

ICP-AES 有机进样测定汽油柴油中的多种元素

ICP-101

摘要: 本文参考 ASTM D 5185-2013《Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)》、GB/T 17476-1998《使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》和 SN 3301-2012《汽油中锰、铁、铅含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》方法标准,测定了汽油、柴油样品中的多种元素及铅、铁、锰、硫标准物质含量。实验结果表明,该方法各元素检出限 0.0002~0.7748 mg/Kg,样品检测结果 RSD 值 0.15%~3.80%,标准物质检测结果与标准值吻合,可同时测定汽油柴油中的多种元素。

关键词: 汽油柴油有机系统 ICP-AES

汽油中的重金属元素在使用时会对环境造成污染,为了控制污染,我国发布了 GB 17930-2013《车用汽油》国家标准,修订了不同排放阶段要求的车用汽油质量要求。

长期以来我国大部分地区使用“国 III 汽油”,即含硫量不超过 150 mg/Kg,含锰量不超过 0.016 g/L;2013 年全国范围陆续开始供应“国 IV 汽油”,其中硫和锰指标有所减少,硫含量不超过 50 mg/Kg,锰含量不超过 0.008 g/L;与此同时,欧盟和日本汽油中的含硫量是 10 mg/Kg,美国是 30 mg/Kg。随着汽车保有量剧增,汽车尾气排放带来的环境问题日益凸显,目前我国已经发布国 V 阶段汽油标准,硫含量限值降为 10 mg/Kg,锰含量限值降低为 0.002 g/L;2000 年至今汽油中铅、铁含量限值未作改变,含铅量不超过 0.005 g/L、含铁量

不超过 0.01 g/L。北京、上海等地已提前实施,全国范围将于 2018 年开始实施。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)是一种广泛应用的元素分析技术,本文参考 ASTM D 5185-2013《Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)》、GB/T 17476-1998《使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》和 SN 3301-2012《汽油中锰、铁、铅含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》方法标准,测定了汽油、柴油中的多种元素。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪(带水冷雾室套件的有机溶剂进样系统)

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。

Base oil(基础油): 75 cst, Oil Analysis Standards, CONOSTAN

PremiSolv ICP Solvent(稀释剂): Oil Analysis Standards, CONOSTAN

有机标液(多元素混标): S-21, 300 ppm(Wt.), Oil Analysis Standards, CONOSTAN

有机标液(硫元素标液) Sulfur in Diesel Fuel 0.05%, 1000 ppm(Wt.), Oil Analysis Standards, CONOSTAN

石油中铅、铁、锰测定用标准物质(RM-SK-18): 石油化工科学研究院

柴油中硫成分分析系列标准物质(GBW11203): 中国计量科学研究院

1.3 样品的前处理

参照 GB/T 17476-1998, 本文对样品采用质量法称重。所有样品以及标准溶液都采用稀释的方法 (标准油 + 基础油 = 1 g; 稀释剂 = 9 g) 处理。例如, 准确称取 100 mg/Kg 的多元素标准油 (ConostanS-21) 0.5 g, 加入 0.5 g 基础油后以 9 g 稀释溶剂稀释, 此溶液浓度为 5 mg/Kg。同时, 用 9 g 稀释剂稀释 1 g 基础油的方法制备样品空白溶液。

由于样品与标液粘度等物理性质有差异, 因此引起提升量的差异会影响测试的准确度。本文采用内标法进行校正。在空白溶液、标准工作溶液和样品溶液中均加入 5 mg/Kg 的 Y 元素作为内标。

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)
纵向	同心	标准	旋流	0.6	20	0.6	27.12	1.4

结果讨论

2.1 标准曲线配制

使用 Baseoil 基础油及 PremiSolvICP Solvent 稀释剂配制 Ag、Al、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Si、Sn、Ti、V 和 Zn 的不同浓度标准溶液, 称取一定质量有机标准溶液, 用基础油稀释至 1 g, 然后再用稀释剂稀释至 10 g, 详细浓度如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/Kg)			
		Blank	STD1	STD2	STD3
Ag	328.068	0	3.11	8.98	15
Al	394.403	0	3.11	8.98	15
Ba	455.403	0	3.11	8.98	15
Ca	393.366	0	3.11	8.98	15
Cd	226.502	0	3.11	8.98	15
Cr	267.716	0	3.11	8.98	15
Cu	324.754	0	3.11	8.98	15
Fe	238.204	0	3.11	8.98	15
Mg	279.553	0	3.11	8.98	15
Mn	257.610	0	3.11	8.98	15
Na	588.995	0	3.11	8.98	15
Ni	221.647	0	3.11	8.98	15
P	213.618	0	3.11	8.98	15
Pb	220.353	0	3.11	8.98	15
S	180.731	0	10.25	22.08	49.66
Si	251.611	0	3.11	8.98	15
Sn	283.999	0	3.11	8.98	15
Ti	334.941	0	3.11	8.98	15
V	292.402	0	3.11	8.98	15
Zn	202.548	0	3.11	8.98	15

2.2 部分元素的标准曲线

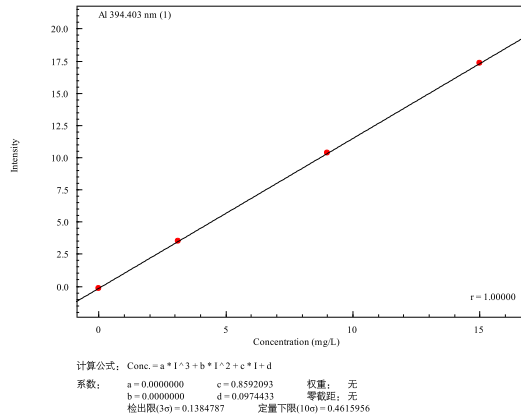


图 1 Al 标准曲线

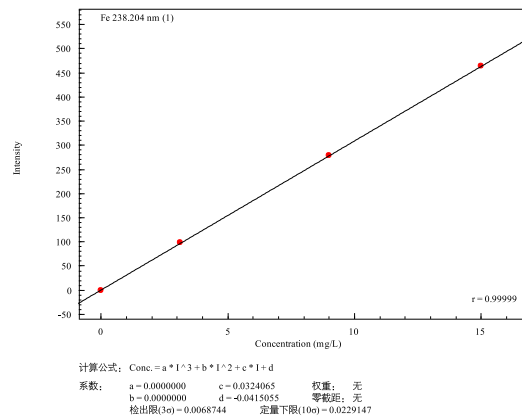


图 2 Fe 标准曲线

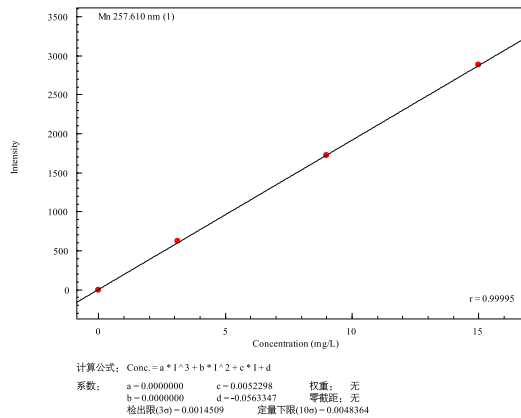


图 3 Mn 标准曲线

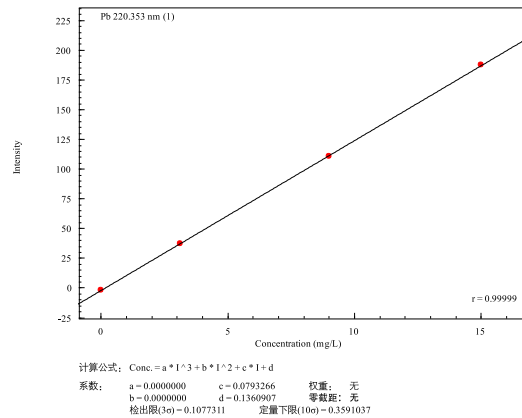


图 4 Pb 标准曲线

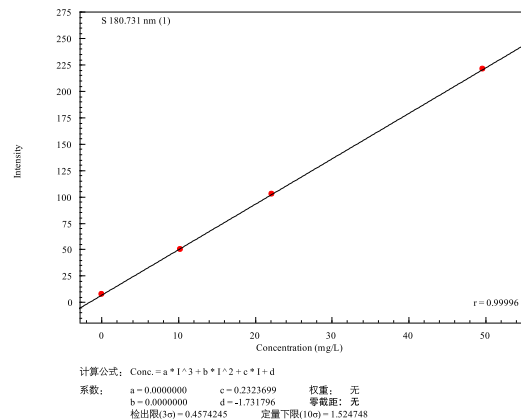


图 5 S 标准曲线

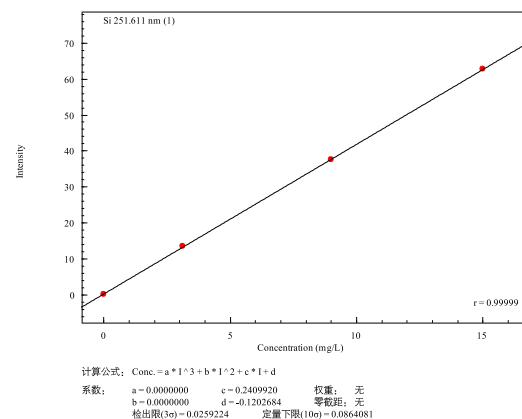


图 6 Si 标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓图

Fe 238.204 Best

条件1

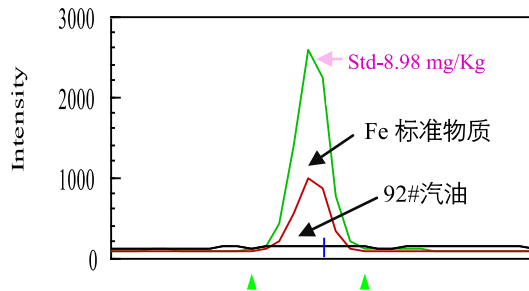


图 7 Fe 元素的谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件1

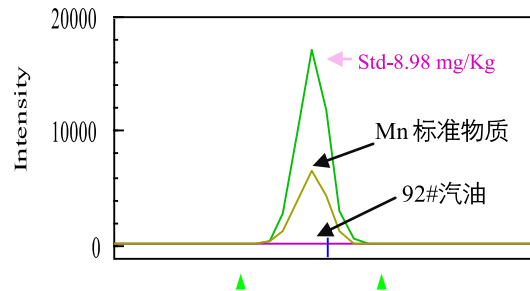


图 8 Mn 元素的谱峰轮廓图

Pb 220.353 Best

条件1

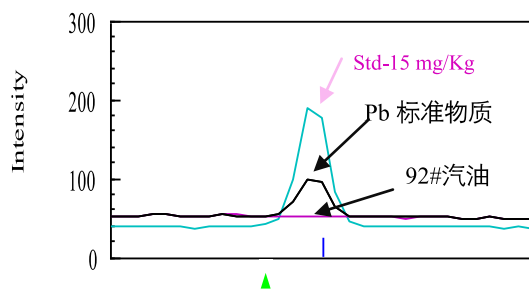


图 9 Pb 元素的谱峰轮廓图

Al 394.403 Best

条件1

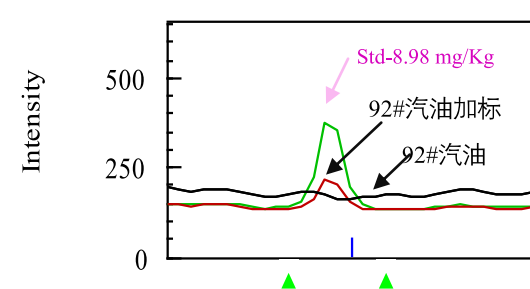


图 10 Al 元素的谱峰轮廓图

S 180.731 Best

条件1

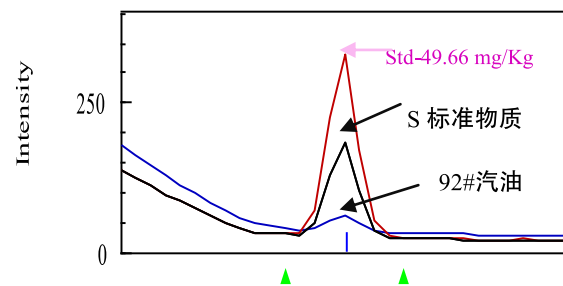


图 11 S 元素的谱峰轮廓图

Si 251.611 Best

条件1

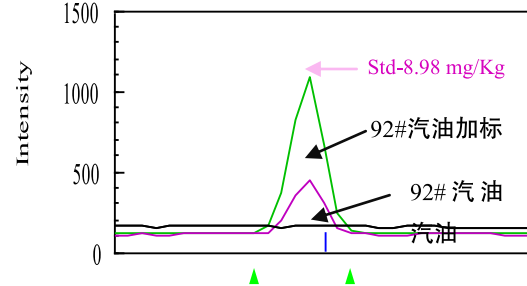


图 12 Si 元素的谱峰轮廓图

2.4 汽油柴油样品分析结果、检出限及加标回收率实验

使用 ICP-AES 有机系统测量了市场上 0 #、10 # 柴油样品, 92 #、95 # 汽油样品及铅、铁、锰、硫质控样 (RM-SK-18 和 GBW11203), 同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定, 取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限, 如表 3 所示。利用 92 # 汽油样品做加标回收试验, 结果如表 4 所示。

表 3 汽油柴油样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/Kg)	标准物质		测定结果				单位
		标准值	测量值	0#	10#	92#	95#	
Ag	0.0172	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Al	0.0907	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Ba	0.0014	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Ca	0.0019	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Cd	0.0036	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Cr	0.0120	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Cu	0.0112	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Fe	0.0109	26.42±2	24.5	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Mg	0.0002	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Mn	0.0015	26.42±2	24.9	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Na	0.0712	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Ni	0.0282	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
P	0.1372	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Pb	0.1077	26.42±2	27.0	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
S	0.4574	517±10.3	512	10.4	11.8	29.1	24.0	mg/Kg
Si	0.0259	--	--	ND	ND	ND	0.259	mg/Kg
Sn	0.0956	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Ti	0.0042	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
V	0.0038	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg
Zn	0.0118	--	--	ND	ND	ND	ND	mg/Kg

表4 加标回收率结果

元素	92#样品含量 (mg/Kg)	加标量 (mg/Kg)	测定值 (mg/Kg)	加标回收率 (%)	RSD (%)
Ag	ND	3	3.05	101.7	0.20
Al	ND	3	3.08	102.7	1.10
Ba	ND	3	3.14	104.7	0.24
Ca	ND	3	3.09	103.0	0.16
Cd	ND	3	3.07	102.3	0.15
Cr	ND	3	3.07	102.3	0.10
Cu	ND	3	3.06	102.0	0.20
Fe	ND	3	3.21	107.0	1.01
Mg	ND	3	3.09	103.0	0.24
Mn	ND	3	3.15	105.0	0.32
Na	ND	3	3.09	103.0	1.41
Ni	ND	3	3.09	103.0	0.29
P	ND	3	2.96	98.7	1.62
Pb	ND	3	3.13	104.3	0.62
S	2.91	20	21.2	92.5	4.25
Si	ND	3	3.06	102.0	0.34
Sn	ND	3	3.04	101.3	3.81
Ti	ND	3	3.08	102.7	0.30
V	ND	3	3.07	102.3	0.42
Zn	ND	3	3.08	102.7	0.66

结论

用基础油、稀释剂对汽油柴油样品进行稀释, ICP-AES 有机进样系统测定了市场上 0 #、10 # 柴油样品, 92 #、95 # 汽油样品及石油标准物质中铅、铁、锰、硫含量。实验结果表明, 该方法各元素方法检出限 0.0002~0.7748 mg/Kg, RSD 值 0.15 %~4.25 %, 标准物质检测结果与标准值吻合。本方法可同时测定汽油柴油中的多种元素, 可以满足汽油、柴油样品的元素检测要求。