



# 微波等离子体原子发射光谱仪测定乙醇燃料中的铬、镍、铅和钒

## 应用简报

能源和燃料

### 作者

George L. Donati\*, Renata S. Amais\*, Daniela Schiavo and Joaquim A. Nóbrega\*

仪器分析应用课题组, 化学系, São Carlos São Carlos, SP 联邦大学, 巴西

安捷伦科技 São Paulo, SP, 巴西



### 摘要

推荐采用微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 分析乙醇燃料中铬、镍、铅、和钒。乙醇样品的制备简单易行, 仅需稀释即可直接上机分析。仪器无需采用可燃及昂贵气体, 方法中所得检出限 (0.3-40  $\mu\text{g/L}$ ), 符合燃料燃烧污染、燃料对发动机性能影响等相关法规。



Agilent Technologies

## 引言

从 70 年代中期第一次石油危机以来，乙醇燃料已经广泛地应用于汽车上。最近，大量 flexfuel 发动机的使用与这种可再生资源的环保优势相结合，推动了世界各地乙醇的生产和消费。在巴西，这种燃料由蔗糖产生，是高产量和可持续能源使用的成功案例 [1]。

燃料中的金属元素会降低发动机的性能或通过氧化分解反应恶化燃料的质量 [2]。此外，由于培育蔗糖生长的土壤成分原因，会很自然导致一些潜在的有毒元素存在于乙醇中。或者，在生产，存储或运输过程中这些元素也会进入燃料。因此，在燃料燃烧后，这些元素会显著增加空气的污染 [3]。

在此应用简报中，我们使用 Agilent 4100 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 对乙醇燃料中铬、镍、铅和钒的测定进行直接分析。此仪器基于氮等离子体，由磁耦合微波能量产生。它的主要优势之一是操作和维护成本低。无需单独的气源，仅需一个氮气发生器和空气压缩机即可保证仪器的正常工作。本方法中，乙醇样品仅需采用 1% v/v 硝酸溶液稀释，即可直接上机测定，结果精确可靠。

## 实验

### 仪器

采用 Agilent 4100 MP-AES 进行所有元素的分析测量。样品引入系统由有机泵管，双通道旋流雾室和惰性 OneNeb 雾化器等组成。燃料样品经水溶液稀释直接上机分析，无需特殊的前处理，为避免炬管及前置光路的石英窗积炭，采用外部气体控制模块 (EGCM) 进行空气注入。氮等离子体中空气的注入，既提高了等离子体的稳定性又有效地降低了背景辐射干扰。

采用安捷伦 MP 专家软件的自动背景校正功能，可自动针对每一元素进行采集，存储并执行光谱背景扣除校正。背景光谱通过空白溶液获取，所有待分析的标准及样品，均由软件系统自动进行背景光谱的扣除。另外，可对于每个测定波长的雾化器压力和观测位置参数等自动进行优化。表 1 和表 2 给出了在乙醇燃料样品中测定铬、镍、铅和钒的仪器操作条件和设定值。

表 1. 用于直接分析乙醇燃料样品的 Agilent 4100 MP-AES 的操作条件

仪器参数	参数值
雾化器	惰性 OneNeb
雾化室	双通道旋流雾室
读数时间 (s)	5
重复次数	3
稳定时间 (s)	15
背景校正	自动

表 2. 用于铬、镍、铅和钒测定的雾化器压力和 EGCM 设置

元素	波长 (nm)	雾化器压力 (kPa)	EGCM
Cr	425.433	240	高
Ni	352.454	180	高
Pb	405.781	100	高
V	437.923	240	高

### 试剂和标样

硝酸 (Merck, Darmstadt, 德国)，事先经亚沸蒸馏系统 (Milestone, Sorisole, 意大利) 纯化用于制备所有的溶液。1000 mg/L 铬、镍、铅和钒 (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, 巴西) 的单元素储备液溶液用于制备标准参考溶液并进行加标实验。分析级乙醇 (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ, 美国) 用于基体匹配，标准参考溶液用于建立分析校准曲线。

## 样品和样品制备

乙醇燃料样品（含水乙醇）在巴西 SP, São Carlos 当地加油站获得。根据巴西的法律，含水乙醇燃料中水的最大允许含量为 4.9% v/v [4]。采用 1% v/v 硝酸将样品稀释 10 倍。外标法标准曲线采用铬、镍、铅和钒标准储备液稀释获取，1% v/v 硝酸；同时添加乙醇制备成匹配介质，乙醇含量为 10% v/v。

## 结果和讨论

### 方法优点

在样品测量前，首先进行了分析性能的评估测试。通过连续测量空白样品 10 次，计算相对标准偏差，并利用背景等效浓度 (BEC)，信背比 (SBR)，来计算检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。表 3 给出了测得的 LOD 和 LOQ 值。从数据结果可以看出与火焰原子吸收光谱 (FAAS) 相比，4100 MP-AES 具有卓越的检测能力。微波等离子体的独特优点在于分析如铬和钒之类难熔元素。在微波等离子体中获得的更高温度，带来更低的分析检出限 LODs，而无需像 FAAS 测定时采用一氧化二氮乙炔火焰附加的特殊气体 [5]。

为验证直接分析乙醇燃料样品的准确性。进行了加标实验，结果列于表 4 中。回收率在 92% ~ 108%。回收率结果表明，对于常规有机样品分析中有机组分及伴随元素如：铜、钠、铁等带来的基体效应影响，在本实验中表现并不明显。

表 3. 数据显示使用 MP-AES 测定乙醇燃料中的铬、镍、铅和钒的优点

\* 仪器的检测限和定量限

† 实际样品的检出限，已计算样品的稀释倍数 (1 : 9 v/v 的乙醇燃料在 1% v/v 硝酸中)

元素	LOD* (µg/L)	LOQ* (µg/L)	LOD in the sample (µg/kg)
Cr	0.7	2.2	9
Ni	16	52	200
Pb	40	130	490
V	0.3	0.9	4

表 4. 对乙醇样品中的铬、镍、铅和钒测定的加标实验

元素	加标值 (µg/L)	测定值 (µg/L)	回收率 (%)
Cr	20	21.2 ± 1.2	106
	100	95.1 ± 1.2	95
	500	460 ± 30	92
Ni	100	95.3 ± 0.8	95
Pb	400	430 ± 10	108
	1000	990 ± 10	99
V	20	19.8 ± 1.6	99
	100	98.4 ± 1.4	98
	500	460 ± 20	92

## 结论

采用 Agilent 4100 MP-AES 直接分析乙醇样品中金属元素，方法简单有效，样品处理简单，操作简便易行。本实验分析了三个样品，乙醇样品中所测元素未显示受到污染。（即浓度低于检出限）样品仅需采用 1% V/V 硝酸稀释，即可直接上机测定。适用于铬、镍、铅、钒的精确分析。方法采用 EGCM 辅助系统，用于防止并消除炬管及前置光路系统积炭。以降低背景信号，有利于提高分析准确性。

## 参考文献

1. Silva, J. E., Silva, F. A., Pimentel, M. F., Honorato, R. S., Silva, V. L., Montenegro, M. C. B. S. M. & Araújo, A. N. (2006). A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, *70*, 522–526.
2. Oliveira, M. F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Fernandes, A. P., Moraes, M. & Stradiotto, N. R. (2004). Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury film electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, *380*, 135–140.
3. Saint' Pierre, T. D., Maranhão, T. A., Frescura, V. L. A. & Curtius, A. J. (2005). The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. *Spectrochim. Acta Part B*, *60*, 605–613.
4. Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 7, D.O.U. 10.2.2011.
5. Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R. & Ferreira, S. L. C. (2007). Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, *72*, 349–359.

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的说明、信息和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年5月21日，中国印刷

5991-0771CHCN



**Agilent Technologies**