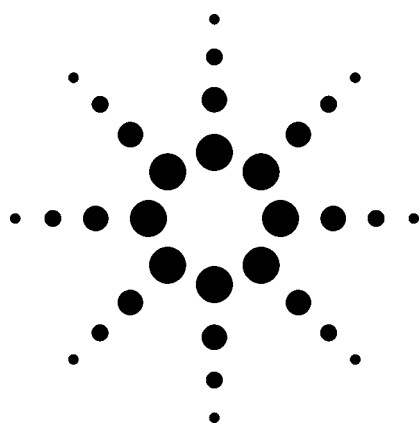




Agilent 7500ce ORS ICP-MS 直接分析汽油 中的元素 应用

石油化学

作者

Glenn Woods
Agilent Technologies Ltd.
5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport
UK

摘要

Agilent 7500ce ICP-MS 是分析汽油中的元素的极好检测工具。在多元分析技术中，它具有最好的检出限，不到 5 分钟就可以获得一套元素分析的全部数据。配置有八极杆反应池系统 (ORS) 的 7500ce 系统，只使用一个方法和一组条件即可保证直接测定样品中感兴趣的所有元素。采用开关碰撞池气体两种模式对所选元素的测定数据比较显示了 ORS 消除干扰的有效性。7500ce ORS 极好的长期稳定性也在实验数据中得到验证。

引言

传统观念一直认为 ICP-MS（电感耦合等离子体质谱）不太适合于有机基体中痕量金属元素的分析，因为存在着诸如样品引入、等离子体稳定性、接口以及透镜系统的碳沉积问题、碳基引发的各种干扰等问题。这些问题如果没有合适的硬件装置和方法学是很难克服的，即使是最容易分析的有机基体，即具有低蒸汽压的有机基体也是如此。

汽油由于其相对较高的蒸汽压和浸蚀性，将其直接喷入等离子体具有更特殊的问题。高蒸汽压通常引起等离子体不稳定，甚至导致等离子体熄灭，而有机溶剂的浸蚀性使大多数蠕动泵管不能使用。

不过，这些问题相对还是比较简单的，可以通过智能系统的设计，选择合适的样品引入系统硬件以及对等离子体的优化加以克服。7500 系列是商品化 ICP-MS 中唯一具有数字驱动固态等离子体 RF（射频）发生器的仪器。晶控固定频率（27.12 MHz）发生器的特点是具有高速实时的匹配网络，当分析挥发性的有机基体时，能够保持等离子体的稳定性。27.12 MHz 的等离子体已经显示出比其它更高频率的等离子体获得更高电离温度〔1〕，与 40.68 MHz 的等离子体相比，较高的电离温度可以改善基体的解离程度且金属氧化物率低〔2〕。

为了减少蒸汽压对等离子体的影响，必须将雾室冷却以改善雾化期间过剩的溶剂蒸气的冷凝现象。所有的 7500 ICP-MS 系统都具有 Peltier 冷却雾室，温度可以设置到 0 °C 以下，由此减少等离子体的溶剂负载。为了进一步减少高蒸汽压的影响，使用一个窄孔炬管注入管（内径 1.0 mm，代替标准的 2.5 mm 内径的注入管）。窄注入管减少了溶剂滴快速膨胀成为蒸气的影响。



Agilent Technologies

样品引入系统可以选用任何耐溶剂的样品提升管和雾化器，不过，为了减少污染的可能性，避免使用 Viton 样品提升管。本文中选用石英同心雾化器，在自提升虹吸吸入的条件下工作，以避免污染问题。

为了消除接口和透镜系统碳沉积的影响，需要在等离子体中引入氧气。对于水溶性溶剂，通常在水中稀释溶剂就足够了，因为可提供足够的氧将碳转化成 CO 或 CO₂。然而对于不易被水溶解的溶剂，将溶剂直接引入等离子体并加入氧气是必需的而且是相对容易的。7500 配有附加的质量流控制器，所以可以在雾化器和雾室之后将氧气加入到样品流中。这种配置无论有机基体为何，都可以允许全过程完全控制等离子体条件，使优化过程更加容易。

汽油中的痕量杂质

有机基体中需要测量的痕量杂质元素根据最终应用有所不同。汽油中的杂质必须控制到能保证其最终产品的质量，比如，保证得到可靠的燃烧性能。有些金属杂质，比如钒和铅，是催化剂毒物，因此必须保持在控制限以下，而其它有些具有腐蚀性的杂质也须控制其含量。此外，为了减少对环境的影响和满足法规要求，有些金属杂质也必须控制。汽油中杂质的类型和含量水平也可以作为除去工艺过程的指导；有些可溶于水的盐类是比较容易除去的，而有些可溶于有机相的金属（通常为卟啉 - 金属化合物）则是很难除去的。一种经济的方法通常是将高金属杂质的汽油产品用一种比较干净的汽油稀释。

样品制备和仪器条件

样品直接取自一个典型的石油公司的加油站油泵，分析采用的是 Agilent 7500ce ICP-MS 仪器，用同心雾化器和 Scott 型双层石英雾室，不必用额外的去溶剂化的装置。使用铂接口锥，允许加入氧气（与氩气以 50% 混合），氧气从单独的质量流控制器通道在雾室之后加入。系统配置一个具有 1 mm 内径注入管的 taper 炬管以改善等离子体的稳定性。

仪器条件列于表 1。

表 1. Agilent 7500ce ORS-ICP-MS 操作条件

参数	值
入射功率	1200 W
等离子体流速	15.0 L min ⁻¹
辅助气流速	1.0 L min ⁻¹
雾化气流速	0.70 L min ⁻¹
补充气流速	0.13 L min ⁻¹
50% O ₂ / 氩混合气流速	比例 7% (约 0.14 L min ⁻¹)
采样深度	9.0 mm
雾室温度	-5 °C

所有仪器条件由系统的 ChemStation PC 优化，包括所有气体，炬管位置以及样品引入参数。除了使用流速稍高的氢反应气流以去除 C2 对 Mg 的干扰外（高于 2 mL/min），ORS 池气体条件与水溶液样品所用的条件基本一样。

校准标样采用重量 - 重量稀释法配制，将储备标准（Conostan 油基标样）用汽油稀释配制而成。另外，加入内标混合溶液（含有 Be, Y, In 和 Bi）以补偿任何样品制备或较小的粘度差别。加入四个内标元素是以防样品中有可能存在其中哪个内标元素，以便数据处理和方法建立具有足够的灵活性。

数据采集

在 ORS 的氦气模式 [He]、氢气模式 [H₂] 以及无气体模式 [No Gas] 操作条件下采集数据。不同气体模式的选择一般取决于分析物。

氦气用于消除基体产生的干扰，不管干扰源如何。可用于单一的干扰物对分析物的干扰，比如 ArC 对 ⁵²Cr 的干扰，也可消除那些多种不同干扰物对某个特定元素的干扰，比如 ArCl, CaCl, ArSH 对 As 的干扰。由于氦气是惰性气体，所以不形成反应产物，它是靠能量歧视来消除多原子离子干扰的（干扰离子比分析离子失去更多的能量，因此被排出离子束）。氦气模式也可用于减少氩氧化物、金属氧化物以及金属卤化物干扰，比如 CaO, CeO, CaCl 等，可改善复杂基体中 Fe, As 以及受干扰的稀土元素 (REE) 的测量精准度。

H₂ 反应模式用于消除少数几个比较大的干扰物，例如：N₂ 与 CO 对 Si；Ar 对 Ca；C₂（源自汽油中的 C）对 Mg 以及 Ar₂ 对 Se 的干扰。除了 C₂（源自有机基体），这些都是熟知的严重且稳定的干扰，都来自等离子体化学反应。

ORS 模式之间的切换在一个采集程序中是自动进行的，因此不需要在各个模式重复分析每个样品。此外，由于适当的气体模式消除了所有干扰，所以不需要干扰校正公式。

为了比较反应池的性能，对几个受干扰的元素在无池气体模式也进行了测定。

On-Mass 测量

ORS 池模式可以测定多种同位素（这些同位素在许多种样品中一般难以用常规方法测定）。比如，铁的同位素 ⁵⁶Fe（⁵⁶Fe 受 ArO 和 CaO 的严重干扰）相对丰度要比 ⁵⁷Fe 高（⁵⁷Fe 受 ArOH 和 CaOH 的干扰），因此一旦采用 ORS 的氦气模式，消除干扰分析 ⁵⁶Fe 具有更好的灵敏度和检出限（DL）。

结果与讨论

表 2 显示的是汽油的定量数据和检出限。在气体模式和无池气体模式的比较中，Cr 和 Mg 存在着显著的 C 干扰。表中的粗体字数据仅为表观测定结果。

表中给出了 Cr 和 Cu 的两个无同位素重叠干扰的元素在两种模式的比较数据以及其它几个实际测定的元素分析结果（非必须测定的元素）。在氦气模式测定丰度最大的同位素是缺省的分析模式。

几个元素的校准曲线示于图 1–5。注意 Mg（图 1a）和 Cr（图 2a）的校准曲线是无气体模式；尽管也是线性关系，但由于有机基体（C₂ 和 ArCl）的干扰，因此校正曲线存在较大的偏移。图 1b 和 2b 显示出各自的干扰已经被显著降低。

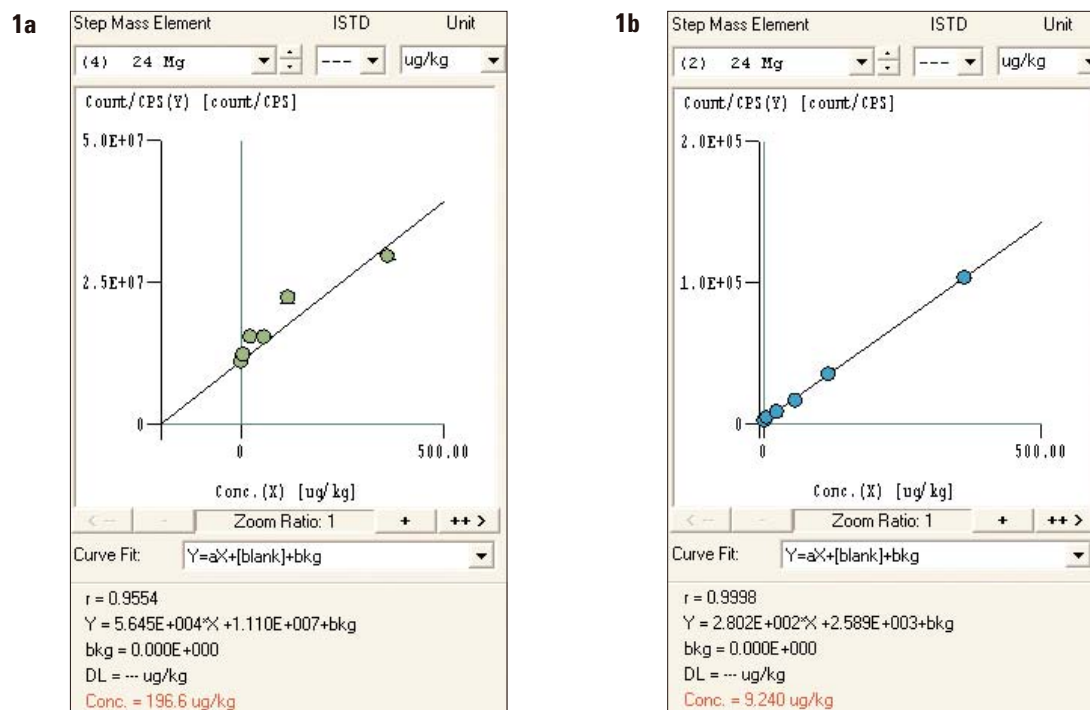


图 1. 1a) 镁的校准曲线（无气体模式）。注意由于 C₂ 干扰（左）测定样品所得表观浓度为 196.6 μg/kg
1b) 镁的校准曲线（H₂ 模式）。测定结果浓度为 9.24 μg/kg（右）

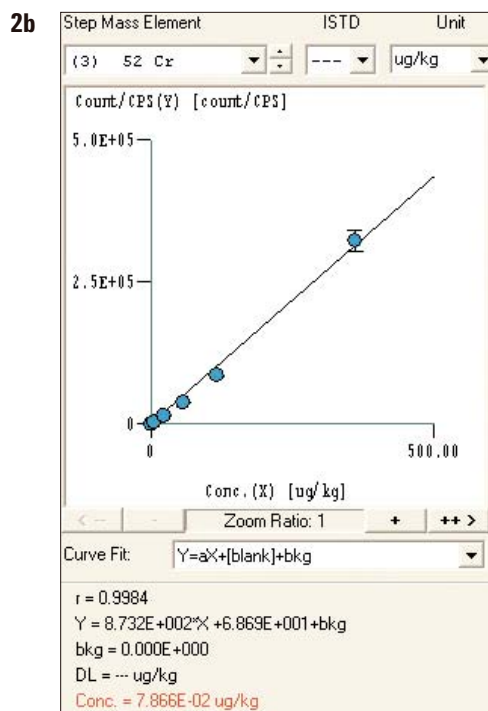
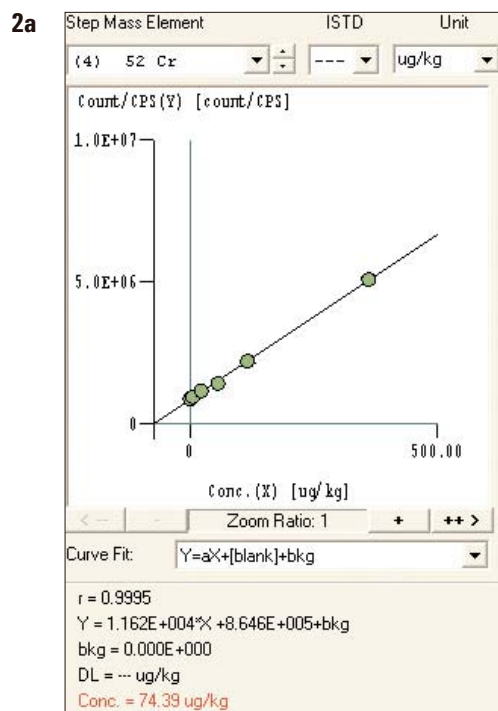


图 2. 2a) Cr 校准曲线 (无气体模式)。注意由于 Ar C 的干扰, 测定表观浓度为 74.4 $\mu\text{g/kg}$
 2b) Cr 校准曲线 (He 模式), 测定浓度为 0.078 $\mu\text{g/kg}$

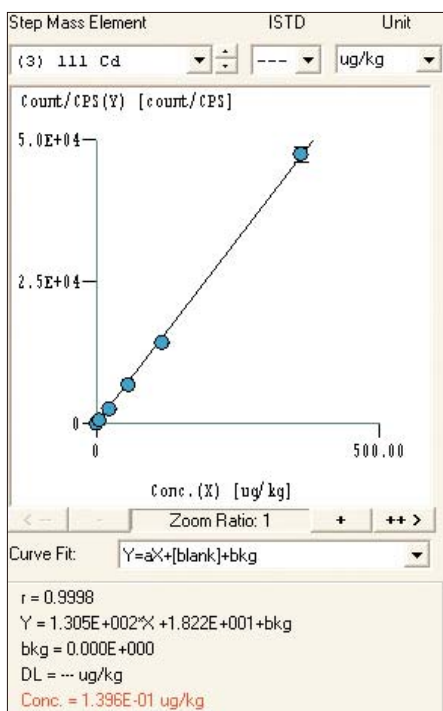


图 3. Cd 校准曲线 (He 模式)

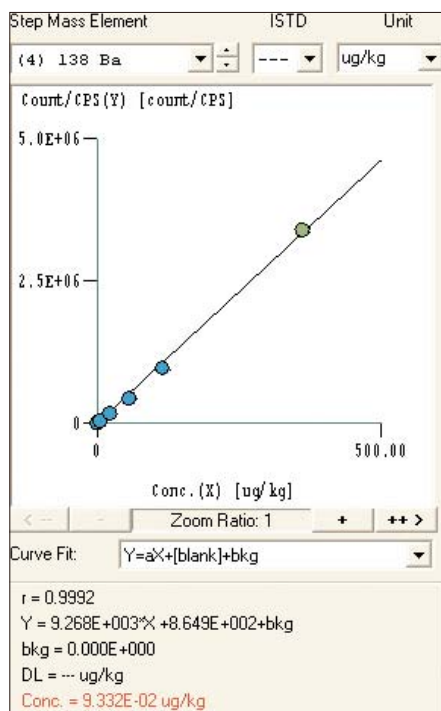


图 4. Ba 校准曲线 (无气体模式)

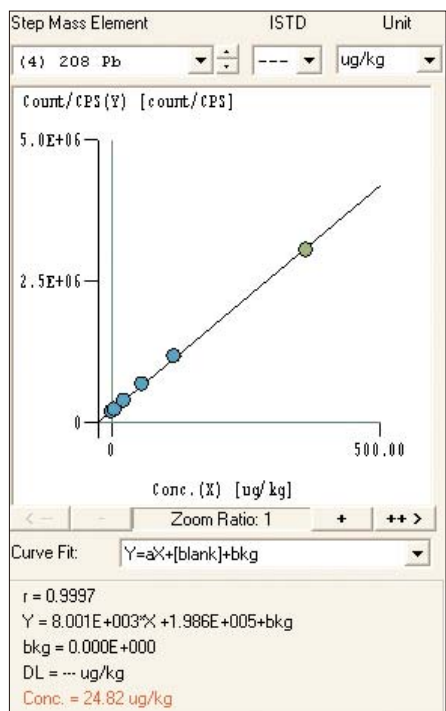


图 5. Pb 的校准曲线（无气体模式）

应指出的是由于在不纯的汽油中磷和硅浓度较高，致使其检出限（DL）数据要比一般的有机基体中高。

在无气体模式中，所有受干扰元素都观测到了来自样品基体的干扰影响，尤其是那些受碳基重叠干扰的元素。比如，在无气体模式时，Al 受 CN 的干扰，而 Cr 受 ArC 的干扰；一旦采用了气体模式，定量分析结果之间的比较就证实了这一点。Cd 的数据也在 He 模式得到了改善，因为 MoO 对该元素的干扰得到了消除。

表 2. 汽油的定量结果和检出限数据*

元素	质量	浓度	浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差	3 σ 检测限
B	11	H ₂	2.11	0.2584	0.775
Na	23	No gas	1.57	0.009118	0.027
Mg	24	H ₂	9.24	0.08363	0.251
Mg	24	No gas	196.60	1.565	4.695
Al	27	He	1.36	0.2526	0.758
Al	27	No gas	56.86	0.1229	0.369
Si	28	H ₂	316.80	10.91	32.730
P	31	No gas	310.40	0.9064	2.719
Ca	40	H ₂	5.31	0.1445	0.434
Ti	47	He	0.18	0.1515	0.455
V	51	He	0.04	0.004013	0.012
Cr	52	He	0.08	0.001157	0.003
Cr	52	No gas	74.39	0.275	0.825
Cr	53	He	0.05	0.005534	0.017
Cr	53	No gas	32.61	1.035	3.105
Mn	55	He	0.33	0.01104	0.033
Fe	56	He	2.85	0.03929	0.118
Fe	56	No gas	8.35	0.1046	0.314
Ni	60	He	0.17	0.02741	0.082
Cu	63	He	2.10	0.04912	0.147
Cu	65	He	2.16	0.04511	0.135
Zn	66	He	12.18	0.5757	1.727
Mo	95	No gas	1.76	0.02916	0.087
Ag	107	No gas	1.03	0.01434	0.043
Cd	111	He	0.14	0.03079	0.092
Cd	111	No gas	0.88	0.04549	0.136
Sn	118	No gas	0.51	0.003098	0.009
Ba	138	No gas	0.09	0.003994	0.012
Pb	208	No gas	24.82	0.0648	0.194

*以适当池模式采集的数据和选择的受干扰元素在无气体模式采集的数据（粗体）比较，强调采用无气体模式 ICP-MS 获得的数据的不正确性。所有数据的单位是 $\mu\text{g/kg}$ 。

注意同一个元素的不同同位素（池模式）采集的数据是可重现的。这一点很好地说明了反应池技术能有效地去除基体和来自等离子体的各类干扰。

由于 He 完全是惰性介质，不会产生对其它质量区域有干扰的副反应。另外，氦气不与分析离子反应 — 因此 ORS 实质上是作为一个简单的消除所有多原子干扰的分子过滤器。

加标回收

由于没有可利用的商品汽油中无机成分分析用参考物质，所以做了样品加标回收实验以测试该方法的性能。样品的百分回收率列于表 3。回收很好，尽管铅比其它元素回收高，这可能是由于该样品中铅本底浓度较高。磷和硅加标浓度高一些，因为样品中浓度较高。

表 3. 汽油基体中的加标回收

	加标量 (56.2 µg/kg)	% 回收率
Na/23 [No gas]	57.4569	102.2
Mg/24 [H ₂]	58.435	103.9
Al/27 [He]	55.7417	99.2
Ca/40 [H ₂]	59.7195	106.2
Ti/47 [He]	59.566	106.0
V/51 [He]	52.5743	93.5
Cr/52 [He]	54.9369	97.7
Cr/53 [He]	55.508	98.7
Mn/55 [He]	56.1541	99.9
Fe/56 [He]	57.075	101.5
Ni/60 [He]	58.916	104.8
Cu/63 [He]	54.745	97.4
Cu/65 [He]	55.647	99.0
Zn/66 [He]	56.38	100.3
Mo/95 [No gas]	50.02	89.0
Ag/107 [No gas]	58.948	104.9
Cd/111 [He]	61.739	109.8
Sn/118 [No gas]	54.4923	96.9
Ba/138 [No gas]	51.775	92.1
Pb/208 [No gas]	67.24	119.6
	加标量 (360.82 µg/kg)	% 回收率
Si/28 [H ₂]	388.39	107.6
P/31 [No gas]	396.62	109.9

仪器稳定性

上述结果表明, 7500ce ORS 方法对于汽油基体样品分析性能非常好。然而, 如果数据不能重现或如果扩大样品批次时稳定性差的话, 那么这样的方法对于常规分析的应用价值也不大。为了证实该方法的稳定性, 将一个样品加标后连续运行大约 5 小时。图 6 是这个加标汽油样品在分析期间的回收率, 与第一次重复测定做了归一化处理。结果证明了 7500ce 的卓越性能, 说明它可以作为常规技术来应用。

结论

本研究结果表明, 采用 ORS 池气体模式可以容易地实现一般 ICP-MS 难以测定的痕量水平的许多同位素。它可以消除碳基干扰, 比如: $^{12}\text{C}_2$ 对 Mg ; $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ 对 Al ; $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 对 ^{28}Si ; $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr ; $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$ 对 ^{53}Cr 以及来自其它元素的干扰粒子: $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 对 ^{63}Cu ; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 对 ^{56}Fe ; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ 和 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ 对

^{57}Fe ; $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ 和 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ 对 ^{66}Zn , 还有许多其它潜在的各种基体的干扰。最重要的是, 对于大多数干扰的消除方法而言, 采用的是 He 模式的能量歧视效应和物理过程, 反应气体 (H_2) 只有对最强的干扰 (Mg , Ca 和 Si) 才需要。这就使得仪器条件设置和操作简单化。方法建立快捷容易, 只需要一组池条件即可, 不需要预先了解样品的情况, 也不需要设置干扰校正公式或每日更新之。

参考文献

1. B. Capelle, J. M. Mermet, J. P. Robin; (1982) *Appl Spectrosc* **36**, 102–106.
2. C. J. Park, K. W. Lee; (1991) *J Anal At Spectrom*; **6**, 431–437.

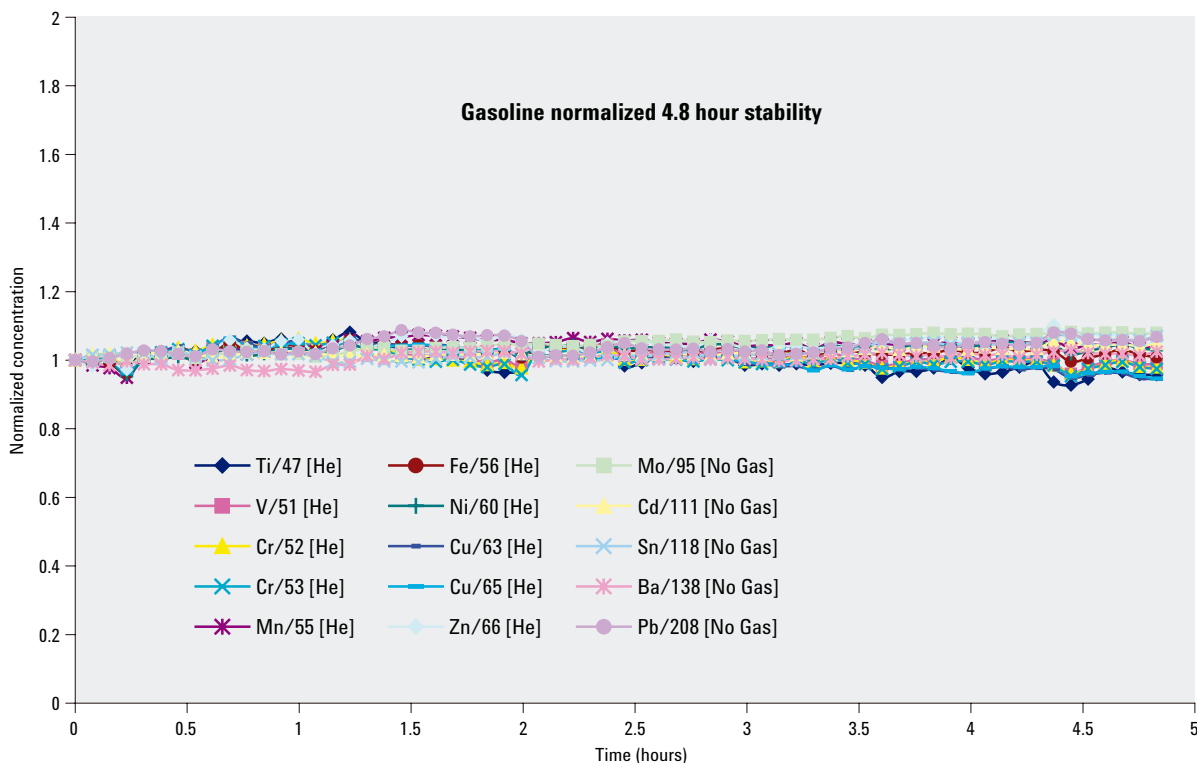


图 6. 归一化（相对于第一次分析）的加标汽油连续吸入 4.8 小时的稳定性

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请登录我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn。

对安捷伦本材料中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损失概不负责。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2005

2005 年 11 月 4 日中国印刷
5989-4147CHCN



Agilent Technologies