安捷伦 4100 MP-AES 直接测定石油燃料中的金属杂质

应用简报

能源和燃料

作者

Phil Lowenstern 和 Elizabeth Reisman

安捷伦科技
墨尔本，澳大利亚



引言

由于汽油和石化柴油燃料中存在的某些痕量元素，发动机和涡轮机组件的性能会随着时间的推移而降低。因此，监测这些元素是非常重要的，这样可以确保燃料的质量并且防止移动部件的腐蚀和污染物沉积。例如，ASTM 方法 D6751 规定了 Ca 和 Mg 总浓度 5 ppm 的最大限值，以及 Na 和 K 总浓度 5 ppm 的最大限值 [1]。尽管该方法是针对生物燃料的，但对于其它石油燃料如燃气涡轮机燃料油也同样适用 [2]。

本文使用安捷伦 4100 微波等离子体原子发射光谱仪对汽油中痕量元素进行了分析检测，无需对样品进行稀释或消解。4100 是一种快速序列原子发射光谱仪，它使用磁耦合微波能量产生稳定的氮气等离子体。这种稳定的等离子体能够分

析水溶液或具有挑战性的有机基体。通过使用氮气等离子体，4100 MP-AES 消除了使用乙炔等昂贵危险气体的需求，降低了运行成本，实现了无人值守操作，与传统的原子分析技术如火焰原子吸收光谱仪相比，其分析效率得到了明显提高。

实验

仪器

采用安捷伦 4100 MP-AES，配合外部气体控制模块（EGCM）选件，用于将空气注入等离子体以防止炬管积碳，克服了有机样品分析可能导致的任何等离子体不稳定性，并且降低了背景发射。仪器配备了有机分析套件（包含 EGCM、惰性 OneNeb 雾化器 [3]）和双通道玻璃旋流雾化室。OneNeb 雾化器可提供更加均匀的雾化颗粒，更高的雾化效率，这使分析可以在较低流速下进行，减少了导入等离子体的溶剂量，同时维持了卓越的灵敏度。

由于汽油样品的高挥发性，采用了 Glass Expansion 的 IsoMist 冷却雾化室以减少导入等离子体的溶剂量，这使得等离子体更加稳定并进一步降低了背景发射。

仪器采用安捷伦独特的 MP 专家系统软件控制，Microsoft® Windows® 7 操作系统，具有全自动优化功能，适用于初学者的快速操作及方法开发。例如，当选定元素时，软件可自动添加推荐的波长、雾化器压力，以及 EGCM 设置。

MP 专家软件还提供了标准加入法功能，以便对难以基体匹配的样品进行分析。软件的另一个功能可以简化分析和方法开发，即简单易用的离峰背景校正功能，可直接对分析光谱进行实时校正。

表 1a 和 1b 列出了仪器操作条件和分析物设置。

表 1a. 安捷伦 4100 MP-AES 操作条件

仪器参数	设置
雾化器	惰性 OneNeb
雾化室	双通道玻璃旋流雾化室
样品管线	橙/绿耐溶剂型
排废管线	蓝/蓝耐溶剂型
读取时间	3 s
重复次数	3
稳定时间	45 s
样品提升快泵速	开
背景校正	离峰
泵速	5 rpm
校准	标准添加
冷却雾化室温度	-10 °C

表 1b. 分析物观测位置、雾化器压力和 EGCM 设置

元素和波长（nm）	雾化器压力（kPa）
Mg 285.213	240
Ca 422.673	240
Na 588.995	240
K 766.491	240

样品和样品制备

汽油样品的分析采用标加法进行分析，加标采用 S21 + K (Conostan) 油基标样，加标浓度分别为 0.89 ppm，1.92 ppm 和 3.94 ppm。

汽油样品可直接进行分析，无需任何样品制备。

对于加标回收测试，采用加标浓度 1.1 ppm 的 S21 + K 加标汽油样品。

结果和讨论

检测限

方法检测限以 10 个空白汽油样品测量值的 3 倍标准差进行计算。分析所得检测限远低于对汽油样品的分析要求。这些检测限证实了配合 EGCM，OneNeb 雾化器和冷却雾化室时，安捷伦 4100 MP-AES 具有分析困难有机样品的能力。

表 2. 汽油中 Mg、Ca、Na 和 K 的方法检测限（ppb）

元素	波长（nm）	汽油 MDL（ppb）
Mg	285.213	2.7
Ca	422.673	4.3
Na	588.995	5.3
K	766.491	29.4

校准

测量汽油样品时，样品的高度挥发性使得基体的匹配十分困难，即使采用煤油稀释也难达到理想的效果。因此，本分析采用了标准加入法。

标准加入法也意味着汽油样品可直接进行分析，而无需进一步的样品制备。MP-ES 稳定的氮气等离子体能够毫不费力地处理这些挥发性样品，如表 3 所示，所有分析元素均获得了优异的相关系数。图 1，图 2 为 Mg 285.213 的典型光谱图、离峰背景校正位置及校准曲线。

表 3. Mg、Ca、Na 和 K 的校准相关系数

元素	波长（nm）	相关系数
Mg	285.213	0.99993
Ca	422.673	0.99934
Na	588.995	0.99939
K	766.491	0.99975

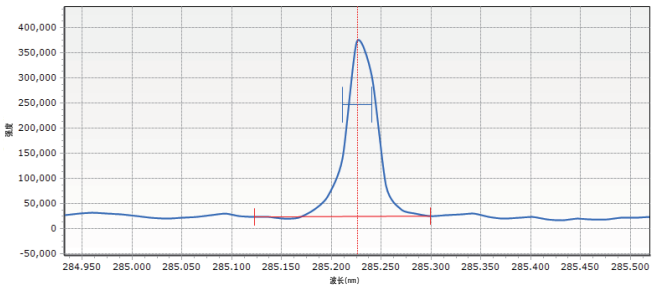


图 1. 加标样品中 Mg 285.213 的典型光谱

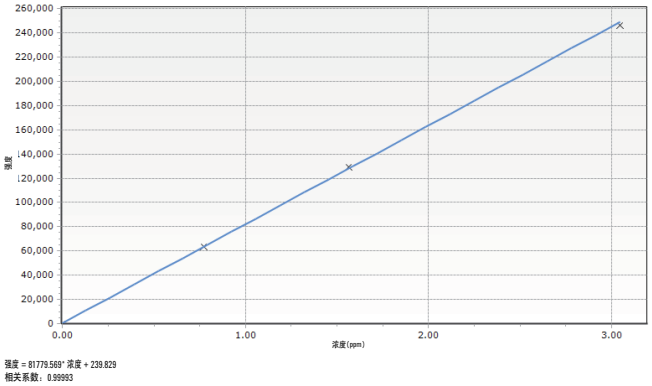


图 2. Mg 285.213 的校准曲线

加标回收率

汽油样品的加标回收率结果列于表 4。加标浓度为 1.1 ppm 并且所有的回收率均在目标值的 ±10% 范围内。优异的回收率证明了在汽油样品要求的测量浓度下，4100MP-AES 准确分析其中 Mg、Ca、Na 和 K 的能力。

表 4. 汽油中 Mg、Ca, Na 和 K 的加标回收率

元素和波长 (nm)	样品 (ppm)	加标样品 (ppm)	回收率 (%)
Mg 285.213	< MDL	1.11	100
Ca 422.673	< MDL	1.06	95
Na 588.995	< MDL	1.11	100
K 766.491	0.05	1.12	96

结论

安捷伦 4100 MP-AES 配备 OneNeb 雾化器、EGCM 和 IsoMist 冷却雾化室，为高挥发性汽油的常规和直接分析提供了理想的解决方案。基于氮气的等离子体激发源，表现出了对有机溶剂负载的高耐受性，再结合 MP 专家软件系统的强大功能（如标准加入法等），使得复杂困难样品的分析变得易如反掌。通过 EGCM 将空气以可控的流速注入等离子体，防止了进样系统的积碳，从而在汽油样品中低浓度元素的加标分析中，均获得了优异的校准曲线、检测限和回收率。

此外，安捷伦 4100 MP-AES 具有与其他分析技术如火焰 AA 相比最低的运行成本，通过使用不可燃气体，消除了与乙炔和一氧化二氮相关的安全顾虑。安捷伦 4100 MP-AES 还提高了样品分析通量，且无需使用空心阴极灯。

参考文献

1. ASTM D6751 – 11b, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International.

2. ASTM D2880 – 03, Standard Specification for Gas Turbine Fuel Oils, ASTM International.

3. J. Moffett and G. Russell, “Evaluation of a novel nebulizer using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer”（使用电感耦合等离子体发射光谱仪评估一种创新的雾化器），安捷伦应用简报 5990-8340EN

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，2011

2011 年 9 月 1 日，中国印刷

5990-8973CHCN

Agilent Technologies