



微波等离子体原子发射光谱仪测定柴油和生物柴油中的硅

应用简报

能源与燃料

作者

Renata S. Amais*、George L. Donati†、
Daniela Schiavo 和 Joaquim A.
Nóbrega*

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

† 安捷伦科技
巴西圣保罗



前言

石化产品中的金属和非金属元素会影响发动机的性能，并且会缩短机械寿命。此外，某些元素被认为是催化剂毒素，提升了汽车尾气中有毒气体和颗粒物质的排放。例如：硅化合物如硅氧烷，加入到柴油中作为防沫剂。在燃烧过程中，这些化合物分解形成二氧化硅，二氧化硅在排气系统的催化剂元素上形成涂层从而明显加重了对空气的污染 [1]。因此，这一分析领域内的法规监管越来越普遍，最近巴西的立法规定柴油中硅加铝的最高浓度为 80 mg/kg [2]。



Agilent Technologies

本文采用 Agilent 4100 MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪对柴油和生物柴油样品中硅的分析方法进行了相关研究。仪器采用磁场耦合聚集微波能量，并激发氮气形成强健稳定的等离子体。氮气发生器作为连续工作气体供应，无需附加其他气源。从而显著降低了操作成本。

本实验采用了不同的样品制备程序，其中用 90% 乙醇稀释的样品，用于仪器稳定性的测试。在这种情况下，即使采用了未经基体匹配的水溶液外标法，也可获得满意的回收率。

实验

仪器

采用 Agilent 4100 MP-AES 用于所有元素的分析测定。样品引入系统包括：有机泵管，双通道旋流雾化室和惰性 OneNeb 雾化器。OneNeb 雾化器的雾化颗粒更细小、气溶胶的分布更加均匀。具有更高的雾化效率和灵敏度 [3]。

有机样品分析时，增加了外部气体控制模块 (EGCM)，将空气注入等离子体从而防止炬管和光学组件的积炭。这在有机样品分析中既提高了等离子体的稳定性又有效地降低了背景的辐射干扰。

安捷伦 MP 专家软件系统提供有自动背景校正功能，以提高分析的精密度和准确度。这一自动背景校正功能可针对每一分析样品及标准进行记录、存储以及自动背景的扣除。同时 MP 专家软件系统可对每一测定波长的雾化器压力和观测位置进行自动参数的优化。本文中，校准曲线的标准参比溶液同时也用做这些参数的简便、快速优化。表 1 和表 2 为测定硅的仪器操作条件和设定值。

表 1. Agilent 4100 MP-AES 柴油和生物柴油样品硅分析的操作条件

仪器参数	参数值
雾化器	惰性 OneNeb
雾化室	双通道旋流雾化室
读数时间 (s)	10
重复次数	3
稳定时间 (s)	15
背景校正	自动

表 2. 硅分析的观测位置、雾化器压力和外部气体控制模块 (EGCM) 设置

样品介质	波长 (nm)	雾化器压力 (kPa)	EGCM
微乳液	251.611	100	中
	288.158	120	中
水溶液	251.611	120	中
	288.158	160	中

柴油和生物柴油样品，采用 45 mL PFA 消解罐微波炉密闭消解 (Ethos 1600, Milestone, Sorisole, 意大利)。

试剂和标准溶液

样品消解用硝酸 (Merck, Darmstadt, 德国) 事先经亚沸蒸馏系统纯化 (Milestone)，过氧化氢 30% m/m (Synth, São Paulo, SP, 巴西)。微乳液的制备采用聚邻二甲苯(10)辛基苯基醚 (Triton X-100, Acros Organics, Geel, 比利时)，正丙醇和轻质矿物油 (Tedia, Rio de Janeiro, RJ, 巴西)，未经任何纯化。1000 mg/L 硅储备液 (Tec-Lab, Hexis, São Paulo, SP, 巴西) 稀释用于以制备水溶液和微乳液标准参考溶液，同时对消解样品和微乳液进行加标实验。分析级乙醇 (J. T. Baker, Hexis, 圣保罗, SP, 巴西) 用于样品直接稀释。有机介质中的 1000 mg/L 硅储备液 (Conostan, Quimlab, Jacareí, SP, 巴西) 用于乙醇稀释柴油和生物柴油样品的加标实验。消解及用 90% v/v 乙醇稀释的样品，采用外标法直接分析，外标法曲线为 1% v/v 硝酸介质标液。

样品和样品制备

生物柴油样品由材料表征与发展中心 (CCDM, São Carlos 联邦大学, São Carlos, SP, 巴西) 提供。根据巴西的立法 [4] 柴油燃料样品含 5% v/v 生物柴油(B5)，从巴西 SP, São Carlos 当地的加油站获得。

样品制备采用三种不同方式：微波消解，正丙醇微乳液，乙醇直接稀释。样品的消解使用 50% v/v 硝酸 (7 mol/L) 和 3.0 毫升 30% m/m 的过氧化氢。表 3 为微波加热程序。

表 3. 柴油和生物柴油样品微波消解加温程序

步骤	应用功率 (W)	时间 (min)	温度 (°C)
1	250	2	80
2	0	3	80
3	550	4	120
4	650	5	200
5	750	5	200

微乳液的制备：量取 1.0 mL 柴油或生物柴油，分别加入 0.5 mL Triton X-100 和 0.5 mL 20% v/v 硝酸溶液。然后使用正丙醇将溶液体积调节至 10 mL，涡旋混合器涡旋 2 分钟充分混合均匀 [5]。微乳液标准溶液的制备，使用 0.2 mL 模拟样品基体粘度的矿物油替代样品。直接添加 9 mL 溶剂，1 mL 样品，取代乙醇直接稀释。

结果与讨论

在不同介质中的仪器检出限

1% v/v 硝酸和微乳液介质检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 的计算均采用 1.0 mg/L 硅标准参考溶液，连续测量空白 10 次，通过背景等效浓度 (BEC) 和信号背景比 (SBR) 计算获得。LOD 和 LOQ 值列于表 4。

表 4. MP-AES 硅的测定优点

a = 始于检测限的线性动态范围

b = 2 mg/L 硅溶液 (n = 10) 的相对标准偏差

	HNO ₃ 1% v/v			微乳液		
	LOD (µg/L)	LDR ^a (Decades)	RSD ^b (%)	LOD (µg/L)	LDR ^a (Decades)	RSD ^b (%)
Si (251.611 nm)	20	2.3	1.6	5	2.6	1.6
Si (288.158 nm)	240	0.9	1.3	5	2.5	0.4

考虑到法规对硅的限定 [2]，三种处理程序方法，在质量控制上均具有足够的灵敏度。需要着重说明的是 4100 MP-AES 产生的等离子体稳定性极强，即使是高浓度的正丙醇或乙醇也不会熄火。此外，在运行几小时之后，无论是在矩管内还是在前置窗口内都不会有炭的沉积。

准确度

实验采用对两种样品基体、三种不同样品处理的加标实验来验证分析的准确度。消解样品和微乳液采用不同的加标方法，消解样品在消解后加入 3.0 mg/L 无机硅标液，微乳液样品在稀释制备过程中直接加标 1.0 mg/L。采用乙醇稀释的样品采用有机介质加标，硅的加标浓度分别为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L。表 5 为回收率数据结果，所有的回收率均在 80% 和 102% 之间。

高碳有机样品的分析，精密度与准确度是衡量数据质量的关键。本文采用了高效 OneNeb 雾化器，对有机样品的雾化更加均匀。EGCM 有机加氧系统，有效防止系统积炭，极大地降低了背景的干扰。结合仪器软件系统的自动背景校正功能。数据结果更为可靠，有机样品的分析更加轻松、便捷。

表 5. 柴油及生物柴油消解样, 90% v/v 的乙醇稀释微乳液制备液的硅加标实验。浓度单位为 mg/L

a = 水溶液介质加标

b = 有机介质加标

样品	Si 发射线 (nm)	消解 ^a		乙醇 ^b		微乳液 ^a	
		加标	回收	加标	回收	加标	回收
生物柴油	251.611	3.0	3.05 ± 0.07	0.5	0.45 ± 0.03	1.0	0.89 ± 0.05
				1.0	0.99 ± 0.09		
	288.158	3.0	3.05 ± 0.01	0.5	0.40 ± 0.04	1.0	0.89 ± 0.06
				1.0	1.02 ± 0.17		
柴油	251.611	3.0	3.09 ± 0.10	0.5	0.47 ± 0.01	1.0	0.96 ± 0.03
				1.0	0.91 ± 0.01		
	288.158	3.0	3.07 ± 0.15	0.5	0.46 ± 0.01	1.0	0.96 ± 0.04
				1.0	0.95 ± 0.01		

结论

硅的测定是一项十分复杂的分析工作, 特别是对于高粘度和高碳含量基体的燃料样品。本文, 采用乙醇稀释方法, 样品直接用乙醇溶液稀释, 并采用无机标液, 建立硅的外标法曲线, 成功地实现了对硅的精确测定。因为几乎没有使用有毒溶剂, 样品制备过程是环保、安全的。另外, 在常规, 无人值守的自动分析中可轻松实现高样品通量。使用 Agilent 4100 MP-AES 分析高碳含量样品不会产生积碳影响性能, 无需采用冷却雾室。此仪器的两个重要优势就是其低操作成本和实验室的安全性, 无需使用昂贵或可燃气体。考虑到有机样品的运行成本、分析性能和多元素分析能力, Agilent 4100 MP-AES 可有效替代火焰原子吸收光谱法, 并且在实验中, 关键元素的测定性能更加优异。出于对简单性和样品通量的考虑, 对柴油和生物柴油样品中硅的测定, 推荐用乙醇溶液进行稀释和使用水溶液进行外部校准。

参考文献

- [1] Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P. & Mermet, J. M. (2009). Effect of the silicon chemical form on the emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for xylene matrices. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 391–401.
- [2] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 52 of December, 2010, DOU 30/12/2010.
- [3] Aguirre, M. A., Kovachev, N., Almagro, B., Hidalgo, M. & Canals, A. (2010). Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring technology. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 1724–1732.
- [4] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 6 of October, 2009, DOU 26/10/2009.
- [5] Amais, R. S., Garcia, E. E., Monteiro, M. R. & Nóbrega, J. A. (2012). Determination of Ca, Mg, and Zn in biodiesel micro-emulsions by FAAS using discrete nebulization. *Fuel*, 93, 167–171.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误或装置、性能或使用本资料所造成的意外伤害和问题不承担任何责任。

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

5991-0490CHCN



Agilent Technologies