能
- 保护您的工作, 节省您宝贵的时间
 - SPV 可在头天晚上运行
 - 万一失败, 仅损失一天!

iS5 在石油化工行业的卖点

荣获R&D100大奖的OMNIC软件*

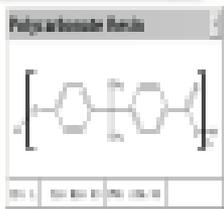
生成报告



系统自检



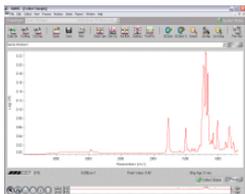
物质鉴定



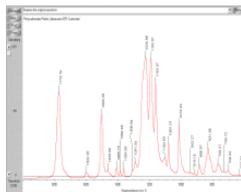
参数设置



数据处理

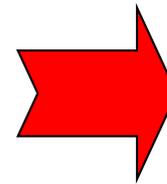
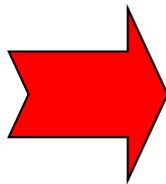


谱图采集



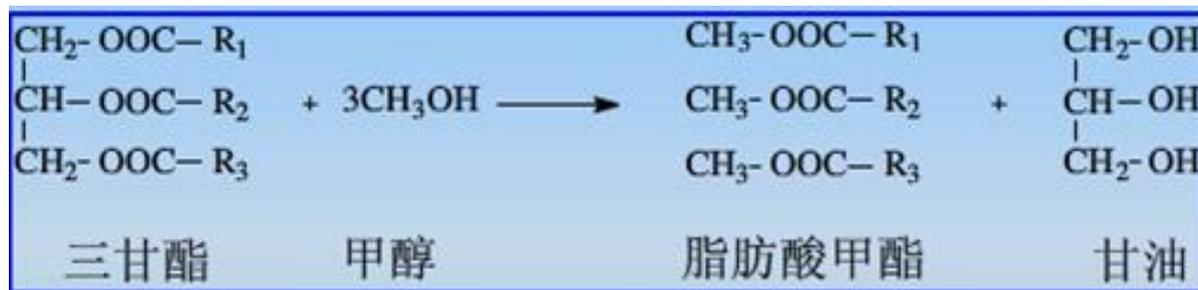
- TQ Analyst定量分析软件
- QCheck高精度识别技术
- Spectra混合物识别技术

● FT-IR 分析生物柴油 (FAME)

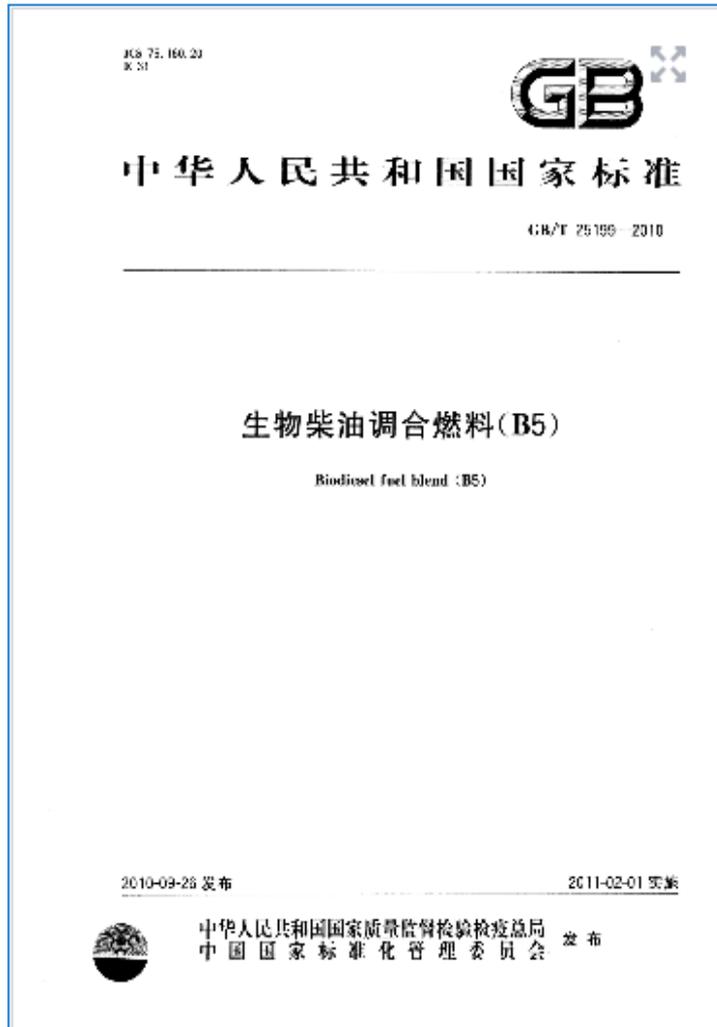


什么是生物柴油

生物柴油又名**脂肪酸甲酯(FAME)**是以各种油脂（植物油，动物油脂，餐饮废油等）为原料，经过一系列加工处理而生产处的一种液体燃料，主要由C16-C18脂肪酸组成

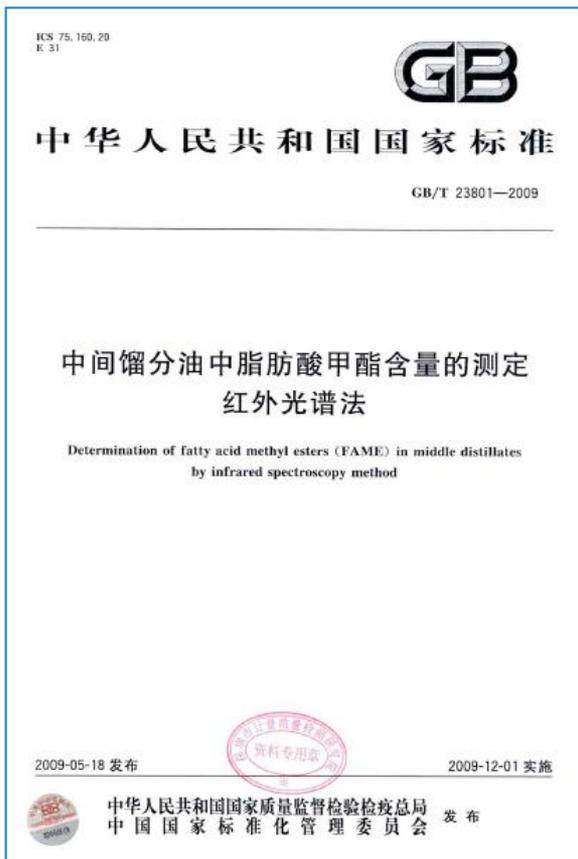


- 直接用作车用优质柴油，即100%生物柴油（B100）
- 与石油柴油调配使用，品种有2%，5%，10%和20%。即B2，B5，B10，B20柴油
- 车用燃料润滑添加剂，能改善低硫柴油的润滑性
- 非车用柴油的替代品，例如船用，炉用，农用
- 机械加工润滑剂，如脱模剂
- 优质溶剂油，可用于工业清洗，脱漆，电子，航天工业，家用，食品加工，沥青处理
- 用于代替脂肪酸生产精细油脂化学品



生物柴油调和燃料（B5）中脂肪酸甲酯测试的规范性引用文件：

- GB/T 23801 中间六分油中脂肪酸甲酯含量的测定 红外光谱法
- ASTM D7371 柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定 中红外光谱法（FTIR-ATR-PLS法）



规范性引用文件:

欧洲标准:

EN14078 :2003 《液体石油产品——中间馏分油中脂肪酸甲酯含量的测定——红外光谱法》

测试结果准确，定量曲线针对性强，液体池清洗相对麻烦

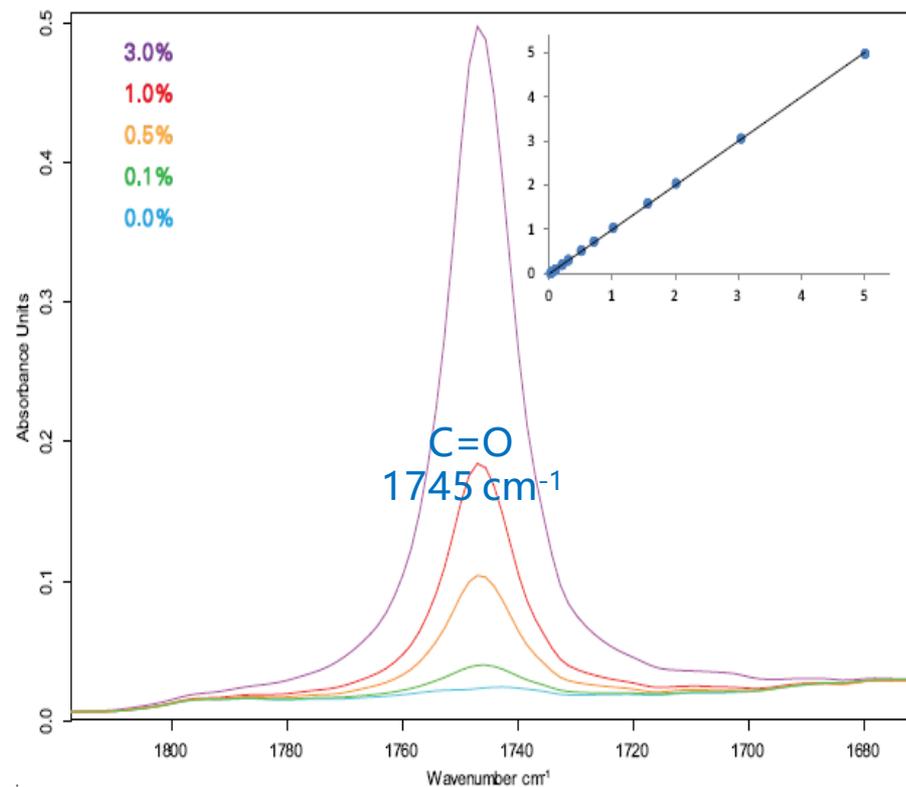
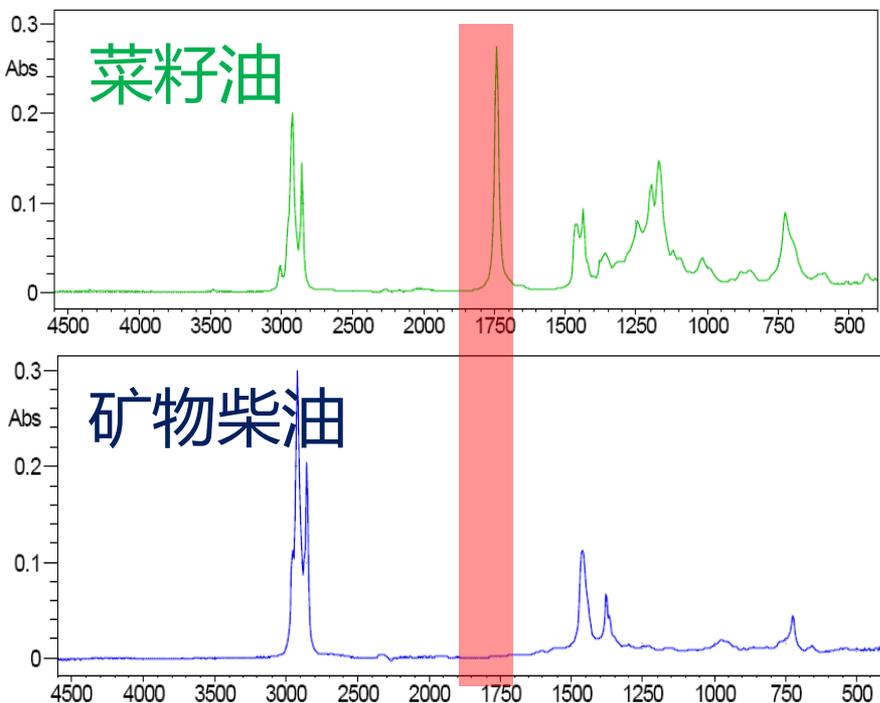
- FAME测定范围(体积分数) : 1.7%-22.7%

基于0.5 mm 光程样品池, FAME体积分数小于11.4%, 稀释比率最低1:10 (体积比) ; FAME体积分数大于11.4%小于22.7%, , 稀释比率最低1:20 (体积比)

- FAME体积分数高于22.7%也可采用标准方法进行测定, 需要进行充分稀释使其吸光度在校正所特定的范围内
- 比尔定律
 - 使用五个以上的校准样品建立校准曲线
 - 五个标准样品的最大吸光度在0.1-1.1之间
 - 基线范围在: 1670-1820 cm^{-1} 之间

GB/T23801 国家标准FAME测试依据-朗伯比尔定律

脂肪酸甲酯的特征吸收峰在 $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，与矿物油没有重叠。标准都使用这个吸收峰作为定量依据。



FAME含量（体积分数）：

$$\varphi = \frac{X}{a} \left[\frac{A}{L} - b \right] \frac{100}{d}$$

式中：

φ ——FAME 体积分数，%；

X ——稀释系数(如 $X=10$ 表示稀释比率 1 : 10)；

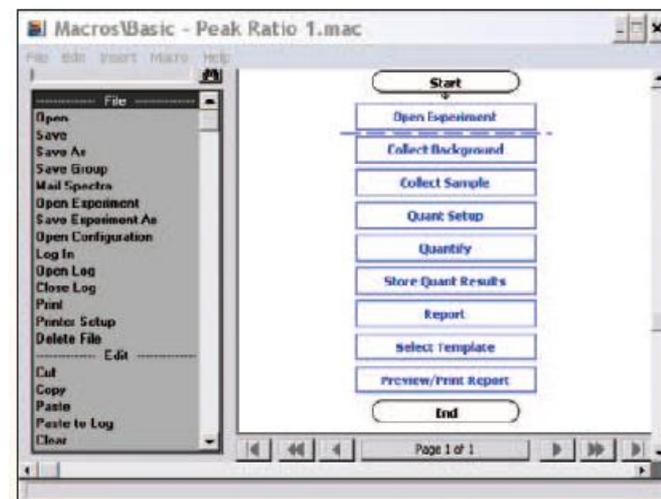
a ——回归线的斜率；

b ——回归线在 y 轴的截距；

A ——根据 7.3.2 测量的吸光度；

L ——所用样品池的光程,cm；

d ——FAME 在 20 °C 的密度, $d=880.0 \text{ kg/m}^3$ 。



- 红外光谱仪

Nicolet™ iS5

- 透射液体池 (有光程数值)

固定 0.5mm 光程液体 池	869- 149200	<u>Omni-Cell Body With Mount</u>
	869- 156800	<u>Omni-Cell NaCl permanently sealed window unit 0.50mm for liquid cells</u>
	869- 156900	<u>Omni-Cell KBr permanently sealed window unit 0.50mm for liquid cells</u>
	869- 157000	<u>Omni-Cell CaF2 permanently sealed window unit 0.50mm for liquid cells</u>
	869- 157400	<u>Omni-Cell ZnSe permanently sealed window unit 0.50mm for liquid cells</u>
		~ includes spacer for thin windows (869-161900)



表 1 B5 轻柴油技术要求和试验方法

项 目	质量指标				试验方法
	10 号	5 号	0 号	-10 号	
氧化安定性,总不溶物/(mg/100 mL) 不大于	2.5				SH/T 0175
硫含量(质量分数)/% 不大于	0.15				GB/T 380 ^a
十六烷值 不小于	45 ^e				GB/T 386
密度(20 °C)/(kg/m ³)	报告				GB/T 1884 GB/T 1885 ^f
馏程:					GB/T 6536
50%回收温度/°C 不高于	300				
90%回收温度/°C 不高于	355				
95%回收温度/°C 不高于	365				
生物柴油(脂肪酸甲酯,FAME)含量(体积分数)/%	2~5				GB/T 23801 ^g

可用 ASTM D7371 方法测定,结果有争议时,以 GB/T 23801 方法为准

ASTM D7371方法

- 红外光谱仪& Smart™ ARK™（衰减全反射多反）附件，通过调整ATR附件的反射光程和入射角，满足柴油调合燃料中FAME在 1745cm^{-1} 最大吸光度1.2ABS
- PLS（偏最小二乘法）计算算法



需要 70 个、三种不同十六烷值（低、高和超高值）校准样品，按照0-10%，10-30%，30-100%体积配比进行测试，不同的体积配比，测试波数范围稍有变化。

样品不用稀释，ATR晶体清洗方便，适用生物柴油品种范围广

其他地方性标准---生物柴油调和燃料B10标准

《生物柴油普通调合燃料（B10）云南省地方标准》

送审稿及编制说明

昆明理工大学

云南省产品质量监督检验研究院

云南国瑞生物能源股份有限公司

2011年12月

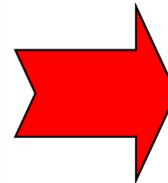
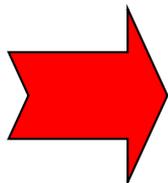
规范性引用文件：

GB/T 23801-2009《中间馏分油中脂肪酸甲酯含量测定——红外光谱法》，按照此方法测定了调合燃料B10的脂肪酸甲酯含量。

根据该方法测定出调合燃料B10中脂肪酸甲酯的体积百分数值在9.90%~10.16%之间



点燃式发动机燃料中苯含量的测定



什么是苯

- 苯 (Benzene) 在常温下为一种无色、有甜味的透明液体，具有强烈的芳香气味。

有毒品	对人体有害	请注意防护
苯 Benzene	危害健康 可吸入，经口和皮肤进入人体，大剂量会致人死亡；高浓度会引起嗜睡、眩晕、心跳加快、震颤、意识障碍和昏迷等，经口还会引起恶心、肠胃刺激和痉挛等；长期接触会引起贫血、易出血、易感染、严重时会引起白血病和造血器官癌变。	理化特性 不溶于水，遇明火易燃烧、爆炸。
	应急处理 急性中毒：注意脱离现场至空气新鲜处，去除污染衣物，用肥皂水或清水冲洗污染的皮肤。立即与医疗急救单位联系抢救。	注意防护    
当心中毒 		

- 苯可燃，毒性较高，是一种损害健康的致癌物质；因此汽油中苯含量的控制成为车用汽油标准和环保的要求。

这油到底

合格不合格??



SH/T 0797——点燃式发动机燃料中苯含量的测定



SH/T 0797 采用红外光谱法测定燃式发动机燃料中苯的含量。

- 标准的用途：点燃式发动机燃料生产和销售过程中的质量控制
- 规范性引用文献：ASTM D6277-01 《点燃式发动机燃料中苯含量的测定（中红外光谱法）》

一、液体池法:

Nicolet™ iS5 红外光谱仪

- 透射液体池 (25 μm \pm 5 μm)

ZnSe, KBr窗片



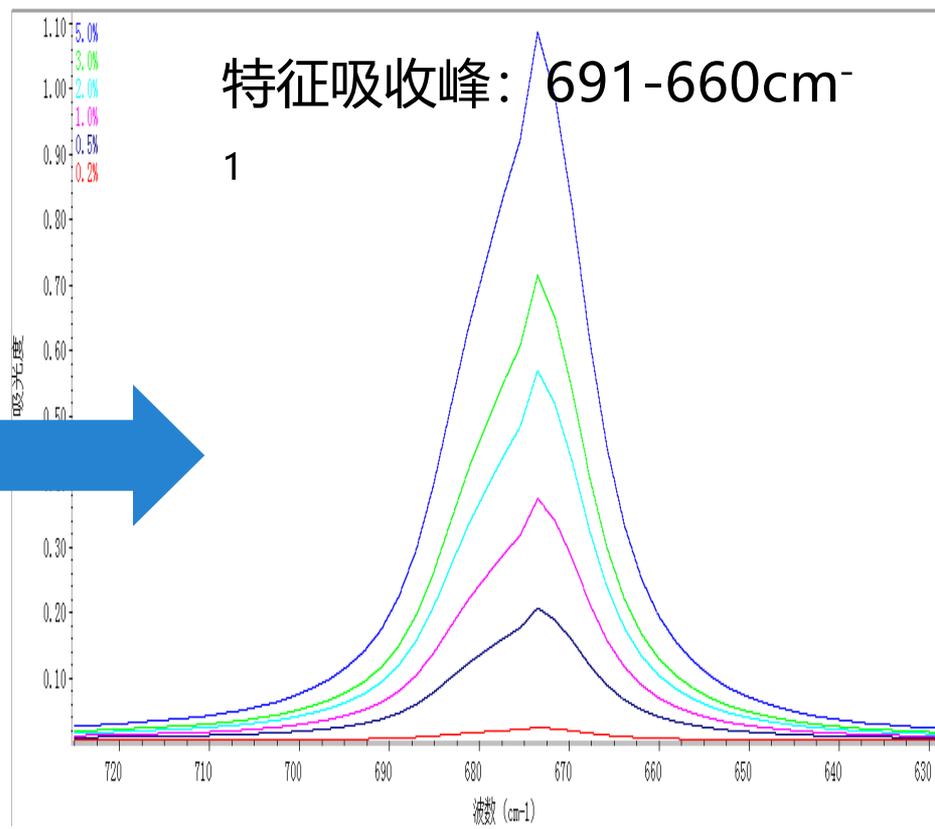
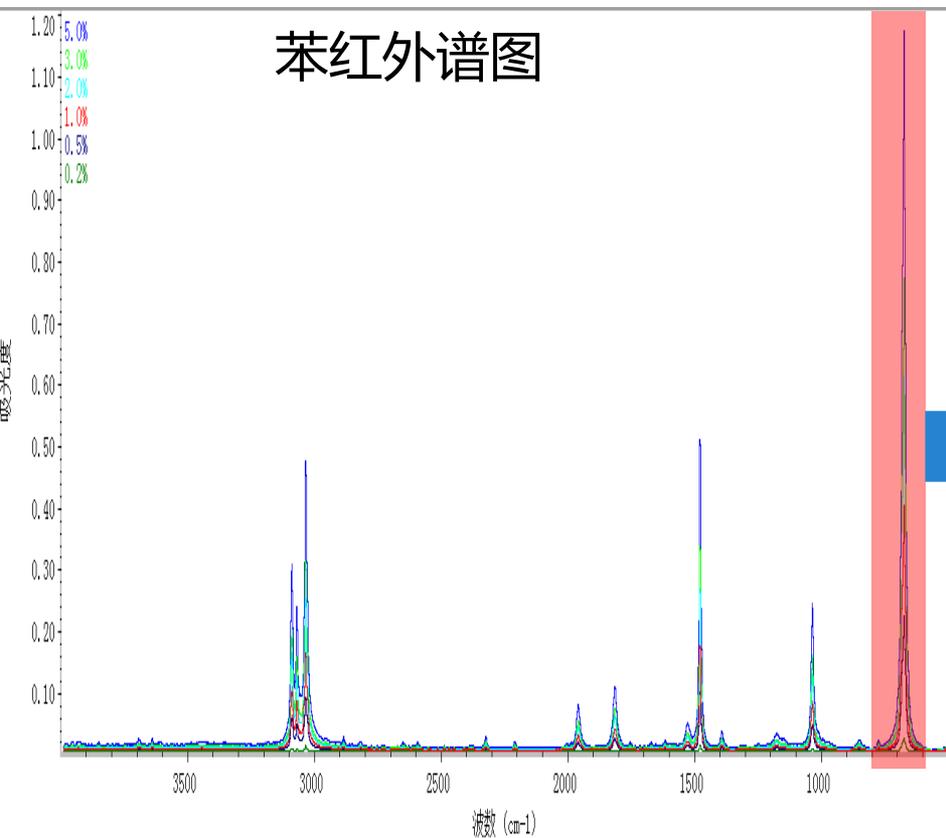
二、衰减全反射法

- Nicolet™ iS5红外光谱仪
- 多次衰减全反射 (ATR) 采样附件



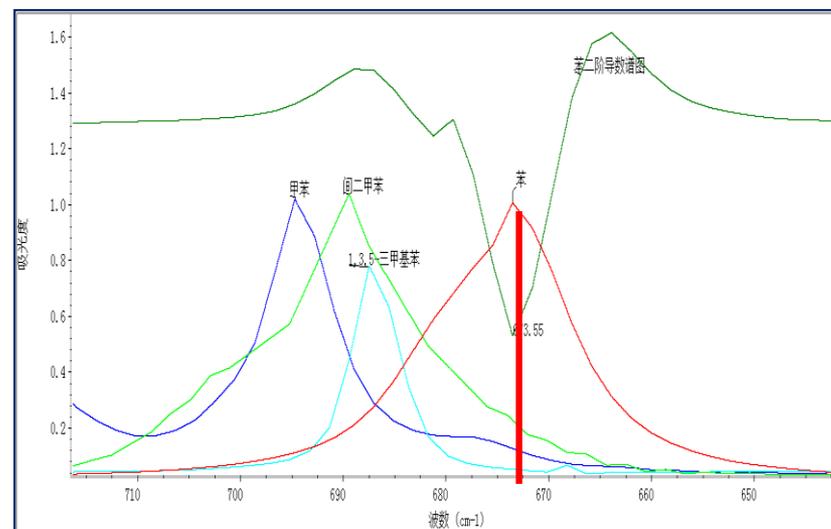
SH/T 0797-2007标准的测定依据

苯的特征吸收峰在 $691-660\text{cm}^{-1}$ ，SH/T0797标准使用这个吸收峰作为定量依据。

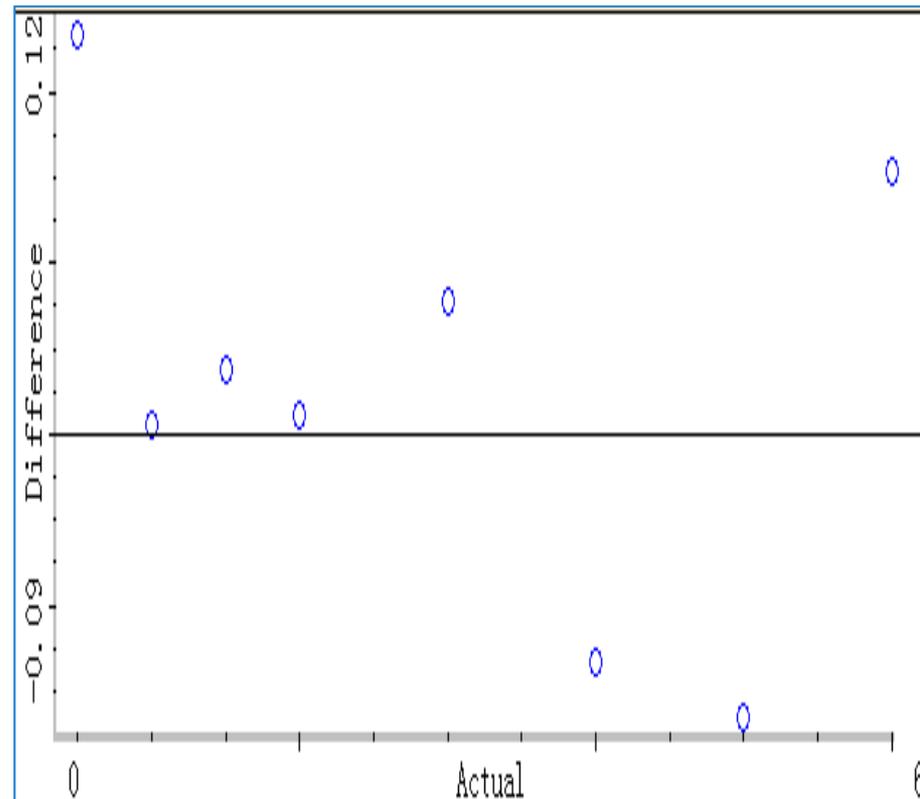
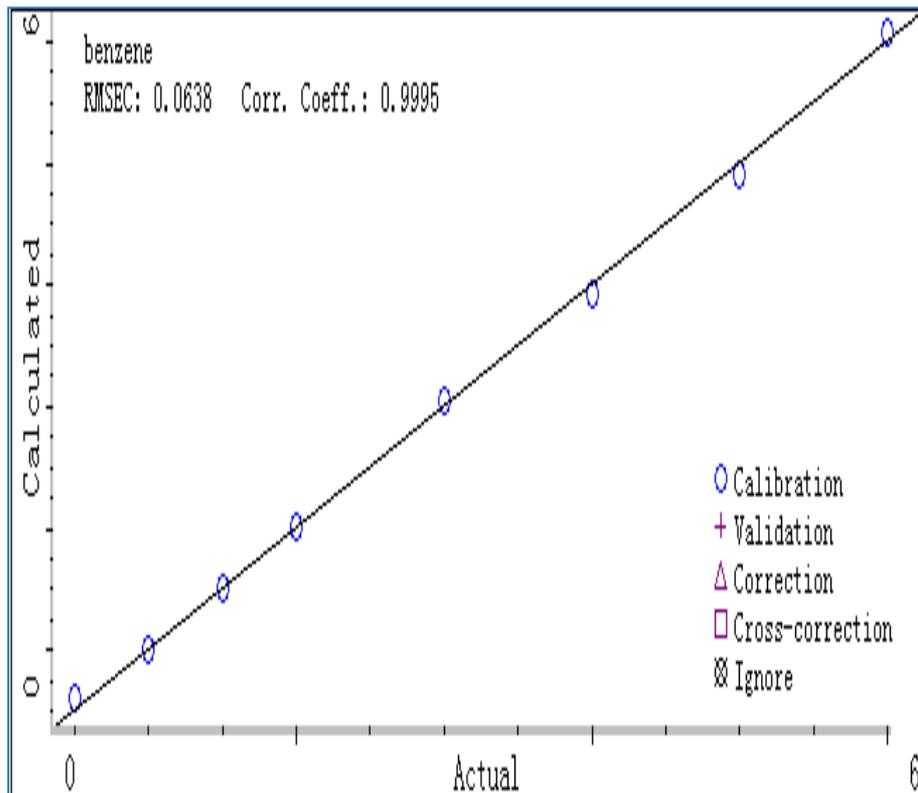


标准采用经典最小二乘拟合校正法对苯建立定量分析模型

- 苯的测试峰高为净吸收峰的峰高。
当甲苯，二甲苯，三甲苯等与苯的特征吸收存在重叠时可采用谱图差减，或者洛伦兹谱线拟合的方式测定苯的净吸收峰高



SH/T 0797标准方法模型及验证



标准方法模型相关系数及校正集均方根误差

SH/T0797与ASTM D6277 的差异

- 选用PLS（偏最小二乘法）建立定量模型
- 需要 50 个以上标准品；
- 2种不同浓度范围标准样品，按照0-1.5%，1-6%体积配比进行测试。
- 建立低浓度定量方法是红外光谱中需加入滤光片



SH/T 0797行业标准测试中的注意事项

- 样品的存储温度：0°C - 5°C
- 样品的测量温度：15°C - 38°C
- 由于苯易挥发，因此样品测试过程中要加密封盖，尽量避免组分的变化
- 苯的含量用体积分数表示





润滑油分析系统

FT-IR 适用于常规润滑油测试

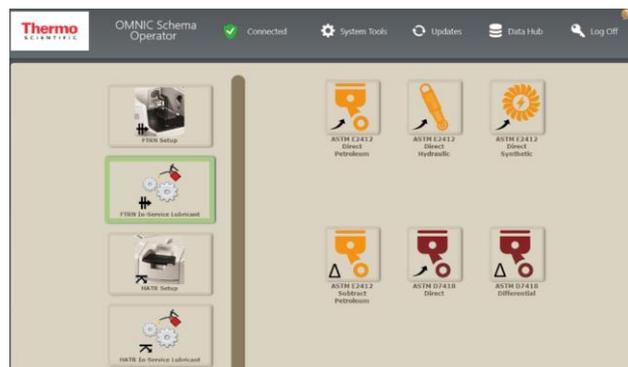
润滑油问题	红外测试	可能导致问题故障
添加剂损耗	磷酸盐抗磨剂	加速磨损
有效物质的分解	酚类抗氧化剂	加速氧化
	氧化物 硝化物 硫化物	润滑剂的减少会对金属表面造成潜在性损害
污染	水 乙二醇 燃料	可能造成机械问题
	煤烟 (柴油)	可能导致过滤器堵塞过度磨损

- 污染物和氧化物分析
- 监控润滑油失效的原因
- 合理延长换油时间间隔，提高设备寿命

全新Affirma在线润滑油分析系统



iS5傅里叶红
外光谱仪



Affirma在线润
滑油分析软件



多种附件

润滑油混合、制造商

进行绩效研究并提供客户服务; 包括OEM配方



要点

- 需要采样灵活性的工作流程
- 需要做二手油, 润滑油QC和故障分析

发动机制造商

进行性能和磨损研究并提供客户服务



要点

- 必须找到性能最好的润滑剂
- 缩短新产品的上市时间

测试服务实验室

进行常规预测、维护分析



要点

- 必须遵循行业标准方法 (ASTM, JOAP, DIN)
- 需要针对不同客户的采样灵活性
- 成本敏感

设备经理

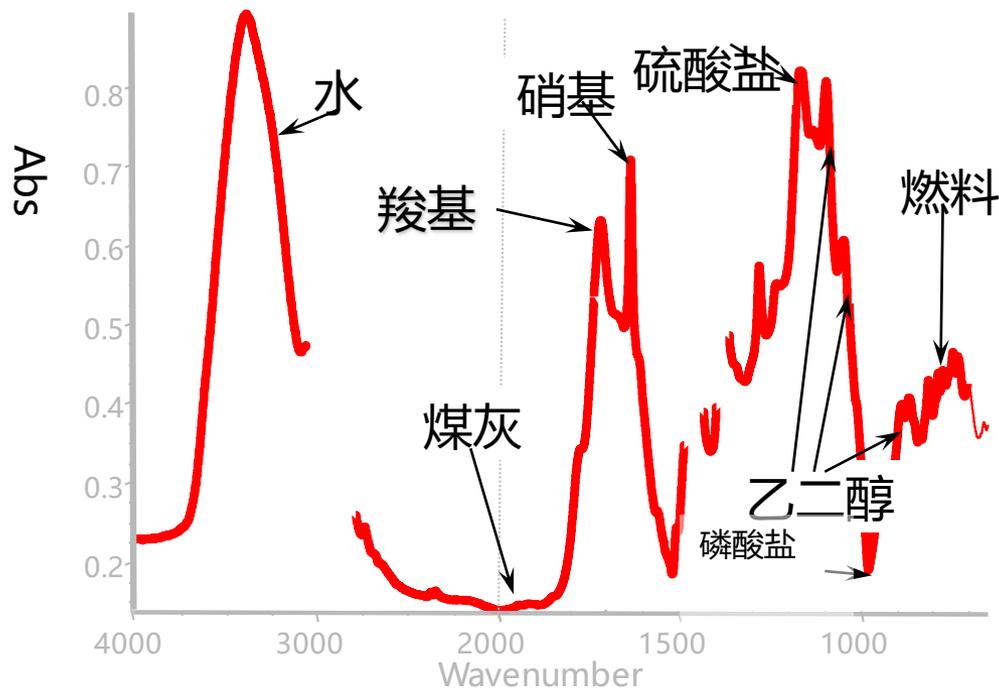
进行常规预防性和预测性维护



要点

- 设备停机时间
- 润滑油更换费用
- 需要可以由任何人运行的简单测试

Affirma在线润滑油分析系统-可检测项目



差谱分析

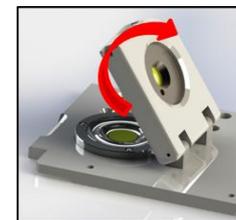
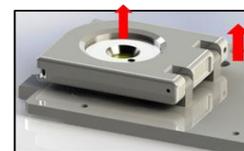
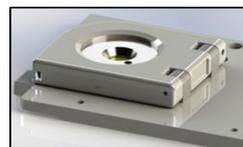
参数	光谱位置 (~cm ⁻¹)	测量类型	传统测量方法
基碳	2000	碳含量趋势 (柴油车发动机)	总不溶物, 热重分析法
氧化物 (碳)	1700	润滑油降解趋势	总碱量, 总酸量, 粘度*
硝化物	1630	润滑油降解趋势 (仅发动机)	总碱量, 总酸量, 粘度*
磺化物	1150	润滑油降解趋势 (仅发动机)	总碱量, 总酸量, 粘度*
水	3400	污染监测	裂纹检测, 卡尔·费休法
柴油	800	污染监测	闪点, 粘度, 气相色谱法
汽油	750	污染监测	闪点, 粘度, 气相色谱法
防冻剂 (乙二醇)	880	污染监测	比色法, 气相色谱法
抗磨剂	960	添加剂耗损	元素锌

Affirma在线润滑油分析系统-采样模式



流通液体池

- 配置：100 μ m光程，ZnSe窗片
- 特点：长光程得到更好的灵敏度
- 局限性：不适于粘度过高的油品



Specac珍珠液体池

- 配置：100 μ m光程，ZnSe窗片
- 特点：楔形窗片设计减少干涉条纹的影响
- 适合测定易挥发性或是粘度较高的样品



多次反射ATR附件

- 标准配置：
 - 用于液体的槽型池，45° ZnSe多次反射ATR附件
- 特点：
 - 粘稠润滑油、非常黑的油脂类
- 局限性：
 - 灵敏度较低

iS5 Affirma™ 润滑油分析系统配置



透射液体池

- ASTM 润滑油测试方法
- 水平透射附件
- 100um ZnSe 窗片
- 液体分析测试软件



流通池

- ASTM 润滑油测试方法
- 100um ZnSe流通液体池
- 底板和活动支架
- 流动传输用油管套件
- 液体分析测试软件

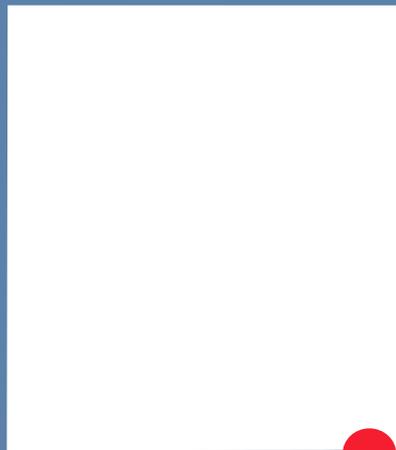


多次全反射 HATR

- ASTM 润滑油测试方法
- 45° ZnSe
- HATR 槽版晶体
- 液体分析测试软件

Affirma™
In-service Lubricant Analysis

1. Affirma在线润滑油分析系统(光谱仪+ 软件+ 配件)
2. Affirma 在线润滑油分析应用套件(软件+ 配件)



沥青质量快速检测分析系统

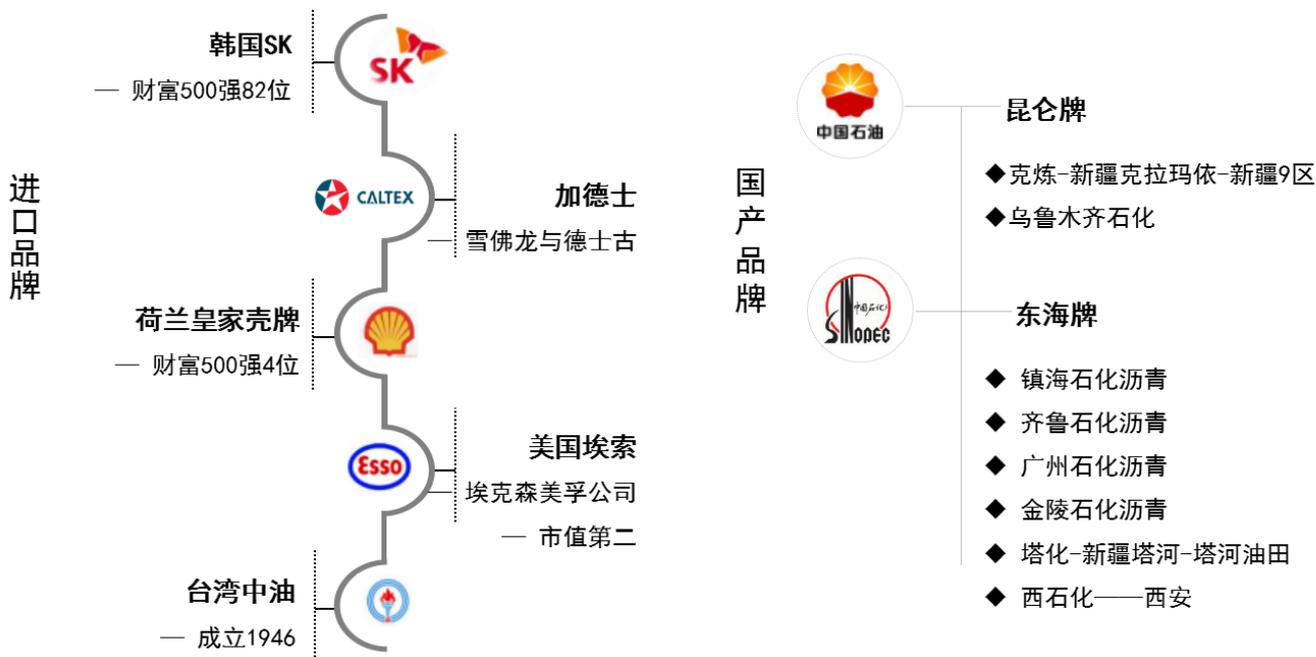


甘肃畅陇公路养护技术研究院有限公司
Gansu Changlong Highway Maintenance Technology Institute Co., LTD

- 沥青对道路质量的影响巨大，据调查我国沥青市场仍存在不合格的沥青产品，使用假冒伪劣沥青的现象时有发生



- 沥青品牌众多



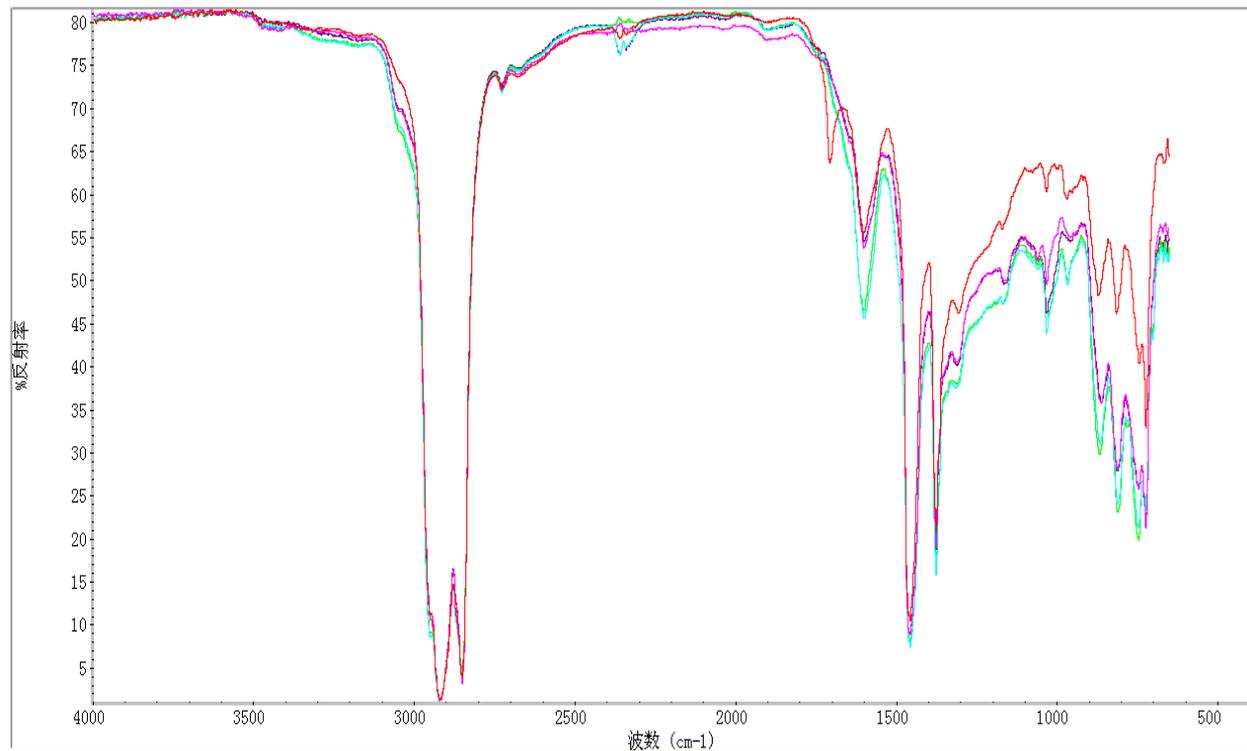
- 沥青质量鉴定中存在的问题



建立一种快速、有效判定沥青质量的方法为当务之急，沥青指纹识别技术应运而生

沥青质量快速检测分析系统技术原理

红外光谱分析技术引入到沥青鉴定中，分子中某个振动频率与红外光的某一频率的光相同时 ($\nu_{\text{振}} = \nu_{\text{红外光}}$)，分子就吸收此频率光发生振动能级跃迁产生红外吸收光谱，根据红外谱图的红外特征吸收峰的位置、数目、相对强度和形状等参数，可以推断沥青的组成和各组成的含量。



组分差异!!!

- ◆油源不同
- ◆加工工艺不同



确定沥青品牌

筛选混兑掺假沥青

沥青质量快速检测分析系统技术开发

自2012年赛默飞与甘肃省交通设计院开展沥青指纹识别技术研究合作，甘肃省交通设计院依托全省沥青原材料抽检，涉及9种品牌沥青，指纹识别监查的项目包括甘肃10条高速公路以及17条二级公路沥青的基础上，2015年开发了沥青指纹识别快速检测系统，实现了在线即时控制沥青质量的目的。

预警系统

预警系统



项目测试沥青上传至网络端数据库，与数据库中沥青对比，快速输出测试结果反馈到项目用户端，若有谱图异常沥青，即可给监管用户端发送预警发信。

便携式沥青指纹识别仪+指纹识别软件快速检测软件

沥青指纹识别快速检测系统系统组成

1.便携式沥青指纹识别仪



尺寸:35cm×28cm×26cm
重量:10kg



采用衰减全反射附件（ATR），沥青无须预先溶解，只需涂抹在附件上，制样到测试只需要1min就完成

设计紧凑、轻巧灵活，是移动试验室和现场检测的最佳选择

沥青指纹识别快速检测系统系统组成

2. 指纹识别软件快速检测软件

系统组成——测试软件

软件核心功能：

扫描实现谱图采集

检测实现与数据库比对

1分钟即刻输出结果

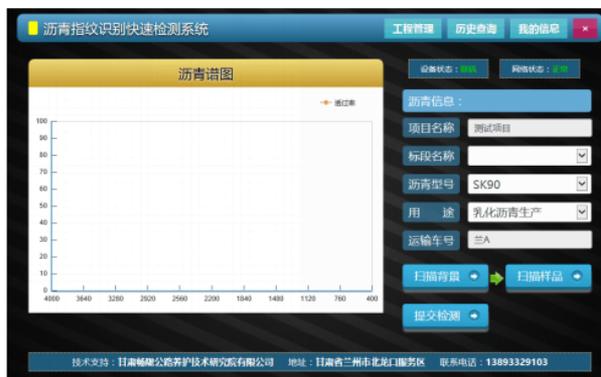
便捷的软件操作



第一版单机版



第二版



第四版



第三版

沥青指纹识别快速检测系统系统组成

3. 庞大的后台数据库

沥青指纹识别快速检测系统 | 登录

用户名：

zyj1123

密码：

.....

提交登录

后台登录系统

- ◆数据库管理、更新
- ◆客户管理
- ◆客户项目管理
- ◆检测记录查看
- ◆预警信息发送

项目依托2011-2014年全省高速公路和二级公路沥青原材料检查，合计对比分析沥青3000多个，对谱图进行对比分析建立了沥青指纹识别库。

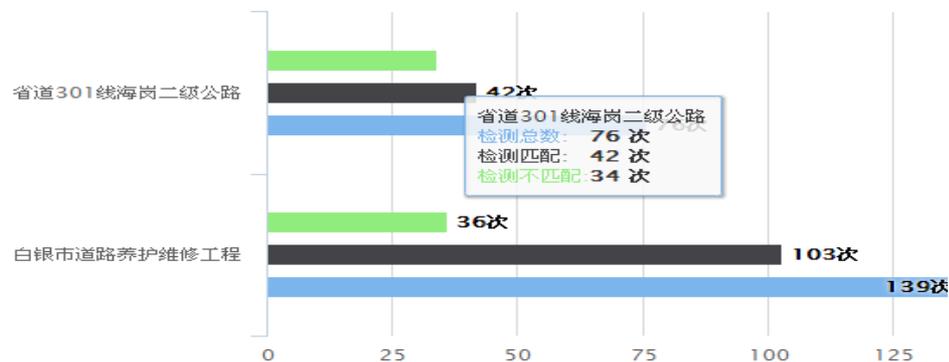
沥青指纹识别快速检测系统 VER 1.0

- 设备管理 >
- 客户管理 >
- 客户项目管理 >
- 客户标段管理 >
- 基础产品库管理 >
- 客户产品库管理 >
- 样本检测记录 >
- 报警发送日志 >
- 报警接收者 >

主页 / 产品检测记录 / 全部客户 选择客户

日期范围: 2015-08-14 ~ 2015-08-14 查看 本周 本月 今年

沥青指纹识别统计报表

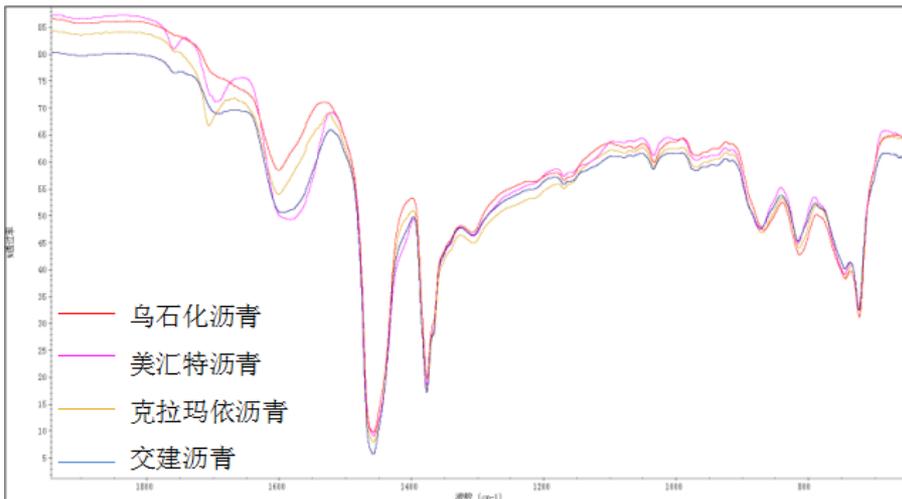


4. 预警系统

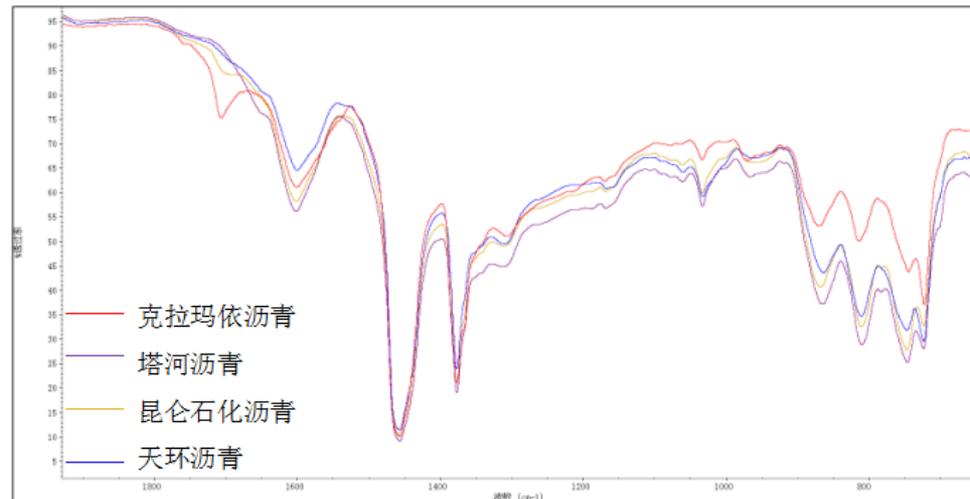


- ◆ 在手机上查询沥青库、检测数据、统计数据
- ◆ 服务器识别的预警信息也会及时发送到监控客户端。
- ◆ 可以使质量监管人员随时随地对沥青进行质量监控。

新疆油源沥青



克拉玛依相同油源沥青

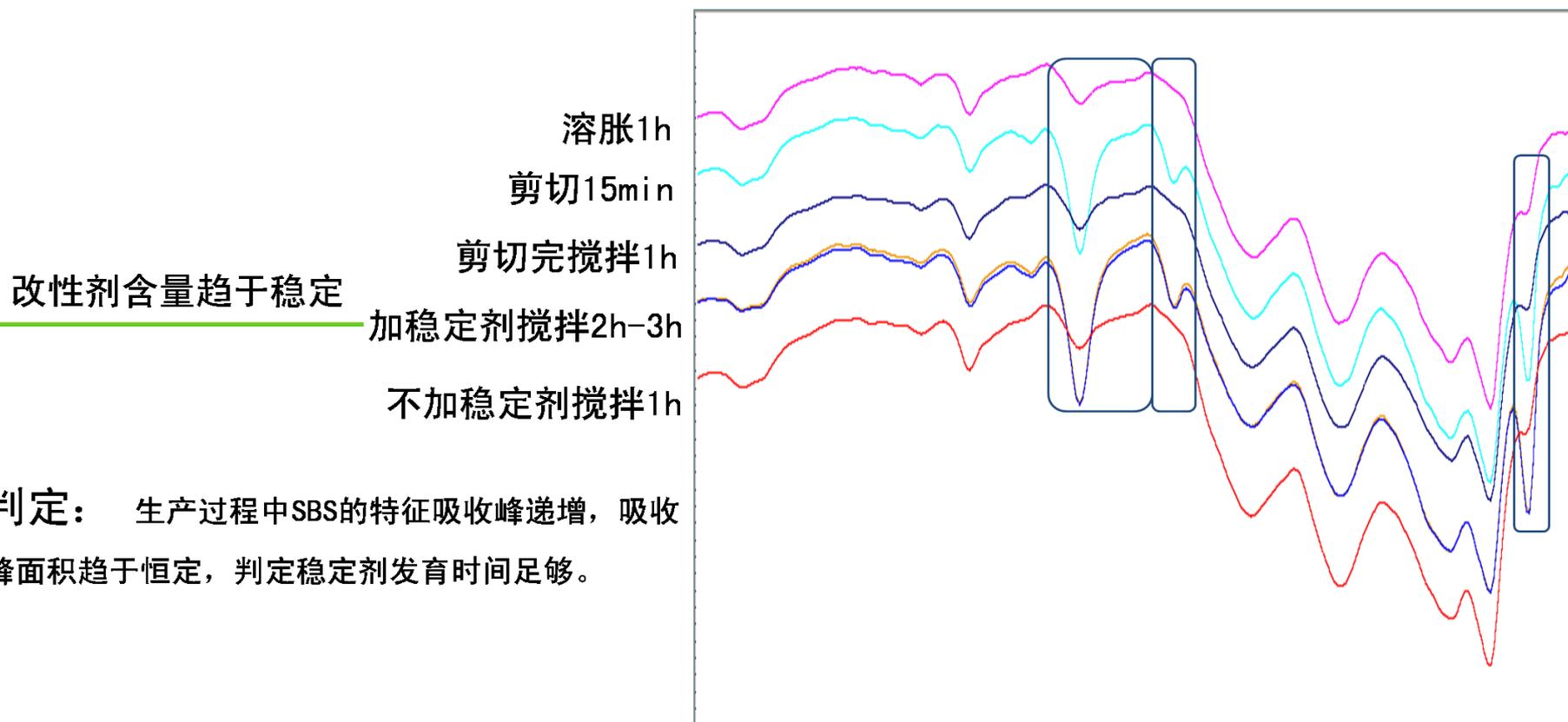


克拉玛依不同油源沥青

- 指纹区相似度高
- 克练特征峰峰形、峰面积有显著差异

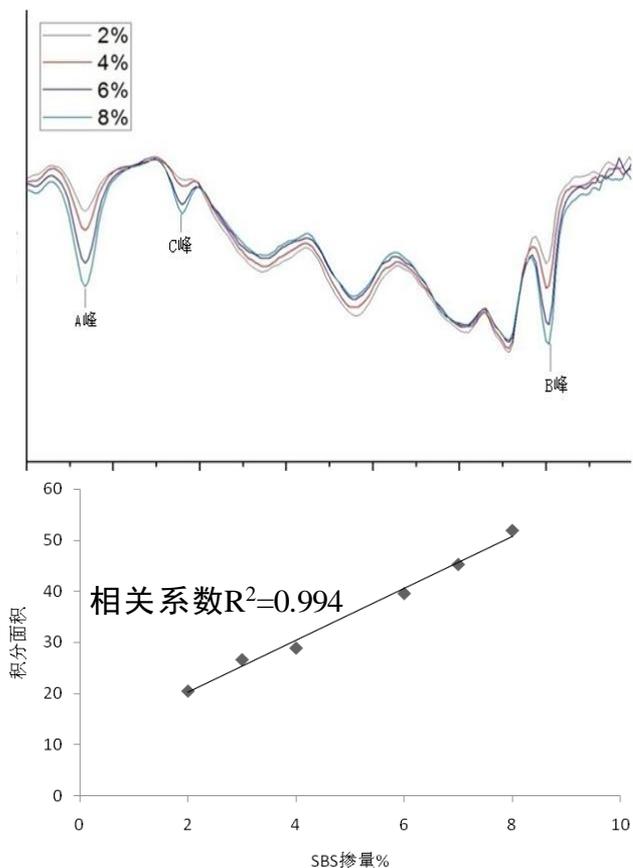
- 指纹区差异大

改性沥青生产过程监控技术



改性沥青SBS掺量控制

按照美国AASHTO T302-05 《聚合物改性乳化沥青残留物和改性沥青中聚合物含量测定》标准方法测定改性沥青SBS掺量，聚合物含量精确到0.1%位。



Standard Method of Test for

Polymer Content of Polymer-Modified Emulsified Asphalt Residue and Asphalt Binders

AASHTO Designation: T 302-05



1. SCOPE

- 1.1. This test method is used to determine the percent concentration of a Styrene-Butadiene-Rubber (SBR), Styrene-Butadiene (SB), or Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) polymer in a polymer-modified asphalt binder or emulsified asphalt residue. By using the infrared spectrum and the principles of Beer's Law, the polymer content of the asphalt material can be determined.
- 1.2. This test method implies that the equipment used for the analysis is operated by experienced personnel according to the manufacturer's directions for optimum performance. A thorough understanding of infrared spectral analysis is recommended.
- 1.3. *This standard involves hazardous materials, operations, or equipment. This standard does not purport to address all of the safety concerns associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. REFERENCED DOCUMENTS

通过不同SBS掺量改性沥青，建立标准曲线，导入软件，自动计算掺量结果
ATR附件测试，不受涂样厚度影响，确保结果精确度

欲了解更多...

欢迎联系我们赛默飞世尔科技中国团队
了解更多技术、应用、方案细节！