

使用 ICP-MS/MS 对沥青质溶液进行单纳米颗粒分析

Agilent 8900 和 ICP-MS MassHunter 软件模块简化了 spICP-MS 分析



作者

Jenny Nelson
安捷伦科技公司，美国

Michiko Yamanaka
安捷伦科技公司，日本

Francisco Lopez-Linares,
Laura Poirier, Estrella Rogel
雪佛龙能源技术公司，美国

前言

单颗粒 ICP-MS (spICP-MS) 越来越多地用于表征分散在水性介质中的样品纳米颗粒 (NP) 含量^[1-5]。在多个行业（包括炼油、石油化工和半导体制造）中，测定烃类基质中的纳米颗粒也引起了人们的关注。本研究报告了一种使用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 对石油的重质沥青质馏分中的纳米颗粒进行多元素表征的新方法^[6]。该方法可用于区分存在于纳米颗粒中的和溶解态的金属含量。因此，它有利于人们拓宽对原油和石油相关产品中金属的作用和构成的理解。该方法还能更广泛地用于表征其他烃类基质（例如半导体工业中使用的 NMP、PGMEA、乙酸丁酯及其他有机溶剂）中的纳米颗粒污染物。

在 spICP-MS 分析中，ICP-MS 使用快速时间分辨采集模式来测量每个纳米颗粒通过等离子体时产生的信号。ICP-MS 的高灵敏度和低背景噪音可以区分单个纳米颗粒产生的信号，并且 ICP-MS/MS 大大增强了这些关键性能特征。使用串联 MS (MS/MS) 操作可实现优异的干扰控制，意味着 ICP-MS/MS 尤其适用于分析纳米颗粒中一些最受关注的元素，如 Si、Ti、Fe、S 等。

纳米颗粒信号峰的强度与颗粒粒径和颗粒内分析物元素的浓度（质量分数）成正比。单个纳米颗粒信号的频率与样品中纳米颗粒的数量成正比，从而可以通过单次 ICP-MS 测量计算纳米颗粒的粒径分布、颗粒数、颗粒浓度和溶解态金属浓度。使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的可选单纳米颗粒应用模块，可简化纳米颗粒方法设置、采集、校准和数据报告。

在本研究中，采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 的 spICP-MS 采集模式鉴定和表征沥青质（重油馏分和沥青中的一类复杂的高分子量烃类）中的痕量元素。沥青质按其溶解度等级进行定义。它们可溶于芳烃（如苯或甲苯），但不溶于较轻的链烷烃，如正戊烷或正庚烷。沥青质以及蜡质和树脂在石化加工中受到关注，因为它们可以沉积在设备和管道中，从而导致各种生产问题。沥青质还包含高比例的原油中的金属，包括 V 和 Ni 等元素，它们可使催化剂中毒，影响炼油过程。

在沥青质样品中检出了铁基和钼基的纳米颗粒。相比之下，V 和 Ni 主要以溶解态金属存在，可能是金属卟啉及其他有机金属形式。实验提供了沥青质样品中 Fe 和 Mo 纳米颗粒数量浓度和粒径分布的数据，并给出了溶解态金属的含量。结果突出表明了 spICP-MS 在对沥青质、原油、石油衍生材料及其他有机样品类型中的金属纳米颗粒以及溶解态金属进行常规表征方面的潜力。

实验部分

试剂与样品

在整个研究中使用痕量金属级纯度的化学品⁶。

从不同来源获得以下三种沥青质样品：

- 沥青质 A — 重质墨西哥原油 (14° American Petroleum Institute, API)
- 沥青质 B — 从潜水泵中回收的沥青质沉积物
- 沥青质 C — 从生产特种沥青的工厂获得的氧化沥青

样品前处理

使用正庚烷以 1/20 的样品/溶剂比从样品基质中提取沥青质。将原油/庚烷混合物加热至 80 °C。一小时后，通过 0.8 μm 膜过滤器过滤混合物，回收未溶解的沥青质。

总金属含量的校准标样制备

用于总量分析的校准标样溶液由 Conostan (Quebec, Canada) S-21+K 油类多元素有机金属标准品制得。稀释剂包含痕量金属级纯度的邻二甲苯 (Fisher Scientific)、基体改性剂（由矿物油制成；Fisher Scientific）和分散剂 (Chevron Oronite)。将钷和钷用作内标，其加标浓度分别为 0.1 mg/kg 和 5 mg/kg。

由 10 mg/kg Conostan 多元素标样和邻二甲苯稀释剂，按重量制备各种目标元素浓度范围为 1–1000 μg/kg 的多元素校准标样。将稀释剂溶液用作校准空白。

纳米颗粒标准物质和样品前处理

使用 60 nm 银 (Ag) 纳米颗粒标准物质 (nanoComposix) 来计算雾化器效率。用邻二甲苯（中间通过丙二醇甲醚乙酸酯介质，PGMEA）将 Ag 纳米颗粒标准物质和三个沥青质样品稀释至颗粒浓度介于 40 ng/g 和 1000 ng/g 之间。将溶液超声处理 5 分钟，以确保样品均匀性。通过测量用邻二甲苯制备的各种目标分析物 (10.0 μg/g) 的元素标样来测定元素响应因子。

总金属含量的湿法酸消解

每个样品各取 1–5 g，向样品中加入 1–2 mL H₂SO₄ (93%–98% w/w)，然后在 100 °C 加热板上加热 4 小时。然后对溶液进行灰化处理，如参考文献 6 中所述。加入 6 mL HCl (34%–37% w/w) 和 2 mL HNO₃ (67%–70% w/w)，然后在 100 °C 加热板上再次加热 1 小时。在分析之前，加入 Sc 作为内标（使 Sc 最终浓度达到 5 mg/kg），并用 Milli-Q 水将溶液稀释至最终体积 25 mL。

仪器

使用配备标准玻璃同心雾化器和帕尔贴冷却石英雾化室的 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。对于在有机溶剂中制得的样品的分析（稀释的沥青质样品中的 spICP-MS 分析和总金属含量测定），使用 1.0 mm 内径中心管的石英炬管代替 2.5 mm 中心管的标准石英炬管。

对于有机样品分析，在雾化室之后，将氩氧混合气（含 20% 氧气的 Ar）加入中心管气流中。添加 O₂ 用于分解碳基质，从而避免碳沉积到采样锥和截取锥上。在添加 O₂ 的反应性较强的等离子体环境中，需要使用更耐化学腐蚀的可选铂采样锥和截取锥。

ICP-MS/MS 的高灵敏度使得用于纳米颗粒分析的样品能够在邻二甲苯中被稀释 2100 至 2700 倍。应用高稀释倍数，可大幅降低胶体颗粒在雾化后团聚的风险。稀释可确保纳米颗粒分散在溶液中，使得每个纳米颗粒可单独通过等离子体。因此，测得的信号峰各自由单个颗粒产生，而不是由多个重叠的颗粒信号产生。

在快速时间分辨分析（快速 TRA）模式下采集每个纳米颗粒目标元素的信号强度，驻留时间为每个数据点 0.1 ms (100 μs)，测定之间无需稳定时间。对于 Fe 和 Mo 纳米颗粒，在 MS/MS 模式下以原位质量模式测量信号。对于原位质量测量，将两个四极杆 (Q1 和 Q2) 分别设置为目标分析物离子质量数 m/z 56 (对于 Fe) 和 m/z 95 (对于 Mo)。在 8900 ORS 中使用氦气 (He) 作为反应池气体来控制多原子干扰（主要是 m/z 56 处 ArO 对 Fe 的干扰）。采用 He 碰撞气的原位质量测量也用于测定 V 和 Ni（仅溶解浓度 — 未检测到纳米颗粒）。ICP-MS/MS 操作条件见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	值
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	10
载气流量 (L/min)	0.35
雾化室温度 (°C)	-5
可选气体 (L/min) (Ar 80%, O ₂ 20%)	0.35
驻留时间 (ms)	0.1
He 池气体流量 (mL/min)	5.0

简化工作流程

使用 ICP-MS MassHunter 软件的可选单纳米颗粒应用模块进行纳米颗粒数据采集和分析。spICP-MS 方法向导可引导用户完成纳米颗粒方法设置、数据采集、数据分析以及纳米颗粒结果数据的展示。

雾化效率

雾化效率是输送到等离子体中的分析物（气溶胶）的量与进入雾化器的分析物（溶液）的量的比值。在本研究中，使用粒径已知 (60 nm) 的 Ag 纳米颗粒标准物质测定雾化效率。首先将标准物质分散在 PGMEA 中，然后在邻二甲苯中进一步稀释。结果发现，由 Ag 纳米颗粒标准物质的标准粒径计算得出的雾化效率为 0.065，即 6.5%。

结果与讨论

纳米颗粒粒径分布

使用 sp-ICP-MS 方法在沥青质样品中检测到包含 Fe 和 Mo 的纳米颗粒。相比之下，V 和 Ni 的信号是连续的，而不是由这些元素的簇离子或颗粒引起的离散信号脉冲。该实验表明，V 和 Ni 最有可能以溶解态金属配合物的形式存在。样品 B 中 Fe (图 1) 和样品 A (图 2) 中 Mo 的 TRA 信号图显示了信号强度与时间的关系图。在 spICP-MS 中，每个颗粒信号“离子团”的峰面积可用于计算颗粒质量，从而计算粒径。

根据文献报告，Fe 纳米颗粒最有可能以铁氧化物 (Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)^[7] 和磁黄铁矿 (FeS)^[8] 的形式存在。Mo 纳米颗粒最有可能以辉钼矿 (MoS_2) 的形式存在^[9]，其很容易由存在于原油重馏分中的油溶性 Mo 配合物形成^[10,11]。

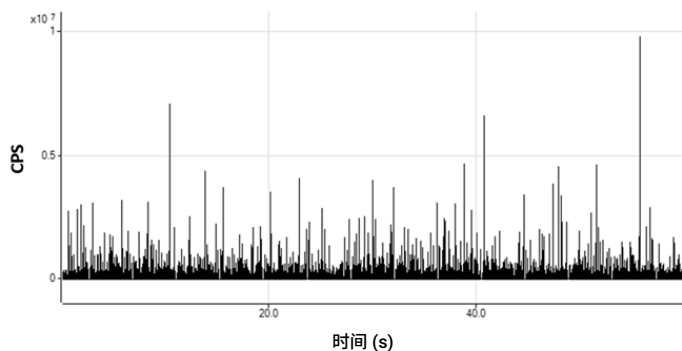


图 1. 沥青质样品 B: Fe (m/z 56) 的每秒计数 (cps) 的典型信号随时间的变化

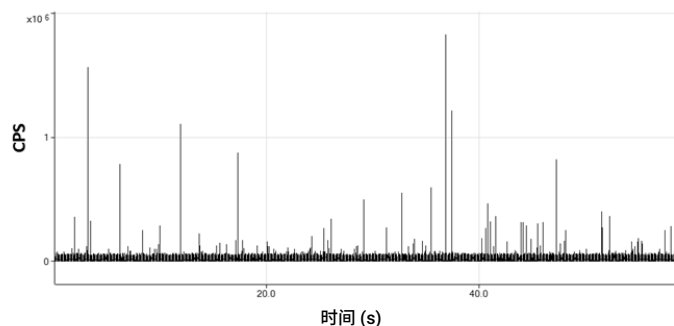


图 2. 沥青质样品 A: Mo (m/z 95) 的每秒计数 (cps) 的典型信号随时间的变化

假设 Fe 纳米颗粒由 Fe_2O_3 组成、Mo 纳米颗粒由 MoS_2 组成，计算三个不同沥青质样品的 Fe 和 Mo 纳米颗粒粒径分布图。如图 3 所示，Fe 纳米颗粒的平均粒径在各个样品中有所不同。相比之下，Mo 纳米颗粒的粒径分布相似，其平均粒径在 70–80 nm 范围内 (图 4)。

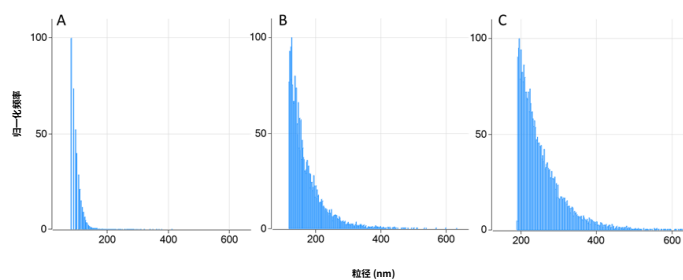


图 3. 三个沥青质样品中呈 Fe_2O_3 形式的 Fe 纳米颗粒的粒径分布比较：A、B 和 C。经授权改编自：J. Nelson et al., *Energy Fuels*, **2017**, 31 (11), 11971–11976. © 2017 美国化学学会

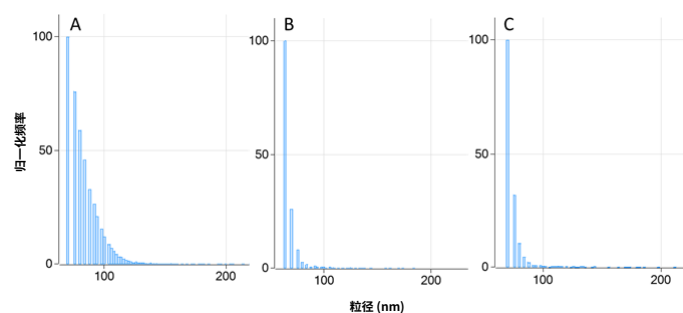


图 4. 三个沥青质样品中呈 MoS_2 形式的 Mo 纳米颗粒的粒径分布比较：A、B 和 C。经授权改编自：J. Nelson et al., *Energy Fuels*, **2017**, 31 (11), 11971–11976. © 2017 美国化学学会

不同形式的 Fe 和 Mo 的浓度

此外，只有 spICP-MS 能够区分纳米颗粒（不溶）中包含的金属含量和溶解在样品基质中的金属含量。表 2 中列出了三个沥青质样品中 Fe 和 Mo 的相对纳米颗粒和可溶性浓度数据。数据表明，沥青质样品中的金属分布存在一些差异。在样品 A 和 B 中，Fe 主要以纳米颗粒形式存在（分别为 76% 和 91%，重量百分比），而在沥青质样品 C 中，以纳米颗粒形式存在的 Fe 含量不到一半。相比之下，在所有三个沥青质样品中，Mo 几乎全部以可溶形式存在（介于 60% 和 99% 之间，重量百分比），如表 2 所示。

Fe 和 Mo 的总浓度

对 spICP-MS 分析得到的 Fe 和 Mo 的总浓度（颗粒浓度与溶解态浓度的总和）与通过直接稀释和湿法酸消解测得的总金属浓度进行比较。表 2 列出的结果表明，对于 Fe 和 Mo 的总浓度，三种方法单独测得的结果之间存在一些差异。利用 spICP-MS 和酸消解法得到的所有三个样品中的总 Fe 浓度类似，而通过直接稀释法得到的结果始终较低。在文献^[12]中，已经报道了使用直接稀释法制备和引入的样品中呈颗粒形式的 Fe 浓度偏低。使用激光剥蚀-ICP-MS 开展的研究^[13]还表明，大颗粒在等离子体中未完全气化和电离。此发现可以解释在样品的直接稀释分析中观察到的 Fe 回收率较低的现象。与 spICP-MS 测得的总浓度之间的差异可能是由于在 spICP-MS 中沥青质样品中相对较大的颗粒得到了校准，而通过直接稀释进行测量时受到了这些较大颗粒的不完全解离和电离的影响。

直接稀释后测得的 Mo 浓度与使用湿法酸消解获得的浓度非常相近。对于样品 C，使用 spICP-MS 测得的总浓度也高度一致。但是对于另外两个样品，spICP-MS 结果与通过稀释和消解法得到的总 Mo 浓度不符。与通过其他两种方法测得的总 Mo 浓度相比，利用 spICP-MS 得到的总 Mo 浓度在样品 A 中偏低，而在样品 B 中偏高。正在开展进一步研究，以考察使用 spICP-MS 方法计算得出的 Mo 总浓度值与使用直接稀释和湿法酸消解得到的结果之间的差异。

结论

单颗粒-ICP-MS 正在成为一种广泛使用的成熟技术，用于表征水性溶液中的纳米颗粒。本研究展示了 spICP-MS 方法在石油精炼及其他行业中用于分析复杂烃类基质的潜力。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 尤其适用于 spICP-MS 分析，因为它具有高灵敏度、低背景以及出色的质谱干扰消除能力。采用 ICP-MS MassHunter 软件的可选单纳米颗粒应用模块有利于纳米颗粒应用的设置和分析。

对不同来源（与炼油和石油相关产品加工相关）的三个沥青质样品中的铁和钼纳米颗粒进行了测定。在重质石油馏分中未检测到包含镍或钒的纳米颗粒，表明这些元素更可能形成溶解态有机金属配合物，例如卟啉。这种 spICP-MS 方法还能够区分包含金属的纳米颗粒和溶解态金属。

正在开展进一步研究以扩展 spICP-MS 方法的应用，以实现对来源于石油的样品以及其他烃类样品中金属的常规表征。

表 2. 比较使用 spICP-MS 计算得到的纳米颗粒中 Fe 和 Mo 的浓度以及溶解在基质（可溶）中的 Fe 和 Mo 浓度，与采用两种不同前处理技术后直接进行 ICP-MS 分析得到的总浓度

沥青质样品	铁浓度, mg/kg					钼浓度, mg/kg				
	NPs	可溶	总金属, spICP-MS	总金属, 直接稀释	总金属, 湿法酸消解	NPs	可溶	总金属, spICP-MS	总金属, 直接稀释	总金属, 湿法酸消解
A	54.0 (76%)	17.0	71.0	39.5	68.0	3.48	5.33 (60%)	8.81	39.7	40.4
B	173 (91%)	17.0	190	84.4	221	0.04	3.23 (99%)	3.27	0.78	0.52
C	457 (47%)	508	965	420	750	0.07	6.33 (99%)	6.40	5.89	6.22

经 J. Nelson et al., *Energy Fuels*, 2017, 31 (11), 11971–11976 授权转载。© 2017 美国化学学会。

参考文献

1. S. Sannac, 使用 Agilent 7900 ICP-MS 对纳米材料进行单颗粒分析, 安捷伦出版物, 2014, 5991-4401CHCN
2. S. Wilbur, M. Yamanaka 和 S. Sannac, 使用 ICP-MS 表征水样中的纳米颗粒, 安捷伦出版物, 2015, 5991-5516ZHCN
3. M. Yamanaka, K. Yamanaka, T. Itagaki 和 S. Wilbur, 使用配备单纳米颗粒应用模块的 Agilent 7900 ICP-MS 实现单个纳米颗粒的自动化高灵敏度分析, 安捷伦出版物, 2015, 5991-5891CHCN
4. S. Nunez, H. Goenaga Infante, M. Yamanaka 和 T. Itagaki, 使用高灵敏度 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析 10 nm 金纳米颗粒, 安捷伦出版物, 2016, 5991-6944CHCN
5. M. Yamanaka 和 S. Wilbur, Accurate Determination of TiO₂ Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-MS/MS (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 准确测定复杂基质中的 TiO₂ 纳米颗粒), 安捷伦出版物, 2017, 5991-8358EN
6. J. Nelson, M. Yamanaka, F. A Lopez-Linares, L. Poirier, and E. Rogel, Characterization of dissolved metals and metallic nanoparticles in asphaltene solutions by Single Particle ICP-MS, *Energy Fuels*, **2017**, 31 (11), pp 11971–11976
7. L. Carbognani, Effects of iron compounds on the retention of oil polar hydrocarbons over solid sorbents, *Petroleum Science and Technology*, **2000**, 18, 335–360.
8. W. R. Biggs, R. J. Brown, J. Fetzer, Elemental profiles of hydrocarbon materials by size-exclusion chromatography/ inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Energy & Fuels*, **1987**, 1, 257–262.
9. F. L. Hess, *Molybdenum Deposits. A Short Review*, United States Geological Survey, Bulletin 761, p. 2, Government Printing Office, Washington 1924.
10. I. Watanabe, Y. Korai, I. Mochida, M. Otake, M. Yoshimoto, K. Sakanishi Behaviors of oil-soluble molybdenum complexes to form very fine MoS₂ particles in vacuum residue, *Fuel*, **2002**, 81, 1515–1520.
11. I. Aydin, F. Aydin, C. Hamamci, Molybdenum speciation in asphaltite bottom ash (Seguruk, SE Anatolia, Turkey), *Fuel*, **2012**, 95, 481–485.
12. L. Poirier, J. Nelson, G. Gilleland, S. Wall, L. Berhane, F. Lopez-Linares, Comparison of Preparation Methods for the Determination of Metals in Petroleum Fractions (1000 °F+) by Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Energy & Fuels*, **2017**, 31, 7809–7815.
13. M. Guillonga, D. Günther, Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, 17, 831–837.

www.agilent.com/chem

本文中的信息、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, 2018
2018 年 6 月 20 日, 中国出版
5991-9498ZHCN

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

