

特点描述

- ◆ 仅需通过有机溶剂稀释这一样品前处理方法，即可对各类石油馏分（轻质和中质馏分）中的元素杂质进行分析。
- ◆ 可对石油馏分（轻质和中质馏分）中的金属元素进行长期精准分析。
- ◆ 耐溶剂蠕动泵管可实现内标元素的在线添加，即使是有机溶剂分析也无需人工添加。

■ 引言

由于石油产品中的金属元素可能成为催化剂毒物并影响产品质量，因此需其含量进行控制。此外，为降低排放过程对环境的影响，测定重金属含量也具有重要意义。传统上采用 ASTM D7111-16¹⁾ 等 ICP 光学发射光谱法 (ICP-OES) 测定石油产品中的金属元素。但近年来，为检测痕量金属元素，业界对 ASTM D8110-17²⁾ 等使用 ICP 质谱 (ICP-MS) 的高灵敏度分析方法需求日益增加。

ASTM D8110-17 是使用 ICP-MS 分析石油馏分（轻质和中质馏分）中元素的检测方法。该方法需用有机溶剂稀释样品，因此必须将有机溶剂样品导入 ICP-MS 中进行分析。

在本应用报告中，根据 ASTM D8110-17 标准，使用有机溶剂稀释各类轻质和中质馏分，并采用 ICPMS-2050 (图 1) 进行痕量元素分析。通过加标回收试验和残渣燃料油标准物质的分析验证了分析结果的有效性。此外还评估了长期分析的稳定性。

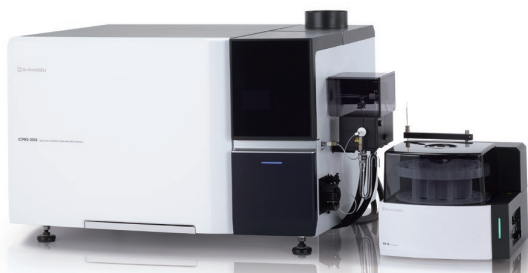


图 1 ICPMS-2050 与 AS-20

■ 样品与试剂

- 样品
实验样品包括市售柴油、石油醚（沸程 50 至 80°C 的轻质馏分）、石油醚（沸程 30 至 60°C 的轻质馏分）以及日本石油学会提供的残渣燃料油中镍和钒标准物质。
- 稀释剂
使用 PremiSolv (CONOSTAN 品牌) 作为稀释剂。
- 标准溶液制备用试剂
采用油基混合标准溶液 S-21 及锂、磷、钾、钴、砷、硒、锑、铍、钇、铟、铋的单元素油基标准溶液 (CONOSTAN 品牌)，以及硫、钨的单元素油基标准溶液 (LGC Standards 品牌)。

■ 样品与标准品制备

- 样品制备
将柴油、石油醚 (50-80°C 沸程)、石油醚 (30-60°C 沸程) 用 PremiSolv 按 1:10 (w/w) 稀释，制备分析样品。另按相同方法添加标准溶液制备加标样品用于加标回收试验。
残渣燃料油标准物质经加热搅拌后，用 PremiSolv 按 1:1000 (w/w) 稀释，制备其分析样品。
- 校准标准品
将 S-21 与锂、磷、钾、钴、砷、硒、锑、硫的单元素标准溶液混合，用 PremiSolv 稀释，制备校准标准品。校准标准品中各元素浓度见表 1。
- 复核标准品
为验证校准曲线的持续有效性，制备与 STD2 同浓度的复核标准品。所用 S-21 浓度水平与校准标准品制备所用的 S-21 浓度水平不同。S-21 未包含的元素采用与校准标准品相同的标准溶液配制。
- 内标溶液
将铍、钨、铋、铟、铋的油基单元素标准溶液混合后用 PremiSolv 稀释。内标溶液中铍和钨的浓度为 250 ng/g，钇和铟为 25 ng/g，铋为 5 ng/g。

表 1 校准标准品中分析物浓度

元素	校准标准品 (µg/kg)					
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb	0	10	50	100		
P	0	1,000	5,000	10,000		
S	0				10,000	50,000

■ 仪器配置与分析条件

ICP-MS 配置见表 2。采用“有机溶剂进样系统”作为导入系统。通过使用铂采样锥，可以最大限度地减少有机溶剂长期接触对采样锥的损耗。同时，采用耐溶剂蠕动泵管可实现内标元素的在线添加，从而简化样品制备流程。

表 3 列出了分析条件。为防止有机溶剂中的碳在接口处析出，向四极杆结构有机溶剂炬管中通入了氦气（70%）与氧气（30%）的混合气体。石油馏分的分析条件可直接从 LabSolutions™ ICPMS(2.10 及更高版本) 预设方法中调用，无需进行复杂的条件调试。

表 2 ICP-MS 仪器配置

仪器	: ICPMS-2050
雾化器	: 雾化器 DC04
雾室	: 旋流雾室
炬管	: 有机溶剂炬管
采样锥	: 铂
截取锥	: 镍锥
自动进样器	: AS-20 (有机溶剂冲洗站)
蠕动泵管	: 内径样品管为 0.76 mm ¹ 内径内标管为 0.38 mm ² (材质: Solva PVC)
内标元素	: 在线内标组件 (有机溶剂用) ³ (样品: 内标 = 4:1)

I.D.: 内径

*1: P/N: S018-31558-61

*2: P/N: S018-31558-62

*3: P/N: S211-95010-42

表 3 分析条件

射频功率	: 1.60 kW			
取样深度	: 8.0 mm			
等离子气体流量	: 20.0 L/min			
辅助气体流量	: 0.50 L/min			
载气流量	: 0.60 L/min			
稀释气体流量	: 0 L/min			
Ar-O ₂ 混合气体流量	: 0.35 L/min			
腔室温度	: -5 °C			
泵转速	: 15 rpm (低速) / 45 rpm (高速)			
池条件	: 无气体	He	H ₂ -A	H ₂ -B
池气体流速	: -	He	H ₂	H ₂
池气体流量 (mL/min)	: -	6.0	7.0	9.0
池电压 (V)	: -	-35	-30	-55
能量过滤器 (V)	: -	7.0	7.0	7.0

■ 干扰消除与检出限

要在有机溶剂中高灵敏度分析金属元素，关键在于消除有机溶剂中碳元素产生的干扰。例如，碳衍生的多原子离子会造成干扰，如 ¹²C¹²C⁺ 干扰 ²⁴Mg、¹²C¹⁶O⁺ 干扰 ²⁸Si、⁴⁰Ar¹²C⁺ 干扰 ⁵²Cr。通过氦气碰撞模式或氢气反应模式可消除这些干扰，实现灵敏分析。以镁元素为例，图 2 展示了不同条件下镁的校准曲线。在无气体模式下，¹²C¹²C⁺ 的影响导致背景等效浓度 (BEC) 偏高，难以分析痕量 ²⁴Mg。而在碰撞模式下，¹²C¹²C⁺ 干扰降低，获得 80 ng/g 的 BEC 值。进一步采用反应模式时，¹²C¹²C⁺ 干扰显著减弱，获得 0.8 ng/g 的 BEC 值，可实现痕量 ²⁴Mg 分析。

检出限数据见表 4。检出限的计算方式为：校准空白样品 (STD0) 三倍标准偏差 (σ) 对应的浓度。

表 4 检出限 (DL)

元素	池条件	内标	IDLs (μg/kg)
⁷ Li	无气体	⁹ Be	0.08
²³ Na	无气体	⁹ Be	0.3
²⁴ Mg	H ₂ -B	⁴⁵ Sc	0.2
²⁷ Al	He	⁴⁵ Sc	0.3
²⁸ Si	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	2
³¹ P	He	⁴⁵ Sc	20
³⁴ S	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	500
³⁹ K	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.7
⁴⁰ Ca*	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.3
⁴⁷ Ti	He	⁴⁵ Sc	0.8
⁵¹ V	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.02
⁵² Cr	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.02
⁵⁵ Mn	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.03
⁵⁶ Fe	H ₂ -A	⁴⁵ Sc	0.06
⁵⁹ Co	He	⁴⁵ Sc	0.009
⁶⁰ Ni	He	⁴⁵ Sc	0.1
⁶³ Cu	He	⁴⁵ Sc	0.07
⁶⁶ Zn	He	⁴⁵ Sc	0.1
⁷⁵ As	He	⁸⁹ Y	0.02
⁷⁸ Se	H ₂ -A	⁸⁹ Y	0.03
⁹⁵ Mo	He	⁸⁹ Y	0.004
¹¹¹ Cd	H ₂ -A	¹¹⁵ In	0.02
¹¹⁸ Sn	He	¹¹⁵ In	0.02
¹²¹ Sb	He	¹¹⁵ In	0.02
¹³⁸ Ba	He	¹¹⁵ In	0.008
²⁰⁸ Pb	He	²⁰⁹ Bi	0.01

仪器检出限 (IDL) :

3σ (STD0 的标准偏差) × 校准曲线斜率

*: 质量数为 40 的钙元素分析仅限于 LabSolutions ICPMS Ver2.10 及以上版本进行。

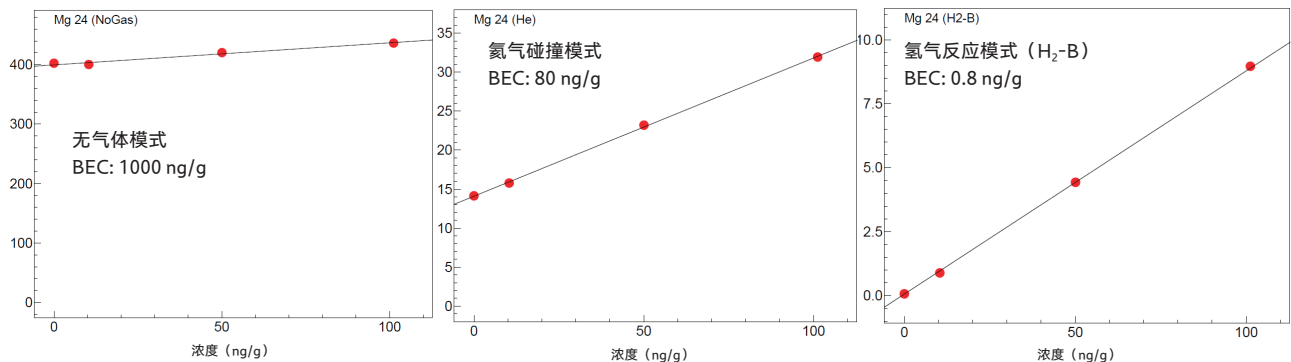


图 2 各反应池条件下镁的校准曲线 (纵轴: 强度比, 横轴: 浓度)

■ 残渣燃料油标准物质分析

使用表 1 所示校准标准品对残渣燃料油标准物质中的镍、钒和硫进行测定，结果如表 5 所示。分析结果与认证值（硫的参考值）高度吻合，证实了 ICPMS-2050 分析的准确性。

表 5 残渣燃料油标准物质的分析结果

元素	认证值 (硫的参考值)	定量结果	加标回收
Ni	22 ± 1 ppm (w/w)	22 ppm (w/w)	100 %
V	53 ± 1 ppm (w/w)	52 ppm (w/w)	98 %
S	3.39 % (w/w)	3.45 % (w/w)	102 %

■ 加标回收率

采用表 1 所示校准标准品对轻质和中质馏分中的痕量元素进行定量分析。为验证分析结果的有效性，对加标回收率进行了评估。定量分析与加标回收率结果如表 6 所示。

试验获得了 82% 至 115% 的良好回收率，表明仅通过有机溶剂稀释即可准确分析各类轻质和中质馏分中的痕量金属元素。

表 6 定量结果与加标回收率

元素	IDLs (ng/g)	加标浓度 (ng/g)	柴油			石油醚 (50-80°C沸程)			石油醚 (30-60°C沸程)		
			未加标样品 (ng/g)	加标样品 (ng/g)	加标回收率 (%)	未加标样品 (ng/g)	加标样品 (ng/g)	回收率 (%)	未加标样品 (ng/g)	加标样品 (ng/g)	加标回收率 (%)
⁷ Li	0.08	50	0.27	49.4	98	0.17	53.3	106	0.10	56.3	112
²³ Na	0.3	50	0.6	48.2	99	N.D.	53.6	107	N.D.	54.1	108
²⁴ Mg	0.2	50	0.2	48.3	96	0.3	50.0	99	0.5	52.4	104
²⁷ Al	0.3	50	N.D.	47.2	94	N.D.	49.1	98	N.D.	52.9	106
²⁸ Si	2	50	N.D.	52	104	9	64	110	18	72	108
³¹ P	20	5,000	N.D.	5,040	101	N.D.	4,100	82	N.D.	4,150	83
³⁴ S ^{*1}	500	-	700	-	-	N.D.	-	-	N.D.	-	-
³⁹ K	0.7	50	N.D.	48.0	96	N.D.	52.4	105	N.D.	53.6	107
⁴⁰ Ca ^{*2}	0.3	50	N.D.	48.3	97	N.D.	49.8	100	N.D.	51.1	102
⁴⁷ Ti	0.8	50	N.D.	47.8	96	N.D.	48.2	96	N.D.	50.5	101
⁵¹ V	0.02	50	N.D.	49.0	98	0.24	51.8	103	0.10	54.0	108
⁵² Cr	0.02	50	N.D.	47.8	96	N.D.	51.8	104	N.D.	53.9	108
⁵⁵ Mn	0.03	50	N.D.	47.4	95	N.D.	50.8	102	N.D.	52.5	105
⁵⁶ Fe	0.06	50	N.D.	47.9	96	N.D.	49.3	99	N.D.	50.5	101
⁵⁹ Co	0.009	50	0.015	46.7	93	0.021	48.1	96	0.010	50.3	101
⁶⁰ Ni	0.1	50	0.2	46.9	93	N.D.	47.1	94	N.D.	48.9	98
⁶³ Cu	0.07	50	N.D.	45.9	92	N.D.	45.8	92	N.D.	47.7	95
⁶⁶ Zn	0.1	50	N.D.	44.0	88	0.2	43.6	87	N.D.	44.9	90
⁷⁵ As	0.02	50	0.03	51.1	102	0.04	46.7	93	N.D.	46.9	94
⁷⁸ Se	0.03	50	0.04	51.4	103	0.04	44.9	90	N.D.	46	92
⁹⁵ Mo	0.004	50	N.D.	48.3	97	0.007	50.0	100	0.005	52	104
¹¹¹ Cd	0.02	50	N.D.	50.4	101	0.04	48.2	96	N.D.	50.2	100
¹¹⁸ Sn	0.02	50	N.D.	48.8	98	0.03	47.9	96	0.02	50.0	100
¹²¹ Sb	0.02	50	N.D.	51.8	104	0.02	50.1	100	0.02	52.6	105
¹³⁸ Ba	0.008	50	0.013	52.6	105	0.140	53.8	107	0.099	57.8	115
²⁰⁸ Pb	0.01	50	N.D.	52.1	104	0.08	53.4	107	0.07	56.5	113

N.D.: 未检出 (低于检出限)

加标回收率 (%) : (加标样品 - 未加标样品) / 加标浓度 × 100

*1: 未进行硫元素的加标回收试验。

*2: 质量数为 40 的钙元素分析仅限于 LabSolutions ICPMS Ver2.10 及以上版本进行。

■ 长期稳定性

为评估采用 ICPMS-2050 进行有机溶剂分析的长期稳定性，对轻质和中质馏分进行了约 6 小时的持续分析。

为确认定量结果的波动性，在样品分析前、每 10 个样品后及分析结束时，均对复核标准品进行了分析，结果如图 3 所示。所有复核标准品的定量结果均处于配制浓度 90% 至 110% 的范围内，符合 ASTM D8110-17 的验证要求（红色虚线）。

此外，图 4 显示了约 6 小时内内标元素信号强度的变化情况。内标元素信号强度变化保持在 90% 至 120% 之间，同样满足 ASTM D8110-17 标准规定的 50% 至 150% 验证要求（红色虚线）。

上述结果表明，ICPMS-2050 具备足够的有机溶剂样品分析长期稳定性。

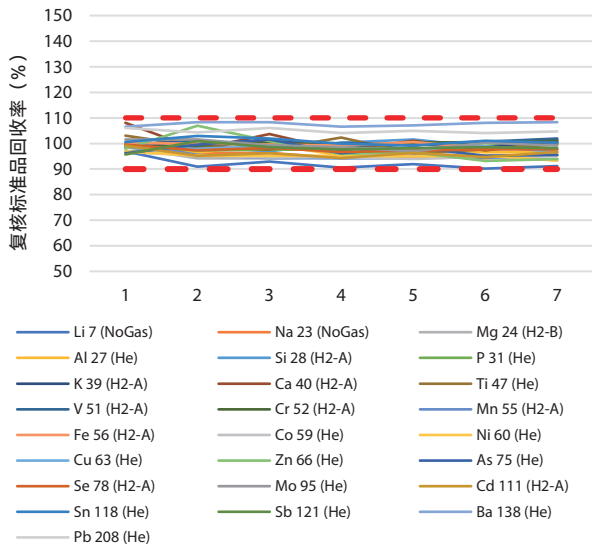


图3 复核标准品回收率

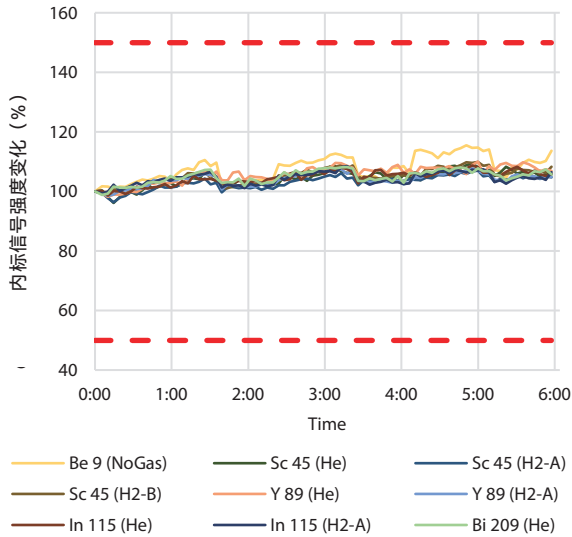


图4 内标元素信号强度变化

■ 结论

在本应用报告中，使用 ICPMS-2050 和有机溶剂进样系统对轻质和中质馏分中的金属元素进行了分析。加标回收试验和残渣燃料油标准物质的分析获得了良好结果，表明仅通过有机溶剂稀释的简单样品前处理方法即可准确定量轻质和中质馏分中的痕量金属元素。此外，复核标准品的回收率和内标元素的信号强度变化也满足 ASTM D8110-17 的验证要求，证实了长期分析的稳定性。

由于无需进行酸分解等复杂步骤即可完成分析，降低了样品前处理过程中目标元素挥发或污染的风险。同时，采用耐溶剂的蠕动泵管可实现内标元素的在线添加，进一步缩短了样品前处理时间。

分析条件可从预设方法中直接调用，无需考虑有机溶剂的复杂分析条件。

< 参考文献 >

- 1) ASTM D7111-16 《电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定中质馏分燃料中痕量元素的标准试验方法》
- 2) ASTM D8110-17 《电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定馏分产品元素的标准试验方法》

< 相关应用 >

1. 使用 ICP-MS 测定润滑油中的添加剂元素和痕量元素，应用报告编号 01-00921A
2. 根据 ASTM D4951 分析润滑油中添加剂：ICPE-9820，应用报告编号 J111A
3. 根据 ASTM D5185 分析在用润滑油中的添加剂元素、磨损金属及污染物：ICPE-9820，应用报告编号 J114A

LabSolutions 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

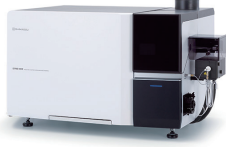
岛津应用云



第一版发行日：2025 年 8 月

> 请填写调查问卷

相关产品 部分产品可能已更新至新型号。



> ICPMS-2040系列/
ICPMS-2050系列
电感耦合等离子体质谱仪



> LabSolutions™
ICPMS Ver.2

相关解决方案

> 烃加工工业
(石油化工, 中国)

> 石油炼制

> 汽车行业

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务
/支持咨询

> 其他咨询