



石 油 化 工 领 域



## 赛默飞色谱及痕量元素分析仪 在石油化工领域的解决方案

- 气相色谱
- 液相色谱
- 离子色谱
- 元素分析

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C

# 赛默飞石油化工领域全套解决方案

石油化学工业简称石油化工，石油化学工业是基础性产业，它为农业、能源、交通、机械、电子、纺织、轻工、建筑、建材等工农业和人民日常生活提供配套和服务，在国民经济中占有举足轻重的地位。石油化工是以石油和天然气为原料，生产石油产品和石油化工产品的加工工业。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦碳、石蜡、沥青等。生产这些产品的加工过程常被称为石油炼制，简称炼油。石油化工产品以炼油过程提供的原料油进一步化学加工获得。生产石油化工产品的第一步是对原料油和气（如丙烷、汽油、柴油等）进行裂解，生成以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯为代表的基本化工原料。第二步是以基本化工原料生产多种有机化工原料及合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）。

从石油勘探、石油加工研究到生产控制和质量把关，赛默飞能够为您在石油化工领域各个环节提供全面的分析解决方案和服务。本手册将向您呈现赛默飞全面而完整的色谱与元素分析仪产品线在石油化工有机、无机及离子化合物分析中的完全解决方案。



## TRACE 1300 系列气相色谱仪

赛默飞气相色谱仪针对石化行业的应用而设计开发，具有强大的专业技术支持队伍，提供包括售前、售后、方法开发及咨询等服务。每台气相色谱仪出厂前都经过严格的方法测试，测试样品可以根据用户的特殊应用进行配制，为用户提供“交钥匙”工程。

所有气相色谱仪主机选用高性能 TRACE 1300 气相色谱仪，提供市面上最齐全的进样口和检测器种类供用户选择，满足各个行业不同应用的各种需求，每台仪器可同时安装 2 个进样口，4 个 FID、TCD、ECD、NPD、FPD 等石油化工行业常用的检测器。和同行业其他产品相比具有灵敏度高，稳定性好，线性范围宽等特点，同时还具有更高灵敏度的 PDD、PFPD 等检测器供用户选择。

TRACE 1300 系列气相色谱仪围绕受客户需求推动的关键创新而开发，其中包括用户可自行更换安装的 Thermo Scientific “即时联接”进样口和检测器，运行分析时节约氦载气的独特专利解决方案，经优化和微型化的电子元件。TRACE 1300 系列气相色谱仪集快速、易操作、紧凑型设计于一身，为用户提供不可思议的高实验室生产率，同时大大降低了拥有成本！

赛默飞特有的单独阀箱设计最多可同时安装 8 个阀，满足石油化工行业中各种复杂样品的分析要求，而且给安装、维修、日常维护带来方便，色谱柱可以安装在单独控温的大体积阀箱中，使得色谱炉箱中色谱柱的安装更灵活方便，色谱分析条件更容易优化，缩短分析时间，提高分析效率。



## ThermoFisher Ultimate 3000 系列液相色谱仪



赛默飞 Ultimate 3000 高效液相色谱系统分为常规液相色谱系统和快速分离液相色谱系统。620bar 耐压和 100Hz 的数据采集频率使 Ultimate 3000 常规液相色谱系统支持所有常规应用并兼容超高效的功能，让超高效液相不再遥不可及。而 1034bar 的耐压将 Ultimate 3000 快速分离色谱系统推向了高性能、高灵活性的新境界。

Ultimate 3000 系列可选择二元、四元以及双三元泵，流速涵盖 20nL/min 到 10mL/min 的范围（半制备液相流速可达 50mL/min），无论是常规分析、微量分析或纳升级分析，都可以根据需要选择自动进样和检测模块，为您的石化行业分析提供全方位解决方案。

双三元系统是 UltiMate 3000 系列色谱的卓越组合，通过双泵设计及柱温箱上的阀控制来共享自动进样器、柱温箱和软件，使用一台仪器实现两套分析系统的功能。双三元系统能够实现复杂样品的在线二维分析，且能把离线、多步骤的样品预处理变成自动化过程，实现在线固相萃取、净化或预浓缩、衍生化，不仅节省时间和成本，也提高了分析的可靠性。

Chromeleon® 变色龙色谱数据系统不仅遵循 GLP、GMP、21CFR Part 11 等规范的要求，且拥有丰富智能的功能，并已延伸至质谱领域。操作简单，界面直观，创新的 eWorkflows 技术只需几步即可开始色谱质谱分析并获得良好结果。



## Thermo ICS 系列离子色谱仪



离子色谱作为高效液相色谱的一种特殊类型，以分离含带电物质（离子）为主要目的，因此被称为离子色谱。离子色谱系统的构成和 HPLC 相同，由流动相传送部分、分离系统、检测器及数据处理系统组成。其主要的分离原理为离子交换，即基于被分离对象与固定相上离子交换功能团的电荷吸附能力差异而被分离，而极性吸附能力的差异则作为次要的因素。其它分离机理还有离子排斥等。离子色谱所用流动相则为可离子化的酸或碱，因此泵及管路系统必须是耐高压且耐酸碱腐蚀的 PEEK 材料。离子具有导电能力，能检测导电能力变化的电导检测器则作为主要的检测手段，紫外、电化学等作为辅助手段。而为了降低电导检测的背景，提高灵敏度，离子色谱还含有差别于其他色谱系统的抑制器模块。

赛默飞的离子色谱系统拥有众多的专利技术：自动电解连续再生膜抑制器技术、免试剂淋洗液发生技术、在线淋洗液纯化技术、自动阀切换技术，还有各种不同选择性不同容量的色谱柱，拥有从 ICS600、ICS900、ICS1100、ICS1600、ICS2100、ICS4000 到 ICS5000+ 全面的离子色谱产品线，构成了赛默飞在石油化工领域离子分析完美解决方案。

## AQF-2100H 在线燃烧离子色谱仪

对于石化产品、气态样本、固态样本以及其他复杂化学品而言，常规离子色谱必须经过十分复杂、繁琐的样品前处理步骤以提取分析物或去除干扰基质，需花费实验室大量的人力和物力。

全自动燃烧 - 离子色谱法联用技术将各类复杂样本在富氧环境中热裂解，并以双氧水溶液吸收、固定燃烧释放的卤素和硫氧化物，然后自动泵入离子色谱系统进行分析。相比诸如酸分解、有机溶液的反萃取等传统样本制备程序，本方法具有较高的灵敏度，完全自动化操作，减小了结果误差，节省了大量试剂、时间和劳动力成本，同时大大降低了对环境的污染。



## ThermoFisher iCE 3000 系列原子吸收光谱仪



iCE3000 系列 AAS 是赛默飞研发的原子吸收光谱仪，是获 IBO 设计金奖的 AAS 产品，具有自动化程度高，灵敏度高，后期使用成本低的优点。

iCE3000 系列均采用专利的 Stockdale 双光束系统，在稳定基线漂移下同时获得最大能量。iCE 3000 系列是当今最为完美的火焰和石墨炉原子化器系统，石墨炉具有塞曼、氘灯和联合方式等多种背景校正技术，满足了高灵敏度、宽动态线性范围和全波长范围以及结构化背景校正的要求。GFTV 石墨炉可视系统可以清晰地观察到石墨管中包括进样、干燥和灰化的情况，并可方便调整自动进样器进样位置，是最佳的石墨炉分析辅助工具。ELC 长寿命石墨管使用次数多，降低了石墨炉分析的使用成本。全软件控制的 VP100 氢化物发生器，新型汽液分离装置，高灵敏而且稳定性好。独特的 Wizards 向导软件指导使用者轻松完成包括仪器调整、参数最佳化、测试和报告等各种任务。

# ThermoFisher iCAP 7000 Plus 系列 电感耦合等离子体发射光谱仪

iCAP 7000 Plus 系列是赛默飞最新开发的 ICP-OES，产品以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。iCAP 7000 Plus 系列产品 具有双向和垂直两种观测方式，可以适用于要求低检出限和耐复杂基体各种应用的需求。



RACID86 检测器具有极高的紫外量子化效率，提高了 Al 167、P 177 和 B182 谱线的灵敏度，15 秒积分时间可以获得亚 ppb 级的检出限，尤其是紫外谱线的检出限在同类仪器中处于领先地位。新型固态 RF 发生器采用变频快速匹配，适合于有机样品直接进样。独特的 CFD 等离子体炬室设计，耐高温的 SiN 锥口，可有效去除水平炬的尾焰，并保持良好紫外灵敏度。精密机内恒温 and 先进波长校准技术确保长期稳定性，无需重复校准曲线。分辨率高，200nm 处光学分辨率为 0.007nm，P213.618、Cu213.598nm 谱线可完全分开。高效快速，可在 1 分钟内完成多达 60 个元素的测定。270 度人体工学设计大进样室，中心管和炬管使用卡式安装拆卸，快速简便。EMT 炬管适合于包括 30% 盐水等高基体样品分析，延长使用寿命，方便更换清洗。等离子体冷却气流量低，节省氩气消耗。FullFrame 全谱摄谱研究模式可以拍摄“指纹”谱图，进行材料杂质元素识别，全谱图比对和基体谱图差减，方便元素定性和半定量测定。

## ThermoFisher iCAP Q 系列 ICP-MS



极低的检出限。iCAP Q 系列 ICP-MS 具有极低的背景等效浓度 (BEC)，可以完成最苛刻的痕量分析。

高低含量元素同时分析。快速，简便的多元素同时分析对 ICP-MS 用户是非常重要的。iCAP Q 系列 ICP-MS 配置的高性能检测器具有高达 9 个数量级的线性范围，可以从 <math>1\text{cps}</math> 到  $10^{10}\text{cps}</math> 之间做出线性响应。iCAP Q 系列 ICP-MS 标准配置的接口技术具有非常理想的灵敏度响应特点，即灵敏度随着质量数增加而增高，因此对于高含量的轻质量元素，可以提高更高的检测上限。$

采用高分辨率技术，可以进一步衰减高含量元素灵敏度，软件中只需点击设置即可使用。采用 CCT 技术不仅可以去除干扰，同时也可以有效降低轻质量元素灵敏度，因此也可以作为样品中高含量元素分析的模式选择。

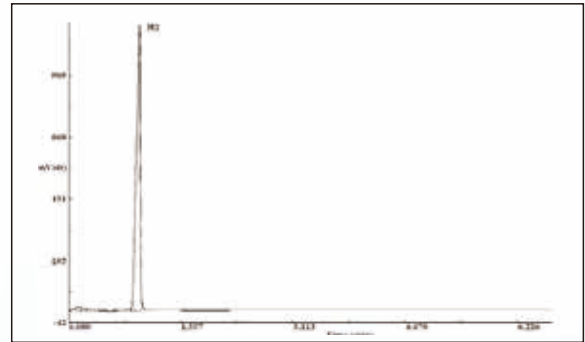
与外围设备联用极其方便。将 HPLC、IC 等色谱与 ICP-MS 联用进行元素的多种元素形态分析已经成为一种趋势，越来越被更多的用户和实验所认可。

# 赛默飞气相色谱仪在石油化工分析中的应用

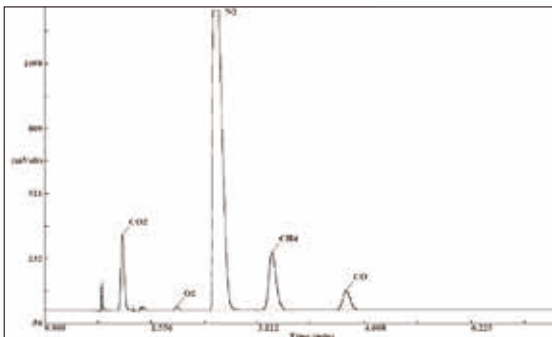
## 1) 快速炼厂气分析

炼厂气是石油炼制过程中副产的气体烃,它主要来源于加氢裂化、催化重整、加氢精制等过程。不同来源的炼厂气,其成分、含量也各有差异。但其主要成分为碳四(C4)以下的烷烃、烯烃以及氢气和少量氮气、二氧化碳等气体。而炼厂气中的烷烃、烯烃经气体分馏装置后,成为具有很高经济价值的聚乙烯聚丙烯等化工品的原料或LPG等清洁能源,所以炼厂气加工是石油炼厂的重要任务。而加工流程的选择取决于炼厂气的产量、组成和产品要求,因此炼厂气分析是石化项目中很重要的色谱分析。

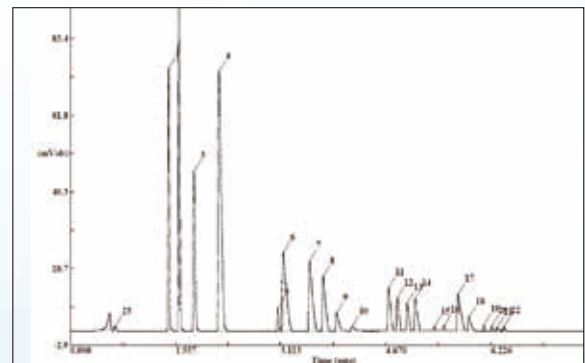
赛默飞快速炼厂气分析系统将传统的四阀五柱,两个分析通道、顺序分离各组分的分析方式,修改为三个分析通道同时进样、同时分析,整个分析时间仅为7分钟左右。其次,针对炼厂气色谱柱多(5个以上),老化温度不同,从而导致维护复杂的特点,提供两个具有独立控温的柱箱。一个柱箱安装阀和预柱,作为阀箱;另一个安装主分析柱,作为柱箱。老化色谱柱时,阀箱和柱箱可以采用不同的温度,避免了拆卸色谱柱所带来的困扰,提高了实验室效率。



H<sub>2</sub> 通道色谱图



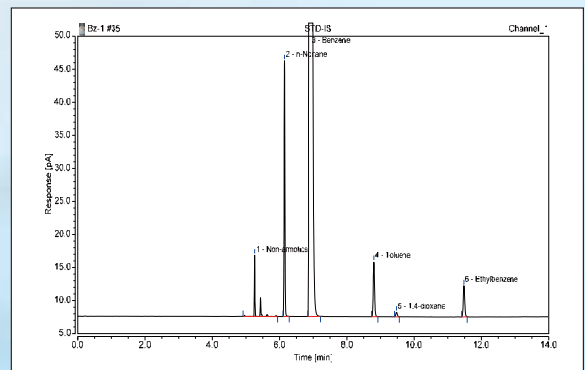
永久气体通道色谱图



FID 烃类分析通道色谱图

## 2) 苯纯度分析

苯是一种石油化工基本原料,苯的产量和生产的水平是一个国家石油化工发展水平的标志之一。苯及苯系物广泛的应用于染料、医药、农药等精细化学品的生产,也用于合成材料工业。Trace 1310 气相色谱仪,配合 AS1310 自动进样器,分析苯系物中微量的芳香烃和非芳烃杂质。实验结果表明对于分析苯纯度达到 99.8% 的样品,连续进样 5 针,其准确度偏差达到了 0.003,完全满足并且优于 ASTM D4492 方法对此浓度准确度偏差为 0.01 的要求。而对于苯纯度达到 99.95%

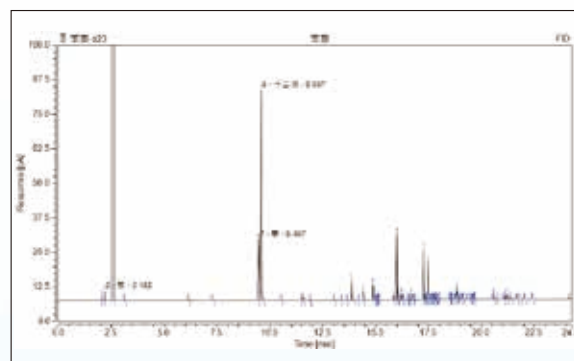


苯纯度分析色谱图

的样品，其分析结果的准确度偏差达到了 0.001，优于标准方法偏差为 0.002 的要求。

### 3) 煤焦油中的苯和萘的测定

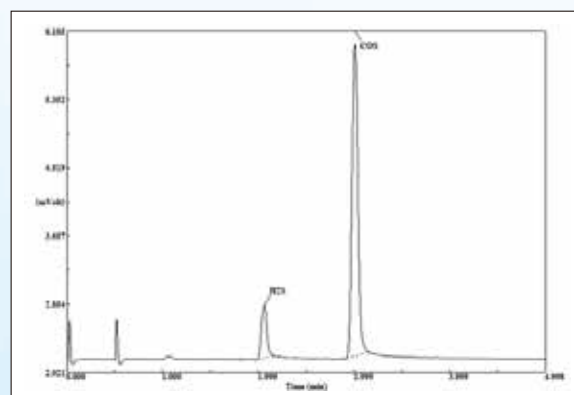
煤焦油是炼焦的主要产品之一，煤焦油中苯和萘含量是指导煤焦油深加工的一个非常重要的指标，可对工业苯、萘的回收率、生产操作提供重要依据。Thermo Scientific 的 Trace 1310 色谱仪配合 Thermo AS1310，方法简单，不需要复杂的前处理，结果重现性好。对于监控煤焦油生产质量，具有指导意义。



苯萘分析色谱图

### 4) 合成气中微量硫化氢、羰基硫:

合成气是以氢气、一氧化碳为主要成分供化学合成的一种原料气。它可以由含碳物质如煤、石油、天然气以及焦炉煤气等转化得到。按合成气的不同来源、组成和用途，它们也可以称为煤气、合成氨原料气、甲醇合成气等。合成气中硫化物含量的测定，是合成气中生产氨和甲醇过程中一个重要的控制指标。硫化物含量超标可导致设备腐蚀、催化剂失活等严重后果，从而影响生产的安全稳定运行。因此，在生产过程中要及时、准确的测定硫的含量，确保装置正常运行。气体中的硫化物主要依据的检测方法为 ASTM D6228 气相色谱和火焰光度检测法测定天然气和气体燃料中含硫化合物的试验方法。

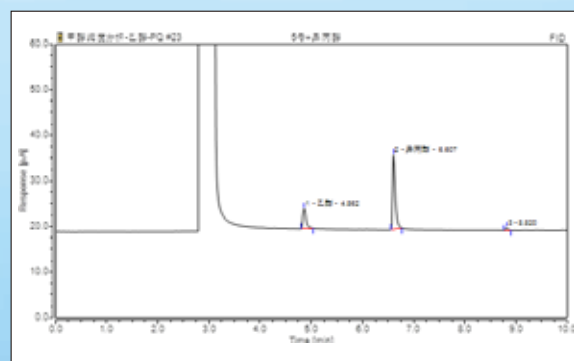


FPD 分析 5ppm H<sub>2</sub>S, 10ppm COS 谱图

### 5) 甲醇中乙醇分析:

甲醇用途广泛，是一种基础的有机化工原料和优质燃料。主要应用于精细化工，塑料等领域，用于制造甲醛、醋酸、氯甲烷等多种有机产品，也是农药、医药的重要原料之一。

本实验采用 Thermo Scientific 最新型的 Trace 1310 气相色谱仪，配合 AS1310 自动进样器，分析甲醇中微量乙醇杂质，实验结果完全满足 GB 338 方法对微量乙醇杂质限量检测和重现性的要求。



甲醇中的乙醇分析色谱图

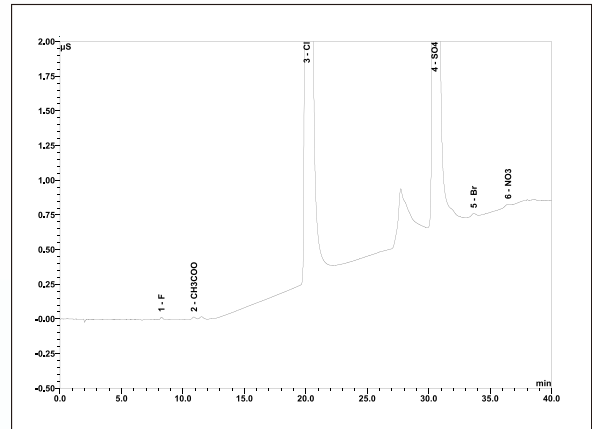
# 赛默飞离子色谱仪在石油化工分析中的应用

## 1) 油田水中的阴离子分析

油田水是与地下石油、天然气伴生在一起的水体，具有高矿化度、化学成分含量悬殊并含有大量不溶性颗粒物、有机物等特点。了解和研究油田水，对于揭示地下水或储油介质和油气之间的物质、能量交换特征，以及油气起源和演化均有重要意义。油田水中的酸根离子（阴离子），尤其是卤素阴离子对采油设备管路具有较强的腐蚀性，通过监控其含量可以掌握管道被腐蚀的情况，以助于及时消除安全隐患。石油行业标准 SY/T 5523-2006 推荐使用离子色谱分析其中的离子含量。

### 色谱条件：

仪器： ICS-2100 离子色谱系统  
色谱柱： IonPac AS15, 9 $\mu$ m, 250 $\times$ 4mm  
(P/N: 053940); IonPac AG15, 9 $\mu$ m,  
50 $\times$ 4mm (P/N: 053942)  
柱温： 30 $^{\circ}$ C  
淋洗液： KOH 梯度淋洗  
流速： 1.0mL/min  
进样量： 25 $\mu$ L  
检测方式： 抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，自循环模式，抑制电流 100mA。



## 2) 水溶性有机溶剂中的阴阳离子分析—谱睿在线样品前处理

水溶性有机溶剂均可与水混溶，但其介电常数和粘度与水有差异，当其直接进样时，会影响色谱柱，影响峰型，也会影响抑制器，影响基线。但此类有机溶剂均可通过谱睿系统进行基体消除，测定其中的离子含量。

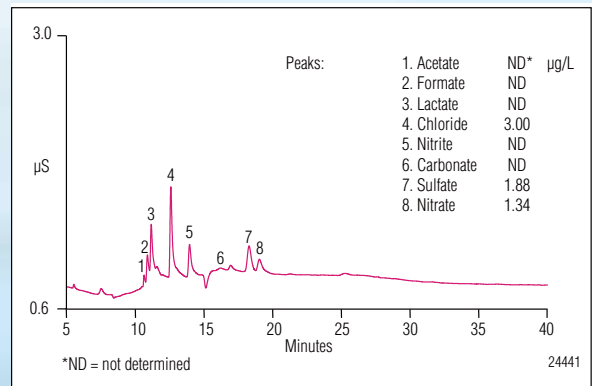
异丙醇（2-propanol, IPA）在电子工业和半导体行业中，主要是作为清洗去油剂。SEMI 对其中的阴阳离子含量都有明确的规定。SEMI C41 规定最高等级的异丙醇中，Cl<0.05mg/L，NO<sub>3</sub><0.05mg/L，PO<sub>4</sub><0.05mg/L，SO<sub>4</sub><0.05mg/L，Li<0.1 $\mu$ g/L，Na<0.1 $\mu$ g/L，K<0.1 $\mu$ g/L，Mg<0.1 $\mu$ g/L，Ca<0.1 $\mu$ g/L，且规定使用离子色谱法测定。

### 样品前处理：直接进样

仪器： ICS-5000 双系统离子色谱系统或者 ICS-1100 离子色谱系统 +AXP 泵（谱睿离子色谱系统结构图参考图 1-7）

### 阴离子测试部分：

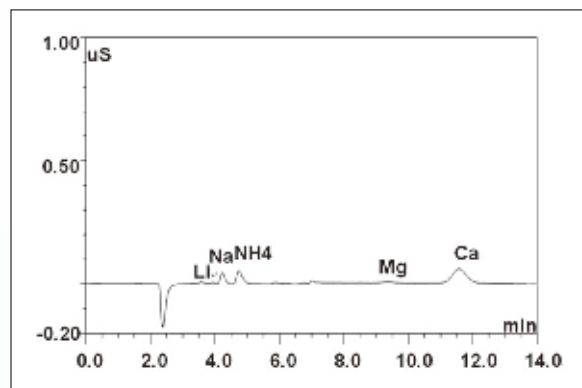
上样泵： 超纯水  
流速： 1.0mL/min  
进样量： 2000 $\mu$ L  
捕获柱： IonPac TAC-ULP1, 18.0 $\mu$ m, 23 $\times$ 5mm (P/N: 061400)  
色谱柱： IonPac AS18, 7.5 $\mu$ m, 250 $\times$ 2mm (P/N: 060553)  
IonPac AG18, 13 $\mu$ m, 50 $\times$ 2mm (P/N: 060555)  
柱温： 30 $^{\circ}$ C  
淋洗液： KOH 梯度  
分析泵流速： 0.25 mL/min  
检测方式： 抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器，自循环模式，抑制电流 41mA





#### 阳离子测试部分:

上样泵: 超纯水  
流速: 1.0 mL/min  
进样量: 5000  $\mu$ L  
捕获柱: TCC-ULP1, 20  $\mu$ m, 23  $\times$  5 mm (P/N: 063783)  
色谱柱: IonPac CS12A, 8.5  $\mu$ m, 250  $\times$  2 mm (P/N: 046075)  
IonPac CG12A, 8.5  $\mu$ m, 50  $\times$  2 mm (P/N: 046076)  
柱温: 30  $^{\circ}$ C  
淋洗液: 等度 20 mmol/L MSA  
分析泵流速: 0.25 mL/min  
检测方式: 抑制型电导检测, 阳离子自动电解连续再生微膜抑制器, 自循环模式, 抑制电流 20 mA



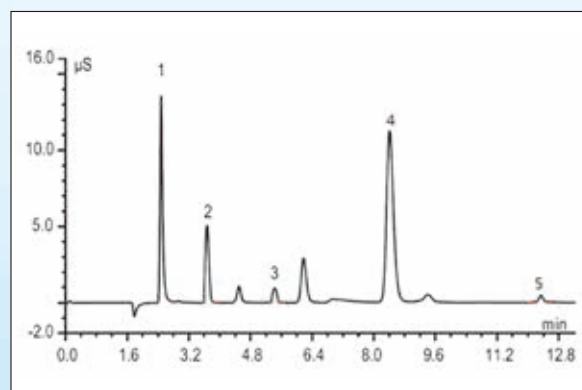
### 3) 燃烧离子色谱测定总硫总卤

硫和卤素（氟、氯、溴、碘）在石油化工产品中以各种形态存在，在生产的过程中，这些有机物会释放出腐蚀性和有害的酸，对生产设备产生危害或者影响最终产品的质量。这些以有机化合物或无机化合物形式存在的硫，可以在燃烧后通过双氧水吸收的过程转化成硫酸根离子；卤素，则可以在燃烧后通过胍液稀释的过程转化成卤化物（氟化物、氯化物、溴化物、碘化物）。

前处理: 样品称取约 20-30 毫克，经 AQF-100 管式炉燃烧后，以 10 mL 100 ppm 的双氧水或者胍为吸收液，吸收溶液经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后进样分析。

#### 色谱条件:

仪器: ICS-1100 离子色谱系统  
管式在线燃烧装置 AQF-100 或者 QYL-1000 (在线燃烧离子色谱结构图见图 2-20)  
色谱柱: IonPac AS22, 65  $\mu$ m, 250  $\times$  4 mm (P/N: 064141)  
IonPac AG22, 110  $\mu$ m, 50  $\times$  4 mm (P/N: 064139)  
柱温: 30  $^{\circ}$ C  
淋洗液: 4.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1.4 mM  $\text{NaHCO}_3$   
流速: 1.0 mL/min  
进样量: 25  $\mu$ L  
检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器, 自循环模式, 抑制电流 30 mA



# 元素分析仪在石油化工分析中的应用

## 1) 溶剂油直接稀释火焰原吸测定废润滑油中多种磨损金属

润滑油添加剂中 Ba、Ca、Mg 这些碱土金属和 Zn 的硫酸盐、磷酸盐或者有机化合物在润滑油中起到了清洁和防腐的作用。而 Cu、Pb 和 Sn 主要起到抗氧化和增压抗磨作用。火焰原子自吸收光谱法是润滑油中这些金属元素测定的常规方法，其参照的标准方法有 ASTM D4628、IP308 和 DIN51391。方法采用有机溶剂直接稀释样品，加入一些消电离剂以减少碱土金属的易电离干扰，用空气 - 乙炔或者笑气 - 乙炔火焰测定。

由于有机溶剂的长期使用，会对火焰进样系统中的密封造成影响，比如使得普通橡胶 O 型圈老化、雾化室和废液管材料的变质。为了保证原吸火焰进样操作的安全性，仪器需要额外配置耐有机物的进样组件。

### 实验部分：

#### 试剂和标准：

标准：CONOSTAN 各元素油标准

消电离剂：Na 或 K 的环烷酸盐或者磺酸盐，用于消除 Ba、Ca、Pb 和 Sn 的易电离干扰

溶剂：溶剂油（BS：245）或者航煤

#### 样品制备及标准曲线的配置：

根据不同浓度范围，准确称取油样 0.500~10.000g 于 100ml 塑料容量瓶中，用溶剂油定容。对于 Ba、Ca、Pb 和 Sn 需要先加入 40ml 消电离剂，而后定容。

用溶剂油直接稀释 CONOSTAN 各元素的油标准，配置成实验所需的工作曲线点。

iCE 3000 系列 AAS 具有火焰参数最佳化功能，将根据各元素的特点自动进行燃气和助燃气比、燃烧器高度的优化，以获得最佳的乙炔气流量和火焰观测高度。另外，对于空气 / 乙炔火焰，系统可以再加一路辅助空气，以防止由于有机溶剂直接进样而造成大量的碳沉积，并改善火焰特性，使火焰不至于太富燃。

测试结果参见表 1：

表 1

| 元素         | Ba     | Ca     | Mg     | Zn     | Cu   | Pb     | Sn     |
|------------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|
| 测定值% (m/m) | 0.0028 | 0.0150 | 0.0059 | 0.0521 | 0.87 | 0.0576 | 0.2129 |
| 参考值% (m/m) | 0.0027 | 0.0158 | 0.0059 | 0.0525 | <1   | 0.0530 | 0.1908 |

## 2) ICP-OES 测定石脑油中多种杂质元素

石脑油是化工产品生产的主要原料。石脑油中的微量金属检测对于碳氢裂解工艺是特别的重要，这些金属将使催化剂中毒，将严重影响裂解过程。由于石脑油是易挥发性的油品，其在常温下的饱和蒸气压要大于 30mmHg 柱，当直接吸喷石脑油进入等离子体时，由于其雾化效率大大超过水溶液，使得等离子体负载加大，等离子体炬焰变形导致熄灭。因此需要制冷雾化室将汽溶胶温度降至 -5℃，降低石脑油的饱和蒸气压，减少溶剂到等离子体中以维持炬焰的稳定性。

### 实验部分：

#### 试剂和标准：

空白石脑油 ( Fisher Scientific )

S21 300mg/kg 混合标准油 ( Conostan )

样品处理和标准曲线配置:

用空白的石脑油稀释 S21 标准油品, 得到 0, 1.1 和 4.8mg/kg 的工作曲线标准点, 同时取空白石脑油加标 S21 标准油品获得 2.4mg/kg 样品作为加标样品。

仪器参数:

将 IsoMist 半导体制冷雾室的温度设置到 -5°C, 吸喷石脑油空白, 调节辅助气流量直到等离子体炬焰的底部位

于炬管内管口和工作线圈最下圈的中间位置。调节雾化器载气的流量, 直到等离子体绿色的内焰低于炬管的外管口。

表 2

| 元素及波长 mg/kg   | 石脑油加标 ug/kg | 三次测定 RSD% | 方法检出限 |
|---------------|-------------|-----------|-------|
| Ag 338.389 nm | 2.39        | 0.558     | 0.8   |
| Al 308.215 nm | 2.37        | 0.188     | 2.6   |
| Ba 223.527 nm | 2.36        | 0.637     | 1.3   |
| Cd 214.438 nm | 2.38        | 0.970     | 1     |
| Cr 267.716 nm | 2.37        | 0.246     | 0.8   |
| Cu 324.754 nm | 2.41        | 0.207     | 0.4   |
| Fe 238.204 nm | 2.39        | 0.546     | 1.8   |
| Mg 279.553 nm | 2.40        | 0.087     | 0.08  |
| Mn 293.930 nm | 2.38        | 0.227     | 0.8   |
| Mo 281.615 nm | 2.38        | 0.233     | 2.2   |
| Na 589.592 nm | 2.41        | 0.546     | 13    |
| Ni 231.604 nm | 2.37        | 0.751     | 5.0   |
| P 178.284 nm  | 2.40        | 0.442     | 15    |
| Pb 220.353 nm | 2.35        | 0.391     | 16    |
| Si 212.412 nm | 2.40        | 0.467     | 10.5  |
| Sn 283.999 nm | 2.37        | 0.456     | 20    |
| Ti 334.941 nm | 2.37        | 0.153     | 0.4   |
| V 309.311 nm  | 2.37        | 0.387     | 0.9   |
| Zn 213.856 nm | 2.39        | 0.235     | 0.8   |

### 3) ICP-MS 直接进样测定汽油中微量杂质

众所周知，汽油中微量元素的检测对于炼化工艺过程中的催化剂中毒，成品对于汽车发动机的性能影响以及汽车尾气排放对环境的污染都是至关重要的。对于 ICP-MS 分析来说，汽油直接进样分析的难度在于这些易挥发的碳氢化合物导致等离子体的不稳定，以及分解后的碳会沉积在锥口上使信号下降。另外，碳基体会引入多原子离子干扰，会影响如  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{52}\text{Cr}$  的测定。方法中采用微流量雾化，并用半导体制冷雾室降低溶剂的挥发，同时加氧以消除积碳及多原子离子的干扰，以达到直接稳定测定汽油的目的。

#### 实验部分：

试剂和标准油品：

Conostan 混合标准油品 500mg/kg

Conostan Y 单元素标准油品 1000mg/kg

Conostan In 单元素标准油品 1000mg/kg

Conostan Premisolve 空白有机溶剂

样品和标准曲线制备：

所有样品都加入单元素 Y 和 In 的油标配置成 20ug/kg 作为内标控制。取 1.00g Conostan 500mg/kg 的油标用 Premisolve 空白溶剂稀释到 49g，配置成 10mg/kg 的储备标油。采用标准加入法在 10g 汽油样品中加入 20ul、40ul 和 60ul 的储备标油，而得到加标 20ug/kg，40ug/kg，60ug/kg。

测定结果：分别测定 2 个汽油样品，并进行加标回收试验，同时对汽油加标 50ug/kg 样品测定连续 3 小时，以进行稳定性测试。结果如表 3：

表 3

| 元素               | 样品 1 ug/kg |      |     | 样品 2 ug/kg |      |     |
|------------------|------------|------|-----|------------|------|-----|
|                  | 样品结果       | 加标   | 回收率 | 样品结果       | 加标   | 回收率 |
| $^{10}\text{B}$  | 2.0        | 26.0 | 108 | 1.7        | 17.9 | 98  |
| $^{24}\text{Mg}$ | 4.1        | 28.4 | 110 | 9.3        | 27.0 | 108 |
| $^{27}\text{Al}$ | 8.4        | 27.8 | 87  | 9.4        | 27.7 | 112 |
| $^{40}\text{Ca}$ | 12.6       | 37.1 | 110 | 7.3        | 25.4 | 110 |

### 4) ICP-OES 测定生物柴油中硫和磷等多种元素

随着对矿物燃料需求的不断提高，石油资源的大量消耗和产生的环境问题越来越引起全球的重视，带动了各国对于新能源的研究和开发。生物燃料的生产是基于植物性原料，更具环保性。生物柴油是从植物油中转化成的脂肪酸甲酯（FAME），例如菜籽油。生物柴油也可用于石油柴油的调和以减少汽车的碳排放。这也可以减少其它潜在的环境危害，如生物柴油中的二氧化硫含量要大大低于矿物油。但是植物原料中含磷量较高，而生物柴油中的磷会腐蚀发动机的机械部件，尤其是航空燃料。因此硫和磷的含量是最终产品中需要严格控制的元素。

#### 实验部分：

标准油品和溶剂：

Conostan S21 标油 300mg/kg

Conostan K 标油 5000mg/kg



Conostan S 标油 5000mg/kg

Conostan 75 # 基础油

航空煤油 ( 稀释剂 )

样品和标准曲线制置方法:

所有样品和标准油品用空白航空煤油稀释 10 倍 ( 重量比 ) 。标准曲线配置采用空白航空煤油稀释, 并补充空白基础油, 配置成 0.025 到 1mg/kg 的标准点。配置加标样品, 在生物柴油样品中加标混合元素标准油品, 并用航煤稀释 10 倍。

分析结果: B100 生物柴油进行测定, 并做加标回收试验, 测定结果参见表 4:

表 4

| 元素与波长     | 垂直观测 mg/kg |       |       | 水平观测 mg/kg |       |       |
|-----------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
|           | B100 含量    | 加标测定值 | 回收率%  | B100 含量    | 加标测定值 | 回收率%  |
| S 182.0   | 5.54       | 0.93  | 103.1 | <DL        | 0.93  | 102.8 |
| P 178.2   | 0.72       | 0.61  | 105.1 | <DL        | N/A*  | N/A*  |
| Ag 338.2  | <DL        | 0.58  | 99.4  | 0.12       | 0.57  | 98.8  |
| Al 308.21 | <DL        | 0.56  | 96.2  | <DL        | 0.59  | 100.7 |
| Ba 233.5  | <DL        | 0.60  | 102.7 | <DL        | 0.59  | 101.5 |
| Ca 184.0  | <DL        | 0.65  | 111.0 | 0.20       | 0.60  | 103.9 |
| Cd 214.4  | 0.03       | 0.59  | 101.0 | 0.04       | 0.57  | 98.4  |
| Cr 267.7  | <DL        | 0.59  | 102.0 | 0.02       | 0.59  | 101.3 |
| Cu 324.7  | 2.19       | 0.56  | 95.7  | 2.22       | 0.58  | 99.6  |
| Fe 238.2  | 4.07       | 0.62  | 107.3 | 4.29       | 0.64  | 110.3 |
| K 766.4   | <DL        | 1.13  | 95.5  | 0.25       | 1.11  | 93.7  |
| Mg 279.5  | 0.03       | 0.59  | 102.2 | 0.06       | 0.60  | 102.4 |
| Mn 293.9  | 0.02       | 0.58  | 100.6 | 0.04       | 0.58  | 99.7  |
| Mo 281.6  | <DL        | 0.59  | 101.2 | <DL        | 0.58  | 100.0 |
| Na 589.5  | 0.15       | 0.62  | 107.4 | 0.22       | 0.62  | 106.4 |
| Ni 231.6  | <DL        | 0.62  | 106.6 | <DL        | 0.58  | 99.7  |
| Pb 220.3  | <DL        | 0.61  | 105.1 | <DL        | 0.60  | 102.4 |
| Si 212.4  | 13.42      | 0.57  | 97.4  | 13.37      | 0.56  | 95.7  |
| Sn 283.9  | <DL        | 0.58  | 99.7  | <DL        | 0.59  | 100.6 |
| Ti 334.9  | <DL        | 0.58  | 99.4  | 0.01       | 0.58  | 99.7  |
| V 309.3   | <DL        | 0.59  | 100.9 | 0.03       | 0.59  | 101.2 |
| Zn 213.8  | 0.19       | 0.60  | 103.3 | 0.21       | 0.59  | 101.5 |

## 5) 按照 ASTM5185 ICP-OES 测定废润滑油中磨损金属元素

现代润滑油包含许多复杂的有机金属化合物，这些化合物加入到原油中，从而改善其抗磨损以及抗氧化的性能。为了保证润滑油产品性能的一致性，我们必须对产品的生产后以及使用后进行监测。由于添加物的浓度的减少将导致润滑性能减弱，并最终引发机械故障，因此用户也可能进行磨损金属分析。多种元素的存在以及其含量增减表明了发动机可能存在磨损，例如，机油中的铝一般来自于活塞以及齿轮外保护套的磨损。在汽车和其辅助工业中，ICP 光谱是一种非常有效的工具，可以有效地测定润滑油中的磨损金属以及添加元素的浓度。

国标 GB/T 17476-1998《使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》基本上是按照 ASTM D5185 的方法，即采用有机溶剂稀释法，直接进样 ICP 光谱测定润滑油废油中 22 种金属元素。

### 实验部分

标准油及溶剂：

CONOSTAN S21 21 种元素标准油，900 µg/g

CONOSTAN S 硫元素标准油，5000 µg/g

CONOSTAN 75# 空白基础油

CONOSTAN Y 钇标准油 5000 µg/g

无硫航煤作为稀释剂

QC 质控样品：

NIST 1084a, QC 样品各元素的测得值需要在 5% 的参考值误差范围内。

样品和标准曲线制备：

所有样品和标油在 60 °C 超声振荡池中，加热并超声振荡，确保样品和标油的均匀性。钇标油用航煤稀释到 10 µg/g，作为内标将用于所有样品和标准油品的稀释。所有样品和标油，在最终稀释后的溶液中含有 10% (重量比) 的油样，包括调整最终溶液粘度的基础油，这样使得样品和标油间的粘度差异为最小。空白溶液用基础油同样 10 倍稀释，标准曲线的配置根据各标准点的浓度分别对应取一定重量的 S21 标准油品，并 10 倍稀释。QC 检查样品 NIST 1084a 也以相同的方法进行 10 倍稀释。

实际样品和质控样测定结果见表 5。

表 5 实际样品及质控样测定结果

|             | 新油 (ug/g) | 使用中油 (ug/g) | 废油 (ug/g) | NIST1084a 测得值 (ug/g) | NIST1084a 参考值 (ug/g) |
|-------------|-----------|-------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Ag338.389nm | 0.76      | 0.87        | 0.94      | 99.2                 | 99.2                 |
| Al308.215nm | 0.09      | 0.05        | 0.05      | 100.6                | 101.7                |
| B208.959nm  | 2.14      | 1.63        | 2.46      |                      |                      |
| Ba223.527nm | ND        | 0.46        | 0.82      |                      |                      |
| Ca184.006nm | 1103      | 2293        | 3014      |                      |                      |
| Cd214.438nm | 0.15      | 0.17        | 0.27      |                      |                      |
| Cr267.716nm | 0.12      | 1.15        | 2.54      | 97.5                 | 99.6                 |
| Cu324.754nm | 0.58      | 2.03        | 3.49      | 101                  | 100.3                |
| Fe238.204nm | 2.76      | 23.2        | 30.8      | 101.3                | 101.5                |
| Mg279.553nm | 870.8     | 631.2       | 323.4     | 108.9                | 101.3                |
| Mn293.930nm | 0.21      | 0.63        | 0.89      |                      |                      |
| Mo281.615nm | ND        | 0.16        | 0.38      | 99.5                 | 99.4                 |
| Na589.592nm | 5.71      | 5.2         | 3.71      |                      |                      |
| Ni231.604nm | 0.73      | 0.59        | 0.48      | 98.1                 | 100.4                |
| P178.284nm  | 972.4     | 1045        | 984.1     |                      |                      |
| Pb220.353nm | 16        | 12.1        | 8         | 97.1                 | 100.8                |
| S180.731nm  | 5731      | 5776        | 5134      |                      |                      |
| Si212.412nm | 7.15      | 10.3        | 10.8      | 100.9                | 100.7                |
| Sn283.999nm | 7.7       | 4.58        | 2.53      | 98.8                 | 99.2                 |
| Ti334.941nm | 0.4       | 0.48        | 0.51      | 100.1                | 102.4                |
| V309.311nm  | 2.2       | 1.46        | 0.7       | 99.2                 | 101.8                |
| Zn213.856nm | 1038      | 1143        | 1106      |                      |                      |

## 6) 溶剂稀释 ICP-OES 直接进样测定原油及渣油中铁镍钠钒等杂质元素

原油及各种原料油中含有多种金属杂质，对于炼油工艺及成品质量有较大的影响。原油中铁、镍、钠、钒的存在会使催化剂中毒，影响了催化剂的活性，因此这些金属元素含量的测定是评定原油的重要指标。常规方法有将原油干法灰化而后酸消解，原子吸收法测定，如 ASTM D5863，GB/T 18608；也有将油品处理成无机水溶液后，等离子体光谱法测定，如 IP 50105。这些方法对于样品前处理的要求较高，而且较为费时。ASTM D5708 和国家石化行业标准采用溶剂稀释法，ICP 光谱直接测定油品中铁、镍、钒。

### 实验部分：

标准油品及溶剂：

CONOSTAN S21 21 种元素标准油，900ug/g

CONOSTAN 75# 空白基础油

轻柴油作为稀释剂

样品处理和标准制备：

取原油样品 5-10g，按照 1 : 10 用溶剂稀释，充分振荡使样品溶解于溶剂中，导入 ICP 直接测定。按照 ASTM 方法工作曲线标准点采用 2 点法，用溶剂直接稀释 Conostan 油标和 75 # 基础油，配置空白点和 10mg/kg 的标准点。

样品测定结果参见表 6：

表 6

| 元素         | Fe     | Ni     | Cu     | V      | Na     | Ca     |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 测定结果 mg/kg | 1.010  | 1.017  | 0.031  | 0.990  | 1.374  | 0.871  |
| RSD%       | 0.54   | 2.11   | 5.92   | 3.03   | 1.32   | 1.42   |
| MDL mg/kg  | 0.0038 | 0.0066 | 0.0047 | 0.0154 | 0.0341 | 0.0335 |

更安全

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

更清洁

更健康

赛默飞致力于帮助您使世界变得

### 关于赛默飞世尔科技

赛默飞世尔科技（纽约证交所代码：TMO）是科学服务领域的世界领导者。公司年销售额170亿美元，在50个国家拥有员工约50,000人。我们的使命是帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。我们的产品和服务帮助客户加速生命科学领域的研究、解决在分析领域所遇到的复杂问题与挑战，促进医疗诊断发展、提高实验室生产力。借助于Thermo Scientific、Life Technologies、Fisher Scientific和 Unity™ Lab Services四个首要品牌，我们将创新技术、便捷采购方案和实验室运营管理的整体解决方案相结合，为客户、股东和员工创造价值。

欲了解更多信息，请浏览公司网站：[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

### 赛默飞世尔科技中国

赛默飞世尔科技进入中国已超过30年，在中国的总部设于上海，并在北京、广州、香港、台湾、成都、沈阳、西安、南京、武汉等地设立了分公司，员工人数超过3800名。为了满足中国市场的需求，现有8家工厂分别在上海、北京和苏州运营。我们在全中国共设立了7个应用开发中心，将世界级的前沿技术和产品带给国内客户，并提供应用开发与培训等多项服务；位于上海的中国创新中心结合国内市场需求和国外先进技术，研发适合中国的技术和产品；我们拥有遍布全国的维修服务网点和特别成立的中国技术培训团队，在全国有超过2000名工程师提供售后服务。我们致力于帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。

欲了解更多信息，请登录 [www.thermofisher.cn](http://www.thermofisher.cn)

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

**免费服务热线：800 810 5118**  
**400 650 5118 (支持手机用户)**

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC