

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.016

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定稀释沥青中 23 种元素

吴永盛 徐金龙 曾恒媛 黄武 郑羽茜* 庄姜云

(湛江海关技术中心,广东 湛江 524000)

摘要 稀释沥青是一种中间产品,主要用于生产沥青。目前测定稀释沥青中元素含量的方法较少,前处理过程繁琐。通过优化样品称样量、消解试剂、赶酸温度,选择合适的前处理方式;通过引入内标元素对非质谱干扰进行校正;通过调谐优化仪器参数,选择碰撞反应池 He 模式,采用干扰方程,选择合适同位素等手段对质谱干扰进行了校正;采用⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 作为内标元素,对方法的检出限、精密度、准确度等进行考察,建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定稀释沥青中铝、钒、铬、锰、铁、钴等 23 种元素的方法。在优化的实验条件下,23 种元素在一定的质量浓度范围内与其信号强度呈线性关系,标准曲线线性良好,相关系数在 0.999~1.000,方法的检出限在 0.000 5~1.0 mg/kg,方法用加标回收测定回收率,加标回收率在 80.0%~110%,对稀释沥青样品平行测定 7 次,测定值的相对标准偏差在 0.47%~3.1%。对进口稀释沥青中 23 种元素进行测定,满足国家标准对各项技术指标参数的要求,检出限低,选择性好,结果准确可靠,为稀释沥青类样品中多种元素分析测定提供了新的参考方法。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;稀释沥青;微波消解;碰撞反应

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)04-0490-08

Determination of 23 Elements in Diluted Asphalt by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) with Microwave Digestion

WU Yongsheng, XU Jinlong, ZENG Hengyuan, HUANG Wu, ZHENG Yuxi*, ZHUANG Jiangyun

(Zhanjiang Customs District Technology Center, Zhanjiang, Guangdong 524000, China)

Abstract Diluted asphalt is an intermediate product mainly used for the production of asphalt. At present, there are few methods for determining the element content in diluted asphalt, and the pre-treatment process is cumbersome. In this paper, simultaneous determination of 23 elements was used by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion, such as aluminum, vanadium, chromium, manganese, iron and cobalt, in the diluted asphalt. By selecting appropriate pre-treatment methods, microwave digestion of diluted asphalt was ultimately used to optimize sample weighing, digestion

收稿日期:2023-07-03 修回日期:2023-12-25

基金项目:科技部国家质量基础设施体系项目(2021YFF0602603);海关总署 2021 年科研项目(2021HK239)

作者简介:吴永盛,男,工程师,主要从事食品及环境类元素分析检测研究。E-mail:605660018@qq.com

* 通信作者:郑羽茜,女,工程师,主要从事食品及环境类检测分析研究。E-mail:69634458@qq.com

引用格式:吴永盛,徐金龙,曾恒媛,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀释沥青中 23 种元素[J].中国无机分析化学,2024,14(4):490-497.

WU Yongsheng, XU Jinlong, ZENG Hengyuan, et al. Determination of 23 Elements in Diluted Asphalt by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 490-497.

reagents, and acid driving temperature. The non mass spectrometry interference was corrected by introducing internal standard elements. Mass spectrometry interference was corrected by tuning and optimizing instrument parameters, collision reaction pool He mode, interference equation, and selecting appropriate isotopes. ^{45}Sc , ^{72}Ge , ^{115}In , and ^{209}Bi were used as internal standard elements for sample determination, and the detection limit, precision, and accuracy of the method were investigated. Under the optimized conditions, 23 elements exhibited a linear relationship with their signal intensity within a certain mass concentration range, with a good linearity of the standard curve and a correlation coefficient of 0.999 and 1.000. The detection limit of the method was between 0.000 5 and 1.0 mg/kg. The recovery of the method was determined using spiked recovery, with a recovery range of 80.0% to 110%. Seven parallel measurements were conducted on the diluted asphalt sample, and the relative standard deviation of the measured values was between 0.47% and 3.1%. Using this method to determine 23 elements in imported diluted asphalt meets the requirements of national standards for various technical indicators and parameters. The detection limit is low, the selectivity is good, and the results are accurate and reliable, which provides a new reference method for the analysis and determination of multiple elements in diluted asphalt samples.

Keywords ICP-MS; cutback asphalt; microwave digestion; collision reaction

稀释沥青,是以天然沥青、石油沥青、矿物焦油或矿物焦油沥青为基本成分的沥青混合物,进口的稀释沥青主要来自新加坡和马来西亚。通常来讲,稀释沥青主要是用作中间产品生产沥青使用,另外由于成本原因,部分炼厂用来代替进口燃料油。稀释沥青作为沥青的混合物,其成分相对复杂,目前尚没有对稀释沥青中的各种元素测定的研究。

沥青中重金属研究的相对较多的主要是铅、锌、铜、铬^[1-2],沥青中砷、钡、钴、锰、钼、镍、钒等重金属元素的转移特性也有相应研究^[2]。而稀释沥青通常是由稀释剂加沥青组成,成分更加复杂,既有重量元素又有轻量元素,稀释沥青作为一种中间产品,还必须有后续的生产工序,故有必要了解稀释沥青中元素的组成情况,而需要尽可能了解更多的元素组成,所以有必要对稀释沥青中的多种元素进行分析研究。

目前能够针对一种物质同时测定多种元素的方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法^[3-6]、微波等离子体原子发射光谱法^[7]、电感耦合等离子体质谱法^[8-11]及高分辨电感耦合等离子体质谱法^[12-14]。

与稀释沥青类似的原油和燃料油中的元素分析方法相对报道的较多^[3-8,12],前处理方法更多的是采用干法灰化^[3]、湿法灰化^[4]、微波消解^[6-8,12,14]、微波灰化^[5]的方式,针对需要检测多种不同类型的元素情况更多的是选择微波消解的方式,可以有效地降低轻元素的挥发。

本研究拟对稀释沥青中铝、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、镉、锡、锑、钡、铊、铅、铀等 23 种元素进行检测研究,综合各类检测方法,对稀释沥

青样品的前处理方法则采用微波消解前处理方法,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪测定,利用本研究方法进行测试,结合前处理关键步骤的选择,能够有效地解决多种元素同时检测及确保各种元素具有更低的检出限问题。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司,7700X)、微波消解仪(美国 CEM, MARS5)、电子天平(梅特勒-托利多,MS204S)、石墨消解仪(北京东航科仪,EHD-40)、超纯水机(密理博,Reference)。

多元素混合标准溶液 1(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),包含铝、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、镉、锡、锑、钡、铊、铅、铀等元素,购自安捷伦科技有限公司。

多元素混合标准溶液 2(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),包含钠、镁、钾、钙等元素,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

调谐液(1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$),包含 Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co 等元素,购自安捷伦科技有限公司。

内标液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$),包含 Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi 等元素,购自安捷伦科技有限公司。

氩气纯度为 99.99%,氮气纯度为 99.99%。

硝酸(UPS 级)、过氧化氢(优级纯),实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

仪器的基本参数设置雾化器为 MicroMist 雾化器,雾化室为 Scott 石英双通道雾化室,雾化室温度

2.0 °C, 采样锥孔直径 1.0 mm, 截取锥孔直径 0.4 mm, 采样锥、截取锥均为镍锥, 离子透镜为 X 透镜, RF 功率为 1 550 W, RF 匹配为 1.8 V, 采样深度 10.0 mm, 载气流量 1.03 L/min, 碰撞池氦气流量 5.0 mL/min, 蠕动泵转速 0.1 r/s。ICP-MS 的工作参数为等离子体点燃后稳定 30 min, 期间用含 1.0 μg/L 的 Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co 调谐液进行仪器参数最优化调试, 确定仪器灵敏度、氧化物、双电荷等各项指标达到要求, 满足验证方法的检出限、精密性、准确度等各项参数。

1.3 实验方法

准确称取稀释沥青试样 0.2 g (精确至 0.000 1 g), 将试样置于聚四氟乙烯消解内罐中, 加入 8.0 mL 硝酸, 将消解内罐放入石墨消解仪中 130 °C 预消解 30 min, 取出室温冷却后加入 2.0 mL 过氧化氢, 瓶盖装好放入微波消解仪中, 按照表 1 微波消解程序进行消解试样。消解结束待冷却至室温取出消解罐打开盖子置于石墨消解仪 130 °C 进行赶酸, 使其缓慢蒸发至 1 mL 左右, 用 5% 硝酸溶液多次冲洗消解内罐, 转移至 50 mL 塑料容量瓶定容至刻度, 个别元素浓度超出标准曲线线性范围的需要适当稀释上机, 仪器分析阶段则采用仪器工作条件进行测定, 同时做空白实验。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

Step	Heating up time/ min	Keep time/ min	Temperature/ °C	Power/ W
1	10	5	120	1 600
2	5	5	160	1 600
3	5	30	210	1 600

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

无机元素检测的前处理方法主要有干灰化法、湿法消解、微波消解。

干灰化法利用高温 (灰化温度一般为 400 ~ 600 °C) 去除试样中的有机物, 剩余的灰分用酸溶液溶解, 以此作为待测溶液。干灰化法的优点和湿法消解、微波消解相比, 试剂消耗少, 因此受试剂污染的可能性相对小, 高温也使干扰物质容易去除。缺点在于耗时较长, 待测元素易损失, 加标回收率偏低。该方法多适用于有机物含量多的样品测定, 不适用于挥发性元素样品的前处理, 特别是在高温条件下容易逸出的元素, 本实验测定的部分元素是高

温容易挥发的元素所以不合适使用干灰化法。

湿法消解一般是用混合酸液在敞开式常压条件下加热破坏样品中有机物的方法。湿法消解法的优点在处理样品时, 混合酸消解及赶酸时温度通常设置在 180 °C 以下, 远远低于干灰化法的消解温度, 可以减少易挥发元素的损失, 提高各元素回收率。但该方法消解时间较长, 消解过程中需要多次添加酸液, 试剂用量多, 耗费人力, 且为敞开式消解, 极易受到试剂和环境元素污染从而影响实验的准确性, 操作该方法的人员需具备较丰富实验操作经验, 而且使用电感耦合等离子体质谱仪上机测定应尽量少使用多种试剂和玻璃器皿, 避免引入氯、硅、硫等离子形成多原子离子干扰。本实验前处理方法排除使用湿法消解。

微波消解法是指利用微波加热封闭的聚四氟乙烯消解罐中的消解液 (一般以硝酸为主) 和试样, 从而在高温高压条件下使样品快速溶解的消解方法。该方法加热速度快、加热均匀、试剂用量较少、测定空白值低, 同时消解罐材质特殊且消解时间短, 较干灰化法和湿法消解对样品待测元素吸附影响可忽略, 同时由于微波消解过程中密闭性较高, 对样品的污染途径也较少, 尤其在易挥发元素的分析检测中可以很好地保持样品完整性, 得到理想的样品加标回收率。所以本实验前处理方法最终采用微波消解的方法。

2.2 样品称样量的选择

稀释沥青是以天然沥青、石油沥青、矿物焦油或矿物焦油沥青为基本成分的沥青混合物, 由不同分子量的碳氢化合物及其非金属衍生物组成。使用微波消解稀释沥青样品, 若样品量太多, 会导致消解罐压力瞬时增大, 产生安全风险。若样品量太少, 不利于某些低含量元素的准确测定。微波消解一般要求样品量小于 0.5 g, 本方法分别称取了 0.1、0.2、0.5 g 的样品进行消解, 消解过程中 0.5 g 样品反应比较激烈, 消解过程中消解罐有明显的泄压现象, 消解完成后, 消解液颜色比 0.1 g 和 0.2 g 的深, 消解液也有明显的沉淀物。称取了 0.1 g 和 0.2 g 的样品消解液比较澄清, 没有明显的沉淀物, 考虑到测定低含量元素的灵敏度和准确度, 样品量不能过低, 最终确定称样量为 0.2 g。

2.3 前处理消解试剂的选择

微波消解样品, 常用的消解试剂有硝酸、高氯酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢等。盐酸、氢氟酸在测定过程中会引入基体效应和质谱干扰, 高氯酸在消解

过程中容易爆炸,存在安全隐患,因此这些试剂本实验都不考虑。考察8.0 mL硝酸+2.0 mL过氧化氢、8.0 mL硝酸、10.0 mL硝酸对0.2 g样品的消解效果。加入8.0 mL硝酸时消解液颜色为深黄色溶液,底部有少许的沉淀物;加入10.0 mL硝酸时消解液颜色为深黄色溶液,无明显沉淀物;加入8.0 mL硝酸+2.0 mL过氧化氢消解液颜色为浅黄色溶液,无明显沉淀物。所以采用8.0 mL硝酸+2.0 mL过氧化氢作为消解体系。

2.4 赶酸温度的选择

微波消解使用的硝酸较多,消解完成后会生成大量的氮氧化物,同时消解液酸度也较高,直接定容上机会损坏ICP-MS的采样锥、截取锥和离子透镜等金属组件,为了延长ICP-MS的使用寿命,最好进行赶酸处理,方可进行测定。消解用65%硝酸的沸点在120℃左右,所以设置了120、130和150℃三个赶酸温度,考察赶酸温度对稀释沥青样品回收率的影响,结果如图1所示,当赶酸温度为150℃时,铜、硒、锡等元素在该温度下存在较大损失,导致回收率偏低。在赶酸温度为120和130℃时,元素的回收率均能够满足标准测试要求的范围,说明在120和130℃温度下赶酸能满足多数元素不会有较大损失,也可以将残余有机物彻底消解,但120℃赶酸时间过长,影响实验的效率,因此选择130℃温度下进行赶酸。

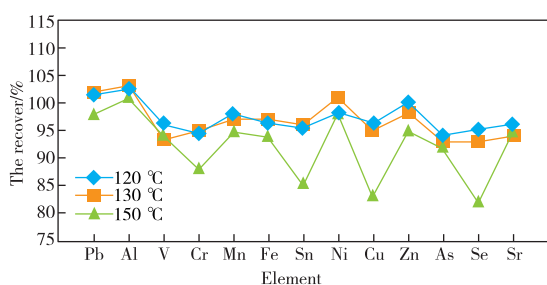


图1 赶酸温度对回收率的影响

Figure 1 Effects of acid removal temperature on recovery.

2.5 干扰及其校正

电感耦合等离子体质谱仪测定元素具有抗干扰能力强及优异选择性的特点,但由于稀释沥青成分较复杂,测试过程中就必然存在一定的干扰效应,想要得到准确可信的定量分析结果,首先需将干扰排除或降低到可接受的范围内。ICP-MS分析过程中主要存在质谱干扰和非质谱干扰两大类。其中,质谱干扰是由于仪器的质量分离系统不能区分开相同

质荷比的干扰离子和被分析元素,干扰离子和被分析元素的质谱发生重叠而产生的干扰现象,主要来自氧化物、多原子离子、多电荷离子及同量异位素等。非质谱干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等,其结果可导致信号的抑制或增强,从而影响测定结果的准确性。建立以Sc、Ge、In、Bi为主的内标混合溶液,有效地补偿样品的基体抑制干扰和仪器的空间电荷效应干扰、物理效应干扰。

在质谱干扰方面,对于氧化物干扰(比如 $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$ 对 ^{75}As)和双电荷干扰(比如 $^{140}\text{Ce}^{2+}$ 对 $^{70}\text{Ge}^{+}$)主要通过调谐优化仪器参数来消除干扰,采用低、中、高质量数元素的调谐液1.0 $\mu\text{g/L}$ (Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co)对仪器进行调谐,降低氧化物、双电荷的百分比。多原子离子干扰是以2个或3个原子组成的多原子离子,与待测元素具有相同的质荷比,进而造成仪器不能分辨而产生干扰。对于多原子离子的干扰,碰撞反应池He模式是非常有效消除干扰的手段,氦气是惰性气体,它不与样品发生反应,检测中不会形成新的干扰物,不会引起信号损失,可以与多元素同时扫描,能消除多原子离子的质谱干扰,He模式下,除了Pb需要引入干扰方程外,其他元素都不需要使用。对于ICP-MS而言,同量异位素干扰是指样品中与待测元素质荷比相同的其他元素同位素引起的质谱重叠干扰,比如 ^{70}Zn 受 ^{70}Ge 的干扰,消除此类的干扰主要通过选择干扰比较少、丰度比较大的同位素进行测定。

2.6 线性范围、线性回归方程与检出限

移取5 mL铝、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锑、镉、锡、铋、钨、铀混合标准溶液1(10 $\mu\text{g/mL}$)于50 mL塑料容量瓶中,用5%硝酸溶液稀释定容,配制成1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。分别移取0.025、0.125、0.25、0.75、1.25、2.50 mL的标准工作溶液于25 mL塑料容量瓶中,用5%硝酸溶液稀释定容。得到质量浓度为1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的铝、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锑、镉、锡、铋、钨、铀混合标准溶液。

分别移取钠、镁、钾、钙混合标准溶液2(1 000 $\mu\text{g/mL}$)0.025、0.25、0.5、2.5、5.0 mL于50 mL塑料容量瓶中,用5%硝酸溶液稀释定容。得到质量浓度为0.5、5.0、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的钠、镁、钾、钙混合标准溶液。

建立以各元素的质量浓度对应信号强度的标准

曲线。按仪器工作条件对样品空白连续测定 11 次，计算得出方法检出限。各元素的线性范围、线性回归方程和相关系数及检出限见表 2。

表 2 方法的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear range, equation of linear regression, correlation coefficient and detection limit of the method

Elements	Linear range $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Equation of linear regression	Correlation coefficient r	Detection limit of the method/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
Na	0-100 ^①	$y=72.06x+0.5432$	0.999 7	0.75
Mg	0-100 ^①	$y=33.84x+0.01855$	0.999 8	0.12
Al	0-100	$y=0.004764x+0.008292$	1.000 0	0.22
K	0-100 ^①	$y=25.23x+1.319$	0.999 1	0.68
Ca	0-100 ^①	$y=1.377x+0.01417$	0.999 8	1.02
V	0-100	$y=0.2095x+0.0004437$	0.999 9	0.000 7
Cr	0-100	$y=0.2789x+0.01157$	0.999 9	0.015
Mn	0-100	$y=0.1135x+0.002211$	0.999 9	0.003
Fe	0-100	$y=0.2067x+0.416$	0.999 8	0.036
Co	0-100	$y=0.5292x+0.0002387$	0.999 0	0.000 6
Ni	0-100	$y=0.188x+0.03155$	0.999 9	0.008
Cu	0-100	$y=0.5353x+0.01277$	0.999 8	0.002
Zn	0-100	$y=0.06274x+0.08865$	0.999 9	0.023
As	0-100	$y=0.0425x+0.0006615$	0.999 9	0.036
Se	0-100	$y=0.001708x+0.0004586$	1.000 0	0.11
Sr	0-100	$y=0.1563x+0.003823$	0.999 9	0.004
Cd	0-100	$y=0.01115x+0.00005831$	1.000 0	0.000 5
Sn	0-100	$y=0.01737x+0.004019$	0.999 9	0.89
Sb	0-100	$y=0.02234x+0.00008293$	0.999 9	0.009
Ba	0-100	$y=0.004815x+0.0002826$	0.999 9	0.012
Tl	0-100	$y=0.06619x+0.00003379$	0.999 4	0.000 5
Pb	0-100	$y=0.08512x+0.0008539$	0.999 7	0.002
U	0-100	$y=0.09419x+0.0002193$	0.999 8	0.005

Note: ^① the unit is $\mu\text{g}/\text{mL}$.

2.7 精密度和准确度

根据稀释沥青样品中各元素的本底值和标准曲线线性范围选择 3 个不同的加标水平进行加标

回收实验,每个水平重复测试 7 次,同时进行空白实验,测得方法的精密度和加标回收率,检测结果见表 3。

表 3 精密度和加标回收率

Table 3 Precision and the recovery ($n=7$)

Elements	Background values/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	The adding standard matter amount/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	Measured value/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$							The recovery/ %	RSD/ %
			1	2	3	4	5	6	7		
Na	4.19	100	96.4	100.2	94.7	98.0	93.6	97.5	95.5	89.4-96.0	2.4
		1 000	1 021	981	957	1 013	965	971	955	95.1-102	2.7
		10 000	10 074	10 210	9 735	9 686	9 912	10 132	10 163	96.8-102	2.1
Mg	0.817	100	101	96.7	102	96.4	98.3	97.5	99.0	95.6-101	2.2
		1 000	1 034	985	1 023	1 012	994	988	993	98.4-103	1.9
		10 000	10 165	9 883	9 676	9 923	9 656	9 423	9 494	94.2-102	2.7
Al	1.34	1.25	2.37	2.55	2.45	2.38	2.47	2.49	2.55	82.6-96.8	2.9
		5.0	6.36	6.11	6.14	6.31	6.33	6.64	6.28	95.4-106	2.8
		12.5	14.6	14.5	14.6	14.8	14.9	14.4	14.4	104-109	1.4
K	3.73	100	98.3	103	101	97.3	99.2	102	98.5	94.6-99.3	2.2
		1 000	1 021	1 019	998	1 022	987	962	974	95.8-102	2.4
		10 000	10 222	9 658	9 578	9 654	9 509	9 715	9 428	94.2-102	2.7
Ca	17.8	100	113	111	106	108	111	105	107	101-109	2.8
		1 000	1 018	991	1 052	967	1 021	973	982	96.3-101	3.1
		10 000	10 176	10 123	9 632	9 556	9 561	9 910	9 844	95.5-102	2.6

续表 3

Elements	Background values/ (mg · kg ⁻¹)	The adding standard matter amount/(mg · kg ⁻¹)	Measured value/(mg · kg ⁻¹)							The recovery/ %	RSD/ %
			1	2	3	4	5	6	7		
V	284	125	416	410	419	403	415	413	407	95.5—108	1.3
		500	788	791	787	792	788	809	787	101—105	1.0
		1 250	1 561	1 579	1 610	1 589	1 602	1 594	1 605	102—106	1.1
Cr	0.28	1.25	1.37	1.38	1.39	1.35	1.36	1.39	1.37	85.9—88.8	1.0
		5.0	5.16	5.18	5.22	5.14	5.18	5.35	5.15	97.2—101	1.4
		12.5	11.9	12.0	12.3	12.1	12.2	12.1	12.1	93.0—95.9	1.1
Mn	0.11	1.25	1.24	1.25	1.27	1.22	1.24	1.25	1.25	88.6—92.2	1.1
		5.0	5.47	5.46	5.41	5.38	5.36	5.59	5.35	105—109	1.5
		12.5	12.3	12.4	12.8	12.5	12.7	12.6	12.6	97.3—101	1.5
Fe	4.51	1.25	5.82	5.85	5.86	5.71	5.73	5.82	5.81	96.0—108	0.98
		5.0	8.95	8.83	8.74	8.72	8.70	8.97	8.64	82.5—89.3	1.5
		12.5	16.8	16.8	17.3	17.1	17.3	17.1	17.2	98.6—102	1.1
Co	0.20	1.25	1.29	1.28	1.31	1.27	1.29	1.29	1.29	86.1—88.9	0.84
		5.0	5.49	5.47	5.48	5.45	5.42	5.63	5.44	104—106	1.3
		12.5	12.5	12.5	12.8	12.6	12.9	12.7	12.8	98.7—101	1.1
Ni	57.8	12.5	70.1	67.8	70.4	68.4	69.0	69.2	69.2	80.0—101	1.3
		50	110	112	109	110	112	110	109	102—109	1.2
		125	173	172	174	171	173	170	172	89.8—93.3	0.85
Cu	0.021	1.25	1.20	1.18	1.22	1.18	1.19	1.19	1.20	92.4—96.3	1.3
		5.0	5.41	5.55	5.37	5.42	5.52	5.47	5.34	106—110	1.4
		12.5	13.0	12.8	13.1	12.8	12.9	12.7	12.9	102—104	0.88
Zn	-	1.25	1.31	1.24	1.27	1.28	1.25	1.30	1.31	99.3—105	2.2
		5.0	4.42	4.60	4.43	4.43	4.55	4.47	4.37	88.4—91.9	1.8
		12.5	13.0	12.8	13.3	13.0	12.9	12.8	13.1	103—106	1.2
As	0.081	1.25	1.22	1.21	1.26	1.23	1.24	1.22	1.26	90.4—94.2	1.6
		5.0	5.46	5.58	5.40	5.49	5.53	5.44	5.39	106—110	1.2
		12.5	12.0	11.9	12.1	11.9	12.0	11.8	12.0	93.9—96.5	0.93
Se	0.383	1.25	1.51	1.59	1.63	1.50	1.58	1.52	1.53	89.7—99.4	3.0
		5.0	5.18	5.30	5.46	5.33	5.38	5.40	5.42	96.0—102	1.7
		12.5	12.8	13.1	13.4	13.2	13.4	12.7	13.0	98.9—104	2.0
Sr	0.24	1.25	1.29	1.24	1.27	1.25	1.26	1.26	1.25	80.0—84.4	1.4
		5.0	5.28	5.36	5.20	5.26	5.36	5.25	5.18	98.8—102	1.4
		12.5	13.5	13.4	13.7	13.4	13.4	13.3	13.3	104—108	0.95
Cd	0.001 3	1.25	1.23	1.21	1.24	1.22	1.20	1.22	1.22	95.8—98.8	1.0
		5.0	5.47	5.54	5.47	5.45	5.49	5.52	5.48	109—111	0.59
		12.5	12.9	12.9	13.1	12.9	13.2	13.0	13.3	103—106	1.1
Sn	25.7	12.5	38.3	37.0	37.6	36.2	36.2	36.0	36.0	82.1—100	2.4
		50	70.5	74.7	74.5	75.1	75.0	75.6	75.6	89.6—99.9	2.4
		125	152	155	159	157	160	157	161	101—108	2.0
Sb	0.025	1.25	1.20	1.19	1.23	1.19	1.19	1.18	1.19	92.3—96.1	1.3
		5.0	5.36	5.34	5.31	5.35	5.29	5.33	5.32	105—107	0.47
		12.5	12.4	12.4	12.5	12.4	12.6	12.3	12.6	98.6—101	0.99
Ba	0.13	1.25	1.26	1.27	1.30	1.25	1.23	1.24	1.26	88.1—93.6	1.9
		5.0	5.36	5.31	5.29	5.35	5.39	5.41	5.41	103—106	0.89
		12.5	12.3	12.5	12.5	12.2	12.6	12.3	12.7	96.3—100	1.5
Tl	0.000 6	1.25	1.11	1.09	1.13	1.08	1.09	1.08	1.08	86.2—90.1	1.6
		5.0	4.78	4.82	4.83	4.86	4.83	4.90	4.81	95.5—98.1	0.82
		12.5	13.1	13.3	13.7	13.1	13.5	12.6	13.4	101—109.7	2.7
Pb	0.036	1.25	1.11	1.10	1.14	1.09	1.10	1.10	1.09	84.6—88.0	1.4
		5.0	4.76	4.81	4.80	4.84	4.79	4.88	4.80	94.5—96.8	0.81
		12.5	12.4	12.6	13.0	12.4	12.7	12.0	12.8	96.0—104	2.5
U	-	1.25	1.07	1.06	1.09	1.05	1.06	1.06	1.05	83.8—87.6	1.5
		5.0	4.63	4.68	4.69	4.70	4.68	4.77	4.67	92.5—95.4	0.93
		12.5	12.5	12.7	13.2	12.6	12.9	12.2	13.1	97.8—106	2.7

2.8 样品分析

抽取 7 个不同批号的进口稀释沥青样品,按上述方法进行分析。分析结果见表 4。由表 4 可见,7 个样品中钠、铁、镍、锑等元素的含量存在较明显

差异,能看出不同地区的稀释沥青金属元素含量的不同,可进一步深入研究更多的金属元素,探讨金属元素质量分数比值与稀释沥青产地的关系,为稀释沥青产地溯源提供一个参考手段。

表 4 样品分析结果
Table 4 Analysis results of the samples

Elements	Measured value/(mg · kg ⁻¹)						
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Na	7.33	4.19	3.38	4.42	3.28	5.78	3.41
Mg	0.984	0.817	0.509	0.819	0.554	0.726	0.762
Al	1.34	1.44	1.26	3.20	1.53	0.987	1.78
K	9.08	3.73	2.43	4.39	2.17	7.04	2.37
Ca	18.01	17.8	13.54	18.84	7.31	13.86	11.86
V	284	321	329	353	222	336	327
Cr	0.279	0.304	0.299	0.317	0.299	0.318	0.285
Mn	0.114	0.132	0.129	0.129	0.215	0.117	0.167
Fe	4.51	7.19	9.16	2.57	13.7	3.04	6.77
Co	0.196	0.226	0.236	0.240	0.186	0.264	0.227
Ni	57.8	67.4	70.0	70.7	45.5	73.4	65.7
Cu	0.021	0.002	0.125	0.049	-	0.024	0.009
Zn	-	-	-	-	-	-	-
As	0.081	0.074	0.078	0.078	0.060	0.068	0.066
Se	0.383	0.316	0.297	0.341	0.297	0.305	0.275
Sr	0.236	0.350	0.319	0.322	0.047	0.114	0.193
Cd	0.001 3	0.000 7	0.000 5	-	-	0.000 6	-
Sn	25.7	24.3	26.4	25.8	27.2	25.1	23.2
Sb	0.028	0.019	0.018	0.022	0.013	0.015	0.014
Ba	0.133	0.065	0.031	0.039	0.067	0.064	0.028
Tl	0.000 6	-	-	-	-	-	-
Pb	0.036	0.005	0.004	0.006	0.004	0.040	0.003
U	-	-	-	-	-	-	-

3 结论

采用微波消解系统消解稀释沥青,通过电感耦合等离子体质谱法进行测定,研究了稀释沥青中 23 种元素的非质谱干扰和质谱干扰,并应用了相应的校正方法。通过应用内标校正、碰撞反应池 He 模式和干扰方程等手段,使稀释沥青元素检测的干扰问题得到合理的解决。实验结果表明,稀释沥青中的 23 种元素的精密度在 0.47%~3.1%,回收率在 80.0%~110%,满足国家标准中对各项技术指标参数的要求,能够实现对 23 种元素的同时检测。

参考文献

- [1] 李晶晶,赵曜,徐洋驰,等.不同径流冲刷作用下多孔炉渣沥青混合料重金属浸出特性研究[J/OL].化工进展:1-12.[2023-07-02].<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2227>.
LI Jingjing, ZHAO Yao, XU Fengchi, et al. Heavy

- metal leaching characteristics of porous asphalt mixture containing MSWI-BAA under different stormwater runoff flow rates [J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1-12. [2023-07-02]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2227>.
[2] 于劲磊,蒋国斌,周鑫,等.钻屑残渣制备沥青路面面层重金属释放特征研究[J].石油与天然气化工,2023,52(1):131-137.
YU Jinlei, JIANG Guobin, ZHOU Xin, et al. Study of heavy metal release characteristics of asphalt pavement surface prepared by drilling residue [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2023, 52(1): 131-137.
[3] 田华,殷彦伟,钱梅,等.干法灰化-电感耦合等离子体发射光谱法测定原油中重金属含量[J].石油炼制与化工,2014,45(2):90-94.
TIAN Hua, OU Yanwei, QIAN Mei, et al. Determination of heavy metal content in crude oil by dry ashing-ICP-OES [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2014, 45(2): 90-94.
[4] 马树侠,高明飞.微波消解/湿法灰化-电感耦合等离子

- 体原子发射光谱法测定原油重油中6种金属元素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(4): 481-484.
- MA Shuxia, GAO Mingfei. Determination of six metal elements in crude oil and heavy oil by microwave digestion/wet ashing inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(4): 481-484.
- [5] 王豪, 郭蓓蕾, 林振兴, 等. 微波灰化-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定原油中的金属元素[J]. 分析科学学报, 2012, 28(4): 553-556.
- WANG Hao, WU Beilei, LIN Zhenxing, et al. Determination of metal elements in crude oil by microwave ashing inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy [J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(4): 553-556.
- [6] 李佳, 胡忠贵, 江梦宇, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定碳酸盐岩中Ca、Mg、Sr、Ba等13种元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(1): 94-99.
- LI Jia, HU Zhonggui, JIANG Mengyu, et al. Simultaneous determination of 13 elements such as Ca, Mg, Sr, Ba in carbonate rock by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(1): 94-99.
- [7] 徐金龙, 刘蓓蕾, 林海, 等. 微波消解-微波等离子体原子发射光谱法测定原油中6种元素含量[J]. 中国口岸科学技术, 2023, 5(2): 34-39.
- XU Jinlong, LIU Beilei, LIN Hai, et al. A study on determination of six elements in crude oil by microwave digestion-microwave plasma atomic emission spectrometry [J]. China Port Science and Technology, 2023, 5(2): 34-39.
- [8] 李景喜, 陈发荣, 杨春茹, 等. 有机溶剂辅助微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定多种原油中微量金属元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 12-16.
- LI Jingxi, CHEN Farong, YANG Chunru, et al. Determination of trace metal elements in crude oils by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry assisted with organic solvent [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 12-16.
- [9] 陈文魁. X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法与电感耦合等离子体发射光谱法对土壤中重金属元素的测定及比较[J]. 低碳世界, 2017(16): 10-11.
- CHEN Wenkui. Determination and comparison of heavy metal elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry, Inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma emission spectroscopy [J]. Low Carbon World, 2017(16): 10-11.
- [10] 潘小红, 殷帅, 刘玉玲, 等. 基于超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法分析儿童化妆品中的40种元素[J]. 日用化学工业(中英文), 2023, 53(4): 465-471.
- PAN Xiaohong, YIN Shuai, LIU Yuling, et al. Detection and analysis of 40 elements in children's cosmetics based on super microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2023, 53(4): 465-471.
- [11] 刘跃, 王记鲁, 李静, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤背景点样品中的29种元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 136-142.
- LIU Yue, WANG Jilu, LI Jing, et al. Determination of 29 elements in soil background site samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high pressure closed digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 136-142.
- [12] 李银花, 赵雨薇, 刘曙, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定原油中22种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(6): 94-102.
- LI Yinhua, ZHAO Yuwei, LIU Shu, et al. Determination of 22 trace elements in crude oil by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 94-102.
- [13] 胡璇, 王昭颖, 陈雄飞, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中的痕量元素[J/OL]. 质谱学报: 1-14. [2023-07-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20230518.1531.002.html>.
- HU Xuan, WANG Zhaoying, CHEN Xiongfei, et al. Determination of impurities in nickel-based high-temperature alloy by high resolution plasma mass spectrometry [J/OL]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society: 1-14 [2023-07-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20230518.1531.002.html>.
- [14] 沈健, 赵雨薇, 王兵, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定煤炭中35种痕量金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 26-34.
- SHEN Jian, ZHAO Yuwei, WANG Bing, et al. Determination of 35 trace metal elements in coal by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 26-34.