

高分辨电感耦合等离子体质谱(HR - ICP - MS) 测定毫克级柴(煤)油中硫含量的方法研究

武朝晖 郭冬发 郭虹 张彦辉 薛丽丽
(核工业北京地质研究院 北京 100029)

[摘要]本文建立了一种适合毫克级柴(煤)油样品中硫含量的高分辨电感耦合等离子体质谱(HR - ICP - MS)分析方法。本法使用专门设计的 HNO_3 - HCl - H_2O_2 密封消解溶样体系,能使柴(煤)油样品中的硫化物完全转化成水相中的硫酸根离子,使用 HR - ICP - MS 技术能够克服氧分子离子的质谱干扰,从而实现毫克级柴(煤)油样品中硫含量的测定。本方法对水溶液的检出限为 $0.019\mu\text{g}/\text{mL}$,回收率达到 $97\% \sim 103\%$,取样量为 $0.010 \sim 0.1000\text{g}$ 时的分析范围为 $0.00006\% \sim 1\%$,测量的相对不确定度不高于 7% 。

关键词:高分辨电感耦合等离子体质谱(HR - ICP - MS) 柴油 硫含量

1 前言

由于环境保护的需要,燃油中硫的含量必须严格地控制,因此检测燃油中的硫含量具有重要的意义。燃油样品中硫含量测定^[1]一般采用库仑滴定法、X 射线荧光光谱法、醋酸铅法、化学发光法和紫外分光光度法等进行。如石化行业标准方法 BE 46002 - 89 和石油行业标准方 SY 2506 - 83 就属于库仑滴定法。柴油中硫含量测定方法 ASTM 标准 D4294 和 D2622 分别是基于能量色散和波长色散的 X 射线荧光光谱法。ASTM D4046 - 81、ASTM D4084 - 82、ASTM D4323 - 84 和 ASTM D4468 - 85 等则属于醋酸铅法。这些测定硫含量的方法对含量较高的燃油是比较成熟和有效的,并且已成为工业标准方法而得到广泛使用。但是,由于这些方法灵敏度较差,对微量硫的检测存在一定的困难。白生军等^[2]报道了使用过氧化氢 + 逆王水湿法氧化萃取电感耦合等离子体发射光谱法测定燃油中的硫含量的方法,测定下限可以达到 $0.04\mu\text{g}/\text{g}$,分析结果与库仑滴定标准方法相吻合。但是,该方法的取样量达到 $50 \sim 500\text{g}$,对于样品量少的分析存在困难。因此,发展燃油中微量硫的高灵敏度、高精度检测方法对于改善燃油中硫含量的质量监控水平是极为必要的。随着 HR - ICP - MS 技术的不断发展,测定微量硫含量的方法引起广泛关注。日本冈山大学

2001 - 10 - 17 收

*第一作者简介:武朝晖,男,1964 年 12 月生,湖南衡阳人,大学本科学历,高级工程师。1988 年毕业于华东地质学院应用化学系分析测试专业,长期从事 ARF、HR - ICP - MS 和标准物质研究等工作。

地球与行星科学研究所的 Akio Makishima 和 Eizo Nakamura 教授^[3]最近使用同位素稀释 - 流动注射 - 高分辨电感耦合等离子体质谱技术 (ID - FI - HR - ICP - MS) 测定了毫克级 (13 ~ 40 mg) 硅酸盐材料中 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水平 (5.25 ~ 489 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的硫含量, 得到了偏差小于 9% 的重现性。HR - ICP - MS 的优良性能, 使之能在中分辨 (3000 ~ 4000) 条件下克服 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 对 ^{32}S 的干扰, 从而测定 ^{32}S 同位素, 获得相对较高的灵敏度和较低的检出限。因此, 只要能将分析物中的硫定量转化成硫酸根或亚硫酸根, 就可以利用 HR - ICP - MS 测定硫的优良特性, 实现燃油中硫含量的测定。为此, 本实验室建立了毫克级柴(煤)油中硫含量的 HR - ICP - MS 测定方法。本方法的特点是利用专门加工的密闭消解罐, 在 $\text{HNO}_3 - \text{HCL} - \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中实现了柴(煤)油样品中的硫化化合物的完全定量转化, 防止了消解过程中形成含硫气体而引起的损失, 把全流程试剂本底减少到最低程度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器装置: Finnigan MAT 公司高分辨等离子体质谱仪^[4]; 高纯水亚沸蒸馏器; 微波溶样炉及专用溶样罐 (尺寸如图 1 所示)。

参考物质与试剂: 硫元素标准溶液 (国家一级标准物质, 以 SO_4^{2-} 计 1.00 mg/mL ; 配制含硫 0.0、50.0、100、500、1000、2000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准系列; 高纯硝酸: 由硝酸 (G. R.) 亚沸蒸馏制得; 高纯水: 由二次去离子水重沸蒸馏制得; 盐酸 (HCL): 优级纯; 双氧水 (30%): 优级纯。

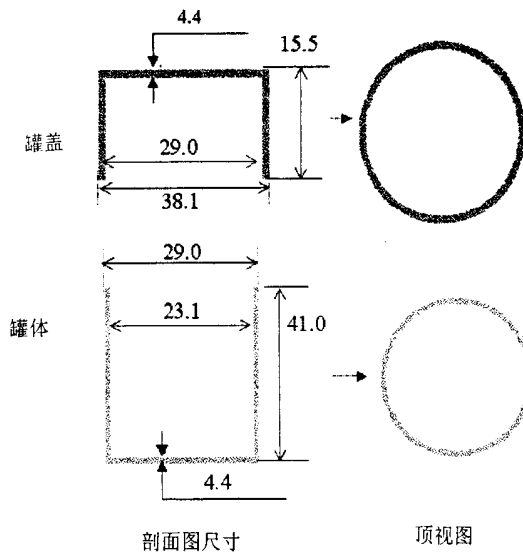


图 1 专用溶样罐尺寸示意图 (单位: mm)

Fig. 1 The diagram of sealed digestion vessel size

2.2 样品消解方法

用精密天平准确称量聚四氟乙烯 (PTFE) 坩锅 (15 mL 规格) 重量, 用一次性取样管取 0.4 ~ 0.15 mL (30 ~ 100 mg) 煤油, 迅速拧紧 PTFE 坩锅盖, 准确称量 PTFE 坩锅 + 样品的重量, 差减法求出样品的重量。随后, 迅速加入 2.0 mL 浓硝酸, 0.5 mL 盐酸, 2.0 mL 双氧水, 迅速拧紧 PTFE 坩锅盖, 摇匀。然后, 将坩锅放入微波熔样炉, 于 700 W 加热 2 min 取了出。转放置于涂有 PTFE 材料的电热板上, 于 160 °C 加热 4 h, 取下冷却回流。然后, 再置于涂有 PTFE 材料的电热板上于 160 °C 加热 4 h, 取下冷却, 转移至 50.0 mL 容量瓶中, 用 5% 的硝酸溶液里待测。

2.3 测定参数优化

仪器使用前必须用全质量范围内均匀分布的多元素质量校准溶液校准各同位素质量峰位, 至少应包括低分辨率和中分辨率质量校正。用 10.0 ng/mL 的 Li、Co、In、Bi、U 标准溶液优化仪器各项参数, 使其达到最佳灵敏度和最佳分辨率。优化的主要测定参数见表 1。

表 1 主要测定条件

Table 1. The main parameters for HR- ICP- MS

项目	参数	项目	参数
RF 功率	1304 W	分辨率	3000
冷却气流量	13.59 L/min	测定同位素	³² S
辅助气流量	0.78 L/min	采样锥	Ni 锥孔径 1.1 mm
样品气流量	0.937 L/min	截取锥	Ni 锥孔径 0.8 mm
样品提升量	0.75 mL/min	采样时间	0.1 s

2.4 测量

按标准空白、标准、样品空白、样品 1、样品 2... 顺序编制程序文件进行测量。测定前, 应用 TUNE 程序检查试剂空白, 其值应低于检出限。分析样品前, 检查样品中被测元素的浓度范围, 如果其浓度明显超过工作曲线最高点, 应将样品稀释到适当的浓度后测定。用外标法测量 0.0、50.0、100、500、1000、2000 μg/L 的离子流强度, 得到工作曲线, 其相关系数为 0.9999。

3 结果与讨论

3.1 样品的消解

柴(煤)油是挥发性液体, 应在密闭体系中进行消解氧化, 使以有机物等形式存在的硫转化成水相中的硫酸根, 供 HR- ICP- MS 测量。对于密封不良的体系, 硫的回收率显著偏低 (78% ~ 80%), 而在密封良好的消解体系中, 能获得良好的回收率 (99.7% ~ 100.4%)。显然。必须使用密闭良好的消解体系, 才能使硫完全定量转换。非密封体系及密封体系消解煤油的回收率列于表 2。

表 2 煤油样品中硫在不同体系中消解的回收率
Table2 Recoveries of Kerosene in Different Digestion Systems

体系	硫理论加入量 (mg)	硫实际回收量 (mg)	回收率 (%)
非密封体系	69.36	54.10	78.0
	13.87	11.38	82.0
	34.68	27.50	79.3
	49.94	40.70	81.5
密封体系	41.60	40.30	97
	56.88	56.76	99.8
	11.10	11.40	103
	12.49	12.89	103

3.2 专用消解罐的设计与实验

为了获得良好的密闭溶样效果,采用聚四氟乙烯棒材,按图 1 尺寸加工制得的专用溶样消解罐。该罐的设计特点是利用罐盖和罐体的几何尺寸不同,使罐体和罐盖在一定的溶样温度下获得不同的膨胀量,使之在蒸汽压的作用下自动密闭。当温度降低到室温时,罐盖和罐体恢复原始设计尺寸,达到操作方便的目的。根据理论计算,设计了多种几何尺寸的消解罐。通过实验,从中优化出适合密闭消解的如图 1 所示的专用溶样罐尺寸。经过大量实验证明。该罐不仅适合本法所述样品的消解,而且还适用于不含有机物的岩石矿物的消解溶样。

3.3 样品用量、加热温度与时间的控制

柴(油)煤油样品与加入浓硝酸(2.0 mL)、盐酸(0.5 mL)和双氧水(2.0 mL)完全反应会迅速产生大量气体,形成较大内压。因此,必须严格控制样品用量、加热温度与时间,以免内压过大而破坏专用溶样罐并有可能发生的危险,实验采用分段升温方法,使用实验室简易设备,即可安全地实现样品的完全消解。实验证明,在拟定的溶样温度与时间条件下,样品用量在 0.1000 g 以下是安全的,并能保证样品消解完全。在微波炉的功率为 700 W 的条件下消解 2 min 有利于氧化反应。转入常规消解步骤于 160 时,样品处于反应消解阶段,而在常温 25 时,样品处于冷却回流阶段,有利于反应完全。经过几个周期的消解与回流,柴(煤)油样品可以完全消解,并使硫转化为硫酸根离子,以供 HR - ICP - MS 测定。

3.4 干扰分子离子的干扰控制

在 ICP 离子源中,由于水溶剂中氧的存在,会形成 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ (31.97207)、 $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ (32.00223)、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ (32.00285) 干扰 $^{32}\text{S}^+$ (31.98982) 的测定。因此,必须对这些干扰分子离子的干扰进行控制。最简便有效的方法是设置高分辨等离子体质谱仪器的分辨率。理论上,分开 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{32}\text{S}^+$ 的分辨率至少需要 1803。HR - ICP - MS 仪器采用了双聚焦的磁质谱分析系统,具有高达 8000 的质量分辨率,完全能够测定 $^{32}\text{S}^+$ 。但是,太高的分辨率必然以牺牲离子的传输效率为代价,大大降低了测定的灵敏度。因此,分辨率的设置应能使 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 峰和 $^{32}\text{S}^+$ 完全分开而不损失过多的灵敏度为宜。图 3 是实际样品中硫的中分辨率质谱图,此时, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 峰和 $^{32}\text{S}^+$ 的实际分辨率为 3373(设守值为 3000)。

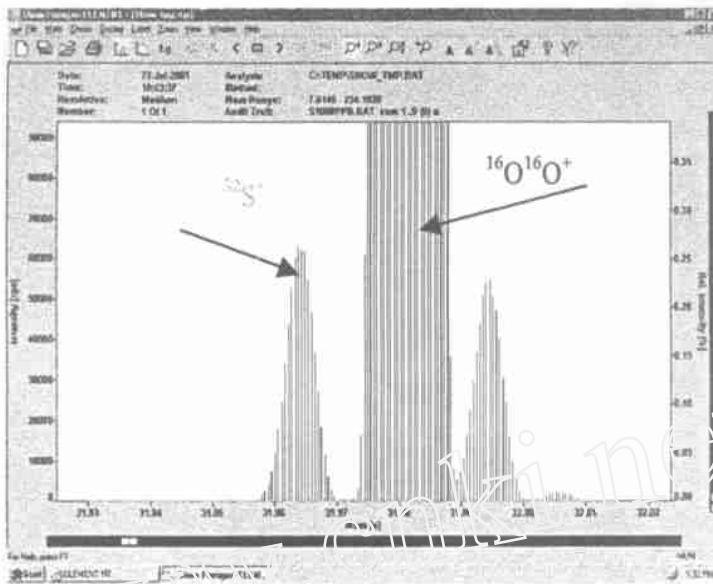


图3 $^{32}\text{S}^+$ 和 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 峰质谱图及分辨情况

Fig. 3 Mass Spectra and Resolution for $^{32}\text{S}^+$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$

3.5 灵敏度、检测限、测定范围和回收率

仪器的性能和参数设定决定了仪器的灵敏度,而全流程样品处理的空白本底决定了方法的检出限。在本方法优化实验条件下,硫的灵敏度为 3288 cps/(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)S。全流程硫的空白强度的标准偏差为 210 cps。根据检出限的定义,可以得到本测定液的检出限为 0.019 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。考虑最大取样量为 0.1000 g,最小定容体积可以控制在 1.00 mL,得到本方法的检出限为 0.19 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。测定范围取决于称样范围、定容体积和工作曲线范围确定。根据最小称样量 0.0100 g、最大定容体积 50 mL、工作曲线最高点 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,得到未经稀释的测定上限为 1.0%。根据最大称样量 0.1000 g、最小定容体积 1.0 mL、工作曲线最低点(按检出限的 3 倍估算)0.057 $\mu\text{g}/\text{mL}$,得到未经浓缩的测定下限为 0.00006%。由此给出本方法的测定范围为样品中硫含量 0.00006% ~ 1.0%。对未知样品测定,一般先固定称样量和体积进行测定,如果测定结果不是落在此范围,应根据初步测定结果,改变称样量和测定体积,使测量结果落在测定范围之内,以减小测量的不确定度。使用一个国际煤油标准参考物质(编号为 USA,硫含量为 0.1734%),按拟定的样品分析方法测定,得到方法的回收率为 97% ~ 103%,原始数据见表 2。

3.6 测量的不确定度分析

实验考察了 4 个含量水平的柴油样品(样品号为 1S 至 4S)和 1 个含量水平的煤油(样品号为 USA)样品,每个样品独立分析 9 次,得到该水平的测量不确定度分量。这个测量不确定度分量已包含了称样、消解、测量、稀释各个环节测量不确定度的贡献,是本方法的一个最主要的测量不确定度分量。其他测量不确定度来自使用标准物质的定值不确定度分量(证书给定)以及因稀释标准物质产生的不确定度分量。合成这些不确定度分量,并

取扩展因子为 2.57,得到了本方法对不同含量水平的总不确定度,结果列于表 3。从表 3 数据分析可知,对于硫含量水平为 0.05% ~ 1.03% 的范围内,其扩展的相对不确定度为 4.48% ~ 6.25% (近 7%)。应当指出的是,硫含量水平在给定的测定范围内,其相对不确定度不是随含量水平的增大而减小,而是处于相近的数值范围内,这显然是由于 HR - ICP - MS 在测量时具有很宽的线性范围,其不确定度分量主要受仪器参数的稳定性影响。

表 3 柴(煤)油中硫含量测定的测量不确定度
Table3 The Uncertainty of Total Sulfur in Diesel or Kerosene

样品及独立测定序号	硫含量水平(以 S %表示)	样品及独立测定序号	硫含量水平(以 S %表示)	样品及独立测定序号	硫含量水平(以 S %表示)
1S - 1	0.0516	2S - 1	0.105	3S - 1	0.495
1S - 2	0.0509	2S - 2	0.103	3S - 2	0.513
1S - 3	0.0518	2S - 3	0.108	3S - 3	0.496
1S - 4	0.0519	2S - 4	0.102	3S - 4	0.514
1S - 5	0.0515	2S - 5	0.104	3S - 5	0.514
1S - 6	0.0518	2S - 6	0.106	3S - 6	0.509
1S - 7	0.0521	2S - 7	0.106	3S - 7	0.515
1S - 8	0.0519	2S - 8	0.106	3S - 8	0.494
1S - 9	0.0516	2S - 9	0.106	3S - 9	0.494
平均值	0.0516	平均值	0.105	平均值	0.505
相对不确定度		相对不确定度		相对不确定度	
Uc1(来自实验标准偏差)	1.02 %	Uc1(来自实验标准偏差)	1.72 %	Uc1(来自实验标准偏差)	1.94 %
Uc2(来自标准物质证书的不确定度)	1.0 %	Uc2(来自标准物质证书的不确定度)	1.0 %	Uc2(来自标准物质证书的不确定度)	1.0 %
Uc3(来自工作标准的不确定度)	1.0 %	Uc3(来自工作标准的不确定度)	1.0 %	Uc3(来自工作标准的不确定度)	1.0 %
Uc(合成不确定度)	1.74 %	Uc(合成不确定度)	2.23 %	Uc(合成不确定度)	2.40 %
UC(扩展因子为 2.57 的总不确定度)	4.48 %	UC(扩展因子为 2.57 的总不确定度)	5.73 %	UC(扩展因子为 2.57 的总不确定度)	6.17 %
样品及独立测定序号	硫含量水平(以 S %表示)	样品及独立测定序号	硫含量水平(以 S %表示)		
4S - 1	0.99	USA - 1	0.172		
4S - 2	1.05	USA - 2	0.173		
4S - 3	1.03	USA - 3	0.170		
4S - 4	1.05	USA - 4	0.170		
4S - 5	1.00	USA - 5	0.179		
4S - 6	1.04	USA - 6	0.173		

样品及独立 测定序号	硫含量水平 (以 S %表示)	样品及独立 测定序号	硫含量水平 (以 S %表示)	样品及独立 测定序号	硫含量水平 (以 S %表示)
4S - 7		1.04		USA - 7	0.179
4S - 8		1.05		USA - 8	0.172
4S - 9		1.02		USA - 9	0.173
平均值		1.03		平均值	0.173
相对不确定度		相对不确定度			
Uc1(来自实验标准偏差)	2.17 %	Uc1(来自实验标准偏差)	1.94 %		
Uc2(来自标准物质 证书的不确定度)	1.0 %	Uc2(来自标准物质 证书的不确定度)	1.0 %		
Uc3(来自工作 标准的有确定度)	1.0 %	Uc3(来自工作 标准的有确定度)	1.0 %		
Uc(合成不确定度)	2.59 %	Uc(合成不确定度)	2.40 %		
UC(扩展因子为 2.31 的总不确定度)	5.98 %	UC(扩展因子为 2.31 的总不确定度)	5.54 %		

3.7 小结

本法使用专门设计的 $\text{HNO}_3 - \text{HCL} - \text{H}_2\text{O}_2$ 密封消解溶样体系,能使柴(煤)油样品中的硫化物完全转化成水相中的硫酸根离子,使用高分辨等离子体质谱技术克服氧分子离子的质谱干扰,从而实现柴(煤)油样品中硫含量的 HR - ICP - MS 测定。本方法对水溶液的检出限为 $0.019 \mu\text{g}/\text{mL}$,回收率达到 $97\% \sim 103\%$,取样量为 $0.030 \sim 0.1000 \text{ g}$ 时的分析范围为 $0.00006\% \sim 1\%$,测量的相对不确定度小于 7% 。

参 考 文 献

- 1 王子平,李树伟.石化企业中油品和气体的硫分析和监测.炼油设计,1999,29(28)
- 2 白生军,林建荣等.电感耦合等离子体光谱法测定燃料油中的微量硫.现代科学仪器,2000,2:39
- 3 Makishima A, and Nakamura E. Determination of Total Sulfur at Micro g g^{-1} Levels in Geological Materials by Oxidation of Sulfur into Sulfate with in Situ Generation of Bromine Using Isotope Dilution High Resolution ICP/MS. Analytical Chemistry, 2001 - 73 :2547 ~ 2553
- 4 郭冬发,武朝晖等.等离子体质谱法测定矿化水样中的 6 个痕量元素.铀矿地质,1999,20(3 - 4):109 ~ 112

Determination of Total Sulfur in Milligram Diesel Fuel and Kerosene Samples by High Resolution ICP - MS

Wu Zhaohui ,Guo Dongfa ,Guo Hong ,Zhang Yanhui ,Xu Lili

(Beijing Research Institute of Uranium Geology ,Beijing 100029 ,China)

Received 2001 - 10 - 17

Abstract

A method was presented for the determination of total sulfur in milligram diesel fuel and kerosene samples by HNO₃ - HCL - H₂O₂ sealed digestion system using high - resolution Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. In the special designed sealed digestion vessel ,sulfur from diesel and kerosene samples could completely be transformed to sulfate in aqueous solution. Furthermore ,the sulfate in aqueous solution was able to be measured by HR - ICP - MS at medium resolution 3000 to separate the interferences from ¹⁶O¹⁶O⁺ and ¹⁴N¹⁸O⁺ ions. As a result ,the method has a recovery of 97 % ~ 103 % ,range of 0.00006 % ~ 1 % for 30 to 100 mg sample ,uncertainty of 7 % less.

Keywords :HR - ICP - MS - total Sulfur ;Diesel