

加压消解腔在石化样品前处理中的应用

配备 PDC(加压消解腔)的 Multiwave 7000 提供了消解各种类型石化产品，消解质量可高达 0.75g 的应用方案，可以在一次运行过程中完全消解样品直接用于后续元素分析。

同一次实验中可同时使用 PTFE-TEM，石英和一次性反应管，从而可以消解石化样品时同时使用含氢氟酸和不含氢氟酸的消解溶液。



1 简介

对石化产品中特定的微量元素的定量是非常必要的。在原油和残留油中，用硅，铝，钒，镍和钠的含量来确定其品质和质量。原油和残留油中的镍和钒的存在不仅能在反应中使催化剂失效，而且当其在燃料中燃烧时容易腐蚀发动机和锅炉。硅和铝以硅酸盐颗粒的形态存在，易对内燃机引擎造成损伤。

因为体系中颗粒的存在，在取样和样品制备过程中彻底地高速搅拌非常有必要。不然的话，实际实验中颗粒形态的元素的测量回收率会偏低的，如硅，部分铝。

为了展示 Multiwave 7000 在制备石化样品方面出色的适应性，我们消解了标准参考材料，比较了其元素分析的结果。可以认为这是将 7000 应用于消解不同类型石化样品的起点。

2 仪器

此次消解实验使用 Multiwave 7000 仪器，30ml 石英和 PTFE-TFM 反应管，支架 9。使用安捷伦 7900 ICP-MS 进行元素定量。使用氦气作为碰撞气体来消除多原子干扰来测量 As, Co, Ni, S 和 V，使用氦气来测量 Se 和 Si。使用 Multitune 模式对 Al 和 Na 进行测

量，不经过碰撞/反应池。为了避免由于残留碳带来的 As 和 Se 的信号增加，将含有 1%CO₂ 的 12%的混合气体的 Ar 中加入到原子化气体(Ar)中。定量时使用 10% HNO₃ 的外标溶液。溶液中加入 Be, Ge, In 和 Lu 作为内标(浓度: 10ug/L)。



图 1: Multiwave 7000



图 2: Multiwave 7000 支架

3 实验部分

3.1 样品

- 标准参考材料, NIST 1634 燃油中痕量元素
- 燃油: 样品编号 F61405
ASTM Committee D-2 Proficiency Testing Program (May 2014)

3.2 消解步骤

三次称量大约 0.5 g 样品加入到 30mL 石英和 PTFE-TEM 反应管中。将反应管置于支架上, 加入 2ml 水 6ml (65%) 硝酸。反应管用塞子封闭后, 将支架放入已添加载荷溶液(150ml 水和 5ml 浓硝酸)的内衬杯内。

将外管插入到加压消解腔内, 开始反应程序。冷却后将样品转移至 50ml 容量瓶中, 定容, 分析。

将溶液用 10%硝酸溶液防(v/v)稀释 10 倍来测量 Ni, S 和 V 的 NIST 1634 溶液。对于 As, Co, Na 和 Se, NIST 1634 溶液无需稀释即可进样测量。将 ASTM F61405 溶液稀释 10 倍测量 Al 和 Ni, 不稀释测量 Na, Si 和 V。本次运行了两次实验, 第一次消解将石英管中的 NIST 样品与 PTFE-TEM 管中 ASTM 样品混合。第二次消解时将石英管中的 ASTM 样品同 PTFE-TEM 管中的 NIST 样品一同使用。

3.3 温度程序

- 初始压力: 40 bar(运行结束时压力为 50bar)
- 冷却温度: 80 °C
- 压力释放速率: 10 bar/min

Step	Time [min]	Temperature [°C]
1	15	250
2	15	250

Table 1: Temperature program

4 结果

图 2. 的运行数据表明运行的最大压力为 30 bar 左右, 低于仪器最高限值。所以还存在着增加消解样品重量的空间。因为放热反应带来了在 18 分钟左右的压力增加, 消解的样品量的增加(如需)应该缓慢和分步进行(例每次的样品增加量不超过 0.1g)。

预测试中 10 分钟的保持时间仍得到了澄清的溶液。但是深黄色的溶液颜色表明其较高的碳含量残留, 消解实验采用 30 分钟的保持时间进行了重复测试。当同样的重量使用更高的温度(260°C)进行消解时, 可以相应地减少保持的时间, 仍可达到相当的消解效果。

表 2.的数据表明 NIST 1634 的标准元素含量(Co, Ni, V)与参考元素含量(As, Se)与实际测量的含量匹配

度较好。石英管或 PTFE-TEM 管的消解效果差异不大。因为 Na 和 S 的含量仅仅在参考含量部分提到, 故测量出这些元素略高的回收率也是合理的。对于 ASTM F61405(见表 3.)测量的结果不仅仅与标准值进行了比较, 并与 Multiwave Pro, 8NXF100 转子测量的结果进行了比较。除了 Si 无法用石英管进行消解测量, 其他元素用石英管和 PTFE-TEM 管的测量结果没有显著的差异。两种管子消解出来的样品 Na 含量比标准值偏高, 与 PRO 测出来的结果相当。这可能是实验环境带来的误差。对于 Si 的测量结果是 11.9mg/kg, 显著低于标准范围的 12.7-17.1, 带来这种较低回收率的最可能的原因可能是从混合物取少量样品时的取样的不均匀。

5 结论

内置的消解方法完全适合燃料油样品的消解。另外, 可以认为这是将 7000 应用于消解不同类型石化样品的起点, 仅需相应的调整重量, 时间和温度等参数。

元素	标准值 [mg/kg]	石英管		PTFE-TEM管	
		测量值 [mg/kg]	回收率 [%]	测量值 [mg/kg]	回收率 [%]
As	0.1426 ± 0.0064	0.144 ± 0.003	101 ± 2	0.142 ± 0.001	100 ± 1
Co	0.1510 ± 0.0051	0.139 ± 0.001	92 ± 1	0.1397 ± 0.0003	92.5 ± 0.2
Na*	37	42.6 ± 0.6	115 ± 2	42.5 ± 0.3	115 ± 1
Ni	17.54 ± 0.21	17.6 ± 0.2	100 ± 1	17.5 ± 0.1	99.5 ± 0.4
S*	20 000	22 429 ± 188	112 ± 1	21 124 ± 254	106 ± 1
Se	0.1020 ± 0.0038	0.0939 ± 0.0004	92.1 ± 0.4	0.0942 ± 0.0010	92 ± 1
V	28.19 ± 0.40	27.9 ± 0.3	99 ± 1	27.6 ± 0.1	98 ± 1

*) 参考值

表 2: NIST 1634 燃料油, 测试结果和回收率 (n=3)

元素	标准值 [mg/kg]	MW Pro 测量值 (PTFE-TEM 管) [mg/kg]	石英管		PTFE-TEM管		
			测量值 [mg/kg]	回收率 [%]	测量值 [mg/kg]	回收率 [%] 相比标准	回收率 [%] 相比 MW Pro
Al	7.5 ± 1.1	8.1 ± 0.6	7.91 ± 0.02	105.4 ± 0.3	7.9 ± 0.2	106 ± 2	98 ± 2
Na	22.43 ± 4.32	26.8 ± 1.4	26.8 ± 0.2	120 ± 1	26.5 ± 0.5	118 ± 2	99 ± 2
Ni	39.37 ± 2.37	39.3 ± 6.7	42.1 ± 0.3	107 ± 1	42.6 ± 0.4	108 ± 1	108 ± 1
Si	14.9 ± 2.2	10.2 ± 0.6	---	---	11.9 ± 0.4	80 ± 3	116 ± 4
V	77.9 ± 4.3	80.8 ± 9.3	81.8 ± 0.8	105 ± 1	80.6 ± 0.5	104 ± 1	100 ± 1
Al	7.5 ± 1.1	8.1 ± 0.6	7.91 ± 0.02	105.4 ± 0.3	7.9 ± 0.2	106 ± 2	98 ± 2
Na	22.43 ± 4.32	26.8 ± 1.4	26.8 ± 0.2	120 ± 1	26.5 ± 0.5	118 ± 2	99 ± 2

表 3: ASTM F61405 Fuel oil, results and recovery rates (n=3)

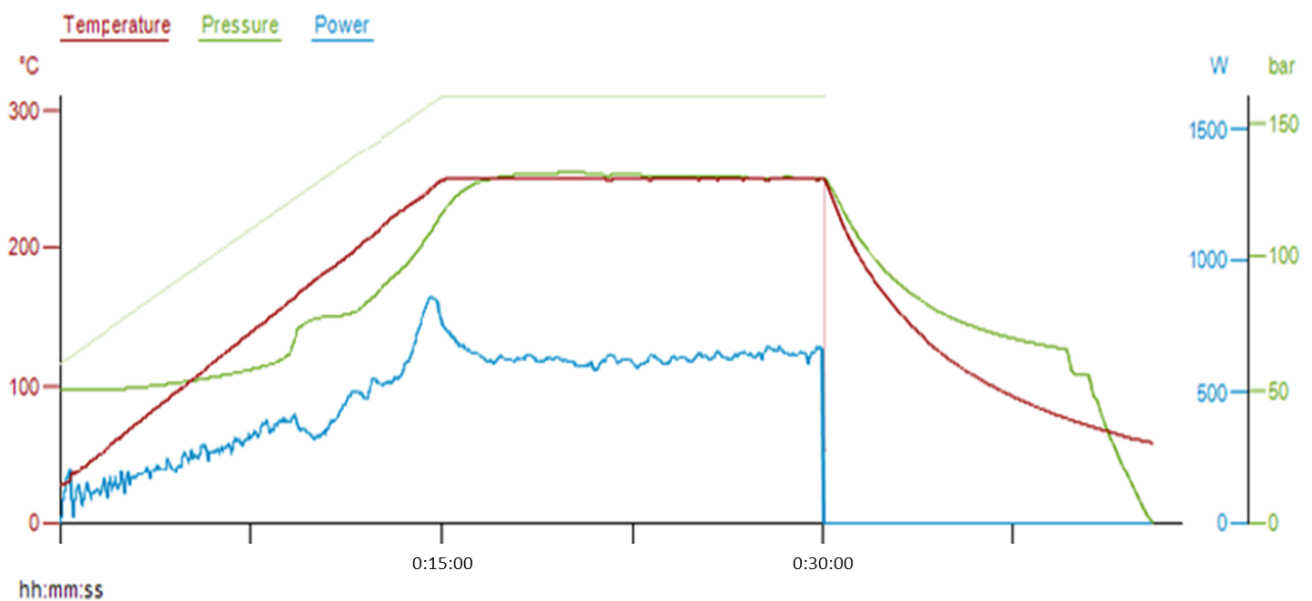


图 3: 运行数据

Contact Anton Paar China

Tel: +86 21 6485 5000

application@anton-paar.com | www.anton-paar.com

