

欧阳昆. 电感耦合等离子体发射光谱法测定汽油中硅(Si)及多种元素直接分析检测[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2615-2617.

OUYANG Kun. The determination of silicon and multi-elements in gasoline by ICP-OES[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2615-2617.



## 电感耦合等离子体发射光谱法测定汽油中硅(Si)及多种元素直接分析检测

欧阳昆

(安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

**摘 要** 本方法采用最新技术的同步垂直火炬双向观测等离子体原子发射光谱仪(5100ICP-OES), 利用直接稀释法、挥发性制冷雾化室、有机加氧去除积炭及内标校正等手段, 分析了几种不同市售汽油中多种金属元素. 实验分别进行了不同稀释比率、精密度、回收率检出限等方法验证. 结果表明仪器的分析精密度良好, 分析的各元素相关线性良好, 相关系数 $\geq 0.999$ . 该方法简便, 样品处理简单, 经济实用, 稳定性与检出限好, 适用于对汽油中多种元素的直接分析检测.

**关键词** ICP-OES, 汽油样品, 直接稀释法测量.

随着汽油需求量的逐步加大, 我国对于汽油质量的要求越来越高, 从“国三”升级到“国四”再升级到“国五”, 汽油中对于硫含量、蒸汽压、烯烃含量等指标的检测与要求愈加严格, 但硅等元素的含量检测却始终游离在标准之外, 且我国国家标准与石油化工行业标准中均无汽油中硅含量的测定方法. 然而, 在汽油的实际使用中, 硅元素的含量多少对于汽车的行驶与养护有着很关键的影响.

硅含量对汽油有吸附作用, 会造成混合气体, 影响发动机的工作. 更严重的是胶质粘住气门, 活塞上行时与未回位的气门相撞, 造成发动机毁坏. 长期使用劣质燃油, 胶质和无法完全燃烧的物质会在气门、进气道、燃烧室内堆积, 慢慢形成坚硬的积炭, 它对汽油有吸附作用, 会造成混合气体, 影响发动机的工作. 更严重的是胶质粘住气门, 活塞上行时与未回位的气门相撞, 造成发动机毁坏. 故国际上规定, 成品汽油柴油, 硅含量须小于  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

国家标准化管理委员会发布了 2014 年第一批国家标准制修订计划的通知, 将车用汽油中总硅含量的测定电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法测定汽油中的氯和硅列入了计划之中. 将车用汽油中总硅含量的测定方法以及测定标准列入国标计划, 有利于对成品油质量加强有效的监管, 减少因油品质量引发的消费者群体性经济和人身受损事件.

本文建立了直接稀释法测定汽油中硅等多种元素的方法. 方法快速、简便、有效、可操作性强, 在实际汽油样品的检测中具有一定的应用价值.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与标准溶液

标准曲线制作采用 Conostan S21+K+Sb Oil Analysis standards 标准油标样作为多元素混标, Conostan Oil Analysis standards Y 标样, 作为内标元素. Conostan Oil Analysis standards Permisolv<sup>TM</sup> 作为稀释剂.

#### 1.2 样品准备与处理

在刻度试管中准确量取一定体积的汽油样品(视分析消耗而定), 分别加入稀释剂稀释至所需体积. 方法中采用了 1:10 的稀释比例. 摇匀后待测. 加标回收采用称量法, 准确称量一定重量的标准油样, 按照样品制备的稀释比例定容至刻度, 待测. 内标溶液采用在线实时内标加入法, 加入  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Y 元素, 与样品实时共进分析.

#### 1.3 仪器的工作条件

Agilent 5100 ICP-OES 同步双向观测等离子体发射光谱仪. 仪器工作条件参见表 1.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 加标回收实验

为验证本方法对汽油样品的分析准确度与 5100 ICP-OES 仪器的分析性能, 采用了加标回收实验, 根据汽油中 Si 等元素的不同含量, 采用了几组加标浓度, 验证方法的准确度. 实验分别对未知样 1#、2#、93# 和 BJ 汽油样品进行了加标浓

度  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的加标测试,同时采用 Y 作为内标计算.实验表明,采用适当的稀释比例(1:10),直接分析汽油类挥发性样品,获得了比较理想的回收率效果(在 75.1%—118.0%范围内),方法可靠,重复性良好.见表 2.

表 1 仪器工作条件

仪器参数	参数值
仪器	Agilent 5100 ICP-OES
蠕动泵	5 通道
雾化室	GE IsoMist ROL 制冷雾室
雾化器	玻璃同心型
雾化器流量	$0.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
功率	1.5 kW
冷却器流量	$18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
积分时间	10 s
稳定时间	10 s
辅助气流量	$1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
有机加氧	20% (氩氧混合气)
背景校正	Auto

表 2 加标回收率(%)

元素	样品 1#		样品 2#		样品 93#		样品 BJ	
	加标 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	加标 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$						
Ca 396.847 nm	118.0	95.0	95.3	84.1	105.3	91.6	99.2	92.8
Cd 214.439 nm	109.7	99.7	105.4	95.0	107.0	96.4	107.8	98.1
Cr 267.716 nm	107.1	96.9	99.0	91.0	104.0	93.1	106.6	95.3
Fe 259.940nm	108.9	98.4	103.4	93.1	107.2	95.4	105.5	96.0
Mn 257.610 nm	110.8	100.0	106.9	95.2	108.9	96.9	110.0	97.4
Pb 220.353 nm	122.9	89.4	107.0	77.8	97.0	71.3	105.0	75.1
Si 251.611nm	114.5	102.6	109.1	97.3	92.2	83.1	110.3	95.6

## 2.2 重复性试验

汽油样品属挥发性有机溶液,分析时往往受到实验条件、附属设备以及等离子体控制等多方面的影响与制约.控制分析稳定性也是备受关注的测试要求.本实验根据汽油加标实验的设计,分别测试了  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  及  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  两组加标浓度,重复 11 次测定,计算相对标准偏差 RSD%.并获得了较为理想的稳定性(表 3),RSD%在 0.22%—0.98%之内.

表 3 重复性试验(RSD%)

元素	Ca	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Si
加标( $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.43	0.70	0.28	0.22	0.65	0.98	0.68
加标( $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.52	0.75	0.41	0.25	0.92	0.57	0.39

## 2.3 方法检出限

选用 Conostan Oil Analysis standards Permisolv™ 稀释剂作为空白溶液.重复测量 11 次计算标准偏差(SD),3 倍标准偏差所对应的浓度作为分析溶液中检出限.并根据样品的稀释倍数换算为汽油样品的方法检出限值.从表 4 的元素检出限可见,5100 ICP-OES 针对挥发性有机样品具有良好的检测灵敏度.

表 4 方法检出限( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

元素	Ca	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Si
方法检出限	3.00	6.00	9.00	11.0	45.0	260	75.0

## 2.4 线性范围

5100 ICP-OES 具有较宽的线性动态范围,常规元素一般为 5—6 个数量级.对应汽油样品的分析具有广泛的多元素同时分析能力.本实验采用与样品相匹配的标准曲线浓度设置.所有待测元素标准曲线线性相关系数均 $\geq 0.999$ .浓度由  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ — $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,列出了分析元素的标准曲线及峰型,由峰型信号可见元素的灵敏度良好,峰型规则无谱线干扰.

标准曲线方程及相关系数如下:

$$\text{Ca: } y = 803041x + 673 \quad R = 0.9999$$

$$\text{Cd: } y = 20678x + 91.7 \quad R = 0.9999$$

$$\text{Cr: } y = 28779x + 2.87 \quad R = 0.9998$$

$$\text{Fe: } y = 11016x + 41.0 \quad R = 0.9999$$

$$\text{Mn: } y = 161342x + 1923 \quad R = 0.9999$$

$$\text{Pb: } y = 1447.3x + 476 \quad R = 0.9998$$

$$\text{Si: } y = 3789.9x + 179.4 \quad R = 0.9999$$

其中, $y$  是测量强度, $x$  是分析元素浓度.

## 3 结论

采用 Agilent Technologies, Inc. 5100 ICP-OES 等离子体原子发射光谱法应用于汽油等挥发性样品的分析测量,具有快速、准确、低成本、低消耗、检出限低、线性范围宽等显著优点.实验中通过对几种不同标号汽油机原料样品的分析,并通过回收实验及检出限实验,验证了 5100 ICP-OES 对汽油类样品的分析能力与稳定性.实验所得数据均在常规分析的允许误差范围内.5100 ICP-OES 等离子体发射光谱仪以其稳定安全与实用、数据准确可靠的优越性能,为汽油类样品的分析提供了一种快速高效的分析手段,具有广泛的实际应用前景.