

使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析生物柴油（遵循 ASTM D6751 与 EN 14214）

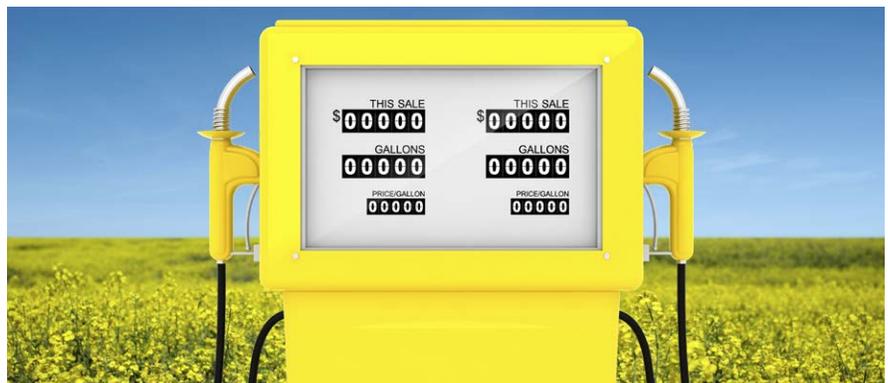
应用简报

石油化工

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

自 20 世纪 90 年代以来，基于源自“生物”资源（例如植物油或动物油）的烷基酯的可再生燃料的应用稳定增长。生物柴油使用“B”评定量表进行评级。B100 是指 100% 纯生物柴油，B20 表示 20% 生物柴油与 80% 石化柴油的混合物。通常，B20 或更低评级的混合燃料可用于柴油动力设备（包括汽车发动机），无需对动力设备进行改装或只需极少改装。作为成品质量保证测试的一部分，需要对生物燃料中的金属污染物进行严格控制，并且生物燃料生产商必须遵循各种规定要求（包括燃料中 Na 和 K、Ca 和 Mg、S 和 P 的最高含量）。表 1 中列出了美国 ASTM 标准 D6751（针对混合燃料的生物柴油组分）和欧盟 EN 标准 14214（针对 B100 或混合生物燃料）中规定的监管浓度。

利用配备垂直或水平观测等离子体的 ICP-OES 测定生物柴油中的金属是业内常用的一种成熟技术。

本应用简报介绍了使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 进行生物柴油分析。

借助 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，操作人员能够基于需要测量的元素和需要实现的检测限灵活选择等离子体观测模式（垂直或水平）。

5100 SVDV ICP-OES 还具有高水平的等离子体稳定性，可提供良好的长期分析稳定性。它的快速样品分析能力可降低氩气消耗量及相关的运行成本，并且该仪器可实现出色的总体分析性能。

表 1. 美国和欧盟关于生物柴油中元素污染物的规定

金属	ASTM D6751 mg/kg	EN 14214 – 2012 mg/kg
I 组元素：Na 和 K	5 (合并值)	5 (合并值)
II 组元素：Ca 和 Mg	5 (合并值)	5 (合并值)
磷	10	4
硫	15	10

实验部分

仪器

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 配备玻璃同心雾化器和安捷伦有机物分析工具包（包括 1.4 mm 内径中心管、耐溶剂管线和双通道旋流雾化室）。该仪器采用在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统，可提供稳定的等离子体，即使在有机样品分析中也具有出色的长期分析稳定性。由于 RF 系统能够快速调整以适应等离子体条件的变化，因此 5100 SVDV ICP-OES 可使用类似于水溶液分析所用的低气流等离子体条件轻松分析从挥发性有机物（例如甲醇和汽油）到半挥发性有机物（如煤油及其他溶剂）的各种有机样品。所有测量均采用水平等离子体观测模式。利用 Agilent SPS 3 样品前处理系统自动输送样品。

5100 SVDV ICP-OES 配备三通气体控制模块，可使 Ar/O₂ 混合气体自动通过辅助气体管线。有时需要向等离子体中加入氧气以消除炬管中的碳积聚。但是，在使用煤油作为主要溶剂时，由于采用垂直取向的等离子体，因此无需加入氧气。

快速自动曲线拟合技术 (FACT)

在分析用有机溶剂稀释的样品时，由碳引起的光谱干扰会影响某些元素的测量。在本次生物柴油分析中，对 K 和 Na 谱线应用 FACT 校正以改善检测限。传统的离峰背景校正无法以足够的准确度或精密度有效测定分析物峰下的背景信号。安捷伦专利 FACT 背景校正技术无需手动确定所有元素的校正点，从而简化了方法开发过程。使用 FACT 对碳发射引起的复杂背景结构建模，能够更准确地测量分析物信号。基于空白和分析物的谱图，可轻松创建 FACT 模型。在测定溶于煤油类溶剂中的生物柴油基质中的低浓度 Na 时，FACT 能够使定量限降低一个数量级，且不增加分析时间。首先使用 FACT 背景校正，然后采用拟合背景校正得到的 Na 和 K 的 MDL 列于表 3 中，表明 FACT 背景校正能够实现更低的定量限。

所用的方法和仪器运行条件列于表 2 中。分析所选择的波长和校准参数列于表 3 中。

表 2. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 方法和仪器运行参数

参数	设置
添加 Ar/O ₂	不需要
样品管	黑色/黑色 Solva Flex
排废管	蓝色/蓝色 Solva Flex
SPS 3 清洗溶液	煤油
背景校正	拟合及 FACT
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	20
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	20 (快速泵: 开启)
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (kW)	1.40
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)	0.55

标样和样品前处理

由包含 20 ppm Ca、Mg、Na、K 和 P 的 Conostan 定制混合多元素生物柴油标准品 (Conostan Division, Conoco Specialty Products Inc., Ponca City, OK, USA) 配制 0.5 ppm、1 ppm 和 2 ppm 的工作标样。测量前对溶液进行振摇, 确保溶液中的 P 混合均匀。

用稀释剂按 1:10 的比例稀释金属生物柴油空白, 制得标样空白。

由包含 20 ppm 硫的单元素标准品 (Conostan) 单独配制硫标样。利用煤油 (D60 Recosol) 作为稀释剂。采用 Conostan 生物柴油空白使所有溶液基于重量比实现粘度匹配, 使每种溶液中的总油浓度达到 10% (w/w)。B100 生物柴油样品购自当地的生物柴油经销商。为测量浓度为 0.5 ppm 的元素的回收率, 在 B100 样品 (0.75 g) 中加入 0.25 g 生物柴油标准品 (20 ppm), 并用煤油 (10 g) 按 1:10 的比例进行稀释。B100 样品采用相同的方式配制, 但是用生物柴油空白代替生物柴油标准品。

结果与讨论

在分析过程中重复测定 10 次标准空白溶液, 根据其三倍标准差获得表 3 中列出的方法检测限 (MDL)。结果表明, 该方法的灵敏度超出了美国和欧盟规定中关于测定生物柴油中 Ca、K、Mg、Na、P 和 S 所需的灵敏度。

表 3. 整个分析过程中所用的 Agilent 5100 ICP-OES 波长与校准参数。同时列出了方法检测限 (MDL)。所有结果均以溶液形式表示

元素	λ (nm)	采用的背景校正	校准范围 (mg/kg)	相关系数	MDL (ppm)
Ca	422.673	拟合	0-2	0.99995	0.004
K	766.491	FACT	0-2	0.99996	0.008
K	766.491	拟合	0-2	0.99935	0.048
Mg	279.553	拟合	0-2	0.99994	0.0004
Na	588.995	FACT	0-2	0.99991	0.002
Na	588.995	拟合	0-2	0.99996	0.048
P	213.618	拟合	0-2	0.99986	0.013
S	181.972	拟合	0-2	0.99967	0.031

校准线性

图 1 和图 2 展示了 Na 和 P 的校准曲线, 并且表 3 汇总了所有 6 种元素的校准标样浓度范围和相关系数。相关系数均大于 0.999, 各个校准点的校准误差均小于 10%。

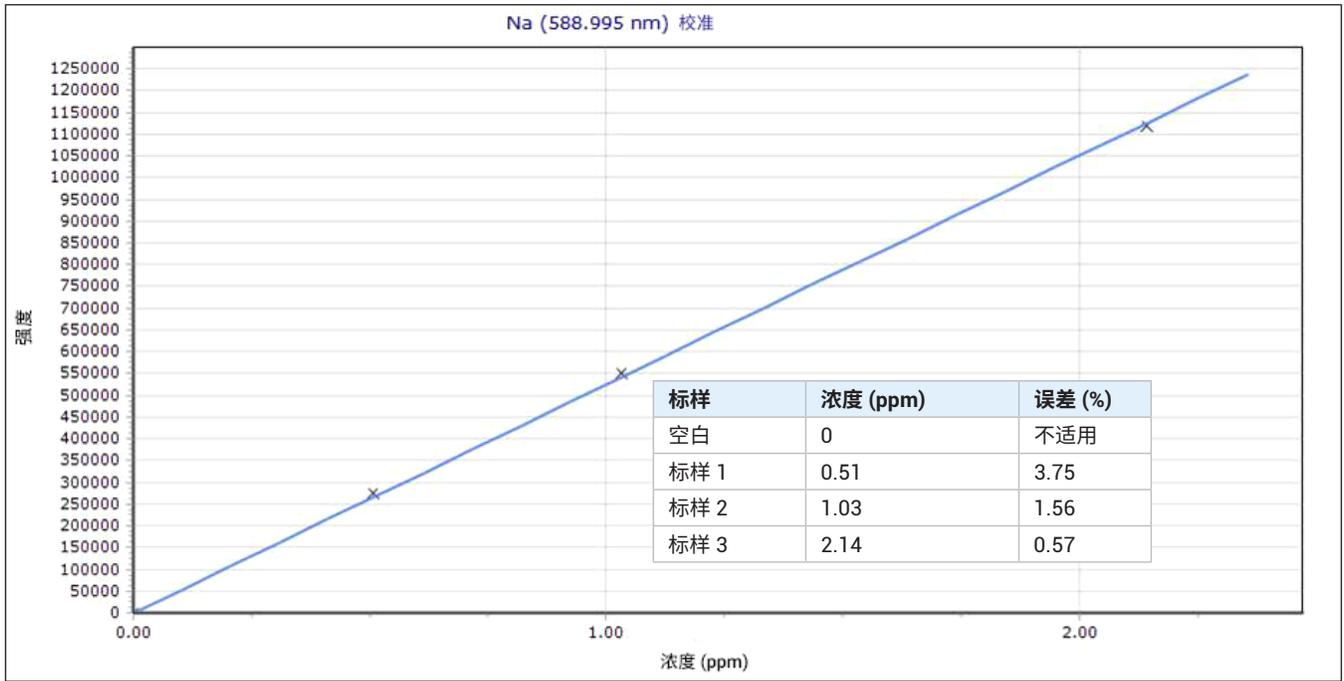


图 1. 采用 FACT 背景校正得到的 Na 588.995 nm 校准曲线在校准范围内展示出优异的线性，相关系数为 0.99991

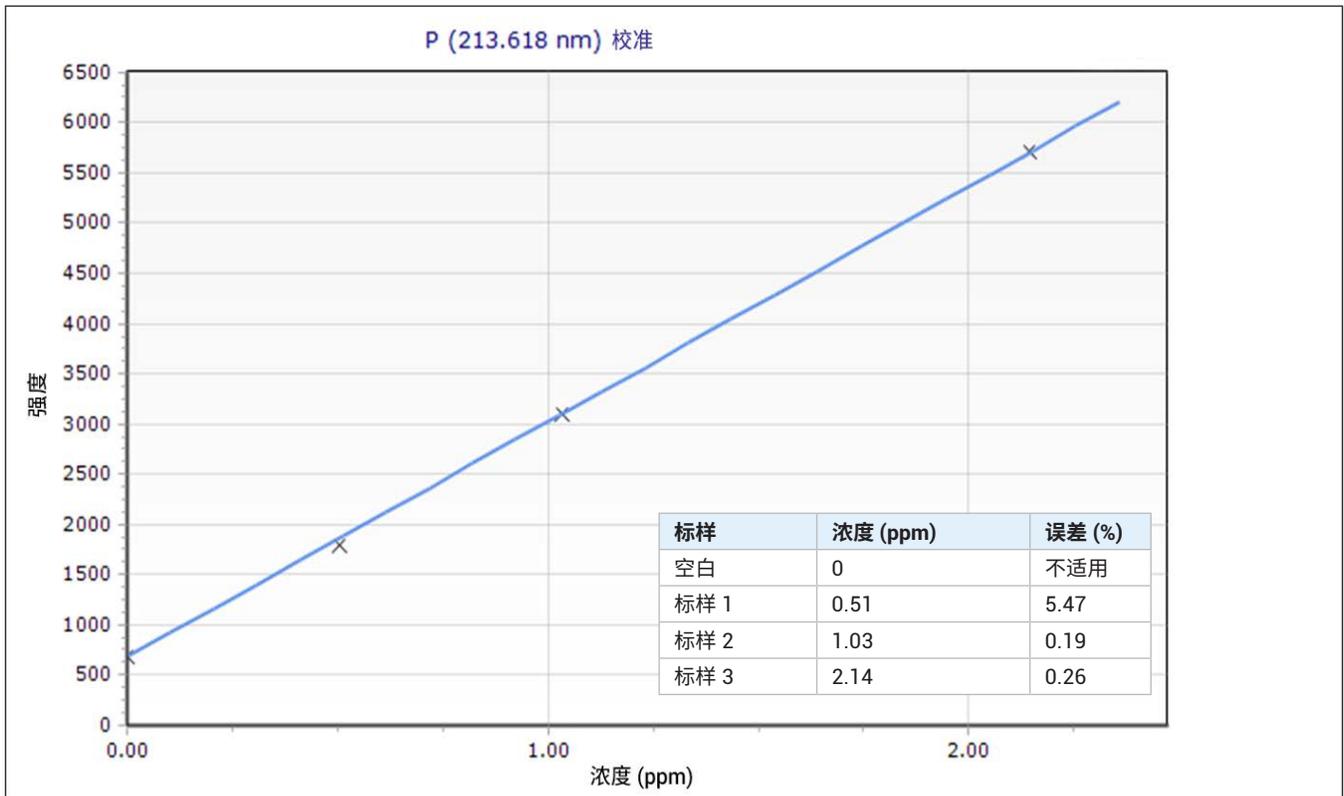


图 2. 采用拟合背景校正得到的 P 213.618 nm 校准曲线在校准范围内展示出优异的线性，相关系数为 0.99986

加标回收率

B100 样品中 6 种目标元素的加标浓度均约为 0.5 ppm，并且所有元素的回收率均处于目标值的 $\pm 5\%$ 以内（表 4）。优异的回收率表明，ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定生物柴油燃料样品中的 Ca、K、Mg、Na、P 和 S。B100 样品中的 Ca、K、Mg、Na、P 和 S 的实测值均低于 ASTM D6751 和 EN 14214 标准中规定的监管限值。

表 4. B100 生物柴油样品中 6 种元素的实测值和加标回收率 (0.5 ppm)，所有实测结果均为溶液中的结果

元素	λ (nm)	B100 样品 (ppm)	加标溶液 (ppm)	加标回收率 (%)
Ca	422.673	0.005	0.52	105
K	766.491	< MDL	0.49	97
Mg	279.553	< MDL	0.50	100
Na	588.995	0.005	0.49	97
P	213.618	0.39	0.90	102
S	181.972	0.26	0.79	103

高样品通量和低氦气消耗量

5100 SVDV ICP-OES 将样品间的分析周期缩短至 80 秒，相当于每小时分析 45 个样品，每个样品仅使用 27 升氦气。Agilent SPS 3 自动进样器和 5100 SVDV ICP-OES 中的快速 Vista Chip 2 检测器结合，使这一切成为可能，Vista Chip 2 检测器在单次测定中能够读取所有波长。

结论

配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 采用水平观测模式，能够应对生物柴油常规分析中的挑战，具有出色的方法检测限，并在所有所选波长下获得了优异的加标回收率。

垂直取向的炬管意味着无需向混合气体中加入氧气。

该方法性价比非常高，可实现 80 秒/样品的样品通量以及 27 升/样品的低氦气消耗量。

5100 SVDV ICP-OES 所具有的 FACT 背景校正功能可校正其他方式无法解决的任何光谱干扰。这样可降低生物柴油样品中的方法检测限，并且本研究证明，在应用 FACT 背景校正时，Na 和 K 的 MDL 能够降低近一个数量级。

本研究中分析的 B100 生物柴油样品同时满足欧盟和 ASTM 标准的要求。

查找当地的安捷伦客户中心：
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

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

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，2014

2014年11月19日，中国出版
出版号：5991-5333ZHCN