

# ICPE-9820 测定汽油中硅等多种元素

## ICP-108

**摘要:** 本文参考国家标准《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》、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)》，采用 ICPE-9820 有机系统直接进样法，测定了汽油样品中的硅等多种元素。实验结果表明，该方法硅元素检出限 0.012 mg/Kg，其它元素检出限 0.00082~0.011 mg/Kg。样品检测结果 RSD 值 <3.0%，回收率 93.2~107.1%，可满足汽油样品中硅等元素的快速检测。

**关键词:** 汽油 硅 有机进样系统 ICP-AES

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。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。在石油炼制过程中，有时会加入一些含有硅化合物的试剂，或在燃油炼制完成后将一些废溶剂掺入到汽油中而造成汽油中含有硅。另外，市面上的调和汽油，或许由于某一种原料在生产过程中使用了含有硅的催化剂，而使得调和汽油中含有硅元素。硅元素对汽油有吸附作用，会造成混合气体，汽油中硅含量即使很低也会导致氧气传感器失效，同时在发动机中和催化转换器上产生大量沉积物，这种汽油在不超过一箱油的范围内就可使催化系统失效。英国贸易标准协会经调查后指出：硅元素超标会破坏汽车排气装置中的氧传感器，使得发动机运作异常，最终导致汽车瘫痪。国家标准化委员会发布了 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测定汽油中的氯和硅元素列入了计划之中。

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。本文参考国家标准《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》、《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)》等方法标准，利用全谱型 ICP-AES 有机系统，采用内标法直接进样，测定了汽油样品中硅等多种元素。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱型电感耦合等离子体发射光谱仪(带水冷雾室有机进样系统)

### 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。

PremiSolv ICP Solvent(稀释剂)；

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

### 1.3 样品的前处理

参考 ASTM D 5185-2013，所有样品以及标准溶液都采用质量法称重的方法。本文方法采用 2 mg/Kg 的 Y 元素内标校正，消除基质干扰。

汽油样品，无需稀释，直接进样。称取样品 25 g，添加内标元素，摇匀待测。

标准溶液，称取一定质量 CONOSTAN S-21 标液，加入稀释剂，定容至 25 g，添加内标元素，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	炬管类型	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	有机	带水冷双筒雾室, (水冷温度:-10℃)	0.6	20	0.35	27.12	1.4

岛津 ICPE-9800 系列优化的等离子体条件和垂直放置炬管设计可有效降低炬管顶端的碳沉积。岛津 ICPE-9800 系列的有机炬管有较窄的内管, 可有效抑制样品的挥发, 实现汽油等高挥发性样品的有效导入, 无需引入氧气, 即可实现稳定测试。ICPE-9820 为 ICPE-9800 中双向观测的型号, 其纵向观测系统适合有机样品进样要求。



图1 ICPE-9820

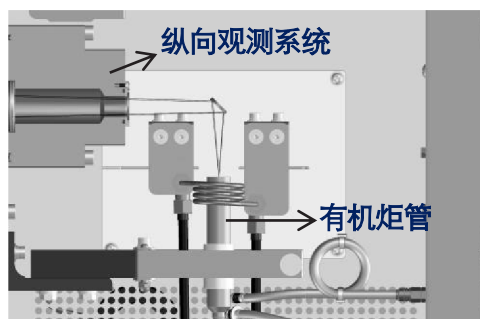


图2 ICPE-9820纵向观测及有机炬管示意图

## 结果讨论

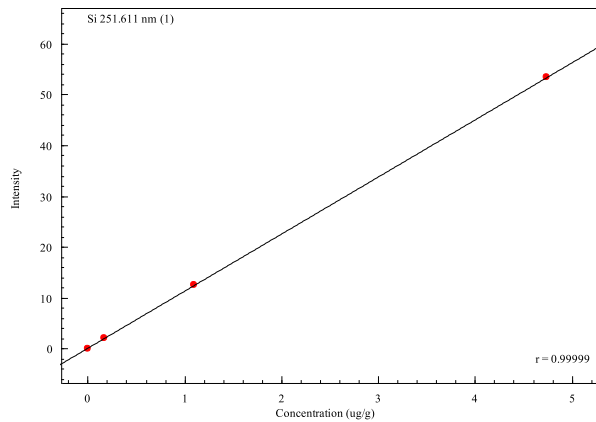
### 2.1 标准曲线配制

按照 1.3 所述方法, 配制标准溶液, 详细浓度如表 2。

表2 各元素标准曲线浓度及波长

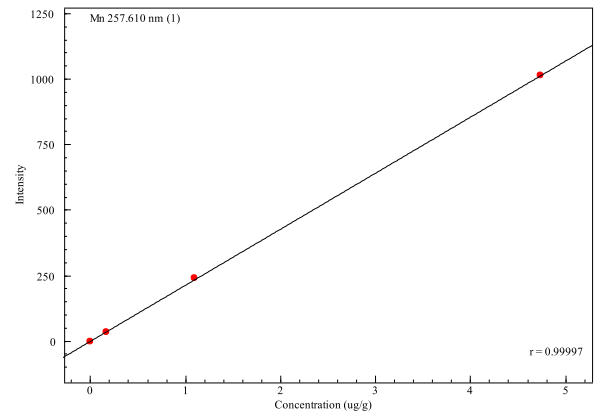
元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/Kg)			
		Blank	STD1	STD2	STD3
Si	251.611	0	0.168	0.903	4.737
B	249.773	0	0.168	1.092	4.737
Ca	393.366	0	0.168	1.092	4.737
Cd	228.802	0	0.168	1.092	4.737
Cr	267.716	0	0.168	1.092	4.737
Fe	234.349	0	0.168	1.092	4.737
Mn	257.610	0	0.168	1.092	4.737
Ti	334.941	0	0.168	1.092	4.737
V	292.402	0	0.168	1.092	4.737
Zn	213.856	0	0.168	1.092	4.737

## 2.2 元素的标准曲线



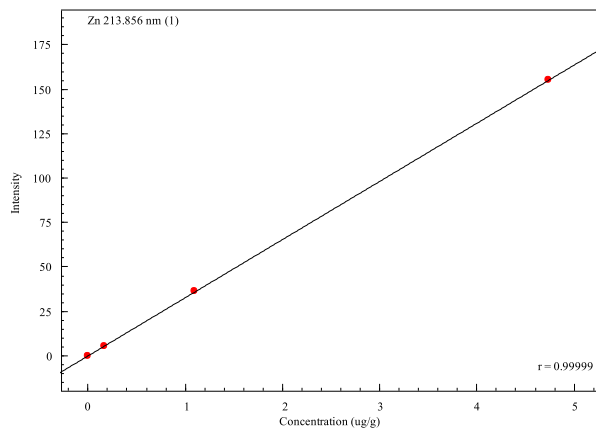
计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0890606 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0248497 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0118251 定量下限(10σ) = 0.0394171

图3 Si标准曲线



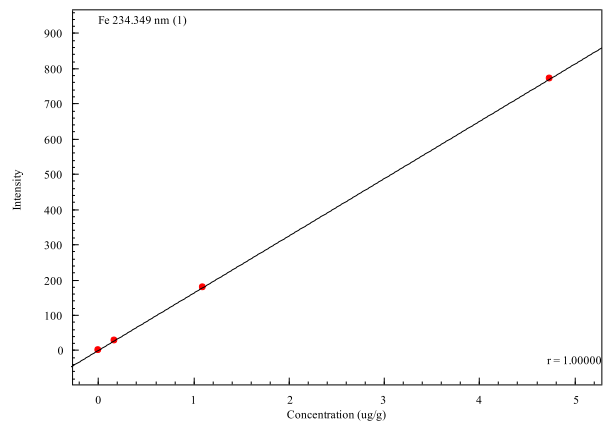
计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0046734 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0069422 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 8.173265e-004 定量下限(10σ) = 0.0027244

图4 Mn标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0305465 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0056424 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0038144 定量下限(10σ) = 0.0127146

图5 Zn标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0061508 权重: 无  
 b = 0.0000000 d = -0.0095201 零截距: 无  
 检出限(3σ) = 0.0110114 定量下限(10σ) = 0.0367045

图6 Fe标准曲线

## 2.3 元素谱峰轮廓图

Si 251.611 Best  
条件1

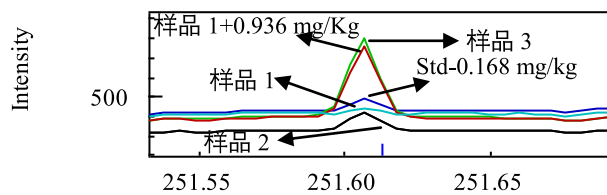


图7 Si谱峰轮廓图

Zn 213.856 Best  
条件1

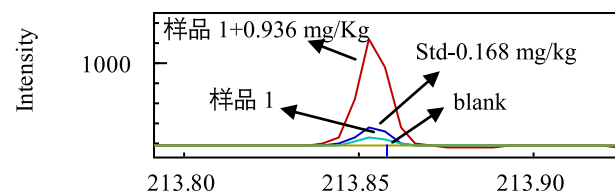


图8 Zn谱峰轮廓图

Fe 234.349 Best

条件1

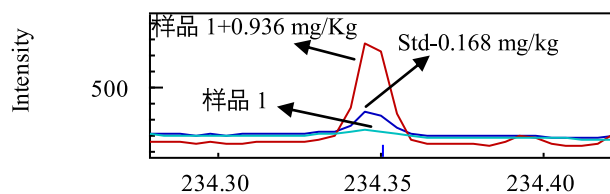


图9 Fe谱峰轮廓图

Mn 257.610 Best

条件1

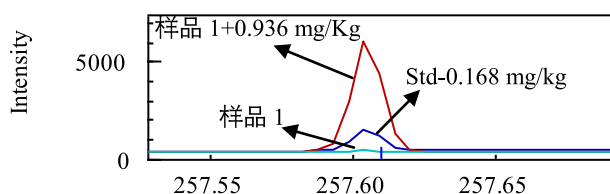


图10 Mn谱峰轮廓图

#### 2.4 汽油样品分析结果、检出限及加标回收率实验

利用 ICPE-9820 有机系统，对市场上三种商品汽油样品进行测定，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，结果见表 3。

如表 3 结果所示，样品 1 中硅元素未检出；样品 2 中硅元素含量 0.25 mg/Kg；样品 3 中硅元素含量 1.03 mg/Kg。样品结果对样品 1 在 0.936 mg/Kg 浓度上做加标回收试验，考察方法可靠性。结果如表 4 所示，硅元素回收率达 107.0%；其它各元素回收率 93.2~107.1%。

表3 汽油样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/Kg)	测定结果						单位
		样品1	RSD(%)	样品2	RSD(%)	样品3	RSD(%)	
Si	0.0086	ND	-	0.253	1.17	1.03	0.47	mg/Kg
B	0.0073	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Ca	0.0027	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Cd	0.0048	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Cr	0.0037	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Fe	0.011	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Mn	0.00082	ND	-	0.010	2.93	ND	-	mg/Kg
Ti	0.0022	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
V	0.0045	ND	-	ND	-	ND	-	mg/Kg
Zn	0.0038	0.0074	0.96	0.0707	1.4	0.0678	0.77	mg/Kg

表4 加标回收率结果

元素	样品1 测定值 (mg/Kg)	加标浓度 (mg/Kg)	加标后测定值 (mg/Kg)	回收率 (%)	RSD (%)
Si	0.0381	0.936	1.04	107.0	0.54
B	-0.0313	0.936	0.944	104.2	0.23
Ca	-0.0027	0.936	0.977	104.7	0.39
Cd	-0.0019	0.936	1.00	106.5	0.08
Cr	0.0080	0.936	1.01	107.1	0.56
Fe	0.0409	0.936	1.01	103.5	0.94
Mn	0.0026	0.936	0.875	93.2	0.26
Ti	-0.0086	0.936	0.921	99.3	0.12
V	-0.0041	0.936	0.919	98.6	0.28
Zn	0.0737	0.936	0.942	92.8	0.43

## ■ 结论

本文采用直接进样的方法，利用 ICPE-9820 有机进样系统，采用内标校正法测定了市场上三种不同浓度水平汽油样品中硅等元素含量，结果稳定可靠。由于岛津 ICPE-9800 系列优化的等离子体条件和垂直放置炬管设计，汽油样品可无需稀释，直接进样，从而达到快速检测的效果，并可获得更高灵敏度。此方法中，硅元素检出限 0.012 mg/Kg，硅元素回收率达 107.0%，样品测试 RSD<1.2%；在硅元素基础上，其它元素检出限 0.00082~0.011 mg/Kg，样品检测结果 RSD 值 <3%，回收率 93.2~107.1%，此方法可同时满足汽油样品中硅等多元素的快速检测。