

文章编号: 0254-5357(2013)04-0621-06

原油中铅同位素的 ICP-MS 测定及其在油源鉴别中的应用

李景喜¹, 李俊飞², 高丽洁³, 郑 立¹, 王小如¹

(1. 国家海洋局第一海洋研究所生态研究中心, 山东 青岛 266061;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 3. 中国地质大学(北京) 海洋学院, 北京 100083)

摘要: 海洋溢油事件时有发生, 探索基于铅同位素特征信息为指标的溢油鉴别技术, 在海上溢油鉴别中有着十分重要的意义。本文利用极性较强的二氯甲烷溶解原油样品, 分散均匀后在浓硝酸-双氧水氧化消解体系下微波消解, 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定原油中铅的含量及铅同位素比值 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 及 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), 建立了基于铅同位素为特征信息的一种新的油源鉴别辅助技术。实验优化了 ICP-MS 工作参数, 并利用铅标准溶液对同位素积分时间进行优化, 提高同位素测定的精密度。结果表明, 原油中铅元素测定方法的准确度较高, 不确定度 $< 5\%$, 重现性较好, 相对标准偏差小于 2% ($n=3$)。该方法应用于测定渤海、南海及国外不同来源的原油样品, 分析结果显示不同地区原油中铅元素含量的差异性较大, 浓度范围为 $37.99 \sim 1213.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。考察了铅同位素比值信息, 以 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为变量, 能够对不同区域原油样品进行分类, 我国南海原油样品与其他油源的原油样品差异性明显。本文建立的油源鉴别技术能为油源的初步筛选提供一定的辅助作用。

关键词: 原油; 铅同位素; 电感耦合等离子体质谱法; 油源鉴别**中图分类号:** TE135.4; O614.433; O657.63 **文献标识码:** B

随着工业化进程的加速, 能源需求急剧增大, 石油作为一种主要能源, 在开采、运输、储存过程以及其他原因造成的大面积突发性海洋溢油事件时有发生; 海洋油污染除来自中小船舶机舱污水外, 油轮过船作业也易发生跑冒滴漏事故, 给港区和附近海区环境造成威胁^[1-2]。众多研究结果表明^[3-8], 从原油中已鉴定出的元素占元素周期表中元素的一半以上, 其中大部分为金属元素, 过渡族元素如钒、镍、铁、铅等几乎存在于所有原油中同时发现, 多以有机配合物形式存在。原油中金属元素的浓度取决于特殊的环境条件和原油的演化阶段, 由于原油的生油母质、形成环境及演化过程的不同, 不同原油中金属的种类和数量存在很大差异。然而, 基于不同产地的石油中金属同位素的种类、数量各不相同, 以及当石油从原产地向更广泛的自然界渗透时, 其所含同位素的多项指标基本保持不变。近年来, 固体地球化学中用金属同位素方法测定石油生成, 钇同位素

定年正在成为油源对比与化探找油的重要手段^[9-11]。已有研究对俄罗斯汉特-曼西自治区境内不同地域的石油污染物进行了采样, 并用伽玛光谱测量仪检测了油污中的金属同位素, 根据检测结果准确地找到了造成石油污染的原油产地^[12-15], 这种基于金属同位素特征信息的海洋溢油鉴别技术的研究将成为今后一个热点和亮点。

国内外研究发现^[16-18], Pb 等金属元素以有机络合物的形式稳定地保存在原油沥青中, 在沉积或热水环境中形成的有机物与黏土矿物可以与介质环境达到固体同位素平衡, 并在其后可保持封闭体系。原油沥青中含有较多的金属元素及放射性元素, 这些金属元素通常以有机络合物的形式存在, 因此, 当石油演化过程中, 放射性元素的母体及其子体 (^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb) 形成了封闭体系, 特别是原油沥青质不易被水渗透, 体系不易被后期改造作用破坏而保持良好的封闭体系, 且该体系已经在获得油

收稿日期: 2012-11-20; 接受日期: 2013-03-15

基金项目: 国家青年自然科学基金资助项目(41106111); 国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室开放研究基金(201109); 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室基金(201114)

作者简介: 李景喜 助理研究员 从事分析化学及海洋化学研究工作。E-mail: jxli@fio.org.cn。

气生成、运移年龄以及相关的石油地质学中得到应用。另外, Pb 的四种天然的同位素, 即²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁸Pb, 其中²⁰⁴Pb 半衰期很长, 一般都把它当成稳定的参考同位素, 而²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁸Pb 则是铀和钍的衰变产物, 由于各地区在地质结构、地质年龄和矿物质含量上存在差异, 造成了不同地区铅的同位素组成不同, 然而不同地域形成的原油沥青中的同位素比(如²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb)具有明显差异, 因此基于 Pb-Pb 同位素体系应用于原油鉴别具有一定可行性。

从国内外溢油鉴别技术研究来看, 目前气相色谱-质谱法、气相色谱法已经被世界各国作为最重要的两种溢油鉴别方法^[19-20], 但原油中金属同位素的特征信息还没有在溢油鉴别中得到较好的应用。本研究以浓硝酸-双氧水为氧化剂, 利用微波消解方法进行原油预处理, 应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 测定原油中铅的含量及铅同位素比值; 应用这种技术测定了渤海、南海及国外部分原油样品中 Pb 元素的含量及 Pb 同位素比值, 获得能反映油源特征的同位素比值信息, 建立了基于铅同位素为特征信息的一种新的油源鉴别辅助技术, 丰富了溢油鉴别指标参数, 有利于完善溢油鉴别体系, 为海洋溢油来源鉴别提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Mili-Q 超纯水系统(18.2 MΩ·cm, 美国 Millipore 公司)。实验中采用 ICP-MS 进行方法的建立及样品检测分析, 通过采用含有⁷Li、⁸⁹Y、²⁰⁵Tl 的 10 μg/L 调谐液进行灵敏度调谐, 优化仪器参数, 使其达到较理想灵敏度。仪器测量参数列于表 1。

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)。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 The working parameter of ICP-MS

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1350 W	采样速度	1.0 mL/min
采样深度	6.8 mm	分析模式	全定量
等离子体气体流量	16.0 L/min	数据采集重复次数	3
辅助气流量	1.00 L/min	驻留时间	30 ms
载气流量	1.12 L/min	单位质量数采集点数	3
采样锥(Ni)孔径	1.0 mm	积分时间	1 ms
截取锥(Ni)孔径	mm		

1.2 主要试剂

铅同位素标准物质(GBW 04426, 国家标准物质) 标准空白油与油标准溶液(美国 AccuStandard 公司), 多元素混合标准溶液(5180-4688, 美国 Agilent 公司), 调谐溶液(美国 Agilent 公司), 内标溶液(美国 Agilent 公司)。

硝酸及过氧化氢(优级纯, 德国 Merck 公司), 二氯甲烷(色谱纯)。

1.3 样品消解处理

选择渤海、南海及国外原油样品, 准确称量 0.2 g 于聚四氟乙烯高压密闭消解罐中, 采用 0.5 mL 二氯甲烷溶剂溶解分散后, 加入 6 mL 浓硝酸-2 mL 过氧化氢消解试剂, 在密闭微波消解系统内采用表 2 程序消解, 冷却后超纯水定容至 30 g, 利用 ICP-MS 测定。

表 2 微波消解工作程序

Table 2 The digesting program of microwave digestion

步骤	最大功率 P/W	功率百分比 /%	升温时间 t/min	摄氏温度 θ/℃	保持时间 t/min
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 原油中铅测定方法的建立

2.1 原油样品前处理技术

2.1.1 原油样品的预处理

原油的组成成分较多且复杂, 各成分的物理化学性质(组分含量、吸附、挥发性、溶解度及氧化还原性)差异很大。根据基体的组成及各个组分分散性能的差异, 采用二氯甲烷进行油样品预处理, 因为二氯甲烷极性较大, 能充分溶解原油中各个组分(饱和烃、芳香烃、胶质及沥青), 使得原油样品分散均匀, 能够充分与消解试剂(浓硝酸-过氧化氢)接触, 提高氧化效率, 实验中发现通过二氯甲烷预处理的样品检测结果重现性较好。

2.1.2 消解方法

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, 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。本实验采用 CEM 微波消解系统, 利用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。该法不但可减少氧化剂的用量, 而且在密闭状态下消解彻底, 并不易对实验室环境产生污染。

2.2 铅同位素驻留时间优化

同位素比值分析过程中,蠕动泵的蠕动、雾化器雾化效率的波动、等离子体中离子化效率的波动、等离子体瞬间不稳定、电子元件噪音均会影响分析的精密度。用铅标准溶液对同位素积分时间进行优化,结果发现随着Pb同位素积分时间的增加,分析的相对标准偏差(RSD)会降低(以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为例,见图1)。本实验选择 ^{206}Pb 积分时间为10 s, ^{208}Pb 积分时间为5 s, ^{207}Pb 积分时间为5 s, ^{204}Pb 积分时间为10 s。

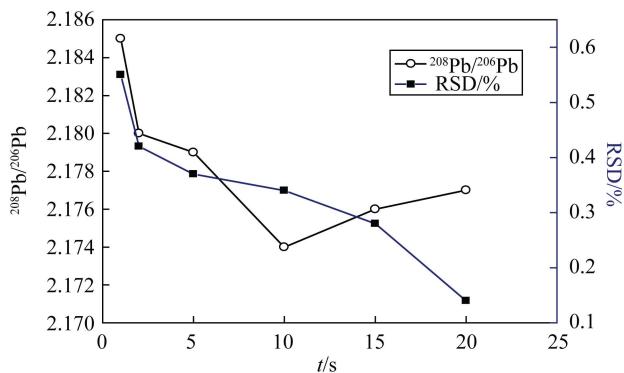


图1 驻留时间对测定Pb同位素精密度影响

Fig. 1 Effect of dwell time on the precision of Pb isotope determination

2.3 方法准确度考察

采用10、50 mg/L金属元素标准油样品,通过表2中消解程序进行处理,与系列标准溶液在相同条件下进行检测,考察方法的准确度及精密度,铅检测结果见表3,该方法准确度较高,相对误差 $\leq 5\%$ 。

表3 油样标准样品测定结果

Table 3 Analytical results of Pb in oil standard sample

样品编号	$w(\text{Pb}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		相对误差/%
	参考值	测定值	
油样(WM-21-1X-4)	10.00 ± 1.08	10.95	4.58
油样(WM-21-5X-4)	50.00 ± 0.94	50.21	3.13

3 不同产地原油中铅含量测定和聚类分析

实验中选择了渤海、南海及国外(阿曼、阿联酋和刚果等)部分原油样品,消解处理后测定样品中Pb元素含量,结果列于表4。渤海区域原油样品中Pb元素的含量高于南海原油样品,其他不同国家的原油样品中Pb元素的含量差异性较大,其中刚果含

量最高。主要是由于不同原油中金属的浓度取决于特殊的环境条件和油的演化阶段,原油的生油母质、形成环境及演化过程影响了不同原油中金属元素的种类和含量。

表4 不同来源油样品Pb测定结果

Table 4 Analytical results of Pb in crude oil from different area

原油产地	$w(\text{Pb}) / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	原油产地	$w(\text{Pb}) / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
阿曼	686.40	绥中	469.60
阿联酋	81.40	赵东	732.50
刚果	1213.00	锦州	387.50
科威特	30.70	渤海渤海	293.30
辛巴威	836.10	渤海渤海	769.20
安哥拉	93.80	渤海渤海	75.73
赤道几内亚	365.40	南海001	253.10
沙特(轻质油)	857.80	南海002	115.90
沙特(中质油)	69.70	南海003	132.50
沙特(重质油)	82.10	南海004	136.70
印尼	79.30	南海005	37.99
厄瓜多尔	79.80	南海006	132.70
旅大	695.40	南海007	103.20

3.1 原油样品中铅同位素测定结果

实验中选取1个原油样品,处理后连续6次测量其铅同位素比值,结果见表5,铅同位素比值测定的RSD $<2\% (n=6)$,证明了该方法精密度较高。

表5 油样中Pb同位素比值稳定性测定结果

Table 5 Stability test of Pb isotope determination in crude oil

同位素比值	Pb同位素测定结果							RSD/%
	本法分次测定值				平均值			
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.166	2.191	2.181	2.163	2.172	2.151	2.171	0.65
$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2.474	2.512	2.463	2.490	2.482	2.469	2.482	0.71
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1.127	1.130	1.128	1.129	1.124	1.131	1.128	0.22
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	0.455	0.467	0.443	0.462	0.454	0.456	0.456	1.78
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	0.523	0.513	0.520	0.509	0.531	0.527	0.521	1.60

选择渤海、南海及国外部分原油样品,采用ICP-MS测定不同原油中铅同位素比值,测定结果列于表6。结果发现,不同来源原油样品中铅同位素比值信息具有明显的差异性,特别是 ^{204}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 间比值较明显,有利于不同区域原油样品的区分,如不同原油样品 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值范围为0.016~1.026, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值范围为0.018~1.177;而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 比值范围变化小, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值范围为2.068~2.176, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值范围为2.256~2.487。

3.2 基于铅同位素信息的聚类分析

以 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 的同位素比值为变量参数,通过层次聚类分析法对不同油源的原油样品测定的结果(表6)进行分类,如图2所示。分析显示:以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为变量时,原油Pb同位素信息比较复杂,规律性小;以 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为变量时,信息简单,南海区域原油样品聚为一类,利用这一特征信息可以进行大批量样品的筛选。

表6 源油样品中Pb同位素测定结果

Table 6 Analytical results of Pb isotope in crude oil

油源	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
旅大	2.166	2.474	1.127	0.455	0.520
渤海渤海	2.166	2.488	2.426	0.975	1.120
绥中	2.151	2.463	1.927	0.783	0.896
渤海渤海中	2.158	2.476	2.540	1.026	1.177
锦州	2.176	2.484	0.664	0.267	0.305
赵东	2.162	2.475	0.568	0.230	0.263
绥中	2.163	2.476	1.501	0.606	0.694
阿曼	2.164	2.461	0.342	0.139	0.158
上扎库姆	2.068	2.256	0.037	0.016	0.018
杰诺	2.169	2.484	1.025	0.413	0.473
科威特	2.172	2.477	1.860	0.751	0.856
吉拉索	2.163	2.487	1.884	0.758	0.871
沙重原油	2.159	2.475	0.707	0.286	0.327
沙中原油	2.157	2.468	1.600	0.648	0.742
渤海海南堡	2.137	2.434	1.148	0.472	0.537
南海1	1.132	1.177	0.473	0.401	0.417
南海2	1.134	1.151	0.241	0.209	0.212
南海3	1.153	1.175	0.092	0.078	0.080
南海4	1.706	1.783	0.021	0.012	0.012
南海5	1.326	1.388	0.017	0.012	0.013
南海6	1.166	1.178	0.549	0.466	0.470

以 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为横坐标,以 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为纵坐标分析原油中同位素结果,如图3所示,不同区域的原油样品能够较好地区域划分,其中南海原油样品明显地聚集在一起,与其他油样分开,实现不用油源样品的区域分类。由于国外原油样品少而单一,还需要大批量样品进一步研究,探索不同国家原油的差异性,但该技术能够为不同油源的原油鉴别提供依据,也为以后溢油鉴别等研究起到技术辅助作用。

4 结语

原油的生油母质、形成环境及演化过程的不同,决定了原油中铅及其同位素具有一定差异。本研究基于原油中Pb的含量及同位素特征,建立了一种原油油源区域筛选的溢油鉴别方法,丰富了原油中特征信息指标。

本方法采用微波消解处理原油样品,以ICP-

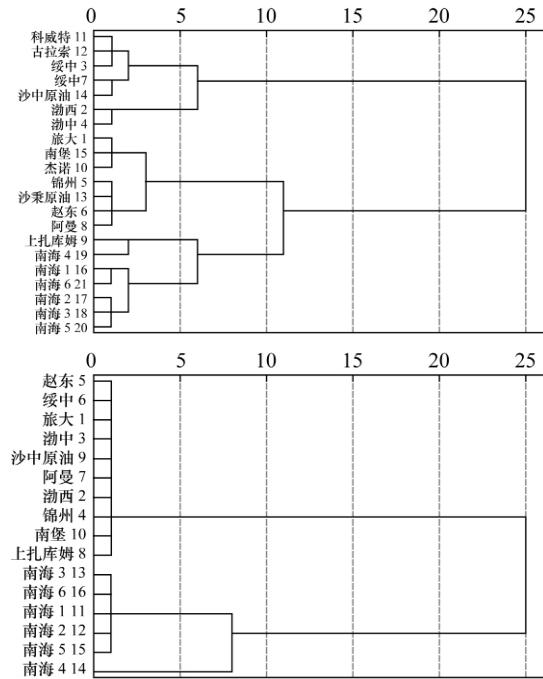


图2 不同原油样品聚类分析结果: (a) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为变量; (b) $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为变量

Fig. 2 The result of cluster analysis on different crude oils:

- (a) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ as variables,
- (b) $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ as variables

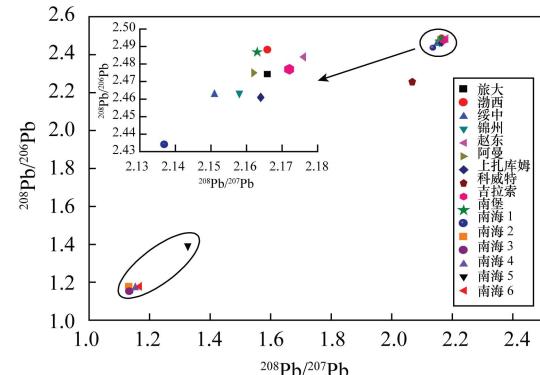


图3 不同原油铅同位素 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值关系

Fig. 3 Relationship between $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ with $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of different crude oils

MS作为检测手段,实现了原油中Pb及同位素的准确、快速及批量样品的测定。通过考察国内外不同原油中的Pb元素及同位素,发现不同原油的Pb元素含量及同位素比值差异较大,例如南海原油样品与其他油源的原油样品差异性明显。

该方法能够实现不同油源样品的鉴别和分类,在大批量原油鉴别筛选及油源鉴定中能够发挥技术支持和辅助作用。在今后的研究工作中,需要积累

大量不同产地的原油样品,构建不同原油的 Pb 及 Pb 同位素信息库,以期在海洋溢油来源鉴别中发挥更重要的作用。

5 参考文献

- [1] 曲良. 我国海洋溢油污染防治发展浅析 [J]. 海洋开发与管理, 2012(5): 77-81.
- [2] 李洪, 吕吉斌, 周传光, 姚子伟, 尚龙生, 徐学仁, 徐恒振, 马永安. 用荧光光谱和毛细管 GC-FID 法鉴别海面溢油 [J]. 海洋通报, 1998, 17(6): 66-70.
- [3] 徐振洪, 朱建华, 李溪. 原油中金属资源综合利用的研究进展 [J]. 矿产综合利用, 1998(8): 22-26.
- [4] 曹剑, 吴明, 王绪龙, 胡文瑄, 向宝力, 孙平安, 施春华, 鲍海娟. 油源对比微量元素地球化学研究进展 [J]. 地球科学进展, 2012, 27(9): 925-936.
- [5] 刘小薇, 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.
- [6] 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.
- [7] 管殿洪. 微波等离子体原子发射光谱法 (ICP/AES) 测定原油中的微量元素 [J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(5): 420-422.
- [8] 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.
- [9] Maturing L K, Frost C D, Branthaver J F. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential application for petroleum exploration [J]. *Chemical Geology*, 1991, 91: 125-138.
- [10] Bros R, Stille P, Gauthier-Lafaye F, Weber F, Clauer N. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material, an example from the Francevillian sedimentary series, Gabon [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, 113: 207-218.
- [11] Stille P, Gauthier-Lafaye F, Bros R. The neodymium isotopic system as a tool for petroleum exploration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 4521-4525.
- [12] 彭先芝, 刘向, 叶兆贤, 吴建勋, 张干. 化学与稳定同位素指纹示踪原油类污染: 以广东南海两次小型溢油事件为例 [J]. 地球化学, 2004, 33(3): 317-323.
- [13] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47: 423-452.
- [14] 陈伟琪, 张骆平. 鉴别海面溢油的正构烷烃气相色谱指纹法 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2002, 41(3): 346-348.
- [15] 宫景霞. 正构烷烃气相色谱指纹法鉴别海面溢油源 [J]. 福建环境, 2002, 19(6): 53-54.
- [16] 张景廉, 朱炳泉. 塔里木盆地干酪根、沥青的 Pb 同位素特征及其原油幔源非生物成因 [J]. 甘肃地质学报, 1997, 6(A00): 84.
- [17] Shoc E L, Koretsky C M. Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressure and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(8): 1497-1532.
- [18] 孙培艳, 包木太, 王鑫平, 赵蓓, 高振会, 王修林. 国内外溢油鉴别及油指纹库建设现状及应用 [J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2006, 21(5): 72-78.
- [19] Zeigler C, Namara K M, Wang Z D, Robbat J A. Totalalkylated polycyclic aromatic hydrocarbon characterization and quantitative comparison of selected ion monitoring versus full scan gas chromatography/mass spectrometry based on spectral deconvolution [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1205: 109-116.
- [20] Wang Z D, Stout S A, Fingas M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification environmental forensics [J]. *Environmental Forensics*, 2006, 7(2): 105-146.

Determination of Pb Isotopes in Crude Oil by ICP-MS and Application in Identification of Oil Sources

LI Jing-xi¹, LI Jun-fei², GAO Li-jie³, ZHENG Li¹, WANG Xiao-ru¹

(1. Marine Ecology Research Center, First Institute of Oceanography of State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

3. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Oceanic oil spill incidents occur from time to time making it extremely important to establish a new identification method based on Pb isotope information. This method involves dissolving the crude oil in organic solvent (CH₂Cl₂), which is a strong polar solvent, and then digesting by microwave with HNO₃-H₂O₂ as the oxidant. The concentration and isotopic compositions of Pb (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb) were measured under the optimum conditions of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The accuracy and precision were also studied. The results show that the method is accurate, with a relative error of less than 5%, and a precision with RSD less than 2% (n=3). The dwell time for different Pb isotopes was also optimized by using Pb standard solution in order to improve the accuracy and get the best integration time. The concentrations of Pb in crude oil from Bohai, Nanhai and other countries was measured, and the concentration range of Pb in all crude oil was 37.99–1213.00 μg/kg demonstrating obvious differences. Meanwhile, the ratios of different Pb isotopic compositions were measured and further processed by cluster analysis by taking ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb as independent variables. It could be seen that the crude oil from different areas can be classified, especially the Nanhai oil. The study could provide some assistance for other identification of oil sources by preliminary screening.

Key words: crude oils; Pb isotope; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; identification of oil sources