

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0016

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定油品中 铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒

成勇

(攀钢集团研究院有限公司, 成都 611731)

摘要 用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定油品中痕量元素铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒。油品于铂金坩埚中,在马弗炉内进行亚沸加热,首先蒸发除去有机物质直至仅剩余无机物残渣,然后在500℃灼烧灰化残渣,再加入硝酸、过氧化氢在电热板上加热浸取消解反应至完全,并煮沸分解过氧化氢,彻底消除了有机物对质谱测定的影响,试液组成简单,基体效应小,无需内标校正等技术措施,方法以纯溶液校准曲线直接进行测定。优选了消解试剂和用量、分析同位素、仪器工作条件等用以消除质谱干扰和空白本底的影响,测定高压变压器用绝缘油品中超痕量杂质元素的结果表明:回收率为91%~110%, $RSD < 3\%$,检测限为0.0059~0.0099 $\mu\text{g/L}$,背景等效浓度为0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词 ICP-MS; 油品分析; 铁; 铜; 铅; 锡; 砷; 银; 铬; 镍; 钒

中图分类号: O657.63; TH843 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)04-0064-04

Determination of Iron, Copper, Lead, Tin, Arsenic, Silver, Chromium, Nickel and Vanadium in Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

CHENG Yong

(Panzhihua Iron and Steel Group Research Institute Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 611731, China)

Abstract Trace elements iron, copper, lead, tin, arsenic, silver, chromium, nickel and vanadium in oil sample were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The oil sample in the crucible was sub-boiling distilled in a muffle furnace until organic materials completely were evaporated. At 500 °C the residue was burned to form ashes. The ashes were soaked in the mixture of nitric acid and hydrogen peroxide, and dissolution was completed on heating plates. The sample solution was heated to boiling point in order to decompose hydrogen peroxide. Above sample treatment completely eliminated the interference of organic matter on mass spectrometry measurement. Additionally, after the sample treatment composition of the testing solution became simple and the matrix effects were reduced. Internal standard correction was not necessary but instead, the sample could be determined directly by the calibration curve of a pure solution. Optimization of the type and amount of digestion reagents, isotope usage and working conditions of equipment were completed in order to eliminate spectral interferences and blank background effect. The super trace impurities in high-voltage transformer insulating oil were determined and the results showed that: the recovery: 91% ~ 110%, relative standard deviation(RSD) $< 3\%$, detection limit: 0.0059~0.0099 $\mu\text{g/L}$, BEC: 0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$.

Keywords ICP-MS; oil analysis; Fe; Cu; Pb; Sn; As; Ag; Cr; Ni; V

收稿日期: 2011-08-15 修回日期: 2011-10-11

作者简介: 成勇,男,高级工程师,主要研究方向: ICP-AES, AAS, ICP-MS 和 GC-MS 分析方法的研究及应用。E-mail: luck2005_1@sina.com

1 前言

石油炼制中加入添加剂来改善油品性能,导致金属元素影响油品品质和二次加工,如燃料油、润滑油、轻柴油等含有铁、铜、镍等元素将导致催化剂中毒,变压器绝缘油中铁、铜、铅、锡、银等污染元素影响绝缘效果,因此检测油品中元素可指导工艺改进和提高质量;另外,为探究设备磨损机理和预测磨损趋势,需要检测油品中磨损金属、污染元素等成分与含量。目前油品分析方法的样品前处理方式主要有灰化法、湿法消解法、萃取法、高压容弹法、微波消解法和有机物直接进样法,检测方式过去有原子发射光谱法、原子吸收光谱法和 X 射线荧光光谱法三大类,主要用于测定油品中 $\mu\text{g/g}$ 级以上含量的杂质元素,近年来随着等离子体质谱技术的发展与普及,在油品检测中的应用日益增加^[1-5]。试验了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定油品中超痕量元素铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒的分析方法,采用蒸发、灰化、试剂氧化分解等消解方式消除有机物的干扰影响,利用 ICP-MS 优良的检出能力和线性范围,满足了高压变压器用绝缘油等油类样品中 ng/g 级以上浓度水平的磨损金属、污染元素等检测分析的需要,覆盖了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)与石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)的测定范围,而且检测下限更低^[6-8]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

X Series 2 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司);AVALAB 型酸蒸馏净化器(法国)。

Fe、Cu、Pb、Sn、As、Ag、Cr、Ni、V 各待测元素的标准储备溶液(1 mg/mL):由各元素的高纯金属或氧化物($>99.999\%$)用 5% HNO_3 溶解稀释而成;多元素校准混合标准储备溶液($1\text{ }\mu\text{g/mL}$):分取待测元素 1 mg/mL 标准储备溶液混合后以水稀释而成,补充并控制硝酸浓度为 2% 。

2.2 仪器工作参数

ICP 功率 1184 W ,冷却气流量 13 L/min ,辅助气流量 0.7 L/min ,雾化气流量 0.90 L/min ,进样速度 0.85 mL/min ,Xt 接口系统,截取锥口径 0.75 mm ,聚焦透镜电压 8.0 V ,四级杆偏压 -3.3 V ,六级杆偏压 -4.0 V ,采样深度 140 mm ,标准分辨率 0.7 amu ,驻留时间 100 ms ,脉冲检测器电压 2800 V ,模拟检测

器电压 1450 V 。

2.3 待测元素的分析同位素及其丰度灵敏度

试验优选的各待测元素的分析同位素及其相对应的丰度灵敏度见表 1。

表 1 分析同位素及其相对应的丰度灵敏度
Table 1 Analysis of isotope and its corresponding abundance sensitivity

分析同位素	丰度灵敏度	分析同位素	丰度灵敏度
^{54}Fe	5.84%	^{120}Sn	32.59%
^{63}Cu	69.17%	^{75}As	100%
^{208}Pb	52.4%	^{107}Ag	51.84%
^{52}Cr	83.78%	^{60}Ni	26.22%
^{51}V	99.75%		

2.4 实验方法

2.4.1 样品处理

称取 $5\sim30\text{ g}$ (精确至 0.0001 g)充分摇动均匀的油品试样于 50 mL 铂金坩埚中,置于马弗炉内温度控制在稍低于油品沸点的温度下进行亚沸加热蒸发(高压变压器绝缘油品等试样加热温度设置为 $180\text{ }^\circ\text{C}$),首先蒸发除去油品中有机物质直至仅剩余无机物残渣,然后升高马弗炉的温度于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧灰化残渣约 1 h 后,将铂金坩埚置于电热板上并加入 5 mL 硝酸加热浸取消解,其间滴加约 $2\sim3\text{ mL}$ 过氧化氢,直至残渣被完全消解进入溶液,煮沸分解过量过氧化氢等试剂,以水定容到 50 mL 容量瓶中。

2.4.2 校准标准系列

由于油品经消解处理后,有机物质被蒸发除去或灼烧分解,检测溶液基体组成非常简单,无需采取内标校正等措施。可在 5 mL HNO_3 试剂空白溶液中,按各待测元素分别为:0,10,50,100,200,500 ng/mL 的浓度分取加入各元素的校准标准储备溶液,配制成为 6 个系列浓度点的校正标准溶液。

3 结果与讨论

3.1 样品消解及干扰试验

由于油品中有机物质对 ICP-MS 测定产生严重的碳干扰和碳沉积,基体效应影响严重,在 ICP-AES 和 AAS 分析方法中常用的以二甲苯等有机溶剂稀释油品后直接进样测定的方式不能适用。先通过亚沸加热蒸发除去有机物质并高温灼烧灰化残渣,再以硝酸和过氧化氢氧化分析残留的无机物质的样品处理方式,所制备的样品检测溶液中不含有任何有机物质,从而完成消除有机物质的干扰影响。

文献以及试验均表明, HCl 引入的 Cl^- 与 Ar 、 O 、 H 等结合形成的多原子离子导致了较严重质谱

干扰, As、V、Cr、Cu 等元素丰度较高的主同位素均受其影响。虽然也有文献^[1]报道³⁶Ar¹⁴N⁺、³⁸Ar¹⁴N⁺、³⁸Ar¹⁵N⁺、⁴⁰Ar¹⁴N⁺分别对⁵⁰Cr、⁵²Cr、⁵³Cr、⁵⁴Cr产生干扰, 试验表明干扰强度小于0.1 ng/mL, 因此HNO₃引入的干扰较少, 试剂空白本底信号很低。采用HNO₃和H₂O₂氧化消解灰化的残渣, 煮沸分解除去过氧化氢, 并以扣减空白方式消除试剂影响。由于没有Cl的干扰, As、V等元素均可使用其丰度灵敏度最大的主同位素, 提高了分析方法的灵敏度。

3.2 检出限与背景等效浓度

用相同浓度的硝酸和过氧化氢, 按照试验方法在电热板上加热煮沸分解过氧化氢并稀释定容处理成试剂空白溶液并连续测定11次, 10倍标准偏差除以工作曲线斜率作为检测限; 同时计算平均空白值所对应的浓度, 即为背景等效浓度(BEC), 见表2。

表2 方法检测限以及背景等效浓度(n=11)

Table 2 Detection limits of the method and background equivalent concentration (BEC) $\mu\text{g/L}$

元素	背景等效浓度	检测限
⁵⁴ Fe	0.0012	0.0099
⁶³ Cu	0.0010	0.0071
²⁰⁸ Pb	0.0006	0.0055
¹²⁰ Sn	0.0008	0.0079
⁷⁵ As	0.0010	0.0086
¹⁰⁷ Ag	0.0003	0.0061
⁵² Cr	0.0010	0.0090
⁶⁰ Ni	0.0008	0.0087
⁵¹ V	0.0009	0.0075

表2可见方法的检测限为0.0059~0.0099 $\mu\text{g/L}$, 背景等效浓度为0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$, 可满足含量在ng/L级水平以上超痕量元素测定的需要。

3.3 精密度试验

对同一个高压变压器绝缘油品试样, 称取8份样品分别进行8次独立的样品消解和测定, 计算8次结果的相对偏差作为方法的精密度水平。见表3。

表3 方法的精密度试验(n=8)

Table 3 Precision tests for the method ng/g

元素	高压变压器绝缘油样品1		高压变压器绝缘油样品2	
	测定平均值	相对标准偏差 RDS/%	测定平均值	相对标准偏差 RDS/%
⁵⁴ Fe	110	0.22	45	0.51
⁶³ Cu	25	0.97	10	1.02
²⁰⁸ Pb	9	0.60	5	0.81
¹²⁰ Sn	15	0.58	7	1.34
⁷⁵ As	10	0.77	6	1.96
¹⁰⁷ Ag	<0.01	/	<0.01	/
⁵² Cr	33	1.10	5	2.31
⁶⁰ Ni	41	1.83	4	2.67
⁵¹ V	22	1.44	8	2.81

从表3可见, 方法的相对标准偏差RSD小于3%。

3.4 方法的回收率

为评估方法测定结果的准确性, 用油品试样进行加标回收试验, 结果见表4。

表4 方法的回收率试验

Table 4 Recovery tests

ng/g

元素	高压变压器绝缘油样品1				高压变压器绝缘油样品2			
	加标前测定值	加标量	加标后测定值	回收率/%	加标前测定值	加标量	加标后测定值	回收率/%
⁵⁴ Fe	110	100	219.4	109.4	45	50	98.2	106.4
⁶³ Cu	25	20	43.3	91.5	10	10	19.2	92.0
²⁰⁸ Pb	9	10	19.5	105.0	5	10	14.5	95.0
¹²⁰ Sn	15	10	25.0	100.0	7	10	16.3	93.0
⁷⁵ As	10	10	20.5	105.0	6	10	16.9	109.0
¹⁰⁷ Ag	<0.01	10	9.3	93.0	<0.01	10	9.2	92.0
⁵² Cr	33	20	54.7	108.5	5	10	15.4	104.0
⁶⁰ Ni	41	50	90.4	98.8	4	10	14.7	107.0
⁵¹ V	22	20	41.5	97.5	8	10	17.5	95.0

表4可见, 各待测元素回收率在91.5%~109.4%之间, 表明方法结果准确可靠。

4 结论

采用ICP-MS测定油品中ng/L以上元素铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒, 通过亚沸加热蒸发和高温灼烧灰化, 再以硝酸、过氧化氢分解的样品前处理

方式彻底消除了有机物对质谱测定的影响, 测试溶液组成简单, 空白本底低, 背景及基体干扰很小, 方法简单实用、检测下限低、精密度好、准确度高。

参考文献

- [1] 徐晓霞, 毛容妹, 张翊, 等. 油品中元素分析技术发展综述[J]. 广东化工, 2010, 37(8): 32-34.

- [2] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [3] 王文豪, 张昕. ICP-AES 有机进样测定润滑油中的微量元素[J]. 河南科学, 2004(03): 341-344.
- [4] 郭蓓蕾, 王松青, 王谦. X 射线荧光光谱法直接测定燃油中铝、硅、硫、钒[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(10): 913-916.
- [5] 张萍, 符靓, 李玉杰. 电感耦合等离子体质谱法测定渣油中微量元素[J]. 冶金分析, 2009, 29(7): 14-18.
- [6] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 46-52.
- [7] 毛志瑛. 石墨炉原子吸收光谱法测定水生动物中的铬[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 47-49.
- [8] 侯冬岩, 回瑞华, 李铁纯, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定鲫鱼籽中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 58-61.

安捷伦科技变革性的原子光谱仪开创使用空气运行的时代

2011 年 9 月 9 日, 北京—安捷伦科技公司(纽约证交所:A)隆重推出 4100 微波等离子体原子发射光谱仪(MP-AES), 该仪器创造性地使用空气运行进行元素分析。

4100MP-AES 从根本上改变了科研人员进行元素分析的方式。该光谱仪使用空气即可运行, 利用氮气产生等离子体, 摒弃了实验室配置危险可燃气体和使用昂贵的气体。

4100 MP-AES 使用氮气微波等离子体, 是所有元素分析实验室的理想选择, 对于偏远地区和移动实验室来说尤为可贵。有了该光谱仪, 实验室无需再使用多种气体, 也避免了手动运输和操作气瓶, 大大提高了实验室的安全性。

Newmont 矿业公司内华达州实验室分析开发部的 Bobby Joe Reichel 说道:“安捷伦 MP-AES 在黄金分析和有色金属分析方面无懈可击。出色的检出限和极宽的校准范围能够快速便捷地分析微量物质, 并且无需费时的高浓度样品稀释步骤。”

安捷伦副总裁光谱产品总经理 Philip Binns 表示:“安捷伦 4100 MP-AES 是几十年来原子光谱发展历程上最重要的技术革新, 安捷伦打破了元素分析领域的固有模式。4100 MP-AES 不是重新定义原子光谱仪, 而是创造出全新的原子光谱仪, 它以低的运行成本进行元素分析, 同时显著提高实验室的安全性。”

4100 MP-AES 将经过实验验证的微波技术引入原子光谱分析, 该仪器的超高性能令人难以置信。与火焰原子吸收光谱仪相比, 4100 MP-AES 采用的微波等离子体源能够提供更宽的动态线性范围、更低的检出限和更快的测量速度。

4100 MP-AES 无需使用可燃性气体, 因此用户得以进行无人值守的多元素分析, 甚至整夜运行。