

文章编号: 1001-3806(2015)01-0104-05

激光诱导击穿光谱技术定量分析原油金属元素

王绍龙¹, 王阳恩^{1*}, 陈奇², 陈善俊¹

(1. 长江大学 物理科学与技术学院 荆州 434023; 2. 长江大学 地球环境与水资源学院 荆州 434023)

摘要: 为了对原油中金属元素含量进行分析, 利用激光诱导击穿光谱技术分别采用 Na 光谱的积分强度、峰值强度作定标曲线对高温灼烧后的原油中的 Na 进行了定量分析。实验中选取 Na I 588.995nm, Mg I 383.230nm, Al I 308.215nm, K I 404.414nm, Ca I 364.441nm, Fe II 273.955nm 作为分析线对原油样品灼烧后的 6 种元素进行分析, 测得其质量分数分别为 0.0592, 0.0029, 0.0212, 0.0019, 0.0072, 0.1686, 并得出了定标曲线的线性相关系数及检出限。结果表明, 选用积分强度作定标曲线效果更好; 激光诱导击穿光谱技术测量结果与 X 射线荧光光谱技术对 Na 的测量结果相对误差为 6.28%; 激光诱导击穿光谱技术可应用于原油中金属元素含量的测量。

关键词: 激光技术; 定量分析; 激光诱导击穿光谱; 原油金属元素

中图分类号: O433.4 文献标志码: A doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.01.021

Quantitative analysis of metal elements in crude oil by means of laser induced breakdown spectroscopy

WANG Shaolong¹, WANG Yang'en¹, CHEN Qi², CHEN Shanjun¹

(1. College of Physical Science and Technology, Yangtze University, Jingzhou 434023, China; 2. School of Earth Environment and Water Resource, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

Abstract: In order to analyze the content of metal elements in crude oil, Na in crude oil after thermal process was quantitatively analyzed by calibration curve for integrated intensity and peak intensity of spectrum respectively by using the technology of laser-induced breakdown spectroscopy. 6 elements were quantitatively analyzed on the basis of Na I 588.995nm, Mg I 383.230nm, Al I 308.215nm, K I 404.414nm, Ca I 364.441nm, Fe II 273.955nm in the experiment. The mass fraction of above 6 elements were 0.0592, 0.0029, 0.0212, 0.0019, 0.0072, 0.1686 according to calibration curves for element content and integrated intensity, and the linear correlation coefficient and the detection limit of calibration curves were also calculated. It turned out that it is better to choose the integrated intensity for calibration curve. Na is also quantitatively analyzed by using the technology of X-ray fluorescence spectroscopy. Compared with the measurement results of laser-induced breakdown spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy, the relative error is 6.28%. The technology of laser-induced breakdown spectroscopy could be applied to measure the content of metal elements in crude oil.

Key words: laser technique; quantitative analysis; laser induced breakdown spectroscopy; metal elements in crude oil

引言

从原油里提炼出的燃料中存在着微量金属元素, 在燃烧时会生成不同的氧化物, 沉积在化学反应器表面, 形成粘着物并引起腐蚀, 同时这些元素能引

起催化剂选择性变差、活性下降, 甚至会导致催化剂失活的现象^[1]。此外, 运用微量元素数据, 从无机地球化学方面开展油气勘探研究和油气地球化学研究, 可发掘一些地球化学信息, 以此来揭示地球化学特征, 辅助解决一些有机地球化学难以解决的问题, 并可取得一些研究成果^[2], 因此有必要开展原油金属元素含量的分析工作。

目前原油中微量金属元素的测定方法主要有: 分光光度法^[3]、X 射线荧光光谱法^[4]、原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)^[5]、等离子发射光谱法(plasma emission spectroscopy, ICP)^[6]和电感耦合等离子体发射光谱法(inductively cou-

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2012FFB00105); 湖北省教育厅科学研究计划资助项目(B2013288)

作者简介: 王绍龙(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事光电检测与光谱分析的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yewang@yangtzeu.edu.cn

收稿日期: 2014-01-06; 收到修改稿日期: 2014-01-21

pled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[7]等。分光光度法、X射线荧光光谱法精确度低,AAS仪器操作繁琐、检测缓慢,ICP和ICP-AES等对样品的处理复杂等。激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是20世纪后期发展起来的光谱分析领域中的一种全新的物质元素分析技术,是一种基于原子发射光谱和激光等离子体发射光谱的元素分析技术。相比于传统的光谱分析方法,LIBS技术具有很多优势:适用范围广,固体、液体、气体均可检测;快速,数秒钟就可以得出结果;对样品的损伤小,可以对所有元素进行分析测试;多元素、远距离在线同时检测等。近年来,在环境污染检测^[8]、生物医学研究^[9]、等离子体研究^[10]、文物鉴定^[11]及宇宙开发^[12]等诸多领域都得到了重要应用。但鲜见LIBS技术应用于原油中微量元素测量的研究,本文将研究该技术用于原油中的金属元素分析的可行性。通过对5种国家标准样品的测量绘制出定标曲线,得到了待测原油样品灼烧后残留物中6种元素的含量。

1 试验方法与试样制备

1.1 实验装置及测试参量

实验仪器采用美国应用光谱公司(Applied Spectra Inc., ASI)生产的RT100-HP激光诱导击穿光谱仪,主要由Nd:YAG激光源、分光系统及信号检测处理系统三部分组成,其系统测量原理如图1所示^[13]。

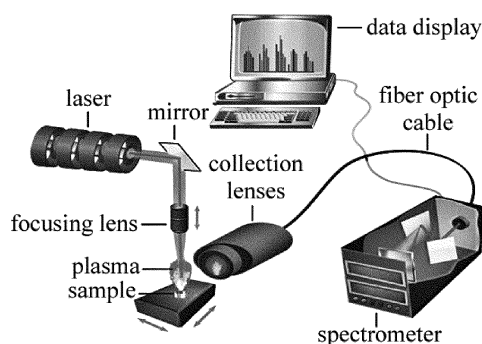


Fig. 1 Schematic experimental setups of LIBS

该仪器的激光源是调Q纳秒级Nd:YAG 1064nm激光器,激光脉冲宽度5ns,单脉冲最高能量为51mJ,脉冲重复频率最大10Hz。系统具有激光能量调控功能,能进行激光聚焦,聚焦点直径从35 μ m~200 μ m可选。样品台能自动调节,自动x-y-z进程:工作行程为50mm $\times$ 50mm,分辨率为

0.25 μ m。自动z进程:工作行程为26mm,分辨率为1 μ m。装有烧蚀点导引激光:红色激光波长为670nm。采用双光栅切尼-特纳光谱仪和ICCD检测器对信号进行采集,内置光闸延迟和闸宽时间控制器。仪器内置操作软件:Axiom 2.2系统软件,True-LIBS发射光谱数据库,LIBS光谱分析工具。

实验压制样品所用压样机的型号是769YP-30T,其最大压力可达35MPa。用于灼烧原油样品的高温马福炉的型号是SMF-453。X射线荧光光谱仪的型号是Super 2400。实验中对国家标准样品进行测试时的参量设定为:激光能量为5mJ,激光波长为1064nm,激光光斑直径为200 μ m,检测器采样门宽为3 μ s,光谱探测延时为2 μ s,重复频率为1Hz。

1.2 实验样品

待测原油样品是液态,激光入射时易溅射出来,不利于测量,因此将原油进行灼烧灰化处理成固体粉末。测量原油质量后,将其放入铂金坩埚内,灼烧后移入高温马福炉中,在600 $^{\circ}$ C下灰化6h,移出炉外后测量残留物质量,将其研磨成粉末状、搅拌均匀。

由于原油中的金属元素主要来源于在岩层中储存及开采中所接触的岩石或土壤,因此实验采用标样:GBW07103,GBW07105,GBW07109,GBW07122,GBW07423,其中GBW07103,GBW07105,GBW07109,GBW07122为岩石样品,GBW07423为土壤样品。

将粉末状标样及灼烧后的原油样品用压样机在30MPa压力下压制20min后均成片状固体,然后将片状样品在激光诱导击穿光谱仪样品室进行测量。

2 试验结果与分析

2.1 Na的定量分析

本文中选用Na常用的谱线Na I 588.995nm作为分析线^[14-15]。对样本表面均匀分布的4个点进行测量,按2行2列分布,点间距为0.5mm,同一个测量点测量30次。

2.1.1 光谱背景处理 环境空白背景及连续光谱背景构成了激光诱导击穿光谱的背景,在光谱分析之前需对背景噪声进行处理。环境背景噪声的强度分布相对均匀,可以通过光电探测系统的空白记录直接扣除;连续光谱背景是由于等离子体内的韧致辐射、黑体辐射和复合辐射等形成的一种相对稳定的背景强度。

利用RT100-HP激光诱导击穿光谱仪自带的光谱分析工具,采用最小二乘法处理光谱数据,求解算

法采用吉文斯算法。图 2a 和图 2b 中所示分别为脉冲激光作用于待测原油样品得到的 570.056nm ~ 609.942nm 波段背景处理前、后的光谱图,两图对比可知,光谱背景处理减小了背景噪声强度,便于更好地分析实验数据。

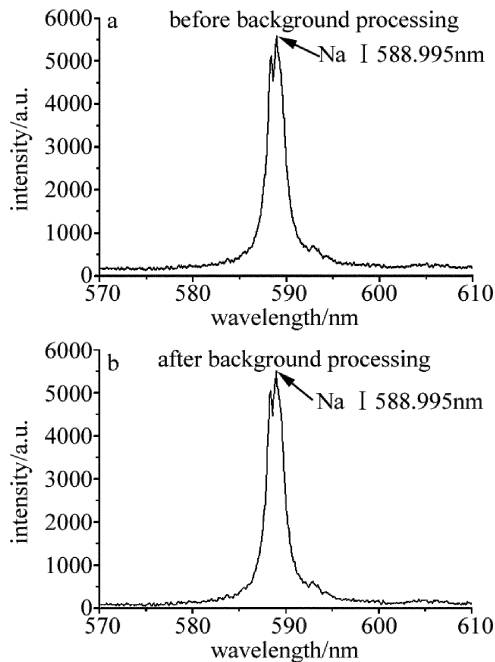


Fig. 2 Spectrum of before or after background processing

2.1.2 定标曲线 考虑到样品中的 Na 含量比较大,存在谱线的自吸收现象,因此利用标样进行定标分析时,采用谱线强度与元素质量分数关系的对数形式进行定标^[16]:

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (1)$$

式中 I 是谱线强度; b 是自吸收系数,不存在自吸收时 $b = 1$,存在自吸收时 $b < 1$; C 是样品中分析元素的质量分数; a 是与样品的蒸发、激发过程和组成有关的实验参量。

本实验中定标所用的 5 种标准样品中钠元素的含量如表 1 所示。

Table 1 Mass fraction of Na in standard sample

standard samples	GBW 07103	GBW 07105	GBW 07109	GBW 07122	GBW 07423
$w(\text{Na})$	0.023223	0.025077	0.053123	0.015358	0.009497

利用 Axiom 2.2 数据处理软件计算标样中 Na I 588.995nm 的发射谱线的积分强度,谱线的宽度为 0.94nm。再分别算出每个标样中 4 个照射点谱线积分强度和峰值强度的平均值及相对标准差(relative standard deviation, RSD),具体测量结果如表 2 所示。

Table 2 LIBS measured results of Na in standard sample

standard samples	integrated intensity	RSD of integrated intensity/%	peak intensity	RSD of peak intensity/%
GBW07103	494502	3.0	42644	9.6
GBW07105	669533	2.6	38596	7.3
GBW07109	1094659	2.4	84734	6.5
GBW07122	355782	4.7	30990	10.5
GBW07423	189122	6.8	25273	12.7

由表 2 可得:每个标样的光谱积分强度的 RSD 均比光谱峰值强度的 RSD 大。比较表 1 和表 2 可得:样品中 Na 的含量越小,光谱强度的 RSD 越大。在这 5 种标样中,GBW07423 中 Na 的含量最小,其光谱积分强度和峰值强度的 RSD 分别达到了 6.8%、12.7%,而 GBW07109 中 Na 的含量最大,其光谱积分强度和峰值强度的 RSD 分别为 2.4%、6.5%。出现这种现象的原因可能是:LIBS 技术是微区测量,激光光斑直径比较小,在元素含量变化相同的情况下,标样中的元素含量越小,则元素含量变化引起的光谱强度的 RSD 变化也越大。

再根据表 1 所示的标准样品中的钠的质量分数及表 2 中相应的积分强度、峰值强度分别用 ORIGIN 软件绘制出钠元素的定标曲线,如图 3 所示。其中,图 3a 为积分强度作的定标曲线,图 3b 为峰值强度作的定标曲线。

图 3a 中 Na 的定标曲线为 $\lg I = 1.830 + 0.892 \lg C$,拟合的相关系数为 $R = 0.980$;图 3b 中 Na 的定标曲

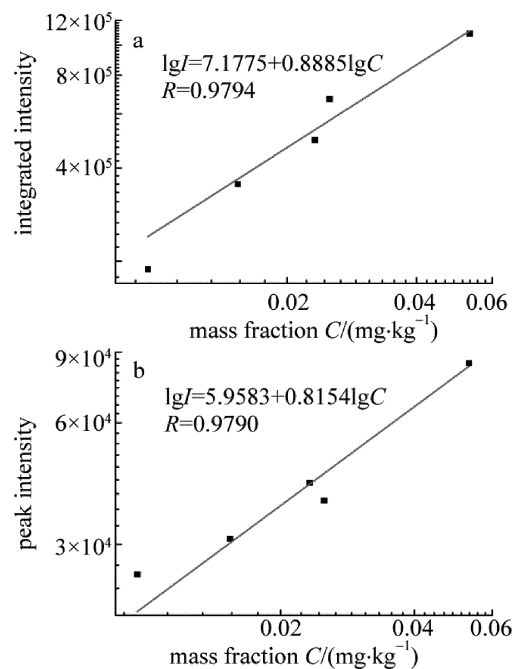


Fig. 3 Calibration curve for LIBS intensity and element mass fraction of Na

线为 $\lg I = 1.066 + 0.815 \lg C$ 拟合的相关系数为 $R = 0.979$, 说明用积分强度拟合的定标曲线线性相关性更好。图 3a 及图 3b 中谱线的自吸收系数分别为 0.892 和 0.815, 说明标样存在较严重的自吸收现象, 与表 1 里 GBW07103, GBW07105 和 GBW07109 中钠元素含量较高相对应。

2.1.3 检出限 光谱分析测量法的元素检出限计算公式表示为^[17]:

$$C_L = \frac{ZS_b}{M} \quad (2)$$

式中 Z 为一定置信水平确定的次数, 对于光谱化学分析方法一般 $Z = 3$; M 为灵敏度, 即信号强度与质量分数之比, 对应于定标曲线的斜率; S_b 为背景信号的标准偏差。图 3 中两图对应的灵敏度、背景信号的标准偏差及检出限如表 3 所示。

Table 3 Sensitivity, standard deviation of background signal, and detection limit of two kinds of calibration curve

calibration curve	sensitivity M	background signal standard deviation S_b	detection limit $C_L / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
curve for integrated intensity	67.65	1396.39	61.93
curve for peak intensity	11.64	245.99	63.40

由表 3 可得: 用积分强度所作定标曲线的检出限比用峰值强度所作定标曲线的检出限较小, 说明用积分强度作定标曲线比用峰值强度作定标曲线可更好的分析元素的含量。

2.1.4 Na 的定量计算 在与处理标准样品相同的测试条件下对原油样品灼烧后的残留物进行处理, 计算出 Na I 588.995nm 谱线的积分强度为 1225930, RSD 为 2.34%, 计算得到原油灼烧后残留物中 Na 的质量分数约为 0.0557。而 Na I 588.995nm 谱线

的峰值强度为 75652, RSD 为 4.18%, 计算得到原油灼烧后残留物中 Na 的质量分数约为 0.0474。为检验测量结果的准确性, 用 Super 2400 型 X 射线荧光光谱仪对灼烧后的原油样品灼烧后残留物中的钠元素进行分析, 测得 Na 的质量分数约为 0.0557。X 射线荧光光谱技术测量结果与用积分强度作定标曲线对 Na 的定量分析结果相差较小, 这两种测量结果的相对误差约为 6.28%。而 X 射线荧光光谱技术测量结果与用峰值强度作定标曲线对 Na 的定量分析结果相差较大, 这两种测量结果的相对误差约为 14.84%。

综上所述, 采用光谱积分强度比用光谱峰值强度可更好的对元素进行定量分析。考虑到样品的不均匀性及微区测量法, 因此采用积分强度作定标曲线的 LIBS 技术测量结果是可以接受的, 说明 LIBS 技术可用于测定原油中的微量金属元素含量。

2.2 其它元素的定量分析

对 Mg, Al, K, Ca, Fe 这些元素进行定标时的实验参量以及数据处理方法与对 Na 定标时的基本相同, 其关键是选择合适的元素特征分析线, 尽量选择基底平坦, 相对强度大的谱线, 来提高信噪比^[18]。这些元素选择的特征谱线及其在原油样品灼烧后残留物中积分强度的 RSD 如表 4 所示。再以与 Na 相同的方法计算出各元素的定标曲线、线

Table 4 Characteristic spectral line of elements and RSD of spectrum integrated intensity in crude oil

elements	characteristic spectral line	RSD/%
Mg	Mg I 383.230nm	8.8
Al	Al I 308.215nm	6.6
K	K I 404.414nm	8.9
Ca	Ca I 364.441nm	4.0
Fe	Fe II 273.955nm	5.8

Table 5 Calibration curve, linear correlation coefficient, detection limit and content of the elements

spectral line of element	calibration curve	linear correlation coefficient R	detection limit $C_L / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	mass fraction
Mg I 383.23nm	$\lg I = 2.033 + 0.82 \lg C$	0.999	23.91	0.0029
Al I 308.215nm	$\lg I = 0.584 + 0.963 \lg C$	0.998	84.12	0.0212
K I 404.4nm	$\lg I = 3.219 + 0.391 \lg C$	0.976	40.26	0.0019
Ca I 364.441nm	$\lg I = 2.715 + 0.525 \lg C$	0.998	56.81	0.0072
Fe II 273.955nm	$\lg I = 0.406 + 0.927 \lg C$	0.978	67.94	0.1686

性相关系数、检出限及含量, 结果如表 5 所示。

3 结 论

在 LIBS 技术测量中, Na I 588.995nm 光谱积分强度的 RSD 比峰值强度的 RSD 小。利用积分强

度、峰值强度作定标曲线对原油样品高温灼烧后残留物中的 Na 进行定量分析, 得到用积分强度作定标曲线的线性相关系数及 Na 的测量检出限均较小。用积分强度作定标曲线对原油样品灼烧后残留物中的 Na, Mg, Al, K, Ca, Fe 6 种元素进行分析, 得

到如下结果: 6 种元素的积分强度相对标准偏差 RSD 均小于 8.9%; 6 种待测元素的定标曲线都具有良好的线性相关性 线性相关系数 R 均大于 0.976; 6 种元素的检出限为 23.91 mg/kg ~ 84.12 mg/kg; 在原油灼烧后的残留物中, 这 6 种元素的质量分数分别为 0.0592, 0.0029, 0.0212, 0.0019, 0.0072 和 0.1686。将 Na 的 LIBS 测量结果与 X 射线荧光光谱技术的测量结果进行对比, 其相对误差为 6.28%, 从而表明了 LIBS 技术测定原油中微量元素含量是可行的。

参 考 文 献

- [1] YUAN L F, WU B L, YE J M, *et al.* ICP-AES determination of 20 elements in crude oil with direct sample introduction after dilution [J]. *Physical and Chemical Testing-Chemical*, 2012, 48 (7): 789-792 (in Chinese).
- [2] MA L B, GE Y. Determination of trace metal elements in solid bitumen with microwave digestion by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3): 441-444 (in Chinese).
- [3] YANG D W, SHEN Ch Y. Naphthalene phase spectrophotometric determination of microiron in crude oil [J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, 29(9): 78-80 (in Chinese).
- [4] WU B L, WANG S Q, WANG Q, *et al.* XRFS determination of aluminum, silicon, sulfur and vanadium in fuel oil [J]. *Physical and Chemical Testing-Chemical*, 2008, 44(10): 913-916 (in Chinese).
- [5] QIAN M, XING L Ch, WANG J M. Determination of arsenic in crude-oil by GFAAS [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2009, 28(7): 71-73 (in Chinese).
- [6] LI L X, ZHANG Y. Determination of trace metal elements in crude oil by plasma emission spectroscopy [J]. *Refining and Chemical Industry*, 2010, 21(4): 45-46 (in Chinese).
- [7] SUO J L, WU Sh, ZHANG J L, *et al.* Determination of metal elements in pipeline transportation crude oil by crucible ashing and ICP-AES [J]. *Petroleum Processing and Petro-chemicals*, 2013, 44(4): 100-103 (in Chinese).
- [8] WANG Y, ZHAO N J, MA M J, *et al.* Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6): 808-811 (in Chinese).
- [9] LIU X Y, WANG ZH Y, HAO L Q, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(2): 134-136 (in Chinese).
- [10] ZHAO X X, LUO W F, ZHANG X W, *et al.* Measurement of brass plasma parameters based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(1): 93-96 (in Chinese).
- [11] RAMIL A, LOPEZ A J, YANEZ A. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Physics*, 2008, A92(1): 197-202.
- [12] LANZA L N, WIENS R C, CLEGG S M, *et al.* Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on mars [J]. *Applied Optics*, 2010, 49 (13): C211-C217.
- [13] BOL'SHAKOV A A, YOO J H, LIU Ch Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in industrial and security applications [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C132-C142.
- [14] LIN P X, CHEN D H, JIE Y W, *et al.* ICP-AES determination of trace amount of metal elements in crude oil with microwave assisted ashing of sample [J]. *Physical and Chemical Testing-Chemical*, 2011, 47(1): 706-710 (in Chinese).
- [15] XU Y, YAO M Y, LIU M H. Determination of Na in milk samples by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2013, 25(4): 1032-1036 (in Chinese).
- [16] XIE Ch L. Study of the spectral data processing in laser induced breakdown spectroscopy analysis and it's application in elemental analysis of coal [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009: 81 (in Chinese).
- [17] YAO Sh Ch, LU J D, PAN Sh H, *et al.* Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(4): 1114-1117 (in Chinese).
- [18] HU Zh Y, ZHANG L, YIN W B, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy to coal-fired power plants and soil contaminants on-line monitoring [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2013, 8(1): 26-35 (in Chinese).