

ICP-AES 直接测定柴油发动机 NO_x- 还原剂 AUS32 中的杂质元素

ICP-107

摘要：参考《GB 29518-2013 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32)》方法标准，采用 ICP-AES 标准加入法直接测定了柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32) 中 11 种杂质元素，该方法无需分离基体、无需样品前处理且不加内标，实验操作简便，测定结果准确，可满足柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32) 中杂质元素的检测技术需求。

关键词：柴油发动机 NO_x- 还原剂 AUS32 车用尿素 杂质元素

氮氧化物 (NO_x) 是柴油机排放出的主要成分，对人类健康及大气环境具有不容低估的危害作用。目前，清除 NO_x 的选择性催化还原剂主要有烃类及其衍生物、NO_x- 还原剂 AUS32 和氨气 3 类，其中 NO_x- 还原剂是 32.5% 尿素水溶液，是最为理想的还原剂。钙、铁、铜、锰、锌、铬、镍、钾、铝、镁及钠等金属离子作为 NO_x- 还原剂 AUS32 中的杂质，对选择性催化剂 (SCR) 系统的催化剂具有毒害作用，影响 SCR 还原的转化效

率。为保护 Urea-SCR 系统的催化剂，提高氮氧化物消减率，应该严格控制以上金属元素的含量。本文参考《GB 29518-2013 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32)》方法标准，无需分离基体、无需样品前处理、不加内标，使用 ICPE-9000 直接测定了柴油发动机 NO_x- 还原剂 AUS32 中的 11 种杂质元素含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪 起泡器 (加湿氩气)

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃ 试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 20±0.01 g 车用尿素溶液样品于 100 mL 容量瓶中，加入 50 mL 去离子水，再加入 5 mL 硝酸，去离子水定容至刻度并摇匀，待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	同心	高盐	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

结果讨论

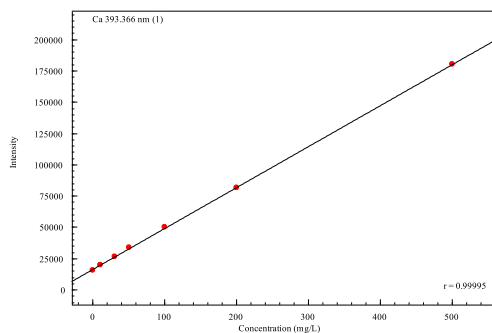
2.1 标准曲线

精确称取 20±0.01g 车用尿素溶液样品于 100 mL 容量瓶中，加入约 50 mL 去离子水，再加入 5% 硝酸后，分别加入 Al、Ca、Cu、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni 和 Zn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，各元素标准曲线浓度及最佳测定波长如表 2。

表2 各元素标准曲线浓度及测定波长

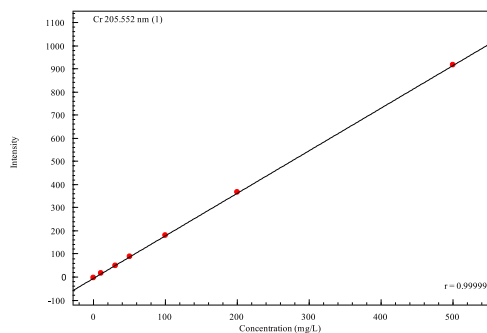
测定元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (µg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al	396.153	0	10	30	50	100	200	500
Ca	393.366	0	10	30	50	100	200	500
Cu	324.754	0	10	30	50	100	200	500
Cr	205.552	0	10	30	50	100	200	500
Fe	238.204	0	10	30	60	100	200	500
K	766.490	0	10	30	50	100	200	500
Mg	279.553	0	10	30	50	100	200	500
Mn	257.610	0	10	30	50	100	200	500
Na	589.592	0	10	30	60	100	200	500
Ni	221.647	0	10	30	50	100	200	500
Zn	202.548	0	10	30	50	100	200	500

2.2 部分元素的标准曲线



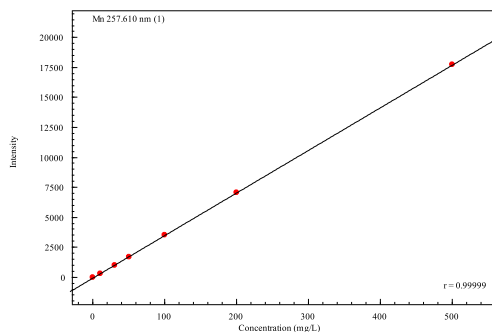
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot 1^3 + b \cdot 1^2 + c \cdot 1 + d$
系数: $a = 0.0000000$ $b = 0.0000000$ $c = 0.0030552$ $d = -51.24037$

图1 Ca元素标准曲线



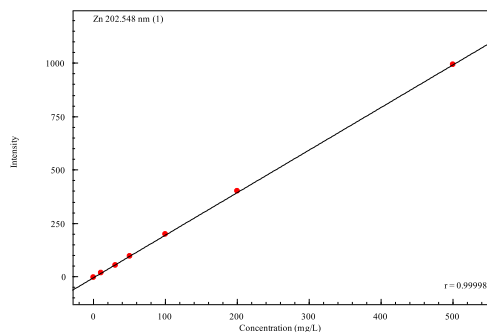
计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot 1^3 + b \cdot 1^2 + c \cdot 1 + d$
系数: $a = 0.0000000$ $b = 0.0000000$ $c = 0.5437431$ $d = 1.847538$

图2 Cr元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot 1^3 + b \cdot 1^2 + c \cdot 1 + d$
系数: $a = 0.0000000$ $b = 0.0000000$ $c = 0.0281262$ $d = 1.271229$

图3 Mn元素标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot 1^3 + b \cdot 1^2 + c \cdot 1 + d$
系数: $a = 0.0000000$ $b = 0.0000000$ $c = 0.5019243$ $d = 0.8352679$

图4 Zn元素标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能，可以从全部波长范围的测定数据中，在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息，自动确定最佳波长，如图 4~ 图 6。分析者只需指定元素并选定波长，测定样品，即可得到最佳波长的分析结果。没有传统的研究多波长数据文件并选择波长的困难。

Ca 393.366 Best

条件1

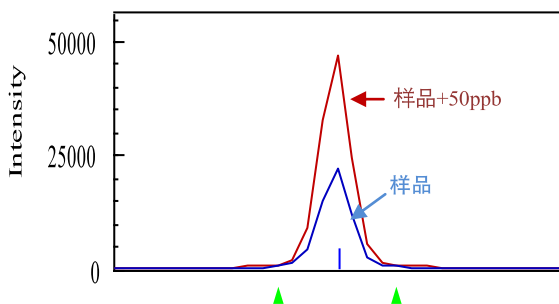


图4 Ca元素谱峰轮廓图

Fe 238.204 Best

条件1

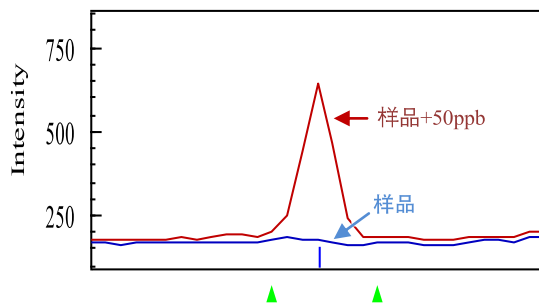


图5 Fe元素谱峰轮廓图

Zn 202.548 Best

条件1

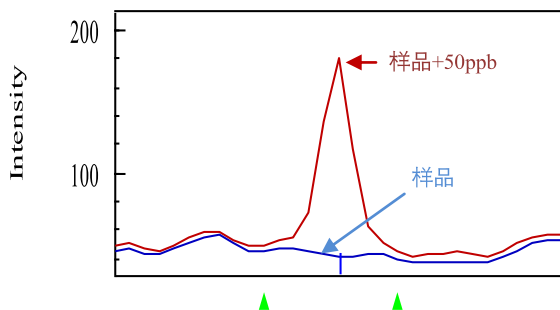


图5 Zn元素谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件1

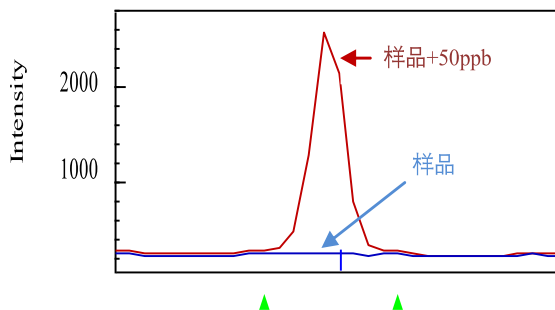


图6 Mn元素谱峰轮廓图

2.4 车用尿素样品分析及加标回收实验

使用 ICP-AES 标准加入法直接测量车用尿素中的 11 种金属元素，为验证方法及结果的准确性，同时进行加标回收实验，实验测定结果及加标回收实验结果请见表 3。

表3 车用尿素样品分析及加标回收实验结果

测定元素	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	样品含量 (mg/Kg)
Al	4.13	5.20	10	14.5	103.7	0.02
Ca	48.5	0.90	100	166	117.5	0.24
Cu	ND	--	10	9.95	99.5	ND
Cr	ND	--	10	9.19	91.9	ND
Fe	ND	--	10	9.77	97.7	ND
K	24.1	1.23	500	501	95.4	0.12
Mg	1.25	2.27	10	12.3	110.5	0.006
Mn	ND	--	10	10.5	105	ND
Na	65.1	3.46	100	164	98.9	0.325
Ni	ND	--	10	9.15	91.5	ND
Zn	ND	--	10	9.95	99.5	ND

ND: 未检出

结论

采用 ICP-AES 高盐进样系统和标准加入法直接测定了柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32) 中的杂质元素, 该方法无需分离基体、无需样品前处理、不加内标, 测定结果准确, 加标实验结果表明, 各元素的加标回收率在 91.5~117.5%, 方法操作简便, 可满足柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32) 中杂质元素的检测技术需求。