

2011年2月  
February 2011

岩矿测试  
ROCK AND MINERAL ANALYSIS

Vol. 30, No. 1  
12 ~ 16

文章编号: 0254 - 5357(2011) 01 - 0012 - 05

## 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

李景喜<sup>1</sup>, 陈发荣<sup>1</sup>, 杨春茹<sup>1</sup>, 崔维刚<sup>1</sup>, 郑立<sup>1</sup>, 王小如<sup>1,2</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 建立了二氯甲烷溶剂辅助微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定原油中 V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Co、Pb 等 16 种微量金属元素。研究表明, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分散原油样品, 以浓  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  为消解体系, 采用 CEM 微波消解系统消解样品, 各元素线性关系良好, 相关系数  $\geq 0.9995$ ; 检出限可达  $\text{ng/L}$ ; 方法精密度较高, 相对标准偏差 ( $\text{RSD } n=3$ )  $< 5.0\%$ ; 回收率为  $92\% \sim 110\%$ 。以  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  与  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值为变量参数对不同原油样品进行聚类分析, 表明国内与国外不同地区原油样品中各金属元素含量差异较大。

**关键词:** 微量金属元素; 原油; 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解; 有机溶剂

中图分类号: O652.4; O657.63; TE81 文献标识码: A

## Determination of Trace Metal Elements in Crude Oils by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Assisted with Organic Solvent

LI Jing-xi<sup>1</sup>, CHEN Fa-rong<sup>1</sup>, YANG Chun-ru<sup>1</sup>, CUI Wei-gang<sup>1</sup>, ZHENG Li<sup>1</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1,2</sup>

(1. Marine Ecology Research Center, First Institute of Oceanography of State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 2. Department of Chemistry, The Key Laboratory of Analytical Science of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A method for determination of V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Co, Pb, etc in different crude oils was established by inductively coupled plasma-mass spectrometry assisted with organic solvent microwave digestion. The oil sample was digested by microwave using  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant after dispersing in organic solvent ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). The results showed that the detection limits of the method reached  $\text{ng/L}$  level for sixteen elements. The linear correlation of the method was preferable with the correlation coefficient of better than 0.9995. The recoveries of the method were in the range of  $92\% \sim 110\%$  with the precision of less than  $5.0\%$  RSD ( $n=3$ ). The ratios of  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  and  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  were distinct in different crude oil samples from oversea and domestic, and the index can be used to the cluster analysis for differencing the crude oil samples.

**Key words:** trace metal elements; crude oil; inductively coupled plasma-mass spectrometry; microwave digestion; organic solvent

收稿日期: 2010-03-04; 修订日期: 2010-06-20

基金项目: 国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务费专项资助(2010G23); 海洋公益性行业科研专项资助(200705011); 海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室开放基金资助(200920)

作者简介: 李景喜(1980-), 男, 山东临沂市人, 研究实习员, 从事分析化学研究。E-mail: jxli@fio.org.cn。

原油的主要成分是有机物质,此外还广泛存在着一些无机物,即多种微量金属元素。随着研究的深入,微量金属元素在石油中的赋存状态、丰度及原油地球化学的研究已引起了研究者的关注。在原油评价、环境科学等研究领域有着重要的意义<sup>[1-3]</sup>。已有的研究<sup>[4-5]</sup>表明,原油微量元素的总含量与原油族组分中沥青质呈线性关系,而非烃、非烃+沥青质的相关性较差,与芳烃几乎没有任何相关性。原油的非烃和沥青质是由含 O、N、S 等原子的高分子量的杂环化合物构成,沥青质较非烃具有更高的分子量、更复杂的分子结构以及更大的极性,因此更容易为有机金属络合物的形成提供条件,从而使微量元素得以赋存,而且沥青与其他组分构成封闭体系,不易被后期改造作用破坏,使得金属元素具有一定稳定性。另外,在不同产地的原油中,金属元素的种类、数量各不相同,主要取决于特殊的环境条件和油的演化阶段,并且原油从产地向更广泛的自然界渗透,其所含金属的多项指标基本保持不变,因此原油中的金属元素种类及含量具有一定的特征性,可成为原油油种鉴别的指标之一。国外学者 Hitehon 等<sup>[6]</sup>曾报道加拿大 Alberta 原油中的微量元素分布,并成功地对其原油进行分类;国内原油中微量元素的研究也多见报道<sup>[7-11]</sup>,大多是少量元素的检测分析。尽管如此,原油中微量元素的研究仍然处在探索之中。

原油中微量金属元素的测定方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[12-13]</sup>等。这些方法各有其优点和局限性,有的方法样品前处理复杂,需萃取、浓缩富集或抑制干扰;有的方法费时费力,且仪器的灵敏度或检出限达不到要求等<sup>[14-15]</sup>。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有易于多元素同时分析、线性范围宽、检出限低、应用范围广泛等特点<sup>[16-17]</sup>,因此 ICP-MS 可以作为原油中微量元素强有力检测手段之一。

本文采用有机溶剂( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )溶解原油样品,使得原油中各个组分分散均匀,以  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  为消解体系,利用微波消解法消解原油样品,优化 ICP-MS 系统并对样品进行检测。测定了我国渤海区域及国外不同原油样品中的微量金属元素,并以  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  与  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值为变量进行聚类分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

ICP-MS 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国

Agilent 公司):利用调谐液调谐 ICP-MS 各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标达到测定要求。仪器 RF 功率 1350 W,采样深度 6.80 mm,采样锥(Ni)孔径 1.00 mm,截取锥(Ni)孔径 0.80 mm,等离子体气流速 16.0 L/min,辅助气流速 1.00 L/min,载气流速 1.12 L/min,样品提升速率 1.00 mL/min,定量分析模式,单位质量数采集点数为 3,驻留时间 30 ms,数据采集重复次数 3 次,积分时间 0.1 s。

MARS 密闭微波消解仪(美国 CEM 公司)。

L104 型电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。

Mili-Q 超纯水系统(电阻率  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,美国 Millipore 公司)。

### 1.2 主要试剂

多元素混合标准溶液: 10 mg/L (美国 Agilent 公司)。

调谐溶液: 10  $\mu\text{g/L}$  的 Li、Co、Y、Ce 和 Tl (美国 Agilent 公司)。

内标溶液: 10  $\mu\text{g/mL}$  的 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi (美国 Agilent 公司)。

标准空白油与油标准溶液(AccuStandard 公司)。

$\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (优级纯,德国 Merck 公司),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (色谱纯,德国 Merck 公司)。

### 1.3 样品处理

准确称取 0.2015 g 原油样品于聚四氟乙烯密闭消解罐中,采用 0.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解分散油样后,加入 6 mL 浓  $\text{HNO}_3 - 2 \text{ mL H}_2\text{O}_2$  消解试剂,在密闭微波消解系统内依据表 1 程序消解,冷却后超纯水定容至 30.0 g 待测。

利用 ICP-MS 测定原油消解溶液,选用<sup>6</sup>Li、<sup>45</sup>Sc、<sup>72</sup>Ge、<sup>89</sup>Y、<sup>115</sup>In、<sup>159</sup>Tb、<sup>209</sup>Bi 作为内标补偿基体效应,并选择适当的待测元素同位素克服质谱干扰。

表 1 微波消解程序

Table 1 The procedure of microwave digestion

步骤	功率 $P$		升温时间 $t_{\text{升温}}/\text{min}$	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	保持时间 $t_{\text{保持}}/\text{min}$
	最大值/W	功率百分比/%			
1	1600	100	3	100	3
2	1600	100	7	150	3
3	1600	100	5	170	3
4	1600	100	5	190	10

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解方法的选择

传统的原油样品处理方法主要是采用干法灰化法

和湿法灰化法<sup>[15]</sup>, 这些方法都存在操作复杂、时间冗长、污染环境及样品损失大等不足之处。本实验根据原油各组分分散性能的差异, 采用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 进行油样品预处理, 溶解原油中饱和烷烃、芳香烃、胶质及沥青, 使得原油样品分散均匀, 充分与消解试剂(浓 HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 接触, 提高氧化效率, 同时用美国 CEM 微波消解系统, 基于微波辐射引起的内加热和吸收极化作用, 达到较高的温度和压力, 加快消解速率。结果表明, 该法消解原油样品检测结果重现性较好, 并减少氧化剂的用量; 而且在密闭状态下消解彻底, 不易对环境产生污染。

2.2 方法线性范围及检出限

用多元素混合标准溶液配制 0.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 系列溶液, 利用内标校正, 以待测元素信号(cps)/内标元素信号(cps)的比值与待测元素浓度建立标准曲线, 各元素线性较好(见表 2), 相关系数 r ≥ 0.9995。

取 10 次空白样品的测定结果和测定 10 μg/L 各元素标准溶液的测定结果, 按照公式(1) 计算检出限(L<sub>D</sub>), 大部分元素检出限较低, 达到 ng/L 级(见表 2)。

$$L_D = 3s \times \frac{\rho_{\text{标}}}{I_{\text{标}}} \quad (1)$$

式中, s—空白溶液多次测定的标准偏差; ρ<sub>标</sub>—被测标准溶液的浓度(μg/L); I<sub>标</sub>—被测标准溶液的信号强度。

表 2 线性方程及检出限

Table 2 The linear equation and detection limit

元素	线性方程	L <sub>D</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	元素	线性方程	L <sub>D</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )
V	y=0.7543x+0.0425	0.0093	As	y=0.1522x-0.0434	0.1550
Cr	y=0.0847x+0.0183	0.0129	Mo	y=0.0981x-0.0434	0.0031
Mn	y=0.9737x+0.1839	0.0156	Ag	y=0.280x-0.09176	0.0018
Fe	y=844.2x+76.07	0.2329	Sn	y=0.6034x-0.7820	0.0069
Co	y=1.170x+0.7648	0.0265	Sb	y=0.1527x+0.8179	0.1128
Ni	y=0.2809x+0.0344	0.0043	Ba	y=0.0519x+0.0005	0.0138
Cu	y=0.8095x+0.2344	0.0085	Tl	y=0.5261x-0.1953	0.0025
Zn	y=0.2133x+0.4028	0.0814	Pb	y=0.7511x-0.1454	0.0012

2.3 方法精密度和准确度

采用 10 mg/L 与 50 mg/L 多元素标准油样品, 通过 1.3 节样品消解方法进行处理, 与系列标准溶液相同条件下测定(n=3)。由表 3 结果可见, 方法准确度较高, 相对误差(RE) < 10%, 精密度较好, 相对标准偏差(RSD) < 5.0%。

表 3 标准油样品的测定

Table 3 The analytical results of elements in standard oil sample

元素	w <sub>B</sub> /(μg·g <sup>-1</sup> )		RE/%	RSD/%
	标准值	测定平均值		
V	10.00	10.21	2.10	2.53
	50.00	50.93	1.86	3.86
Cr	10.00	10.92	9.20	4.06
	50.00	50.95	1.90	3.72
Mn	10.00	10.71	7.10	3.75
	50.00	50.38	0.76	2.98
Ni	10.00	10.67	6.70	4.21
	50.00	50.99	1.98	4.09
Cu	10.00	10.87	8.70	2.89
	50.00	49.30	1.40	3.02
Zn	10.00	9.90	1.00	1.76
	50.00	49.87	0.26	1.97
Mo	10.00	10.68	6.80	2.50
	50.00	50.32	0.64	2.23
Ag	10.00	10.56	5.60	2.26
	50.00	50.21	0.42	1.89
Sn	10.00	10.71	7.10	3.01
	50.00	50.14	0.28	2.04
Ba	10.00	10.25	2.50	2.14
	50.00	49.73	0.54	1.96
Pb	10.00	10.95	9.50	4.58
	50.00	50.21	0.42	3.13

3 原油样品中金属元素测定

实验收集了南海涠洲岛渤中、渤西、旅大、绥中等油田国内原油样品, 以及刚果、科威特、安哥拉(1) KISSANJE 与安哥拉(2) GIRASSOL(吉拉索)、沙特阿拉伯等 10 多种外国原油样品, 分别测定各原油中的金属元素, 检测结果见表 4 和表 5。原油样品中 Ni、V、Fe 及 Zn 的含量较高, 国外原油中 V 的含量明显高于国内原油中 V 的含量。从国外原油样品检测结果中发现, 不同油样中 Mn、As、Ag 元素含量变化较大; 其他元素在原油中的含量也有一定差别, 但结果不是很明显, 主要是由于不同原油中金属的浓度与特殊的环境条件、油的演化阶段及原油的生油母质等因素有关, 导致原油中金属的种类和含量不同。

4 原油样品 w(Ni)/w(V) 与 w(Fe)/w(V) 比值及聚类分析

通过考察原油各组分(饱和烃、芳香烃、胶质及沥青)性质及结构可知, 沥青具有层状结构, 并与其他组

分构成封闭体系,不易被后期改造作用破坏,体系较稳定;且沥青分子中含有 S、N、O 等官能团,能与金属 Ni、V 及 Fe 等元素键合,使得金属元素较稳定地存在于原油中。实验考察了不同原油中 Ni、V 及 Fe 元素的质量分数,结果发现,国内原油中  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  与  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值远高于国外原油,国外原油中  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  及  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值较低且差异较大(见表 6)。

表 4 渤海及南海海上油田原油样品的测定

Table 4 The analytical results of elements in crude oils from oil fields in Bohai and Nanhai

元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	涠洲 11-4A	涠洲 11-4B	涠洲 12-4A	涠洲 12-4B	涠洲 11-4N	旅大
V	410.1	486.5	454.5	456.4	1267.0	839.9
Cr	206.7	818.2	675.4	624.5	4798.0	600.7
Mn	336.6	296.5	654.8	228.2	428.1	271.5
Fe	25240.0	21720.0	231594.7	277715.2	62630.0	24850.0
Co	189.9	171.2	395.1	412.7	808.6	944.7
Ni	1304.0	1654.0	7134.0	6820.0	18550.0	27030.0
Cu	364.0	655.2	342.9	444.7	1625.0	9571.0
Zn	250.1	226.0	781.7	218.8	245.7	5215.0
As	96.3	31.3	96.6	8.8	75.4	40.2
Mo	99.6	75.1	10.2	9.3	150.0	75.7
Ag	34.5	10.6	15.7	1.2	70.7	17.0
Sn	136.3	103.2	161.6	59.2	138.0	280.1
Sb	825.4	798.3	1031.0	699.4	1106.0	2007.0
Ba	985.6	507.3	1028.9	129.7	248.3	1335.0
Tl	22.5	18.6	35.4	15.7	40.8	51.3
Pb	136.3	103.2	161.6	59.2	138.0	695.4

元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	绥中	赵东	锦州	渤中	渤西	埕岛
V	1253.0	962.4	598.6	594.2	791.7	964.2
Cr	888.1	1497.0	269.9	1718.0	1142.0	612.0
Mn	788.8	271.3	195.6	140.7	477.4	748.4
Fe	27300.0	22520.0	13640.0	27040.0	37320.0	21000.0
Co	1275.0	1257.0	856.3	288.2	708.3	306.2
Ni	39750.0	20160.0	13830.0	5151.0	12990.0	16160.0
Cu	1238.0	682.5	299.8	995.7	919.0	198.5
Zn	1827.0	8767.0	10840.0	5847.0	18030.0	358.9
As	42.3	46.8	29.8	6.4	94.2	30.9
Mo	99.1	110.9	51.3	23.3	102.8	74.5
Ag	1395.0	85.0	5.0	1.6	3.5	5.8
Sn	249.6	471.6	166.6	248.3	479.9	383.4
Sb	1881.0	2468.0	2120.0	2288.0	2962.0	846.8
Ba	740.4	268.8	513.9	64.1	507.1	554.0
Tl	50.4	66.4	49.5	47.0	64.6	59.6
Pb	469.6	732.5	387.5	293.3	769.2	75.7

表 5 国外原油样品的测定

Table 5 The analytical results of elements in oversea crude oils

元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	阿曼	阿联酋	科威特	刚果(基诺)	辛巴	刚果 DJENO
V	9568.0	1349.0	39880.0	3153.0	69210.0	3234.0
Cr	942.9	134.0	229.6	495.2	24320.0	681.2
Mn	266.5	18.4	18.7	699.8	1669.0	783.1
Fe	20220.0	1064.0	7373.0	13080.0	276900.0	3382.0
Co	406.9	22.1	160.9	1413.0	16430.0	1146.0
Ni	9093.0	1219.0	12990.0	25890.0	150800.0	26180.0
Cu	722.1	254.9	307.8	1148.0	6287.0	1565.0
Zn	2033.0	60.2	183.2	110.7	9006.0	107.3
As	29.5	4.6	4.3	132.5	297.1	123.0
Mo	469.2	107.0	634.2	870.9	1301.0	891.5
Ag	4.6	23.2	6.8	466.2	51.3	186.1
Sn	323.2	153.6	166.3	869.8	5080.0	847.6
Sb	2645.0	453.8	547.4	2002.0	3486.0	8316.0
Ba	227.7	76.2	37.7	488.1	944.8	358.7
Tl	61.1	27.9	27.5	437.3	687.5	507.2
Pb	686.4	81.4	30.7	1213.0	836.1	385.8

元素	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	安哥拉(1)	安哥拉(2)	赤道几内亚	沙特阿拉伯	印尼	厄瓜多尔
V	4313.0	4045.0	6042.0	61530.0	2190.6	195600.0
Cr	218.2	425.6	310.4	709.2	377.1	943.4
Mn	9.6	44.1	362.3	19.0	3.0	104.7
Fe	10590.0	10300.0	8521.0	20960.0	7340.0	8737.0
Co	565.7	247.7	833.1	25.7	23.5	743.1
Ni	13900.0	9756.0	12460.0	18610.0	152.5	74340.0
Cu	327.3	129.8	3531.0	1352.0	181.4	195.7
Zn	267.4	2090.0	1896.0	241.1	238.5	184.1
As	66.3	43.4	69.9	7.4	5.0	7.7
Mo	45.4	15.3	547.0	938.4	28.0	540.2
Ag	6.0	5.8	236.9	6.1	2.5	3.8
Sn	245.3	300.6	839.6	596.6	175.4	240.3
Sb	2.1	405.3	2365.0	285.1	730.6	311.7
Ba	50.4	29.6	280.9	37.4	63.5	97.4
Tl	27.0	54.2	292.1	61.8	29.5	29.0
Pb	51.2	93.8	365.4	82.1	79.3	79.8

表 6 不同产地原油样品中  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  与  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值

Table 6 The ratios of  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  and  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  of different crude oils

我国产地	$w(\text{Ni})/w(\text{V})$	$w(\text{Fe})/w(\text{V})$	国外产地	$w(\text{Ni})/w(\text{V})$	$w(\text{Fe})/w(\text{V})$
原油			原油		
涠洲 11-4N	14.64	49.43	阿曼	0.95	2.11
涠洲 11-4B	3.40	44.65	阿联酋	0.90	0.79
涠洲 11-4A	3.18	61.55	刚果(基诺)	8.21	4.15
涠洲 12-1A	15.70	59.33	科威特	0.33	0.18
涠洲 12-1B	14.94	42.24	辛巴	2.18	4.00
旅大	32.18	29.59	刚果 DJENO	8.10	1.05
绥中	31.72	21.79	安哥拉(1)	3.22	2.46
赵东	20.95	23.40	安哥拉(2)	2.41	2.55
锦州	23.10	22.79	赤道几内亚	2.06	1.41
渤中	8.67	45.51	沙特阿拉伯	0.30	0.34
渤西	16.41	47.14	印尼	0.07	3.35
埕岛	16.76	21.78	厄瓜多尔	0.38	0.04

实验中以  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  及  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值为变量参数,通过层次聚类分析法对不同油源原油样品进行分类分析,结果如图1所示,结果表明不同油源原油样品分类较为明显。因此,通过  $w(\text{Ni})/w(\text{V})$  及  $w(\text{Fe})/w(\text{V})$  比值特征信息能够为不同油源的原油鉴别提供依据,也为溢油鉴别等研究起到技术辅助作用。

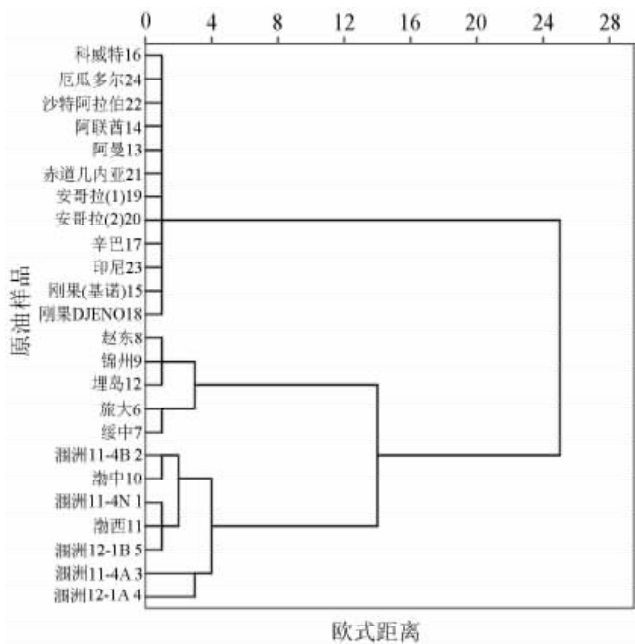


图1 不同原油样品聚类分析

Fig. 1 The analytical results of cluster analysis of different crude oils

## 5 结语

采用有机溶剂( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )辅助微波消解的方法对原油样品进行预处理,通过 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶解分散原油样品中极性较大的胶质及沥青组分,扩大了油样与氧化剂的接触比表面积,提高了氧化效率,缩短了反应时间。实验采用ICP-MS作为检测手段,实现了原油中多元素快速、准确同时测定;通过测定国内外不同原油中的微量元素,结果发现,不同原油的金属元素含量差异较大,以 $w(\text{Ni})/w(\text{V})$ 及 $w(\text{Fe})/w(\text{V})$ 比值为变量进行聚类分析,能够对不同油源样品区别分类,为原油油源鉴别提供依据。

## 6 参考文献

[1] 丁祖国,柴之芳,马建国,傅家谟,盛国英,彭平安,林清. 江汉油田原油和生油岩有机抽提物中过渡族微量元素特征及其石油地球化学意义[J]. 沉积学报, 1992, 10(3): 108-117.

[2] 文百红,刘显阳,林蓓. 微量元素谱图油气评价及其在岩性油藏勘探中的应用[J]. 物探与化探, 2006, 30(2): 119-122.

[3] Iwegbue C M A, Williams E S, Isirimah N O. Study of heavy metal distribution in soils impacted with crude oil in Southern Nigeria [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2009, 18(2): 136-143.

[4] 尉中良,邹长春. 地球物理测井[M]. 北京:地质出版社, 2005.

[5] 赵孟军,黄第藩,廖志勤. 原油中微量元素地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 1996, 23(3): 19-23.

[6] Hitehon B, Fillby R H. Use of trace elements for classification of crude oils into families—Example from Alberta, Canada [J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(7): 838-849.

[7] 丁志敏. 微量元素在霸县凹陷油源对比中的应用[J]. 石油与天然气地质, 1987, 8(2): 138-144.

[8] 刘小微,程克明. 微量元素在煤成烃研究中的应用[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(5): 40-44.

[9] 宗国宪,黄正吉. 莺歌海盆地原油中微量元素分布特征及其地质意义[J]. 海洋石油, 2003, 23(4): 27-29.

[10] 管殿洪. 微波等离子体原子发射光谱法(ICP/AES)测定原油中的微量金属元素[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(5): 420-422.

[11] Nakamoto Y, Ishimaru T, Endo N, Matsusaki K. Determination of vanadium in heavy oils by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with tungsten [J]. *Analytical Sciences* APRIL 2004, 20(4): 739-741.

[12] 吴建之,沈大可,沈尧汝. 电感耦合等离子体发射光谱法测定原油中痕量铁镍铜钒[J]. 岩矿测试, 1999, 18(1): 58-60.

[13] 王继池. 石墨炉原子吸收直接测定原油中痕量钒镍[J]. 理化检验:化学分册, 2000, 36(1): 34-36.

[14] 谢华林,李立波,胡汉祥,李爱阳. 原油中微量元素质谱分析[J]. 石油学报, 2005, 21(4): 86-90.

[15] 张金生,李丽华,金钦汉. 微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法测定原油和渣油中的铁、镍、铜和钒[J]. 分析化学, 2005, 33(5): 690-694.

[16] Juvonen R, Lakomaa T. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples [J]. *Talanta*, 2002, 58(3): 595-603.

[17] El Himri M, Pastor A, de la Guardia M. Determination of uranium in tap water by ICP-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2000, 367(2): 151-156.