

iCAP PRO系列 ICPOES测定汽油中硅元素含量

贺静芳 李晓波 王飞 荆淼

赛默飞世尔科技（中国）有限公司，痕量元素分析

摘要

本文在赛默飞iCAP PRO系列电感耦合等离子体发射光谱仪针对汽油中硅元素的检测建立了快速测定的检测方法。汽油样品采用异辛烷稀释直接进样，使用精密质量流量计优化氧气流量减少积碳和碳分子光谱带的干扰。所有元素浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.999$)，方法检出限小于20ug/kg, 样品加标回收率在90%-110%之间, 各项指标均能满足国标GBT33647-2017规定的检测要求。

关键词

汽油 iCAP PRO ICPOES 硅 异辛烷 加氧 直接进样

1. 引言

在石油冶炼过程中，有时会加入含有硅化合物的一些试剂，或在燃油炼制完成后将一些废溶剂掺入到汽油中而导致汽油中含有硅。硅元素对汽油有吸附作用，汽油中硅含量即使很低也会在汽油气化燃烧过程中生成二氧化硅的白色粉末附着在氧传感器上，导致传感器失效，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使用时间内就可使催化系统失效，发动机运作异常，最终导致汽车瘫痪。可见，硅元素对车辆性能的影响起效快，危害极大，故对于汽油中硅元素的准确测定就变得尤为重要了。



2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

- 2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO ICPOES
- 2.1.2 conostan 硅油标 900mg/kg 或六甲基二硅氧烷 (99.5%)
- 2.1.3 异辛烷 (阿拉丁)
- 2.1.4 半导体制冷雾化室 (低于-15°C)
- 2.1.5 分析天平 (万分之一)
- 2.1.6 50mL LDPE容量瓶 (Thermo NALGENE) ;
- 2.1.7 移液器 (200微升, 1000微升 Thermo Fisher)
- 2.1.8 一次性滴管
- 2.1.9 空白汽油

2.2 溶液配制和样品前处理

- 2.2.1 空白溶液：以空白汽油与异辛烷稀释剂的质量比为1:4的比例进行稀释，制备空白溶液。
- 2.2.2 标准溶液：配制0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0mg/kg的标准溶液，按照 (空白汽油+油标) : 异辛烷=1: 4 (质量比) 配制。

准确称量经过充分混匀的汽油样品2.0g于LDPE塑料瓶中,用异辛烷稀释剂按稀释剂/汽油=4/1(w/w)稀释,充分混匀。将预处理的样品溶液引入ICP-OES仪器,使用制作的工作曲线测定样品中硅元素的含量。

2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数

仪器型号	iCAP PRO XP DUO	氧气流量	40ml/min
观测方式	径向观测	泵速	20rpm
雾化器	同心雾化器	RF 功率	1300 W
炬管	可拆卸氮化硅炬管	雾化气	0.35L/min
中心管	1.0mm 刚玉中心管	辅助气	1.5L/min
雾室	半导体制冷雾化室 (-15°C)	冷却气	12 L/min

2.3.2 进样系统的选择

有机物可能会对炬管和炬管中心管产生积碳,并且其经ICP激发后发射的紫外光容易造成石英炬管晶化而导致炬管产生裂纹或损坏,异辛烷稀释汽油直接进样也存在同样的问题。赛默飞可提供采用全惰性氮化硅材质设计的长寿命D torch炬管,具有耐腐蚀、长寿命的特点,特别适合有机物直接进样,减少客户维护频率,并大大降低用户成本。



有机物对石英炬管可能造成的晶化现象



Dtorch 氮化硅陶瓷炬管

2.3.3 波长选择

元素	波长 (nm)
Si	251.611

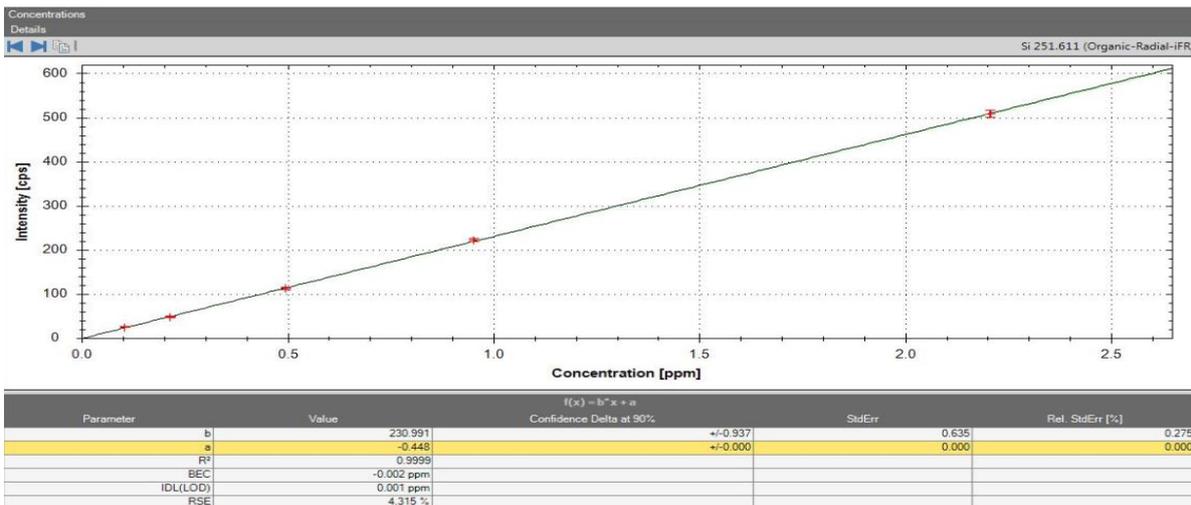


标准溶液（空白，0.1，0.2，0.5，1.0，2.0mg/kg）叠加谱图

2.3.4 标准曲线

按设置的仪器参数条件，依次吸入各浓度的标准溶液，进行标准曲线的测量，标准曲线信息如下：

元素	拟合方式	斜率	相关系数 R ²
Si 251.611	线性	230.991	0.9999



2.3.5 测量结果

2.3.5.1 硅元素在有机基体条件下的方法检出限及方法定量限：

实验采用标线空白溶液作为空白，进行连续10次的测量，其中以10次空白的3倍标准偏差乘以稀释因子5（2.0g→10g），做为该条件下的方法检出限（μg/Kg），方法定量限采用10次空白溶液的10倍标准偏差乘以稀释因子5（2.0g→10g）即得：

元素	波长 (nm)	溶液检出限 ug/kg	方法检出限 MDL (mg/kg)	方法定量限 MQL, (mg/kg)
Si	251.611	4.03	0.020	0.067

2.3.5.2 回收率试验

实验选择3种汽油（92#，95#，98#）样品进行了加标回收率实验：按样品前处理方法称取2g样品，在定容之前向样品中加入一定量的标准溶液，之后定容至10g，用于回收率的测定。回收率数据如下所示：

样品	测定结果 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率(%)
92#	0.076	0.235	95.3
95#	0.087	0.232	90.1
98#	0.085	0.981	92.3

2.3.5.3 重复性试验

试验选用空白汽油样品，加标量为0.230mg/kg，重复进样7次，计算相对标准偏差。

重复次数	Si 浓度/mg/kg
1	0.208
2	0.215
3	0.214
4	0.209
5	0.207
6	0.211
7	0.210
平均值	0.211
标准偏差	0.003
相对标准偏差 %	1.42

3.方法讨论

本文采用赛默飞iCAP PRO系列电感耦合等离子体发射光谱仪，对汽油中硅元素的测定建立了快速测定的检测方法，单个样品在一分钟之内即可完成进样和数据采集。iCAP PRO系列电感耦合等离子体发射光谱仪采用变频高效的RF发生器，可以快速匹配高挥发性有机样品进样的负载变化，汽油直接进样或用异辛烷稀释直接进样等离子体依然保持稳定，样品测试重复性好。采用异辛烷稀释直接进样法相对消解法或萃取法有较高的分析效率，且获得极低的检出限和超高的准确度，大大提高了分析效率，完全可以满足石化行业客户的需求和国标的要求。



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
和质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC