

配备外部气体控制模块的 Agilent 4200 MP-AES 测定甲醇中的主要元素

应用简报
石油化工

作者

Elizabeth Kulikov
安捷伦科技公司，澳大利亚



前言

甲醇制烯烃 (MTO) 作为一种生产低碳烯烃（乙烯和丙烯）的替代方法，呈现出快速增长势头，应用广泛度超过了石脑油蒸气和流化催化裂化等传统方法。由于中国有着充足的天然气和煤制甲醇供应，MTO 通过甲醇生成烯烃的技术路线具有低成本的优势，在中国具有可观的商业化前景。然而，MTO 工艺中使用的催化剂容易受甲醇原料中的某些杂质影响而失活。甲醇中存在的钙、钾、镁和钠等主要元素会影响 MTO 工艺中催化剂的活性。

微波等离子体原子发射光谱 (MP-AES) 作为火焰原子吸收光谱 (FAAS) 的一种成本更低、更安全的替代技术，日益广泛地用于对有机样品进行多元素分析。对使用有机溶剂的实验室而言，需要对 FAAS 中的火焰进行持续监控，这是一件令人头疼的事。

Agilent 4200 MP-AES 使用磁耦合微波能量产生稳定可靠的等离子体，能够直接测量有机溶剂中的主要元素。

MP-AES 的优势

- 技术安全且运行成本低：使用杜瓦瓶或氮气发生器供应的氮气产生微波等离子体。无需使用昂贵和/或有害气体，允许长时间无人值守操作
- 适用于复杂有机样品的高性能：采用外部气体控制模块 (EGCM) 附件，可以向等离子体中加入空气以免产生积碳并减少等离子体中由碳物质引起的背景发射
- 简便易用：直观的 MP Expert 软件的程序和自动化硬件功能（如即插即用式炬管）简化了仪器设置和方法开发

本应用简报介绍了使用配有 EGCM 附件的 Agilent 4200 MP-AES 测定甲醇中的主要元素。

实验部分

仪器

所有测量均采用配有安捷伦有机物分析套件（包括 EGCM、OneNeb 雾化器和耐腐蚀溶剂管线）并结合 IsoMist 程序化温控雾化室的 Agilent 4200 MP-AES 进行。EGCM 将空气注入等离子体并最大程度减少了炬管上的积碳，从而避免了有机样品分析可能造成的等离子体不稳定。它还可降低有机溶剂的碳发射信号，以获得更高的灵敏度和更低的检测限。例如，使用配备和未配备 EGCM 附件的 4200 MP-AES 测定了甲醇中 K 766.491 nm 的仪器检测限 (IDL)。结果显示 IDL 分别为 1.23 ppb 和 0.24 ppb，表明使用 EGCM 能够使有机溶剂获得更低的 IDL。

OneNeb 惰性雾化器与其他雾化器相比，可提供较高的有机溶剂雾化效率和较窄的小液滴分布范围。利用冷却雾化室减少等离子体中的蒸气负荷。仪器运行参数和方法条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 4200 MP-AES 操作条件

参数	值			
	Ca	Mg	Na	K
元素				
波长 (nm)	422.673	285.213	588.995	766.491
读取时间 (s)	10	5	10	5
背景校正	离峰	自动	离峰	自动
雾化器	OneNeb			
雾化器流速 (L/min)	1			
雾化室	IsoMist 温控雾化室			
雾化室温度 (°C)	0			
泵速 (rpm)	10			
样品泵管	橙色/绿色有机			
废液泵管	蓝色/蓝色有机			
EGCM	打开			
空气注入流速	高			
重复次数	3			
样品提升延迟 (s)	10			
冲洗时间 (s)	30			
稳定时间 (s)	10			
气源	杜瓦瓶氮气			

样品与样品前处理

使用由商业生产工艺获得的预蒸馏粗甲醇（纯度 100%）样品进行分析。样品不经任何前处理，直接进行分析。

Ca、K、Mg 和 Na 的多元素校准标样由安捷伦 1000 mg/L 单元素储备液制得，配置好的校准液浓度为 25 ppb、50 ppb 和 100 ppb。所有校准空白和标样均以粗甲醇作为稀释剂进行配制。

为测试甲醇中 Ca、K、Mg 和 Na 的回收率，在样品中加入 30 ppb 的各元素标样。

结果与讨论

工作浓度范围

所有元素在校准范围内均表现出优异的线性，各个校准系数均高于 0.999（表 2），所有元素每个数据点的校准误差均小于 10%（表 3）。图 1 显示了 Na 588.995 nm 的校准曲线。

表 2. 波长与工作校准浓度范围

元素与谱线 (nm)	浓度范围 (ppb)	浓度系数
Ca 422.673	0-100	0.99946
Mg 285.213	0-100	0.99978
Na 588.995	0-100	0.99988
K 766.491	0-100	0.99963

图 1. Na 588.995 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 0.99988

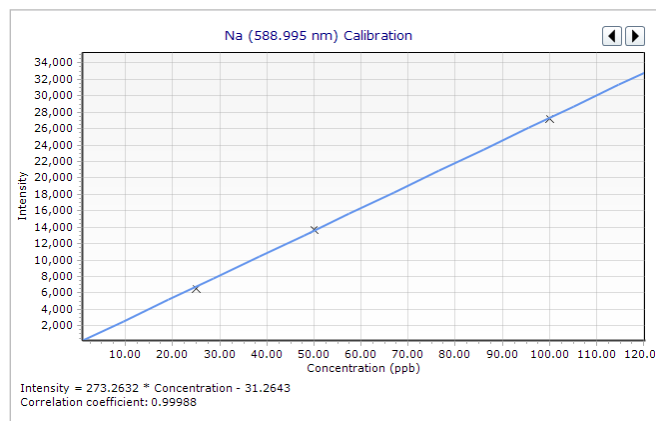


表 3. Na 588.995 nm 的各个校准点的校准误差 (%)

标样	校准误差 (%)
空白	0.00
标样 1-25 ppb	4.15
标样 2-50 ppb	1.11
标样 3-100 ppb	0.01

方法检测限 (MDL)

表 4 所示的 MDL 基于分析过程中对 30 ppb 加标样品重复测定 10 次所得结果的 3 倍标准差。四种分析元素的每一种元素均获得了小于 3 ppb 的 MDL。

表 4. 元素波长与 MDL

元素	波长 (nm)	MDL (ppb)
Ca	422.673	1.57
K	766.491	1.35
Mg	285.213	0.93
Na	588.995	2.75

加标回收率

为验证方法，对加标浓度 30 ppb 的甲醇样品重复测定 10 次。在两台仪器上进行测定，每台仪器上三次，共测定六次。在每种情况下均重新装载即插即用式炬管，以证明 MP 能够获得可重现的结果。发现各种元素的平均加标回收率在 97% 至 102% 之间，具有良好的精密度。甲醇中 Ca、K、Mg 和 Na 的测定值处于指定值的 $\pm 10\%$ 以内。结果如表 5 所示。

表 5. 甲醇中 30 ppb Ca、K、Mg 和 Na 的加标回收率

元素	Ca 422.673	K 766.491	Mg 285.413	Na 588.995
测定值 (平均值, n = 6, ppb)	29.17	30.16	30.58	30.11
指定值 (ppb)	30	30	30	30
%RSD	1.79	1.50	1.02	3.05
%回收率	97	101	102	100

长期稳定性 (LTS)

通过在 2 小时内连续分析 Na、K、Mg 和 Ca 加标浓度为 30 ppb 的甲醇样品来测定 Agilent 4200 MP-AES 的 LTS。所得的稳定性曲线（图 2）表明所有四种元素均获得了优异的稳定性 ($< 4\%$ RSD)（表 6）。

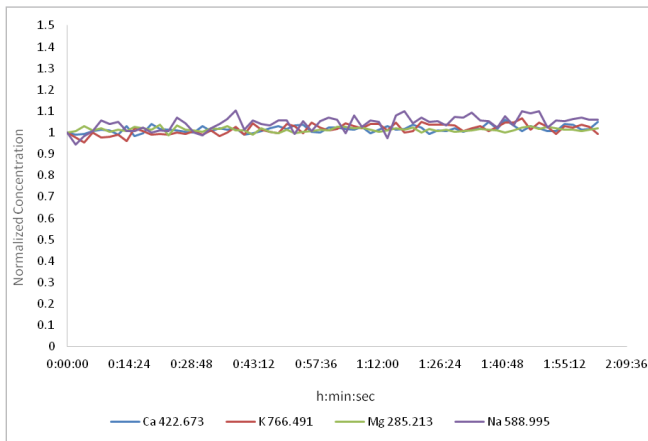


图 2. 2 小时内测得的加标浓度为 30 ppb 的甲醇样品中 Na、K、Mg 和 Ca 的归一化浓度

表 6. 甲醇中 30 ppb Ca、K、Mg 和 Na 的 LTS %RSD 结果

元素	波长 (nm)	%RSD
Ca	422.673	1.55
K	766.491	2.34
Mg	285.213	1.00
Na	588.995	3.25

结论

Agilent 4200 MP-AES 非常适合用于分析挥发性有机溶剂。在本研究中，EGCM 附件和 Isomist 温控雾化室确保获得优异的等离子体稳定性，可直接分析甲醇中 ppb 级的 Na、K、Ca 和 Mg。MP-AES 表现出：

- 强大的分析性能以及个位 ppb 级 MDL，所有元素的 30 ppb 加标回收率均在目标值的 $\pm 10\%$ 以内
- 优异的长期稳定性，所有四种元素的 %RSD 值均小于 4%

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，2015
2015年11月25日，中国出版
出版号：5991-6469CHCN