

文章编号: 1001-8719(2008)03-0360-05

汽油中微量元素的 X 射线荧光光谱分析

王 谦, 王群威, 张建波, 王松青, 邬蓓蕾

(宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315012)

摘要: 建立了波长色散 X 射线荧光光谱仪定量测定汽油中 S、P、Mn、Fe 和 Pb 微量元素的方法。采用内标法, 分别以 Zr、Co、Bi 作为 S 和 P、Mn 和 Fe、Pb 的内标, 既可校正不同种类汽油基体的差异, 也可消除样品杯支撑膜下垂对测定结果的影响。在单元素测定方法的基础上, 通过调整上述 5 种微量元素的测量次序克服了支撑膜吸附被测元素引起的干扰, 使本法能够一次性完成上述 5 元素的测定。实验得到的加有稳定剂的 Co 内标溶液的稳定时间超过 6 个月。方法的检出限在 0.8~4 $\mu\text{g/g}$ 之间, 相对标准偏差(RSD)均小于 1.5%。对比实验结果表明, 本方法的结果与湿法化学分析结果相符。

关键词: X 射线荧光光谱; 汽油; 内标法; 稳定剂; 样品支撑膜; 锰; 铁

中图分类号: Q657.34 **文献标识码:** A

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN GASOLINE BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

WANG Qian, WANG Qun-wei, ZHANG Jian-bo, WANG Song-qing, WU Bei-lei

(Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract: The method for determination of trace elements, namely phosphorus, sulfur, manganese, iron and lead, in gasoline by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer was developed. By using internal analysis method with zirconium, cobalt, bismuth as the internal standard of phosphorus and sulfur, manganese and iron, lead respectively, the matrix effects of various types of gasoline could be corrected, and the influence of sample support film sagging on the determination could also be eliminated. Based on the single element determination, a simultaneous multi-element determination method was established, by which with an appropriate measurement sequence of the five elements the trouble caused by trace element adsorption on sample support film could be reduced or avoided. The stabilization of cobalt internal solution was studied and one stabilizer solution was found, which could stabilize the cobalt internal solution more than six months. The detection limit (LLD) of this method was between 0.8 and 4 $\mu\text{g/g}$, and the relative standard deviation ($n=7$) was less than 1.5%. The results obtained from this method were in satisfactory agreement with those obtained from wet chemical analysis method.

Key words: X-ray fluorescence; gasoline; internal standard method; stabilizer; sample support film; manganese; iron

收稿日期: 2007-05-18

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技项目(2004IK009)资助

通讯联系人: 王谦, Tel: 0574-87022666; E-Mail: wangqian@nbip.net

汽油一般不含 P、Mn、Fe、Pb 等元素,但为了改善性能而需要使用含这些元素的添加剂。目前,国内一般用原子吸收光谱方法测定 Mn、Fe 和 Pb 含量^[1-3],用紫外分光光度法测定 P 含量^[4]。这两种方法均存在一些问题,如前处理复杂、所用试剂对实验者有毒害、分析结果有损失等。X 射线荧光光谱法具有前处理简单、无需灰化可直接进样的优点,避免了待测元素由于灰化而引起的损失,提高了结果的准确性。该方法在发达国家已有较广泛的应用,其中 S、P、Pb 都有相应的检测标准^[5-7],在国内也已有对 Mn 和 Fe 的测定相关报道^[8]。但该方法也存在一些问题,如基体效应校正、支撑膜影响等,在当前醇类汽油和新型添加剂不断涌现的环境下,基体效应校正问题显得尤为突出。在上述方

法的基础上,笔者选用 Co 作为内标元素校正 Mn、Fe 的基体效应,改进了以康普顿散射线为内标校正基体效应的局限性,并且找到 Co 内标溶液的稳定剂,替代了国外昂贵的混合稳定剂;同时,研究了支撑膜下垂和膜对被测元素吸附等问题,建立了五元素连续测定的方法,提高了工作效率。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

德国 Bruker-AXS 公司生产的 SRS3400 型波长色散 X 射线荧光光谱仪,铈靶 X 光管,功率 4 kW,配备液体分析系统。测量条件见表 1,测量时样品室充 He,测量的峰位和背景角度通过仪器优化获得。

表 1 波长色散 X 射线荧光光谱定量测定汽油中微量元素的实验条件

Table 1 Measuring conditions of trace elements in gasoline by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

Element	Line	U/kV	I/mA	Collimator/(°)	Crystal	Detector	Time/s	Measurement sequence
P	K α_1	30	100	0.46	Ge	FC	30	2
S	K α_1	30	100	0.46	Ge	FC	30	1
Mn	K α_1	50	60	0.15	LiF200	FC	30	4
Fe	K α_1	50	60	0.15	LiF200	FC+SC	30	5
Co	K α_1	50	60	0.15	LiF200	FC+SC	30	6
Zr	L α_1	30	100	0.46	Ge	FC	30	3
Pb	L α_1	60	50	0.15	LiF200	FC+SC	30	8
Bi	L α_1	60	50	0.15	LiF200	FC+SC	30	7

1.2 试剂

1.2.1 标准物质溶液

P、Mn、Co、Fe、Zr、Pb、Bi 标准溶液为美国 Analytical Services 公司产品,S 标准溶液为美国 AccuStandard 公司产品。它们的名称和标准物质的含量列于表 2。

表 2 汽油中微量元素测定用标准溶液的名称和其中标准物含量

Table 2 Name of standard solutions and content of standard substances for trace element determination of gasoline

Element	Name	w/%
P	ORGM-P	0.5
Mn	ORGM-Mn	0.5
Co	ORGM-Co	0.5
Pb	ORGM-Pb	0.5
S	SDF-50X-4	0.5
Fe	ORGM-Fe	0.5
Zr	LOMSZR5.0	5.0
Bi	BIIS	0.793(g/l)

1.2.2 稀释剂

以精制汽油和石蜡油为稀释剂,其 S 质量分数小于 1 $\mu\text{g/g}$,经 X 射线荧光光谱仪扫描均未检出其它被测元素。

1.2.3 稳定剂

采用的稳定剂包括 3-二甲氨基-1-丙胺、2-乙基己酸、8-羟基喹啉、亚油酸和 N,N-二甲基苄胺,其中前四者的纯度分别大于 98%、99.5%、97%、99%,最后者为化学纯。

1.3 试样的制备

用石蜡油稀释 Zr、Bi 标准溶液,配制成 Zr、Bi 质量分数分别为 1%、0.05%的内标溶液 A,存于棕色锥形瓶中备用。

用石蜡油稀释 Co 标准溶液,并加入 3-二甲氨基-1-丙胺,配制成 Co 和 3-二甲氨基-1-丙胺质量分数分别为 0.05%和 10%的内标溶液 B,存于棕色锥形瓶中备用。

称取(20.00±0.01)g 待测样品、(2.00±0.01)g 内标溶液 A 和(2.00±0.01)g 内标溶液 B 于50 ml 锥形瓶中,混匀,得到测定用的混合样品。称取约 7 g 混合样品于样品杯中立即测量。

样品杯为一次性塑料杯,内径为 36 mm,底部为 6 μm Spectrolene 支撑膜,上盖为带通气孔的塑料盖。

1.4 校准曲线的绘制

用精制汽油逐级稀释 P、S、Mn、Fe、Pb 的标准溶液,配成混合校准样。稀释过程中不添加稳定剂,即配即用。

采用内标法校正基体效应,其中 P、S 的内标元素为 Zr、Mn,Fe 的内标元素为 Co,Pb 的内标元素为 Bi。按式(1)进行系数回归。

$$w_i = s \times I_i / I_j + b \tag{1}$$

式(1)中, w_i 为被测元素的质量分数,μg/g; I_i 、 I_j 分别为被测元素和内标元素的 X 射线荧光净强度,keps(10³/s); s 、 b 为校正曲线的斜率和截距。各元素校正曲线的浓度范围和标准偏差见表 3。

表 3 用于测定汽油中微量元素的校正曲线的
浓度范围及标准偏差

Table 3 Content range and standard deviation of calibration
curves for determination of trace elements in gasoline

Element	Range of w / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Standard deviation/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
P	2.5—100	0.5
S	5.0—500	2.1
Mn	2.5—100	0.3
Fe	2.5—100	0.3
Pb	2.5—100	0.5

2 结果与讨论

2.1 基体吸收效应校正

汽油除了可能添加含有上述待测元素的添加剂外,还可能添加甲基叔丁基醚、乙醇等含氧化合物。这类物质的加入量比较高,造成严重的基体吸收效应,影响测量结果,必须予以校正。由于 X 射线荧光光谱仪不能测量液体样品中的 C、H、O 等元素,所以本方法采用内标法来校正。表 4 为不采用和采用内标法校正测定加有乙醇的汽油标准混合样微量元素数据的比较。可以看出,内标法可校正汽油中其它物质引起的基体吸收效应。

2.2 样品杯底部支撑膜的影响

Mylar 膜中有 P、Ca 等杂质,影响汽油中的

P 含量的测定;而汽油易使聚丙烯材质的膜快速起皱、下垂,因此从安全考虑,选择稍厚的 6 μm Spectrolene 聚丙烯膜作为支撑膜。

表 4 不采用和采用内标法测定加有乙醇的汽油标准
混合样微量元素的含量

Table 4 The content of trace elements in gasoline
containing ethanol determined uncorrected
and corrected by internal standard method

Element	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	Actual value	Uncorrected	Corrected
P	49.9	45.1	48.7
S	173.0	162.0	175.0
Mn	22.5	19.6	23.0
Fe	81.2	68.4	81.1
Pb	79.0	70.2	79.3

2.2.1 膜下垂的影响及校正

图 1 为样品杯支撑膜下垂对荧光强度影响的示意图。可以看出,对于重元素,因为其特征谱线穿透能力很强(如 Pb LB 线在油中能穿透 140 mm),远大于图中 ABC 界定的激发区深度,样品下垂会使受激发的样品量增加,而使结果偏大。而对于轻元素,因为其特征谱线穿透能力很弱(如 S KA 线的穿透厚度 0.15 mm),所以分析面下垂会改变激发区和有效激发区(有效激发区指在其中产生的特征谱线能射穿液面的区域,因为吸收限波长略小于特征谱线,所以有效激发区小于激发区。)的分布和大小,同样引起测定结果的偏差。表 5 列出受支撑膜下垂影响的 S、Co 含量的测定结果。

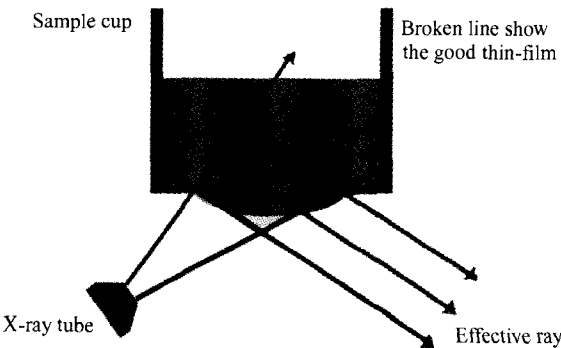


图 1 样品杯支撑膜下垂对荧光强度影响的示意图
Fig. 1 Influences of the sample support film sagging
on fluorescence intensity

内标法除了能校正元素间的基体吸收效应,也能校正一些物理效应,膜下垂引起的有效激发区域变化,对被测元素和相应内标元素的影响几乎是一

致的，所以这里内标法在校正吸收效应的同时也校正了支撑膜下垂的影响。

表 5 样品杯支撑膜下垂对汽油中 S、Co 含量测定结果的影响

Table 5 Influences of the sample support film sagging on the contents of S and Co in gasoline

Degree of sagging	$w(\text{S})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(\text{Co})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Normal	404	105
Sagging 1.5 mm	397	107
Sagging 3.0 mm	396	112

2.2.2 膜的吸附作用

荧光强度除了受支撑膜下垂影响外，也受到膜对被测元素的吸附作用的影响，因为混合物的吸附作用非常复杂，所以一般只能通过排列元素测量次序来克服。将汽油样品按照本方法连续测量 3 次，间隔 10 min，其荧光强度的变化列于表 6。可以看出被测元素和内标元素有相似的变化率，用式(1)计算被测元素含量时，被测元素和内标元素的 X 射线荧光净强度相除，可以抵消一部分因 X 射线荧光净强度变化引起的误差；同时，从实际汽油中各微量元素的含量看，只有 S 的含量相对较高，会因吸附原因造成明显误差。所以最后确定这些微量元素的测量顺序依次为 S、P、Zr、Mn、Fe、Co、Bi、Pb。

表 6 波长色散 X 射线荧光光谱法连续测量样品时各元素产生的 X 射线荧光强度(I)的变化

Table 6 Change of fluorescence intensity(I) of trace elements continuous determined by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

Element	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$I/\text{kcps}^{(1)}$			Rate of change ⁽²⁾
		First time	Second time	Third time	
P	54.4	0.406	0.428	0.440	1.054
S	59.2	0.342	0.364	0.380	1.064
Mn	32.3	0.722	0.808	0.846	1.119
Fe	8.2	0.948	0.962	0.964	1.015
Pb	15.7	1.010	0.980	0.940	0.970
Co	42.0	3.140	3.190	3.240	1.016
Zr	833.0	2.420	2.500	2.590	1.033
Bi	42.0	6.750	6.590	6.500	0.976

1) Thousand counts per second; 2) Second intensity/First intensity.

2.3 内标元素的稳定性

为确保分析结果的准确性，需要保证标准样品具有足够的稳定性，但由于有机金属盐本身的特性，

通常难以在有机相中形成长期稳定的分散体系，需要对其进行特殊的处理才能获得稳定的分散体系。笔者主要考察了异辛酸钴内标溶液的稳定性及其稳定剂的选择。

用石蜡油将质量分数为 0.5% 的 Co 标准溶液(异辛酸钴)稀释到 0.01% 左右，然后分别加入一定量的 N,N-二甲基苄胺、3-二甲氨基-1-丙胺、8-羟基喹啉、亚油酸、2-乙基己酸，使其质量分数达到 10%。通过观察发现，加有 N,N-二甲基苄胺和 8-羟基喹啉的试样在加入不久就分别发生分层和沉淀，而其它几种未见此类现象，于是将它们用棕色瓶密封保存，每间隔一定时间测量该溶液中 Co 的特征谱线强度，如图 2 所示。由图 2 可知，到第 70 d，只有加了 3-二甲氨基-1-丙胺的溶液 Co 的荧光强度继续保持稳定，故选择 3-二甲氨基-1-丙胺作为 Co 内标溶液的稳定性。目前此样已稳定 6 个月。

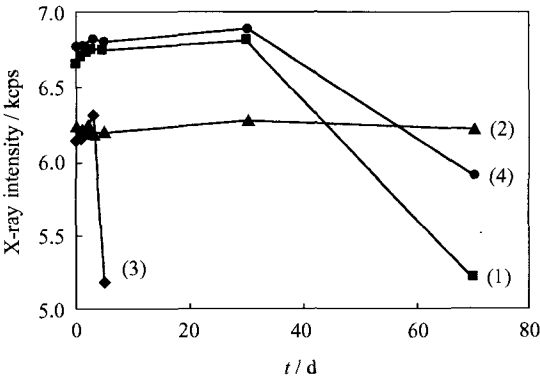


图 2 加入各稳定剂的 Co 标准溶液的稳定性
Fig.2 Stability of the Co standard solutions with different stabilizer added

(1) No stabilizer; (2) 3-Dimethylamino-1-propylamine; (3) Linolic acid; (4) 2-Ethylhexanoic

2.4 检出限

P、S、Mn、Fe、Pb 的检出限按式 $LLD = 3 S' / m'$ 计算。式中 m' 是元素质量分数每变化 1% 引起的被测元素与内标元素特征谱线强度比的变化； S' 是分析元素浓度为零时被测元素和内标元素特征谱线强度比的标准偏差。计算出 P、S、Mn、Fe、Pb 的检出限分别为 1.5、4.0、1.0、1.0、0.8 $\mu\text{g/g}$ 。

2.5 精密度

选择一元素含量适中的样品在不同的时间测量 7 次，计算本分析方法的精密度，结果列于表 7。由表 7 可知，被测元素的 RSD 都小于 1.5%，故本分析方法的重复性良好。

表 7 波长色散 X 射线荧光光谱法测定汽油微量元素的精密度

Table 7 The determination precision of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy for trace elements in gasoline

Element	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$								RSD ¹⁾ /%
	1th	2th	3th	4th	5th	6th	7th	Average	
P	52.0	51.0	52.1	51.7	52.6	53.0	51.7	52.0	1.3
S	102.6	103.4	101.0	104.5	103.6	102.4	102.0	102.8	1.1
Mn	14.6	14.9	14.9	15.2	14.9	14.9	15.0	14.9	1.2
Fe	10.0	10.0	9.8	10.0	10.1	10.1	10.2	10.0	1.2
Pb	50.0	50.8	50.8	51.0	50.4	51.3	51.5	50.8	1.0

1) Relative standard deviation

2.6 对比实验

选择实际汽油样品进行方法的对比实验,其中前 2 个取自洛阳石化生产的汽油,后 2 个为日常送检样品,与本方法相对比的标准方法见文献^[1-5],对比结果列于表 8。由表 8 可知,本分析方法的准确性可以满足汽油中微量元素分析的要求。

表 8 两种分析方法测定结果的对比

Table 8 Comparison of the results determined by two different methods

Sample	Method ¹⁾	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
		P	S	Mn	Fe	Pb
4#	1	<0.27	331	15.9	6.4	<3.5
	2	<1.5	336	16.5	7.5	<0.8
5#	1	<0.27	261	22.7	9.3	<3.5
	2	<1.5	255	24.8	8.0	<0.8
070125	1	2.8	250	<0.35	<3.5	<3.5
(90# gasoline)	2	2.3	254	<1.0	<1.0	<0.8
G805	1	2.3	289	<0.35	<3.5	<3.5
(93# gasoline)	2	2.4	298	<1.0	<1.0	<0.8

1) 1—Standard test method^[1-5]; 2—Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

3 结 论

- (1) 采用波长色散 X 射线荧光光谱法连续测量汽油中的 P、S、Mn、Fe、Pb 含量,其准确度和精密度均较好。
- (2) 采用 Co 作为 Mn、Fe 的内标元素,可以校正不同种类汽油的基体影响,但为确保异辛酸钴内标溶液长时间使用,还需要在内标溶液中加入 10% 的 3-二甲氨基丙胺,其稳定时间超过 6 个月。

作者简介:

王 谦(1976—),男,工程师,从事 X 射线荧光光谱分析技术的应用和研究;
王群威(1980—),男,工程师,硕士,从事石油化工品分析;
张建波(1980—),男,工程师,硕士,从事 X 射线荧光光谱分析技术的应用和研究;
王松青(1964—),男,高级工程师,从事 X 射线荧光光谱分析技术的应用和研究;
邬蓓蕾(1969—),女,高级工程师,从事石油化工品分析。

(3) 采用本方法测定过程中,汽油易使样品杯支撑膜下垂,引起轻、重元素的荧光强度发生不同的变化,从而影响测定结果。但由膜下垂引起的有效激发区域的变化对被测元素和相应内标元素的影响几乎是一致的,所以采用内标法可以消除膜下垂对测量结果的影响。

参 考 文 献

[1] SH/T 0711-2002, 原子吸收法测定汽油中锰含量[S].
[2] SH/T 0712-2002, 原子吸收法测定汽油中铁含量[S].
[3] ASTM D 3237-03, Standard test method for lead in gasoline by atomic absorption spectroscopy[S].
[4] ASTM D 3231-02, Standard test method for phosphorus in gasoline[S].
[5] DIN 51440-1-2003, Testing of gasolines determination of phosphorus content-part1: Analysis by wave-length dispersive X-ray spectrometry[S].
[6] ASTM D 5059-03, Standard test methods for lead in gasoline by X-ray spectroscopy[S].
[7] ASTM D 2622-05, Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[S].
[8] 邬蓓蕾,应林初,应晓浒. 直接进样 X 射线荧光光谱法测定汽油中痕量锰和铁[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(11): 652—653. (WU Bei-lei, YING Lin-chu, YING Xiao-hu. Determination of trace Mn and Fe in gasoline by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2004, 40(11): 652—653.)