

树脂富集-电感耦合等离子体质谱法测定 液化石油气中痕量汞

钟升辉^{1,2}, 严维山¹, 王红英³, 程南南¹

(1. 东华能源(宁波)新材料有限公司, 浙江宁波 315812; 2. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;
3. 东华能源股份有限公司, 江苏南京 210042)

摘要:丙烷脱氢技术越来越受到重视,其生产原料液化石油气(LPG)中汞含量的控制是生产的关键环节,因此迫切需要一种高效稳定的检测汞的方法。应用阳离子交换树脂在线富集液化石油气中的汞,用20%(体积分数,下同)王水湿法消解,建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定LPG中汞的方法。对富集条件和消解方式进行了优化。确定汞的在线富集条件为:压力1.3MPa,流速500mL/h;样品的消解程序为:12g样品中加入50mL 20%王水于60℃消解1h。以基体匹配标准溶液校正了基体效应,选用²⁰²Hg为待测同位素消除了质谱干扰。实验表明,方法的线性范围为0.08~50μg/L,线性相关系数为0.999795,检出限为0.02μg/L。采用实验方法对液化石油气实际样品中汞进行分析,结果的相对标准偏差(RSD, n=5)为1.3%~6.6%,加标回收率为95%~101%。

关键词:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);液化石油气;汞

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)05-0030-05

由于聚丙烯及其他下游产品的需求不断增长,国内对以丙烯为目标产物的生产需求非常强劲^[1-2],专门生产丙烯的丙烷脱氢(PDH)技术越来越受到重视,Oleflex工艺就是其中之一。截止到2015年底,全球授权超过20套Oleflex工艺装置^[3]。该工艺以液化石油气(LPG)为原料,采用催化脱氢技术将丙烷转化为丙烯。LPG中的重金属物质,尤其是汞,会永久沉积在催化剂表面,从而造成催化剂活性和选择性永久性降低。汞还会对冷箱分离系统的铝制板式换热器焊点造成腐蚀。通常情况下,进料中汞含量须严格控制在0.1μg/kg以内。因此,对LPG中的汞进行测定意义重大。

目前常用测汞的方法有冷原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光度法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]等。其中,ICP-MS技术以灵敏度高、检出限低、线性范围宽、可进行同位素分析、应用范围广等优势被公认为最强有力的痕量、超痕量元素分析技术之一^[5]。庄美华等^[6]采用乙醇稀释直接进样,选择铜为内标进行校正,建立了ICP-MS测定汽油中汞的方法;张秀武等^[7]采用温控HNO₃-H₂O₂

湿法消解样品,以铋为内标进行校正,建立了ICP-MS测定全血中汞的方法;王文青等^[8]采用微波消解样品,以铋为内标进行校正,建立了ICP-MS测定润滑油中汞的方法。本文利用阳离子交换树脂富集LPG中的汞,采用20%(体积分数,下同)王水湿法消解,在ICP-MS上进行测定,选择基体匹配标准溶液校正基体效应,以²⁰²Hg为测定同位素消除质谱干扰,实现了对液化石油气中痕量汞的测定。结果表明,在选定的实验条件下测定LPG中汞,能够得到理想的实验结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Plasma Quant MS 电感耦合等离子体质谱仪(德国耶拿公司);Milli-Q Integral 3 超纯水机(德国默克公司);LS-VO50 真空干燥箱;IKA C-MAG HS 7 电热磁力搅拌器;Transferpette 移液器;316 不锈钢柱(长440mm,内径10.7mm,外径17.1mm)。

ICP-MS 仪器工作条件:等离子气流量为10.5L/min;辅助气流量为1.50L/min;护套气流量

收稿日期:2017-11-14

作者简介:钟升辉(1985—),男,工程师,硕士,从事石化行业分析检测和质量管理工作;E-mail:zhongshenghui@chinadhe.com

为 0.02 L/min;雾化气流量为 1.00 L/min;矩管采样深度为 7.0 mm,RF 功率为 1.35 kW;蠕动泵泵速为 18 r/min;稳定延迟为 20 s;第一级提取透镜电压为 -100 V;第二级提取透镜电压为 -550 V;第三级提取透镜电压为 -393 V;角透镜电压为 -412 V;左侧反射透镜电压为 48 V;右侧反射透镜电压为 46 V;底部反射透镜电压为 47 V;入口透镜电压为 1 V;入口面板电压为 -50 V;边缘偏压为 -5 V;极偏压为 0 V;截取锥气源关闭。

1.2 主要试剂

汞标准储备溶液(钢铁研究总院分析测试研究所,批号为 16011582):100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,介质为 5% 硝酸(体积分数);质谱调谐液(耶拿公司):Be、Mg、Co、In、Ba、Pb、Th、Ce、Tl 混合标准溶液,各元素质量浓度均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,介质为 2% 硝酸(体积分数);盐酸:优级纯;硝酸:优级纯;20% 王水。

阳离子交换树脂:粒状,Amberlyst-15,使用前需干燥,在 7 kPa 真空干燥箱中于 50 $^{\circ}\text{C}$ 加热 72 h。

实验用水为超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.3 实验步骤

1.3.1 汞的富集

用丙酮充分冲洗不锈钢柱的内外表面后晾干。从进口端依次填充 50 mm 玻璃纤维填充层,(12 \pm 0.1) g 约 200 mm 的阳离子交换树脂均质层,第 2 层 50 mm 玻璃纤维层,(8 \pm 0.1) g 阳离子交换树脂形成的第 2 个均质层,用足量玻璃纤维填充柱子出口,封闭并标记进口和出口。

将树脂柱安装到 LPG 物料管线上,控制 LPG 流速为 500 mL/h,调节压力为 1.3 MPa,以保证 LPG 始终为液态。每 2 h 观测并记录流量和温度。富集 96 h 后,先用 2 L/min 氮气吹扫柱子 10 min,再用 2 L/min 空气吹扫柱子 30 min,然后取出柱子。LPG 质量(m)按公式 $m = FDT$ 计算,其中 F 为 LPG 的流速, mL/h; D 为 LPG 的密度, g/mL; T 为 LPG 通过柱子的时间, h。将进口端和出口端树脂分别收集到两个 120 mL 称量过的玻璃瓶中,分别称量树脂质量,树脂回收率应在 95%~105% 之间。

1.3.2 样品的消解

将进口端树脂(如果 LPG 中 Hg 质量分数大于 50 ng/g,出口端也要分析)转移到 250 mL 烧杯中,另取(12 \pm 0.1) g 阳离子交换树脂于另一烧杯中作为空白。分别加入 50 mL 20% 王水,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 消解 1 h,冷至室温。用 0.45 μm 水相滤膜过滤并转移清液到 250 mL 玻璃容量瓶中,用水定容,摇匀。

1.3.3 汞标准溶液系列的配制

按与样品相同的消解过程,分别将适量 1.2 中汞标准储备溶液用 50 mL 20% 王水于 60 $^{\circ}\text{C}$ 消解 1 h,然后转移至 7 个 250 mL 玻璃容量瓶中,用水定容,摇匀,使汞的质量浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3.4 样品分析

依次吸取汞标准溶液系列进行测定以绘制校准曲线。每测定一个标准溶液之后用 2% 硝酸冲洗进样系统至少 2 min。然后依次吸取空白溶液和样品溶液,每个溶液测量 3 次取平均值,扣除空白值后在校准曲线上查得 Hg 的含量。

2 结果及讨论

2.1 富集条件

汞的在线富集主要控制参数为压力和流速。试验了在几种不同压力和流速条件下进行富集,然后在 ICP-MS 上进行测定,所得结果如图 1 和图 2 所

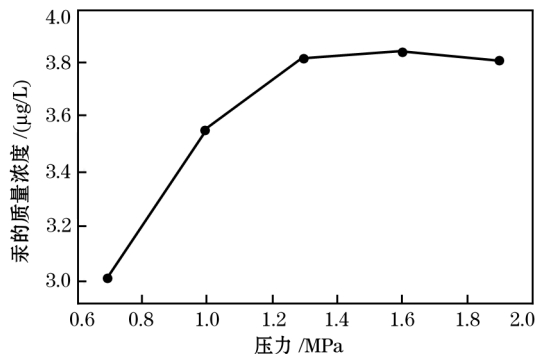


图 1 流速为 500 mL/h 时不同压力对汞富集的影响
Fig. 1 Effects of different pressures on the enrichment of Hg at 500 mL/h

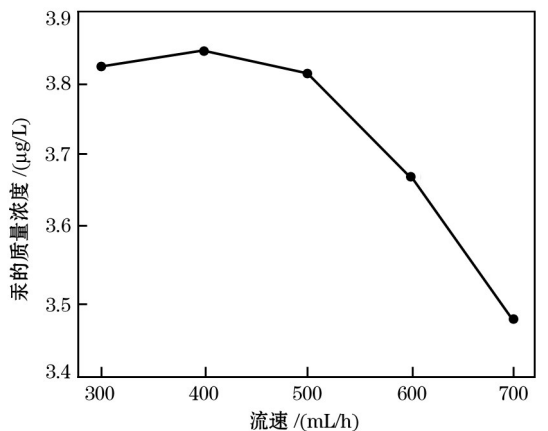


图 2 压力为 1.3 MPa 时不同流速对汞富集的影响
Fig. 2 Effects of different flow velocity on the enrichment of Hg at 1.3 MPa

示。流速固定为 500 mL/h, 当压力超过 1.3 MPa 时, 富集后的汞质量浓度趋于稳定, 而压力为 0.7 MPa 和 1.0 MPa 时, 富集后的汞质量浓度偏低, 可能原因是压力太低, 液化石油气液化不充分导致吸附不完全; 压力固定为 1.3 MPa, 当流速低于 500 mL/h 时, 富集后的汞质量浓度趋于稳定, 而流速为 600 mL/h 和 700 mL/h 时, 富集后的汞质量浓度偏低, 可能原因是流速太大, 液化石油气中的汞与交换树脂未能充分接触而造成吸附不完全。综上所述, 确定在线富集的压力为 1.3 MPa, 流速为 500 mL/h。

2.2 消解方式

以 10 μg/L 汞标准溶液经树脂吸附后作为待消解样品, 分别经过 4 种不同的消解方法处理后, 用 ICP-MS 测定汞含量, 将测定值除以理论值以计算汞的回收率, 结果见表 1。

表 1 前处理方法的比较

Table 1 Comparison of pretreatment methods

序号 No.	前处理方法描述 Pretreatment method	汞的回收率 Recovery of mercury/%
M1	20%硝酸 100℃消解 1h	60.5
M2	20%硝酸 60℃消解 1h	77.6
M3	20%王水 100℃消解 1h	88.2
M4	20%王水 60℃消解 1h	95.6

由表 1 可知, 不管使用 20% 硝酸还是 20% 王水, 在 60℃ 消解 1h 的回收率比 100℃ 更接近 100%, 原因可能是温度过高会造成汞挥发损失; 在同样的消解条件下, 使用王水消解时汞的回收率比硝酸高, 这可能是因为王水消解样品更完全或者王水中氯离子还可作为络合剂和汞离子生成稳定的络合物, 改变了 Hg²⁺/Hg 的氧化还原电对, 使汞离子不容易被还原而挥发损失。综上所述, 实验选择用 20% 王水 60℃ 消解 1h 作为样品的前处理方法。

2.3 干扰及消除

2.3.1 基体效应的校正

ICP-MS 分析中, 非质谱干扰主要由基体、高盐、重质量数等引起^[9-10], 分为抑制和增强两种效应。

LPG 中汞的分析, 基体效应主要由消解试剂引起。试验考察了王水对汞测定的影响。配制汞的质量浓度为 10 μg/L, 王水加入量不同的系列标准溶液, 进行 ICP-MS 测定, 结果见图 3。

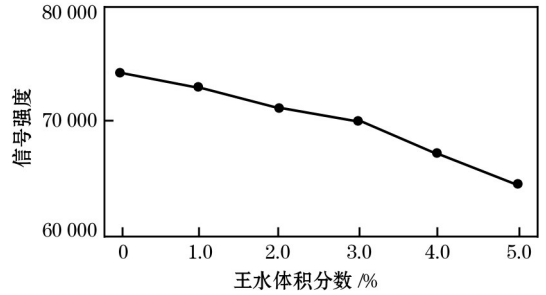


图 3 王水对汞测定的影响

Fig. 3 Effects of aqua regia on determination of Hg

由图 3 可见, 王水对于汞测定的负影响比较显著。因此, 实验采用标准溶液与样品溶液同样步骤消解的方法, 同时进行空白实验, 以此校正基体效应的影响。

2.3.2 质谱干扰的消除

ICP-MS 测量过程中通常存在由质谱叠加、同质异位素、多原子复合离子、双电荷等原因形成的质谱干扰^[11]。因此, 应依照丰度高和无干扰的原则选择被测同位素。汞元素的质谱干扰主要由同质异位素引起, 氧化物和双电层干扰、多原子离子干扰几乎不存在。由于 ²⁰²Hg 没有同质异位素干扰^[12], 而且丰度也较大, 因此被选为被测同位素。

2.4 校准曲线和检出限

在选定的实验条件下测定汞标准溶液系列, 以汞的质量浓度为横坐标, 其对应的分析信号强度为纵坐标绘制校准曲线, 线性方程为 $y = 7330.6x + 751.3$, 方法线性范围为 0.08 ~ 50 μg/L, 线性相关系数为 0.999795。

在选定的实验条件下对空白溶液连续进行 11 次测定, 以 3 倍空白标准偏差计算出汞的检出限为 0.02 μg/L。

2.5 分析方法评价

2.5.1 方法的精密度

取 3 个实际 LPG 样品, 并按上述方法连续测定 5 天, 每天 1 次各测 3 个平行样取平均值, 测定结果、标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD, $n = 5$) 的计算结果见表 2。结果表明, 测定结果的相对标准偏差在 1.3% ~ 6.6% 之间。

2.5.2 方法的正确度

选取上文所述编号为 S2 的样品, 加入汞标准溶液进行加标回收试验, 加标回收率在 95% ~ 101% 之间, 结果见表 3。

表 2 液化石油气中汞的测定结果

Table 2 Determination results of mercury in liquefied petroleum gas

样品编号 Sample No.	测定值 Found/($\mu\text{g/L}$)					平均值 Average/ ($\mu\text{g/L}$)	SD/ ($\mu\text{g/L}$)	RSD/ %
	第 1 天 Day 1	第 2 天 Day 2	第 3 天 Day 3	第 4 天 Day 4	第 5 天 Day 5			
S1	0.43	0.45	0.40	0.44	0.48	0.44	0.029	6.6
S2	5.45	5.51	5.39	5.25	5.59	5.44	0.129	2.4
S3	30.31	31.37	30.89	30.59	30.67	30.77	0.396	1.3

表 3 加标回收试验结果

Table 3 The results of recovery test

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 RSD ($n=5$)/%	加标量 Added/($\mu\text{g/L}$)	测得总量 Total found/($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery/%
Hg	5.44	2.4	2.00	7.34	95
			5.00	10.37	99
			10.00	15.55	101

参考文献:

[1] 韩香莲. 丙烯生产工艺研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(5):60-62.
HAN Xiang-lian. Development of propylene production technology[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(5):60-62.

[2] 陈硕, 王定博, 吉媛媛, 等. 丙烯为目的产物的技术进展[J]. 石油化工, 2011, 40(2):217-224.
CHEN Shuo, WANG Ding-bo, JI Yuan-yuan, et al. Development in on-purpose propylene technology[J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(2):217-224.

[3] 付磊. 烷烃脱氢制烯烃技术及工艺比较[J]. 辽宁化工, 2016, 45(9):1210-1212.
FU Lei. Preparation technology of olefin from alkane by dehydrogenation and comparison of different processes[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(9):1210-1212.

[4] 舒凤, 张远志, 王宏磊, 等. ICP-MS 测定汞的记忆效应的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(2):189-191.
SHU Feng, ZHANG Yuan-zhi, WANG Hong-lei, et al. Research on the memory effect of determining mercury by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(2):189-191.

[5] 靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析, 2016, 36(7):1-14.
JIN Lan-lan, WANG Xiu-ji, LI Hui-lai, et al. Progress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7):1-14.

[6] 庄美华, 朱辉忠, 蔡伟星, 等. 应用 ICP-MS 分析汽油中微

量的砷、汞、铅[J]. 分析测试技术与仪器, 2005(4):300-302.
ZHUANG Mei-hua, ZHU Hui-zhong, CAI Wei-xing, et al. Determination of trace arsenic, mercury and lead in gasoline by ICP-MS[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005(4):300-302.

[7] 张秀武, 李永华, 杨林生, 等. 温控湿法消解 ICP-MS 测定全血中铅镉硒汞砷 5 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7):1972-1974.
ZHANG Xiu-wu, LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, et al. Determination of five trace elements (Pb, Cd, Se, As and Hg) in human whole blood by temperature-controllable wet digestion and ICP-MS technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(7):1972-1974.

[8] 王文青, 张丽媛, 魏宇锋, 等. 微波消解/ICP-MS 法测定食品级润滑油(脂)中的镉、砷、镉、铅、汞、硒[J]. 分析试验室, 2014, 33(12):1430-1433.
WANG Wen-qing, ZHANG Li-yuan, WEI Yu-feng, et al. ICP-MS determination of harmful elements of As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb in food-grade lubricating oils and greases with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(12):1430-1433.

[9] 王枚博, 王柯. ICP-MS 法测定化妆品中汞的干扰现象分析及消除[J]. 香料香精化妆品, 2014(6):36-38.
WANG Mei-bo, WANG Ke. Analysis and elimination of interference in determination of mercury in cosmetics by ICP-MS[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2014(6):36-38.

[10] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000(3):368-372.
HU Sheng-hong, LIN Sou-lin, LIU Yong-sheng, et al.

Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000(3):368-372.

TIAN Kan, SUN Zi-jie, ZHOU Yu-min, et al. Determination of trace impurity elements in high purity metal silver by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7):51-55.

[11] 田衍, 孙自杰, 周裕敏, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析高纯金属银中痕量杂质元素[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7):51-55.

[12] Berglund M, Wieser M E. Isotopic compositions of the elements 2009(IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83(2):397-410.

Determination of trace mercury in liquefied petroleum gas by inductively coupled plasma mass spectrometry after enrichment with resin

ZHONG Sheng-hui^{1,2}, YAN Wei-shan¹, WANG Hong-ying³, CHENG Nan-nan¹

(1. Oriental Energy (Ningbo) New Material Co., Ltd., Ningbo 315812, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Oriental Energy Co., Ltd., Nanjing 210042, China)

Abstract: The propane dehydrogenation technology receives more and more attention. The control of mercury content in raw material liquefied petroleum gas (LPG) is the key step for the production. Therefore, it is imperative to develop a high-efficiency and stable method for the detection of mercury. Mercury in LPG was on-line enriched using cation exchange resin. After wet digestion with 20% (volume fraction, similarly hereinafter) aqua regia, the determination method of mercury in LPG by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. The enrichment conditions and digestion methods were optimized. The on-line enrichment conditions for mercury were obtained as follows: pressure of 1.3 MPa and flow rate of 500 mL/h. The digestion procedures of sample were found as below: 50 mL of 20% aqua regia was added into 12 g of sample followed by digestion at 60 °C for 1 h. The matrix effect was corrected using the matrix matching standard solution. The MS interference was eliminated using ²⁰²Hg as the isotope for determination. The results showed that the linear range of method was 0.08-50 μg/L, the linear correlation coefficient was 0.999795, and the detection limit was 0.02 μg/L. The proposed method was applied for the analysis of mercury in actual LPG sample. The relative standard deviations (RSD, *n* = 5) of measured results were between 1.3% and 6.6%. The recoveries were between 95% and 101%.

Key word: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); liquefied petroleum gas; mercury