

# 使用配备氧气进样和温控雾化室的 Agilent 5100 ICP-OES 对汽油进行 多元素测定

## 应用简报

能源与化工，石油化工

### 作者

Elizabeth Kulikov  
安捷伦科技公司  
澳大利亚墨尔本



### 前言

汽油中的痕量金属是环境污染物的一个主要来源。不仅如此，这些痕量金属还会对汽车发动机的性能带来负面影响。比如硅 (Si) 污染就是一个很棘手的问题，因为硅沉积会损坏催化转换器和氧气传感器等部件，从而导致昂贵的维修费用。

ICP-OES 因其卓越的可靠性、稳定性和灵敏度，常用于石油产品中的痕量元素测定。要成功完成分析，必须把样品特性充分考虑进去，如汽油的高挥发性。向等离子体中连续注入汽油样品会影响信号稳定性，导致矩管处积碳而使等离子体熄灭。



Agilent Technologies

在本研究中，使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析汽油中包括硅 (Si) 在内的 21 种元素。通过向辅助氩气流加入氧气来减少炬管处的积碳、维持等离子体的稳定性以及减少有机溶剂的碳排放。将程序化温控雾化室的温度设置为 -10 °C，以减少等离子体上的蒸汽载量，从而确保等离子体更高的稳定性。

### 挥发性有机样品分析

5100 SVDV ICP-OES 非常适用于分析挥发性有机样品。该仪器的固态射频 (SSRF) 系统在 27 MHz 下运行，耐用稳定的等离子体能够处理各种有机样品，包括汽油等挥发性有机物。SSRF 可以适应等离子体中的快速变化，即使在样品提升速度通过快速泵送提高至 80 rpm 的情形下也是如此。也就是说，可采用与分析水溶液相似的等离子体条件分析有机物，而无需使用较高等离子体气体流速。

5100 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，可对极具挑战性的挥发性样品进行常规测量，并保证等离子体稳定性达到最佳。通过简便的炬管载架可自动完成炬管定位，无需进一步调整炬管或进行光学准直。该机制还可连接所有气体，实现快速启动的同时确保可重现的性能。

5100 SVDV ICP-OES 可根据已建立的方法和应用的的需求在同步垂直双向观测 (SVDV)、垂直双向观测 (VDV)、径向 (RV) 或轴向 (AV) 模式下运行。通过垂直炬管径向测量汽油通常能够获得更好的样品处理结果，因此本研究在 RV 模式下运行 5100。

有机溶剂中的碳类物质可能干扰某些元素的分析。使用安捷伦的快速自动曲线拟合技术 (FACT) 对碳排放引起的复杂背景结构建模，校正所有的谱图干扰，可更为准确地测定分析物信号 [1]。

## 实验部分

### 仪器

使用配备温控雾化器和氧气进样的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 测定汽油中的 21 种元素。该仪器配备挥发性有机物样品引入系统（包括直径为 0.8 毫米的玻璃同心雾化器）、RV 炬管、耐溶剂腐蚀管线和 IsoMist 温控雾化室。在最低温度 -10 °C 下运行雾化器，另外还使用了 Agilent SPS 4 自动进样器。

5100 SVDV ICP-OES 带有三通气体控制模块，可使氩气/氧气混合气体自动通过辅助气体管线，防止炬管处积碳，从而减少碳带排放并在分析中维持等离子体状态。通过 ICP Expert 软件严格控制氩气/氧气混合气体的添加。

所使用的仪器及方法参数如表 1a、1b 所示。

表 1a. Agilent 5100 ICP-OES 操作参数

参数	设置
读取时间 (s)	15
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30 (启动快泵)
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	45
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (W)	1500
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.50
观测模式	径向
观测高度 (mm)	8
添加氩气/氧气	是
氩气/氧气 (%)	15
背景校正	拟合及 FACT

表 1b. Agilent 5100 ICP-OES 样品引入设置

参数	设置
雾化器	玻璃 SeaSpray 雾化器
雾化室	IsoMist 温控雾化室
炬管	挥发性有机物炬管，配有直径为 0.8 mm 的进样器
样品管	黑色/黑色 Solva Flex
废液管	灰色/灰色 Solva Flex
IsoMist 温度 (°C)	-10

### 标准品、样品与样品前处理

此分析采用标准加入法 (MSA)，以得到更为准确的标准品与样品浓度测定结果。汽油等复杂样品很难进行基质匹配，需采用标准加入法最大程度减少样品与标准品之间的物理和化学差异。

将等量的汽油加入到安捷伦 A21 油标准品 (100 ppm，混合于 75 cSt 烃油) 中制备浓度为 0.5 和 1 ppm 的校准标样。使用安捷伦基础矿物油 (75 cSt 矿物油) 与标准品进行粘度匹配。再用安捷伦 A-SOLV ICP 溶液将此溶液稀释 10 倍，使溶液的总油浓度为 10% (w/w)。

研究所用样品为优质无铅汽油 (PULP) 98 Ron。将大约 2.5 g 汽油用安捷伦 A-SOLV ICP 溶液稀释 10 倍 (w/w)。再用安捷伦基础矿物油对此溶液进行基质匹配，使溶液的总油浓度为 10% (w/w)。

为测定汽油中全部 21 种元素的回收率，向使用安捷伦 ICP 溶液稀释的样品中分别加入低浓度 (约 0.5 ppm) 和高浓度 (约 1 ppm) 的安捷伦 A21 油标准品。

### 背景校正

此项研究中，采用快速自动曲线拟合技术 (FACT) 对 P、Pb 元素进行校正，最大限度降低有机溶剂中碳物质引起的谱图干扰，改善检测限。表 2 示出了通过使用拟合及快速自动曲线拟合技术 (FACT) 进行背景校正后获得的 P、Pb 元素的方法检测限 (MDL)。结果表明，进行 FACT 背景校正后能降低检测限。

表 2. 使用拟合及 FACT 背景校正技术测定的方法检测限

元素与波长 (nm)	拟合 MDL (ppm)	FACT MDL (ppm)
P 213.618	0.386	0.065
Pb 261.417	1.363	0.119

## 结果与讨论

### 校准线性

所有分析物均获得了线性校准结果。所有波长的校准系数大于 0.999，各个点的校准误差均小于 10%。图 1 所示为 Si 288.158 nm 的校准曲线。表 3 所示为 288.158 nm 各个校准点的校准误差。

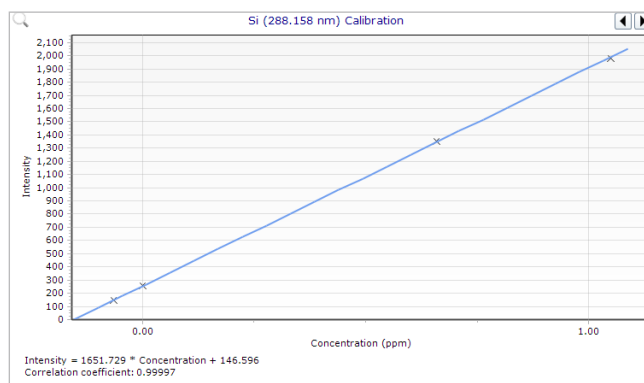


图 1. Si 288.158 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性，相关系数达到 0.99997

表 3. Si 288.158 nm 各个校准点的校准误差 (%)

标准品	校准误差 (%)
试剂空白	0.00
添加浓度 1 - 0.5 ppm	0.91
添加浓度 2 - 1 ppm	0.48

表 4 所示的方法检测限 (MDL) 是通过十次空白溶液重复测定的 3 倍标准差乘以 10 (考虑到对原始汽油样品进行了 10 倍的稀释) 得到。

表 4. 原始石油样品中 21 种元素的方法检测限

元素与波长 (nm)	MDL (ppm)	元素与波长 (nm)	MDL (ppm)
Ag 328.068	0.020	Mo 281.615	0.058
Al 308.215	0.163	Na 589.592	0.067
B 249.772	0.026	Ni 221.648	0.202
Ba 493.408	0.001	P 213.618	0.065
Ca 396.847	0.008	Pb 261.417	0.144
Cd 226.502	0.018	Si 288.158	0.110
Cr 205.560	0.058	Sn 283.998	0.241
Cu 327.395	0.031	Ti 336.122	0.030
Fe 238.204	0.020	V 311.070	0.014
Mg 285.213	0.021	Zn 213.857	0.024
Mn 257.610	0.004		

### 加标回收率

通过加入两种不同浓度 (0.5 和 1.04 ppm) 的汽油样品来验证准确性。所有分析物的加标回收率均处于 98-108% 的范围内 (表 5)。优异的回收率表明, 5100 ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定汽油中的所有元素。

稀释样品中只检测到 Si (0.0117 mg/kg), 其他元素浓度均低于方法检测限。

表 5. 汽油中所有元素在较高和低浓度下的加标回收率

元素与波长 (nm)	汽油样品 (ppm)	加标浓度: 0.5 ppm		加标浓度: 1.04 ppm	
		实测浓度 (ppm)	回收率 (%)	实测浓度 (ppm)	回收率 (%)
Ag 328.068	< MDL	0.51	103	1.07	103
Al 308.215	< MDL	0.51	103	1.07	103
B 249.772	< MDL	0.53	105	1.09	105
Ba 493.408	< MDL	0.52	103	1.08	104
Ca 396.847	< MDL	0.52	104	1.07	103
Cd 226.502	< MDL	0.50	100	1.04	100
Cr 205.560	< MDL	0.50	100	1.06	102
Cu 327.395	< MDL	0.52	104	1.07	103
Fe 238.204	< MDL	0.51	103	1.06	102
Mg 285.213	< MDL	0.52	104	1.08	104
Mn 257.610	< MDL	0.51	103	1.07	103
Mo 281.615	< MDL	0.51	101	1.06	102
Na 589.592	< MDL	0.54	108	1.09	105
Ni 221.648	< MDL	0.51	103	1.05	101
P 213.618	< MDL	0.49	98	1.02	99
Pb 261.417	< MDL	0.53	106	1.08	104
Si 288.158	0.0117	0.54	108	1.11	107
Sn 283.998	< MDL	0.50	99	1.03	100
Ti 336.122	< MDL	0.52	103	1.07	103
V 311.070	< MDL	0.51	102	1.06	102
Zn 213.857	< MDL	0.50	100	1.03	99

## 长期稳定性

通过对加标有 1 ppm A21 的汽油样品进行连续 8 小时的分析，验证了 5100 ICP-OES 的长期稳定性 (LTS)。整个运行过程共分析了 600 余种样品，无需进行重新校准。图 2 展示了所有元素的结果曲线，连续 8 小时的分析显示出 5100 ICP-OES 出色的稳定性，所有元素的回收率均在目标值的  $\pm 10\%$  内。如表 6 所示，所有加标元素的精确度 (%RSD) 均低于 3%。结果表明，5100 ICP-OES 的垂直炬管和 27 MHz SSRF 系统组合十分稳定，在对加标汽油样品连续分析 8 小时之后仍然能够维持等离子体的状态。能够实现出色的长期稳定性还归功于向辅助氩气流加入氧气以及温控雾化室的使用，维持了高度稳定的等离子体。

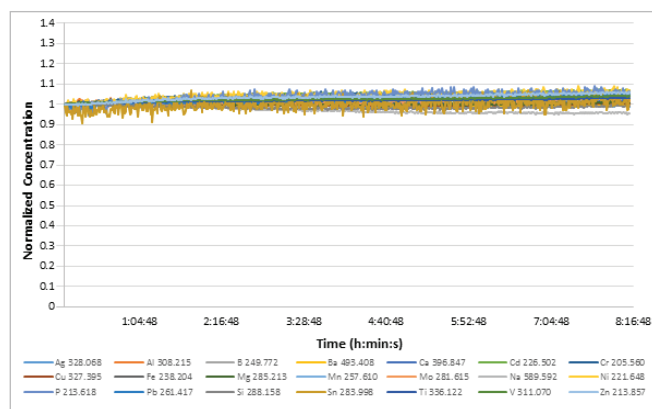


图 2. 加标汽油样品中 21 种元素的归一化浓度

表 6. LTS 结果：加标元素 (1 ppm) 的 %RSD (运行时间：8 小时)

元素与波长 (nm)	%RSD	元素与波长 (nm)	%RSD
Ag 328.068	0.57	Mo 281.615	1.42
Al 308.215	0.81	Na 589.592	1.57
B 249.772	0.51	Ni 221.648	1.83
Ba 493.408	0.52	P 213.618	2.60
Ca 396.847	0.26	Pb 261.417	1.54
Cd 226.502	1.71	Si 288.158	0.72
Cr 205.560	1.46	Sn 285.998	2.67
Cu 327.395	0.49	Ti 336.122	0.64
Fe 238.204	1.21	V 311.070	0.89
Mg 285.213	0.45	Zn 213.857	1.44
Mn 257.610	1.03		

## 结论

配有垂直炬管和 27 MHz SSRF 系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 在垂直观测模式下能够为挥发性有机样品（如汽油）分析提供所需的稳定性和耐用性。通过添加氧气和使用温控雾化器，5100 ICP-OES 方法具有以下特点：

- 在 21 种元素分析中，表现出优异的方法检测限（亚 ppm 级）
- 在 0.5 ppm 和 1 ppm 浓度的汽油分析中，表现出优异的加标回收率
- 在对 1 ppm 的加标汽油进行连续 8 小时的分析过程中，%RSD 漂移 < 3%，表现出优异的长期稳定性

## 参考文献

使用 FACT 校正软件对复杂样品进行实时光谱校正，安捷伦出版物 5991-4854CHCN, (2014)

查找当地的安捷伦客户中心：  
[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：  
800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：  
[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：  
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

**[www.agilent.com](http://www.agilent.com)**

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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015  
2015年9月24日，中国出版  
出版号：5991-6316CHCN