

根据标准方法使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析乙醇燃料

应用简报

能源与化工，生物燃料

作者

Alex Virgilio¹、Clarice D. B. Amaral¹、
Daniela Schiavo²、Joaquim A. Nóbrega¹

1. 圣卡洛斯联邦大学化学系应用仪器分析组，São Carlos, SP, Brazil

2. 安捷伦科技公司，São Paulo, SP, Brazil



数十年来，化石燃料一直是工业应用和运输的主要能源。然而，化石燃料储量的耗竭、环境污染和经济问题促使人们开发可再生、更廉价且更清洁的可替代燃料。生物乙醇是其中一种可替代燃料，由植物副产物中的糖和淀粉组分发酵得到。

不同纯度的生物乙醇均可用作燃料源。水合乙醇燃料未经处理除去水分，其中含有 93%–96% 的乙醇。它通常用于弹性（弹性燃料）或双燃料发动机中。无水乙醇经过处理除去水分，具有至少 99% 的纯度。它能够以最高 25% v/v 的比例与汽油混合。

高纯度燃料在生产、储存和运输过程中可能被元素杂质污染，因此准确定量分析其中的金属含量非常重要。根据 ASTM D4806 规范^[1] 和巴西国家石油、天然气和生物燃料管理局 (ANP) 第 19/2015 号决议^[2]，

必须对乙醇中存在的 Cu、Fe、Na 和 S 的浓度进行控制。ASTM 和 ANP 规定的 Cu 浓度限值分别为 0.1 mg/kg 和 0.07 mg/kg，且 Fe 浓度限值为 5 mg/kg (ANP)，Na 浓度限值为 2 mg/kg (ANP)，S 浓度限值为 30 mg/kg (ASTM)。

本研究根据 ASTM D4806 和 ANP 第 19/2015 号决议方法，对 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 测定乙醇燃料样品中 Cu、Fe、Na 和 S 的准确度、精密度和长期稳定性进行了评估。

实验部分

仪器

采用具备智能光谱组合 (DSC) 功能的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。5100 SVDV 采用 DSC，有利于在单次读数中在整个波长范围内同时测量来自等离子体的水平和垂直观测发射光，从而扩展线性工作范围，改善样品通量，并确保每个样品消耗的氩气量低于传统的同步 DV ICP-OES 系统。5100 ICP-OES 使用垂直取向的炬管以及在 27 MHz 下运行的固态射频 (SSRF) 系统提供等离子体，具有有机样品分析所需的稳定性和可靠性。该系统在 SVDV 或水平观测模式下运行的数据采集时间相同。

5100 ICP-OES 配备标准样品引入系统，其中包括玻璃同心雾化器和玻璃单通道旋流雾化室。尽管该配置常用于分析水溶液，但它也适用于分析稀释的有机样品。采用标准双向观测炬管 (1.8 mm 内径中心管)。对于样品和废液，分别采用黑色/黑色 Solva Flex 管线和灰色/灰色 Solva Flex 管线。

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。在有机样品分析过程中，有时需要向等离子体中加入氧气

来消除炬管中积聚的碳。本研究中不添加氧气，且未观察到碳沉积。仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 操作参数

参数	设置
外加 RF 功率 (kW)	1.50
辅助气体流速 (L/min)	1.0
等离子体气体流速 (L/min)	12
雾化器气体流速 (L/min)	0.60
添加氩气/氧气	不需要
观测高度 (mm)	8
泵速 (rpm)	12
稳定时间 (s)	15
读取时间 (s)	20
重复次数	3
观测模式	SVDV
背景校正	拟合
元素与发射波长 (nm)	Cu – 324.754; 327.395 Fe – 238.204; 259.940 Na – 588.995; 589.592 S – 180.669; 181.972

标样和样品前处理

含 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 和 10.0 mg/L Cu，0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 和 40.0 mg/L Fe 和 Na，以及 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、75.0 和 100.0 mg/L S 的多元素校准标样用以 1% v/v HNO₃ 稀释的 10% v/v 乙醇配制。仅用 1% v/v HNO₃ 稀释 10 倍来配制水合乙醇燃料样品。

为根据 ASTM 和 ANP 方法的规定检验准确度和精密度，将目标浓度的一半和目标浓度的金属元素加入乙醇燃料样品中。加标浓度为：Cu 0.03 mg/kg 和 0.07 mg/kg，Fe 2.5 mg/kg 和 5.0 mg/kg，Na 1.0 mg/kg 和 2.0 mg/kg，S 15 mg/kg 和 30 mg/kg。使用含 0.5 mg/L Cu、5 mg/L Fe 和 20 mg/L S 的 10% v/v 乙醇溶液对长期稳定性 (150 min) 进行评估。

结果与讨论

表 2. 根据 ASTM D4806 和 ANP 第 19 号决议使用 5100 SVDV ICP-OES 得到的乙醇燃料中 Cu、Fe、Na 和 S 的线性校准范围、灵敏度和方法检测限 (MDL)

元素	波长 (nm)	校准范围 (mg/L)	灵敏度 (每秒每 ppm 分析物的响应)	MDL (mg/kg)	ASTM 限值* (mg/kg)	ANP 限值** (mg/kg)
Cu	324.754	0-10.0	45615	0.02	0.1	0.07
	327.395	0-10.0	45105	0.003	0.1	0.07
Fe	238.204	0-40.0	32350	0.003	-	5.0
	259.940	0-40.0	12247	0.006	-	5.0
Na	588.995	0-40.0	16071	0.27	-	2.0
	589.592	0-40.0	8097	0.06	-	2.0
S	180.669	0-100.0	83	1.7	30.0	-
	181.972	0-100.0	139	12.7	30.0	-

* ASTM D4806 允许的最大浓度 ** ANP 第 19 号决议允许的最大浓度

通过使用 5100 系统在 SVDV 模式下对 10% v/v 乙醇空白溶液重复测量十次所得到的背景等效浓度 (BEC) 和信号背景比 (SBR)，来计算方法检测限 (MDL)。Cu、Fe、Na 和 S 的线性校准范围、灵敏度 (校准曲线的斜率) 和 MDL 如表 2 所示。对于所有发射谱线，MDL (考虑到稀释 10 倍) 均低于 ASTM D4806 和 ANP 第 19/2015 号决议中规定的限值。

校准线性

Na 和 S (图 1) 的校准曲线在校准范围内表现出优异的线性，相关系数分别为 1.00000 和 0.99997。

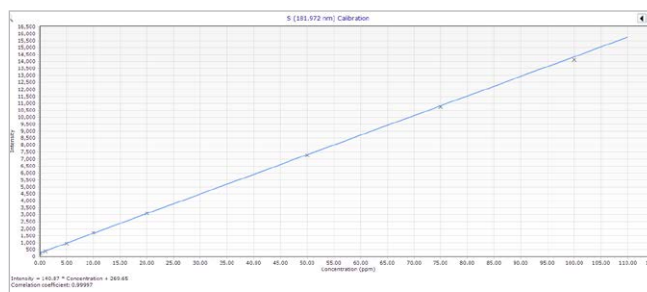
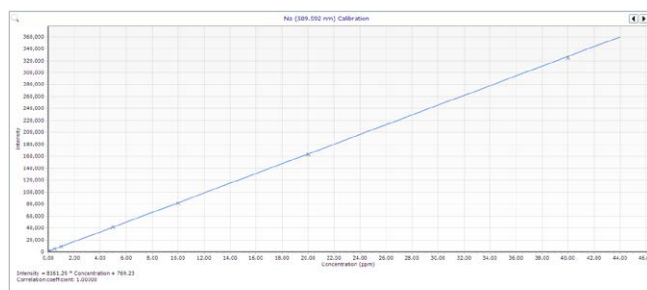


图 1. 使用 5100 SVDV ICP OES 得到的 Na (上图) 和 S (下图) 的校准曲线

长期稳定性

通过在 150 分钟内分析含 0.5 mg/L Cu、5 mg/L Fe 和 20 mg/L S 的溶液，对 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的长期稳定性进行评估，整个分析序列中的回收率均处于 $\pm 10\%$ 以内。本研究中未观察到等离子体稳定性的变化。

加标回收率

表 3. 三个乙醇燃料样品中 Cu、Fe、Na 和 S 的平均加标回收率

元素	波长 (nm)	加标浓度 1			加标浓度 2		
		加标浓度 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)	加标浓度 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)
Cu	324.754	0.030	0.027 ± 0.001	90	0.070	0.069 ± 0.001	99
	327.395	0.030	0.032 ± 0.001	107	0.070	0.070 ± 0.001	100
Fe	238.204	2.50	2.54 ± 0.02	102	5.0	5.4 ± 0.1	108
	259.940	2.50	2.58 ± 0.02	103	5.0	5.3 ± 0.1	106
Na	588.995	1.00	0.88 ± 0.02	88	2.00	1.98 ± 0.03	99
	589.592	1.00	1.01 ± 0.02	101	2.00	2.05 ± 0.03	103
S	180.669	15.0	15.7 ± 0.2	105	30.0	31.7 ± 0.2	106
	181.972	15.0	15.9 ± 0.2	106	30.0	31.0 ± 0.2	103

对于所有分析物，在 SVDV 模式下得到的加标回收率均在 88%–108% 的范围内，且精密度（相对标准偏差）优于 3.3% (n = 3) (表 3)。在水平观测模式下获得了类似的结果（未示出）。回收率结果表明，5100 SVDV ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定乙醇燃料样品中的 Cu、Fe、Na 和 S。

在稀释样品中仅检出 S (0.37–1.65 mg/kg) 和 Na (0.11–0.17 mg/kg)。

结论

方法检测限表明 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 满足分析水合乙醇燃料（经 HNO₃ 稀释 10 倍后）中的 Cu、Fe、Na 和 S 的行业要求，符合 ASTM D4806 和 ANP 第 19 号决议的规定。加标回收率结果处于预期限值内，表明具有优异的准确度。精密度优于 3.3% RSD，且 2.5 小时分析过程中得到的稳定性处于预期值 ±10% 以内。

在同步垂直双向观测 (SVDV) 模式下运行的 5100 系统将垂直取向炬管的稳定性与水平观测 ICP-OES 的灵敏度相结合。先进的 DSC 技术能够在一次读数过

程中同时获得水平和垂直等离子体观测数据，从而实现快速的同步数据采集，并确保每个样品消耗的氩气量低于或不超过单向观测 ICP-OES。

参考文献

1. American Society for Testing and Materials – ASTM D4806 – Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. 2015
2. Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, Resolution ANP Resolution number 19, D.O.U. April 16, 2015

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 25 日出版
出版号：5991-6198ZHCN



Agilent Technologies