

Agilent 4200/4210 微波等离子体原子发射光谱仪直接对原油进行多元素分析

应用简报

石化、能源和燃料

作者

Jenny Nelson¹、Greg Gilleland¹、
Laura Poirier²、David Leong²、
Paul Hajdu² 和
Francisco Lopez-Linares²

1. 美国安捷伦科技公司
2. 美国雪佛龙能源技术公司石油和材料表征部



前言

了解原油中的金属浓度对石油工业产品周期内的所有阶段都至关重要。金属可用于监测油田中的原油迁移，发现商机，影响催化剂效果或使催化剂失活，并成为最终产品质量和特性的组成部分。密切监测金属也有助于避免环境问题，如石化设备老化和土地开垦造成的土壤污染。

Agilent 4210 MP-AES
已得到验证



Agilent Technologies

通常，石油实验室采用电感耦合等离子体光学发射光谱 (ICP-OES)、ICP-质谱 (ICP-MS)、火焰原子吸收 (FAAS)、X 射线荧光 (XRF) 和中子活化分析 (NAA) 等技术对水溶液或有机样品中的元素进行鉴定和定量分析。然而，微波等离子体原子发射光谱 (MP-AES) 是该领域一种合适的可替代技术，越来越广泛地应用于多种样品类型（包括复杂的有机基质）中的多元素分析。此外，石油工业作业区域或偏远地区通常需要进行元素分析，这对位置提出了挑战。Agilent 4200 MP-AES 利用磁耦合微波能量和氮气产生强劲而稳定的等离子体。等离子体所需的氮气可通过 Agilent 4107 氮气发生器直接从空气中提取或从氮气柱瓦瓶中提取。与传统的火焰原子吸收和 ICP 技术相比，MP-AES 无需使用昂贵气体（如氦气）和可燃性气体（如乙炔）来维持原子化/离子化源运行，从而降低了运行成本，实现了安全的无人值守式运行。

几种 ASTM 方法可用于测定原油中的元素。例如，ASTM D7691 规定，ICP-OES 可分析有机溶剂稀释后的原油中的 S、V、Fe 和 Ni。ASTM D5708 和 D5863 均规定，酸消解或有机溶剂直接稀释后，可用 ICP-OES 测定 Ni、V 和 Fe，或用 FAAS 测定 Ni、V、Fe 和 Na。

本应用简报中，以邻二甲苯对样品进行 1:10 的简单稀释后，采用 Agilent 4200 MP-AES 分析 20 种原油样品中的 V、Ca、Fe、Ni 和 Na。结合 ICP-OES 和 ICP-MS 获得的结果以便进行比较。本应用还适用于 Agilent 4210 MP-AES 仪器。

实验部分

仪器

使用 Agilent 4200 MP-AES 完成所有的测定，氮气由 Agilent 4107 氮气发生器提供。样品引入系统由 MicroMist 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和耐腐蚀样品管路组成。外部气体控制模块 (EGCM) 附件用于将空气气流注入等离子体中，以防止碳沉积物在炬管中累积，克服分析有机样品时可能出现的任何等离子体不稳定问题，并减少等离子体中由碳物质引起的背景发射。

仪器由直观的 MP Expert 软件控制。MP-AES 涵盖连续波长范围，选定元素后，MP Expert 软件自动添加推荐波长、雾化器流速和 EGCM 设置，简化了方法开发。功能强大的自动背景校正模式可轻松处理有机基质引起的任何背景发射，在无需用户干预的情况下，实现准确校正。

仪器运行条件和分析物设置列于表 1a 和表 1b 中。

表 1a. Agilent 4200 MP-AES 的运行条件

参数	值
EGCM 设置	低
泵速 (RPM)	5
样品管	氟橡胶有机黑色/黑色
废液管	氟橡胶有机蓝色/蓝色
读取时间 (s)	3
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	55
稳定延迟时间 (s)	10
提升期间快泵	是
背景校正	自动

表 1b. 分析物波长和雾化器流速列表

元素	波长 (nm)	雾化气流速 (L/min)
Ca	396.847	0.7
Fe	259.940	0.7
K	769.897	0.7
Na	588.995	0.7
Ni	341.476	0.7
V	311.070	0.7
Sc(内标)	335.372	0.7

标准品与样品

本研究分析了 20 种原油样品，涵盖了美国石油协会 (API) 收录的大部分类型的比重、氮和硫 (N&S) 含量以及密度。

每个原油样品与邻二甲苯 (Fisher Scientific) 按 1:10 左右的重量比进行稀释。将矿物油基体改性剂 (Fisher Scientific)、分散剂 (Chevron Oronite) 和内标钪 (Conostan[®]) 加入所有的标准品、样品和空白中，使每种溶液的总油浓度为 10% (w/w)。与酸消解相比，样品稀释最大程度缩短了样品前处理时间，从而确保大部分样品能够及时得到分析，同时尽可能减少了分析物损失和污染。

以事先制备的邻二甲苯稀释剂按重量比稀释 Conostan[®] S-21+K 标准品，制得 0、2、5 和 10 ppm 浓度的 V、Ca、Fe、Ni、Na 和 K 校准标样。将含有基体改性剂和钪内标的邻二甲苯稀释剂作为空白进行校准。

为了测定 Ca、Fe、K、Na、Ni 和 V 的回收率，将 885 ppm Conostan[®] S-21+K 标准品对原油样品加标。

结果与讨论

工作校准范围

Fe 的校准曲线如图 1 所示，突出了 MP-AES 的工作范围。所有相关系数均大于 0.999 (表 2)。

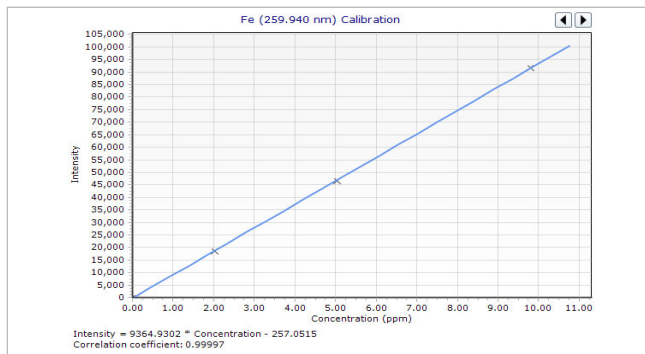


图 1. Fe 259.940 nm 的校准曲线

表 2. 波长与工作校准浓度范围

元素与波长 (nm)	浓度范围 (ppm)	相关系数	校准拟合
Fe 259.940	0-10	0.9999	线性
V 311.070	0-10	1.0000	有理
Ni 341.476	0-10	0.9999	有理
Ca 396.847	0-10	1.0000	有理
Na 588.995	0-10	1.0000	有理
K 769.897	0-10	0.9998	有理

方法检测限

方法检测限 (MDL) (3σ) 通过连续测量 10 次空白读数计算得到。MDL (表 3) 证明了 Agilent 4200 MP-AES 能够提供出色的检测限。

表 3. Fe、V、Ni、Ca、Na 和 K 的方法检测限 (ppm)

元素与波长 (nm)	MDL (ppm)
Fe 259.940	0.016
V 311.070	0.009
Ni 341.476	0.008
Ca 396.847	0.015
Na 588.995	0.022
K 769.897	0.190

QC 加标回收率测试

为了检验方法的正确性，本实验进行了 3 次独立的质量控制 (QC) 加标回收率测试。首先，在校准中间浓度 (5 ppm)，连续校准验证 (CCV) 样品分析 7 次，其回收率在目标值的 $\pm 10\%$ 之内。

然后，向原油样品中加入 885 ppm 的 S21+K，以此验证方法在高浓度水平下的性能，所有回收率均在 $\pm 10\%$ 之内。最后，有证标准样品燃油 (NIST, Gaithersburg MD) 中的 NIST 1634c 痕量元素分析 7 次，仅测定其中的钒（标准值为 28.19 ppm）和镍（标准值为 17.54 ppm），其回收率均在 $\pm 10\%$ 之内。数据总结列于表 4 中。

表 4. CCV 样品、S21+K 加标原油样品和燃油 CRM 中的 NIST 1634c 痕量元素的 QC 加标回收率结果

	元素与波长 (nm)					
	Fe 259.940	V 311.070	Ni 341.476	Ca 396.847	Na 588.995	K 769.897
5 ppm CCV 样品 (平均值, n = 7)	4.83	4.94	4.96	5.03	4.94	5.04
%回收率	97	99	99	101	99	101
885 ppm S-21+K 加标样品 (平均值, n = 7)	862.9	894.4	876.5	853.0	834.9	940.9
标准值 (ppm)	885.0	885.0	885.0	885.0	885.0	885.0
%回收率	98	101	99	96	94	106
NIST 1634c CRM (平均值, n = 7)	-	30.95	18.03	-	-	-
标准值 (ppm)	-	28.19	17.54	-	-	-
%回收率	-	110	103	-	-	-

原油样品的加标回收率

向原油样品中加入 79.89 ppm 的 S21+K，重复操作 3 次以检验方法的准确性。加标回收率结果如表 5 所示。对于所有分析物，回收率均在目标值的 $\pm 10\%$ 范围内。结果证明，4200 MP-AES 能够准确分析 Fe、V、Ni、Ca 和 K 加标样品。

表 5. 原油样品中 79.89 ppm 浓度的加标回收率测试结果

	元素与波长 (nm)					
	Fe 259.940	V 311.070	Ni 341.476	Ca 396.847	Na 588.995	K 769.897
平均值 (ppm)	74.24	78.23	75.82	76.45	72.43	75.60
加标浓度 (ppm)	76.89	76.89	76.89	76.89	76.89	76.89
%回收率	97	102	99	99	94	98

原油样品分析

针对 MP-AES 开发的方法用于测定 20 种原油样品中的 Fe、V、Ni、Ca 和 Na。表 6a 和表 6b 显示了 S1、S10 和 S20 三种原油样品的测量结果。结果显示，不同原油样品之间每种元素的浓度水平各不相同。“S20”样品分析两次，两组结果之间具有良好的 consistency。

表 6a. 原油样品 S1、S10 和 S20 中金属杂质的浓度测定值 (ppm)

样品	Fe 259.940 (nm)	SD	V 311.070 (nm)	SD	Ni 341.476 (nm)	SD
S1	0.46	0.13	13.86	0.03	9.51	0.05
S10	9.65	0.57	0.13	0.03	0.87	0.03
S20	130.99	1.05	87.48	0.21	68.08	0.18
*S20b	130.81	0.86	87.08	0.32	68.15	0.06

表 6b. 原油样品 S1、S10 和 S20 中金属杂质的浓度测定值 (ppm)

样品	Ca 396.847 nm	SD	Na 588.995 nm	SD
S1	< LOD	-	< LOD	-
S10	5.05	0.33	5.99	0.39
S20	58.29	0.27	26.59	0.41
*S20b	59.43	0.62	25.89	0.22

* S20 的第二份样品

< LOD 表明结果低于检测限

与 ICP-MS/ICP-OES 的结果比较

MP-AES 对 20 种原油样品中的 Ni、V、Fe 和 Ca 的定量分析结果与 ICP-OES 和 ICP-MS 联用获得的数据一致性良好，表明两种技术之间具有很好的相关性 (图 2)。

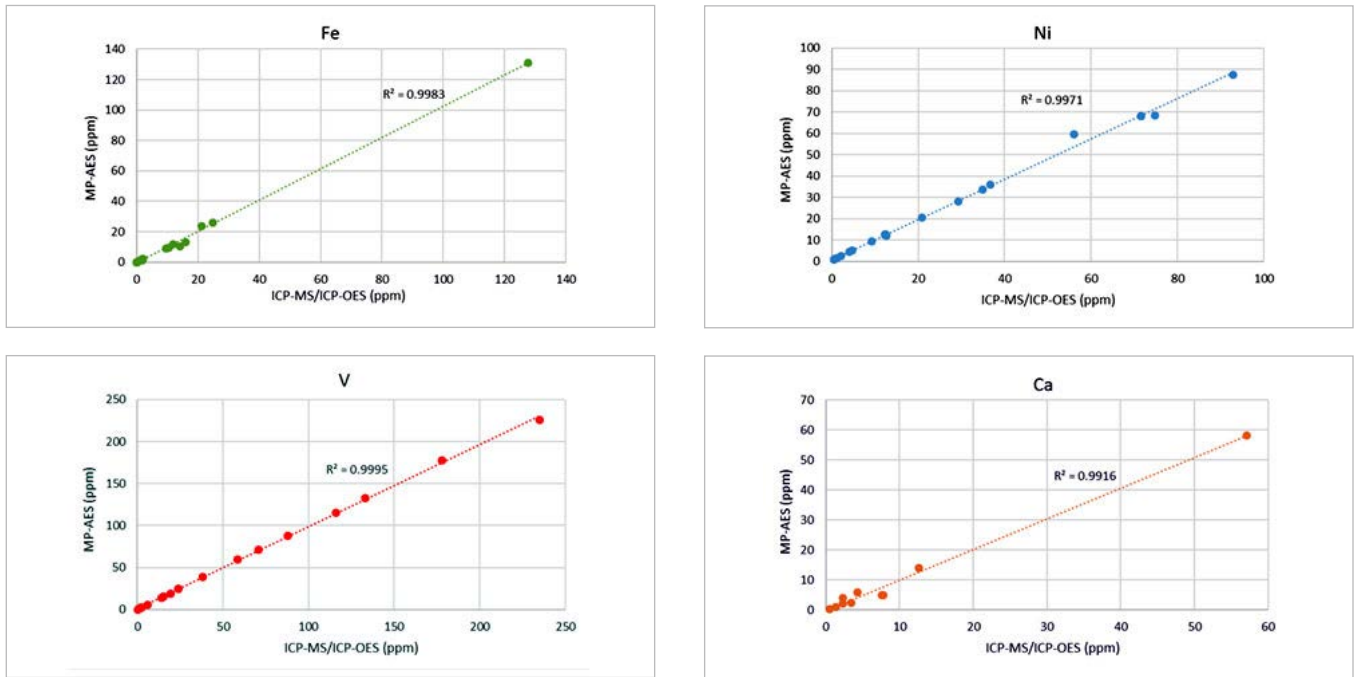


图 2. ICP-MS 和 ICP-OES 联用以及 MP-AES 测量原油样品中的 Ni、V、Fe 和 Ca 的结果比较，包括相关系数

结论

相对于 ASTM D7691 中定义的前处理方法和步骤，配备 EGCM 附件的 Agilent 4200 MP-AES 对邻二甲苯 10 倍简单稀释的 20 种原油样品成功进行了分析。

在此复杂的基质中，Ni、V、Fe、Ca、Na 和 K 均取得了出色的检测限和加标回收率。

3 种 QC 测试物质分析所得到的回收率处于实际/标准值的 $\pm 10\%$ 以内。以宽 API 范围的原油样品做评估，MP-AES 的结果与 ICP-OES 或 ICP-MS 获得的测量值相当。

4200 仪器采用氮气型等离子体，无需使用乙炔等危险气体，显著降低了持续气体供应所造成的运行成本，大大提升了实验室在无人值守运行时的安全性。

新一代 MP Expert 软件进一步提高了分析效率，该软件具备同步自动背景校正和一系列简单易用的功能，包括针对具体应用的软件程序以及即插即用硬件，简化了方法开发和炬管校准，只需简单培训即可轻松上手。

参考文献

J. Nelson, G. Gilleland, L. Poirier, D. Leong, P. Hajdu, and F. Lopez-Linares, *Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, *Energy & Fuels*, 2015, 29 (9), 5587–5594.

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

Agilent **4210 MP-AES**
已得到验证



本档中列出的结果均由 4200 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 4210 MP-AES

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016 年 9 月 1 日，中国出版
出版号：5991-7104CHCN