

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1835—202X

低碳 $\alpha$ -烯烃中金属含量的测定 电感耦合等  
离子体发射光谱法

Low carbon  $\alpha$ -olefins -Determination of metal content

-Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油化工集团有限公司提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会（SAC/TC63/SC4）归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司。

本文件参加起草单位：中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司大庆石化公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中海油炼化化工科学研究院（北京）、德国耶拿分析仪器股份有限公司和美国珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司。

本文件主要起草人：荣丽丽、张岩、赵铁凯、王川、崔广洪、王磊、曲家波、田炳全、方宏、王亚丽、王登飞、于部伟、王杰明、胡淼、窦彦涵。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

# 低碳 $\alpha$ -烯烃中金属含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

警示：本文件并不是旨在说明与其使用有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全与健康措施，保证符合国家有关法规的规定。

## 1 范围

本文件描述了用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定低碳 $\alpha$ -烯烃中金属含量的方法。

本文件适用于C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>低碳 $\alpha$ -烯烃中铁、铝和铬金属含量的测定，其最低测定浓度分别为0.2 mg/kg、0.5 mg/kg和0.2 mg/kg。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 稀释剂 diluent

黏度较低，具有中等挥发性，容易进入气动雾化器，并能够完全雾化的一种有机溶剂。

## 4 方法提要

将试样用稀释剂稀释，在本文件推荐的工作条件下采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定，引入内标元素，采用内标工作曲线法定量。

## 5 试剂与材料

### 5.1 稀释剂

可选用二甲苯（优级纯）、煤油等有机溶剂。稀释剂中应不含被测元素或被测元素含量应不高于本方法规定的最低测定浓度。

### 5.2 硝酸

优级纯，浓度（65~68）%（质量分数）。

**警示：强氧化性，强腐蚀性。**

### 5.3 硝酸溶液（10%）（体积分数）

用硝酸溶液（5.2）与水（5.10）按1：9体积比配制而成。

### 5.4 铁、铝和铬元素标准储备液 I（500 mg/kg）

市售有证油溶性标准溶液，各元素含量为 500 mg/kg（或其他适宜的含量），混合元素标准溶液或单元元素标准溶液均可。

### 5.5 铁、铝和铬元素标准储备液 II（10 mg/kg）

分别准确称取铁、铝和铬标准储备液 I（5.4）2.00 g±0.02 g（精确至 0.0001 g）到 150 mL 样品瓶中，加入稀释剂（5.1）至总质量约为 100.0 g±1.0 g（精确至 0.0001 g），加盖密封后充分摇匀。

### 5.6 内标储备溶液 I（500 mg/kg）

市售有证含钴、钷或钆的油溶性标准溶液，含量为 500 mg/kg（或其他适宜的含量）。待测试样和标准样品中应不含该内标元素。

### 5.7 内标储备溶液 II（10 mg/kg）

准确称取内标储备溶液 I（5.6）2.00 g±0.02 g（精确至 0.0001 g）至 150 mL 样品瓶，加入稀释剂（5.1）至总质量为 100.0 g±1.0 g（精确至 0.0001 g），加盖密封后充分摇匀。

### 5.8 氙气

纯度不低于 99.99%（体积分数）。

**警示：氙气为高压气体。**

### 5.9 氧气

纯度不低于 99.999%（体积分数）。

**警示：氧气为高压易爆气体。**

### 5.10 水

符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

## 6 仪器设备

### 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

具备石英炬管和射频发生器，能形成并维持等离子体的发射光谱仪。

### 6.2 雾化器

推荐使用玻璃同心雾化器。

### 6.3 雾化室

使用旋流雾化室。

### 6.4 半导体制冷装置（推荐使用）

能控制雾化室温度在-10℃以下。

### 6.5 加氧系统

氧气流量范围在（0~1.0）L/min，推荐使用外置加氧系统。

### 6.6 蠕动泵

为提供稳定的进样系统，推荐使用蠕动泵进样，泵速范围为（0.2~3.0）mL/min。

### 6.7 蠕动泵进样管

应确保蠕动泵进样管与有机溶剂（稀释剂）接触至少6h不会出现溶胀、溶解或变硬等性状变化。

### 6.8 样品瓶

（30~150）mL带螺旋盖的塑料瓶或玻璃瓶。

### 6.9 电子天平

感量为0.1 mg。

## 7 取样

7.1 采样容器（6.8）在使用前应使用硝酸溶液（5.3）浸洗，然后用水反复冲洗，晾干后备用。

7.2 按照 GB/T 3723 和 GB/T 6680 规定的安全和采样要求进行样品采集。

7.3 样品采集到实验室后应尽快分析，如果不能及时分析，应将样品置于（0~5）℃条件下密封保存。

## 8 试验步骤

### 8.1 仪器准备

#### 8.1.1 仪器条件设置

由于各种仪器及电感耦合等离子体激发源之间的差异，不能给出统一的仪器操作条件，请参照各仪器操作手册中给出的有机溶剂进样的操作条件，建立适应本测试样品的仪器操作条件。表1列出了各元素的推荐谱线波长。推荐的典型仪器操作条件见表2。

表1 测定元素和推荐波长

元 素	推荐波长/（nm）
Co	228.615
Y	371.030
In	303.396
Fe	238.204

Al	396.152
Cr	267.716
注：以上波长仅供用户参考，用户可根据所使用仪器情况选择其他合适的波长进行测定。	

表2 典型电感耦合等离子体发射光谱仪的操作参数

项 目	工作参数
雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾化室 (外加半导体制冷, -10℃)
中心管内径/mm	2.0
功率/W	1300
雾化气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.5
冷却气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	15.0
辅助气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	2.0
氧气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	0.02
泵速/(mL·min <sup>-1</sup> )	0.28
积分次数	3

### 8.1.2 进样系统检查

检查中心管和雾化器安装得当，检查蠕动泵管与雾化器是否连接紧密，防止试液泄漏，保证试液导入和排出畅通，调节所需要的进样泵速，使导入雾化器的试液均匀，保证点火后的等离子体炬焰稳定。

### 8.1.3 点火

仪器开机后，按照仪器操作手册对仪器进行预热后，点燃等离子体，保证制冷设备（稳定在-10℃）和加氧装置已经开启，先吸入稀释剂（5.1）进入进样系统，并观察等离子体状态是否稳定。

### 8.1.4 光学系统检查

根据仪器操作说明定期对仪器光学系统进行校正，检验光学系统是否满足元素测定要求。

## 8.2 标准工作溶液和试样溶液的制备

### 8.2.1 标准工作溶液的制备

分别准确称取0、0.10 g、0.20 g、0.40 g、1.00 g、2.00 g、4.00 g（称量范围均在±0.02 g内）铁、铝和铬元素标准储备液Ⅱ（5.5）于50 mL样品瓶中，精确至0.0001 g；准确加入4.00 g±0.02 g（精确至0.0001 g）内标储备溶液Ⅱ（5.7），加入稀释剂（5.1）至总质量约为20.00 g±0.02 g（精确至0.0001 g），加盖密封后充分摇匀，获得一系列浓度依次为0 mg/kg（空白）、0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、1.00 mg/kg和2.00 mg/kg的系列浓度标准工作溶液，含有内标物的含量为2.0 mg/kg。

标准溶液中元素的浓度按式（1）计算

$$C_a = (C_b \times M_b) / M_a \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$C_a$ ——配制目标标准溶液中元素的浓度，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$C_b$ ——称取已知标准溶液中元素的浓度，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$M_b$ ——称取已知标准溶液的质量，单位为克（g）；

$M_a$ ——配制目标标准溶液稀释后的总质量，单位为克（g）。

### 8.2.2 试样溶液的制备

准确称取 $2.00\text{ g} \pm 0.02\text{ g}$ （精确至 $0.0001\text{ g}$ ）试样于 $50\text{ mL}$ 样品瓶中，加入 $4.00\text{ g} \pm 0.02\text{ g}$ （精确至 $0.0001\text{ g}$ ）内标溶液储备溶液Ⅱ（5.7），加入稀释剂（5.1）至总质量约为 $20.00\text{ g} \pm 0.02\text{ g}$ （精确至 $0.0001\text{ g}$ ），加盖密封，充分摇匀后待测。

### 8.2.3 核查标准溶液

按照配制标准工作溶液（8.2.1）同样的方法配制仪器核查标准溶液，浓度应在标准工作曲线线性范围内，并接近待测试样溶液的浓度。

### 8.3 标准曲线的绘制

仪器稳定后，按浓度由低到高的顺序依次测试系列标准工作溶液（8.2.1），每个溶液连续测定3次，读取溶液中各元素与内标元素的光谱信号强度，并计算测定元素与内标元素光谱信号强度比的平均值，以扣除空白后的各标准工作溶液中测定元素与内标元素的光谱信号强度比平均值（ $I_X/I_Y - I_{X0}/I_{Y0}$ ）为纵坐标，测定元素与内标元素的浓度比（ $C_X/C_Y$ ）为横坐标，绘制标准曲线，曲线的线性相关系数应不低于0.99。

在每组试样开始分析时，要进行空白溶液和核查标准溶液（8.2.3）的校对，当核查结果与配制浓度相对偏差在 $\pm 5\%$ 范围内时，则可进行试样测定，否则需要重新绘制标准曲线。

### 8.4 试样测定

在与8.3相同条件下，分别测定试样溶液（8.2.2）和空白溶液，每个溶液连续测定3次，读取测定元素与内标元素光谱信号强度并计算测定元素与内标元素光谱信号强度比的平均值，根据扣除空白溶液后的测定元素与内标元素光谱信号强度比平均值（ $I_X/I_Y - I_{X0}/I_{Y0}$ ），从标准曲线上查得试样溶液测定元素与内标元素的浓度比（ $C_X/C_Y$ ）。

每一个试样溶液测定后，用稀释剂冲洗进样系统，在两次试样溶液测定之间，注意需用稀释剂冲洗至少15 s再继续测定，测定中注意观察矩管内壁是否有积炭出现。如果发现矩管内壁有积炭生成，立即减少或停止进样，利用氧气对矩管空烧除去积炭，如果仍难以烧除积炭，需要熄灭等离子体，对矩管进行清理或更换矩管。再次点燃等离子体炬后，应重新绘制标准曲线后进行试样测定。

建议每分析五个试样之后，测试一次核查标准溶液（8.2.3），如果不足五个试样，测定最后一个样品后，测试一次核查标准溶液。如果测定结果超出确认值 $\pm 5\%$ 时，需重新绘制标准曲线并重新测定核查标准溶液。

## 9 计算

试样中各元素含量  $w$ ，以毫克每千克（ $\text{mg/kg}$ ）计，按式（2）计算：

$$w = (C_X / C_Y) \times C_Y \times m_i / m \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$C_X / C_Y$ ——由标准曲线得出的试样溶液各元素与内标元素的浓度比；

$C_Y$ ——试样溶液中内标物元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$m_i$ ——试样用稀释剂稀释后的总质量，单位为克（g）；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）。

## 10 结果表示

取两次测定结果的算术平均值作为测定结果，按 GB/T 8170 的规定进行数值修约，精确至 0.1 mg/kg。

## 11 精密度

### 11.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 列出的重复性限（ $r$ ），以大于重复性限（ $r$ ）的情况不超过 5% 为前提。

### 11.2 再现性

在不同的实验室，由不同操作者操作不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试所获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 列出的再现性限（ $R$ ），以大于再现性限（ $R$ ）的情况不超过 5% 为前提。

表 3 重复性限（ $r$ ）和再现性限（ $R$ ）

元素	重复性限（ $r$ ） / (mg/kg)	再现性限（ $R$ ） / (mg/kg)
铁（Fe）	$r = 0.067w^{0.766}$	$R = 0.266w^{0.929}$
铝（Al）	$r = 0.084w^{0.800}$	$R = 0.263w^{0.816}$
铬（Cr）	$r = 0.070w^{0.689}$	$R = 0.225w^{0.868}$

注：表中  $w$  为同一试样在相同试验条件下测得两个独立结果的算术平均值（以 mg/kg 计）。

## 12 报告

报告应包括下列内容：

- 有关样品的全部资料，例如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等；
- 本文件编号；
- 分析结果；
- 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- 分析人员的姓名及分析日期等。