

TÁC GIẢ

ICP-MS Applications Team

PerkinElmer

Woodbridge, ON Canada

Phân tích hàm lượng vết kim loại trong dầu mỏ bằng NexION 2200 ICP-MS

Giới thiệu

Phương pháp ASTM D8110-17 phân tích các nguyên tố Al, Ca, Cu, Fe, Mg và K là những nguyên tố cần phân tích để xác định tạp chất vi lượng trong các sản phẩm chung

cất nhẹ. Tuy nhiên, 12 nguyên tố khác có thể là tạp chất tiềm ẩn đã được thêm vào. Vì các tạp chất trong nguyên liệu thô có thể gây hại cho các quy trình lọc dầu, làm giảm chất lượng sản phẩm, và cũng có thể gây hại cho môi trường khi được thải ra, một số nguyên tố khác như Si, P, S, As và Hg cũng có thể được kiểm tra.

Có những thách thức đã biết trong việc phân tích các sản phẩm dầu mỏ, như tính dễ bay hơi của mẫu có thể làm mất ổn định hoặc thậm chí dập tắt plasma. Ngoài ra, carbon có thể tích tụ trong hệ thống đưa mẫu vào và lắng đọng trên các giao diện. Sự nhiễm bẩn với các nguyên tố thông thường như Si, P và S của các dung môi được sử dụng để pha loãng mẫu dầu mỏ trước khi phân tích có thể ảnh hưởng đến mức độ phát hiện của chúng. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất là sự can thiệp quang phổ. May mắn thay, những thách thức này có thể dễ dàng được khắc phục với các thiết bị NexION® ICP-MS của PerkinElmer. Công trình này trình bày việc phân tích năm nguyên tố đã chọn trong các sản phẩm dầu mỏ bằng thiết bị NexION 2200 ICP-MS.³

Thực nghiệm

Chuẩn bị mẫu và tiêu chuẩn

Trong nghiên cứu này, hai sản phẩm dầu mỏ thương mại điện diện cho các loại naphtha nhẹ đã được phân tích - Dung môi pha loãng không mùi "Mona Lisa" và dung môi khoáng không mùi "Gamsol" 100% tinh khiết. Trước khi phân tích, các mẫu này được pha loãng tỷ lệ 1:10 (w/w) với dung môi V-Solv™ ICP (PerkinElmer, Shelton, Connecticut, USA).

Để kiểm tra độ chính xác của phương pháp, ba vật liệu tham chiếu chuẩn NIST (Gaithersburg, Maryland, USA) đã được sử dụng: SRM 1634c Các nguyên tố vi lượng trong dầu nhiên liệu, SRM 2778 Thủy ngân trong dầu thô, và NIST SRM 1848 Gói phụ gia dầu bôi trơn.

Đường chuẩn được chuẩn bị từ các chuẩn đơn trong dầu hydrocarbon (PerkinElmer) bằng cách pha loãng trong V-Solv (PerkinElmer) hoặc Xylenes (LabAlley, Austin, Texas, USA). Các đường chuẩn đơn nguyên tố Co và Y trong dầu hydrocarbon đã được thêm vào các mẫu trắng, chuẩn và mẫu làm nội chuẩn.

Thiết bị và thông số

Trong các thí nghiệm, thiết bị NexION 2200 ICP-MS của PerkinElmer, một hệ thống phân tích với thiết kế ba tứ cực được mô tả chi tiết trong tài liệu quảng cáo tương tác NexION 2200.

Mẫu được đưa vào hệ thống qua một đầu PFA tự hút để tránh các vấn đề tiềm ẩn với sự căng ra hoặc thâm chí là sự hư hỏng của bơm nhu động trong suốt quá trình vận hành dài. Đầu phun thủy tinh đồng tâm hút mẫu với tốc độ 250 $\mu\text{L}/\text{phút}$. Lưu lượng khí nebulizer được tối ưu hóa để có độ nhạy tốt nhất và giảm nhẹ để phù hợp với việc bổ sung O_2 (thông qua All Matrix Solution (AMS) của buồng phun) giúp ngăn carbon tích tụ trên các cone. Lưu lượng oxy chiếm 6% tổng lưu lượng khí nebulizer cho các mẫu pha loãng với V-Solv và 10% cho các mẫu pha loãng trong Xylenes. Buồng phun xoáy được làm lạnh đến $-5\text{ }^\circ\text{C}$ để giảm lượng hơi dung môi đi vào plasma. Hệ thống lấy mẫu tự động SC-DX 4 (PerkinElmer Part No. N0777213) đã được sử dụng để đưa mẫu vào.

Đối với nhóm nguyên tố được kiểm tra (Si, P, S, As and Hg), chế độ phản ứng (DRC) với 100% H_2 hoặc O_2 là cách hiệu quả nhất để loại bỏ các nhiễu quang phổ bằng cách chuyển đổi chúng thành nguyên tử hoặc ion có khối lượng khác hoặc tạo thành ion cụm với chất phân tích (Mass Shift) ở khối lượng cao hơn. Các thông số thiết bị được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Thông số thiết bị NexION 2200 ICP-MS.

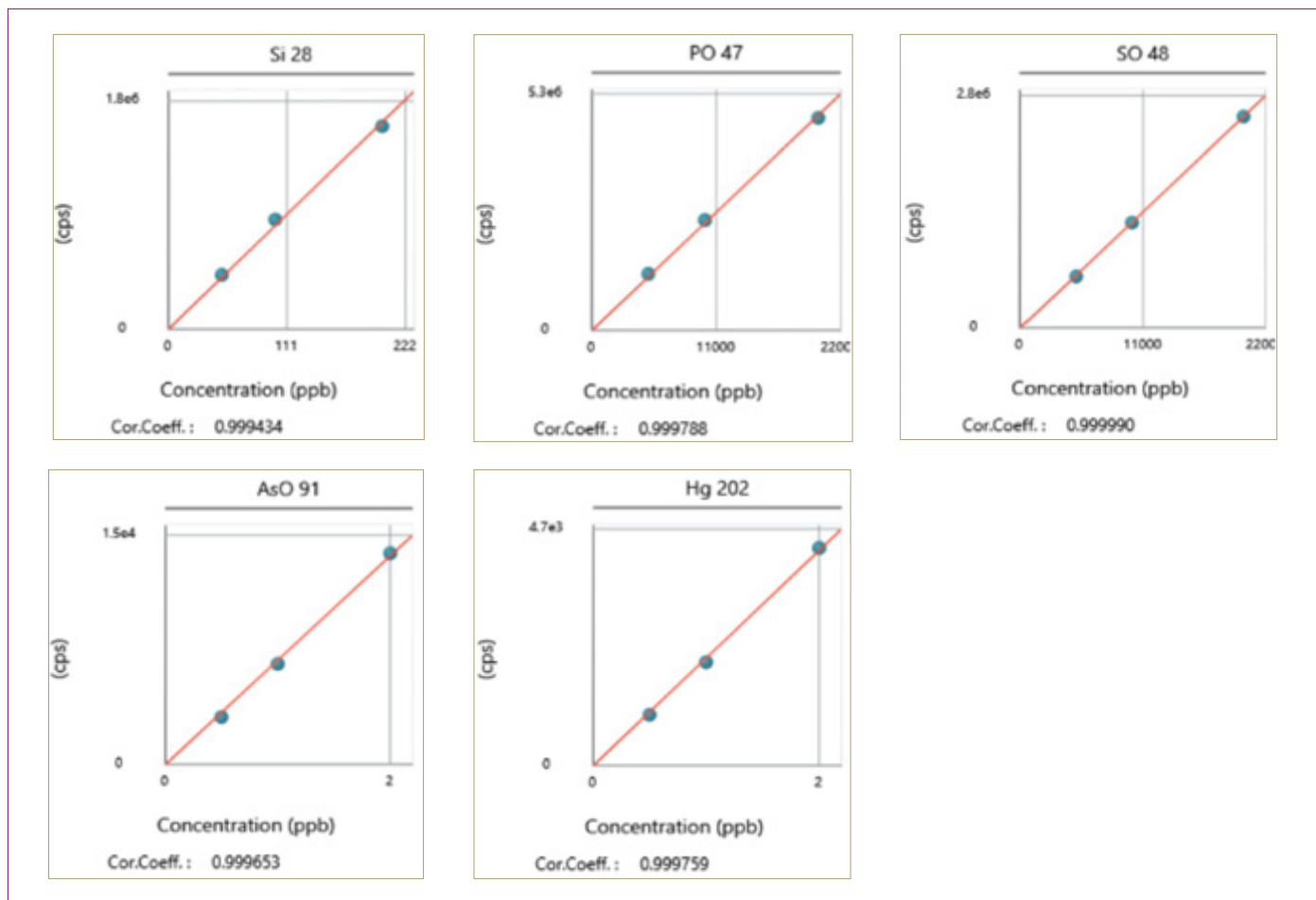
Các thông số	Giá trị
Sample Uptake Rate	~ 250 $\mu\text{L}/\text{min}$
Nebulizer	Glass Concentric Type CT R ⁺ with 0.30 mm i.d. PFA Self-Aspirating Probe
Spray Chamber	Glass High-Sensitivity Cyclonic
O_2 Port	O_2 , 6-10% of nebulizer flow
PC ³ , Peltier Cooled System	$-5\text{ }^\circ\text{C}$
Torch	Quartz, one-piece with 1.5 mm injector for organics
RF Power	1600 W
Cones	Pt-tip Sampler and Skimmer Ni Hyper-Skimmer with OmniRing™
Acquisition Modes	Reaction with H_2 (100%) or O_2 (100%)
Integration Time/Isotope	0.5 sec

Kết quả và Thảo luận

Đường chuẩn

Ba đường chuẩn với nồng độ biến đổi, tùy thuộc vào mức độ dự kiến trong NIST SRMs, được chuẩn bị từ các chuẩn đơn bằng cách pha loãng trong V-Solv và Xylenes. Các mẫu trắng và dãy dung dịch chuẩn đã được thêm Co và Y làm nội chuẩn đến nồng độ trong dung dịch và 10 ng/g.

Minh họa các đường chuẩn thu được trong V-Solv được hiển thị trong Hình 1, tất cả đều có hệ số tương quan > 0.999.



Hình 1. Đường chuẩn cho Si, P, S, As và Hg trong V-Solv.

Giới hạn phát hiện

Mẫu trắng V-Solv được thêm Co và Y làm nội chuẩn đã được đo bảy lần cho Si, P, S, As và Hg. Các phép đo tương tự đã được thực hiện trong mẫu trắng Xylene. Độ lệch chuẩn của các phép đo lặp lại nhân với 3.14 (giá trị ts cho bảy phép đo) đã cho các giá trị MDLs. MDLs được liệt kê trong Bảng 2 cùng với chế độ tế bào cho mỗi

chất phân tích. MDLs không chỉ phản ánh khả năng của thiết bị mà còn cả độ sạch của hóa chất và tiêu chuẩn được sử dụng. MDLs tương tự trong cơ hai dung môi ngoại trừ As. MDL của nó thấp hơn tám lần trong V-Solv so với trong Xylenes. Tất cả các thí nghiệm tiếp theo đã được thực hiện sử dụng V-Solv làm chất pha loãng.

Bảng 2. Chế độ phản ứng và MDLs trong V-Solv và Xylenes.

Phân tích	Cell Mode	Gas Flow	RPq	MDL in V-Solv (ng/g)	MDL in Xylenes (ng/g)
Si 28/28	DRC H ₂	2	0.65	1.4	1.7
P 31/47	DRC O ₂	1.1	0.5	71	75
S 32/48	DRC O ₂	1.1	0.5	9.3	12
As 75/91	DRC O ₂	1.1	0.65	0.002	0.016
Hg 202/202	DRC O ₂	1.1	0.5	0.003	0.004

Bảng 3. Tóm tắt kết quả phân tích.

Phân tích	Odorless Paint Thinner (µg/g)	Mineral Spirit (µg/g)	NIST SRM 1634c (µg/g)	Recovery in 1634c (%)	NIST SRM 1848 (µg/g)	Recovery in 1848 (%)	NIST SRM 2778 (µg/g)	Recovery in 2778 (%)
*Si 28/28	< MDL	< MDL	--	--	50.1	100	--	--
P 31/47	< MDL	< MDL	--	--	7647	97	--	--
S 32/48	1.6	0.56	--	--	23270	108	--	--
As 75/91	< MDL	< MDL	0.114	78	--	--	--	--
Hg 202/202	< MDL	< MDL	--	--	--	--	0.421	108

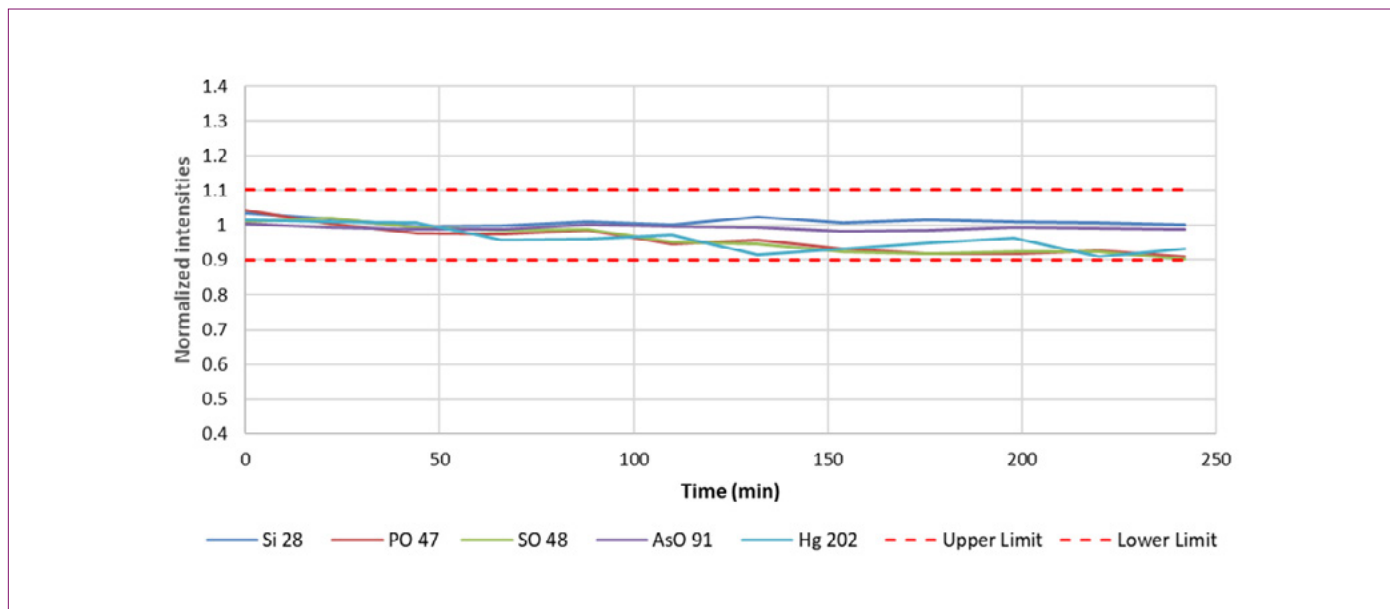
*Si chưa được xác minh, chỉ là giá trị tham khảo

Kết quả phân tích

Hai sản phẩm dầu mỏ nhẹ thương mại (pha loãng 1:10 trong V-Solv) đại diện cho naphtha nhẹ đã được phân tích làm mẫu. Ngoài ra, ba NIST SRMs đã được phân tích: SRM 1634c Các nguyên tố vi lượng trong dầu nguyên liệu (pha loãng 1:2000), NIST SRM 1848 Gối phụ gia dầu bôi trơn (pha loãng 1:1000), và SRM 2778 Thủy ngân trong dầu thô (pha loãng 1:100). Các kết quả, được tóm tắt trong Bảng 3, cho thấy mức độ tạp chất rất thấp trong cả hai loại naphtha và khả năng thu hồi tốt trong khoảng 78-108% cho các chất phân tích trong các SRMs. Quan trọng là nồng độ của các nguyên tố trong các SRMs khác nhau từ mức ppb đến %.

Kết quả đánh giá độ ổn định

Một điểm chuẩn giữa đã được sử dụng làm QC và phân tích mỗi năm mẫu naphtha (pha loãng 1:10 trong V-Solv). Trong Hình 2, biểu đồ kết quả QC được hiển thị, cho thấy độ ổn định tuyệt vời của hệ thống (± 10%) trong suốt quá trình chạy 4 giờ.



Hình 2. Kết quả mẫu QC mỗi 5 mẫu trong suốt 4 giờ phân tích.

Kết luận

Các kết quả được trình bày trong công trình này một lần nữa cho thấy khả năng của thiết bị NexION 2200 ICP-MS của PerkinElmer trong việc phân tích hiệu quả các sản phẩm chưng cất dầu mỏ và dầu cho các nguyên tố đã chọn. Sự kết hợp giữa các tính năng độ dẻo và thiết kế của NexION 2200 mang lại hiệu suất vượt trội cho một số nguyên tố thách thức mà ngành công nghiệp dầu mỏ có thể quan tâm.

Vật tư tiêu hao

Thành phần	Part Number
PFA Sample Probe Self-Aspirating 0.30 mm i.d., Yellow Marker	N8145136
Glass Concentric Nebulizer Type CT R ⁺	N8152373
Glass Cyclonic High-Sensitivity Spray Chamber with Matrix Gas Port	N8152389
One-Piece Quartz Torch for Organics with 1.5 mm Injector, Orange Marker	N8152616
Platinum Sampler Cone	W1033614
Platinum Skimmer Cone	N8171143
Nickel Hyper-Skimmer Cone with OmniRing	N8170140
PC ³ Peltier Cooled/Heated System	N8152382
Silicon (Si) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308225
Phosphorus (P) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308221
Sulfur (S) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308231
Arsenic (As) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308202
Mercury (Hg) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308218
Yttrium (Y) Standard, 1000 µg/g, in Hydrocarbon Oil, 50 g	N9308236
Cobalt (Co) Internal Standard, Sulfur-Free, 3%, 400 g	N9304168
V-Solv ICP Solvent, 1 gal	N9308265

Tài liệu tham khảo

1. Pruszkowski E., "Analysis of Petroleum Products According to ASTM Method D8110-17 Using the NexION 2200 ICP-MS", PerkinElmer Application Note, 2023.
2. ASTM Method D8110-17, "Standard Test Method for Elemental Analysis of Distillate Products by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)", ASTM International, 2017.
3. "NexION 2200 ICP-MS", PerkinElmer Interactive Brochure, 2023.