iCAP 7000 Series ICP-OES 测定汽油中硅含量

李小波
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

简介

在石油炼制过程中，硅树胶作为润滑剂添加剂被添加到汽油中，或在燃油炼制完成后将一些废溶剂掺入到汽油中而造成汽油中含有硅。汽油中硅含量即使很低也会导致氧气传感器失效，同时在发动机中和催化转换器上产生大量沉积物。英国《卫报》曾经有报道，英国数千的机动车主们纷纷陷入“病油”的恐慌中，这些被污染的汽油致使汽车突然熄火，而导致这些问题的原因就是汽油中检测出远超正常值的硅含量。

目前汽油中硅测定有参照 ASTM 方法，如 ASTM D5185 使用过的润滑油中添加剂元素磨损金属和污染物以及基础油中某些元素的 ICP 光谱测定，以及 ASTM D7111 中间蒸馏燃油中微量元素的 ICP 光谱测定。除直接进样外，还有高温灰化再酸消解的方法。但无论是国家标准还是石化行业标准都没有相关的测试方法。

本方法分别采用半导体制冷雾化室全汽油进样和用航煤稀释汽油进样标准加入法 ICP 光谱测定。实验中对于等离子参数进行优化，通过等离子体辅助气加氧消除了炬管的积碳问题，保持长时间连续测定的稳定性，同时对 2 种方法进行了比较。

实验部分

仪器介绍

Thermo Scientific iCAP 7000 系列 ICP 等离子体发射光谱仪石化油品分析的显著特点：

- 优化的进样包可以适合各种油品分析，改善等离子体稳定性和灵敏度；



- EMT 耐基体效应炬管可以保持系统的长期稳定性，尤其对于如油品等复杂基体直接进样；
- 人体工学设计的进样系统，可以简便快速地进行维护和更换
- 新型固态 RF 发生器采用变频快速匹配，适合于有机、高基体等样品直接进样；
- 等离子体观测高度可调节以减少基体效应；
- 独特的 RACID86 检测器可以防溢出，减少由于有机样品中强的碳发射线对相邻谱线的影响
- 高分辨率，200nm 处光学分辨率为 0.007nm，P213.618、Cu213.598nm 谱线可完全分开；
- FullFrame 全谱摄谱功能，可以方便进行方法开发

方法提要

分别使用 IsoMist 半导体制冷雾室汽油直接导入及用航煤稀释，采用垂直观测方式，标准加入法测定以消除油品基体不同导致雾化效率差异而使结果不准确。

ThermoFisher SCIENTIFIC

试剂

- Conostan 21 油标 (900mg/kg)
- Conostan 20 # 基础油
- 航煤
- 汽油实际样品

实验设备及器皿

- 万分之一天平
- 20~100uL、200~1000uL 微量移液器 (Fisher Scientific)
- 60mL HPDE 塑料瓶 (NALGENE)
- 高纯氧气 (带 Gentec 精密减压阀 分压 0-1.6MPa)

汽油样品加标及稀释

称取约 2g Conostan S21 900mg/kg 油标用 20 # 基础油稀释到 72g，得到含量约为 25mg/kg 的混合储备油标

1) 分别称取约 0，0.1，1.0 和 5.0g 储备油标于 60mlHDPE 塑料瓶中，直接加入汽油称量约为 25g，分别记录油标和最终汽油稀释准确重量，已计算加标后的浓度。

2) 分别称取约 0，0.5, 1.0 和 2.0g 混合储备油标，加入空白航煤至 20g，再加入汽油 5g 至总质量为 25g。分别记录油标和最终稀释准确重量，已计算加标后的浓度。

仪器参数

表 1 . 仪器参数

仪器条件	汽油直接进样	航煤稀释进样
观测方式	垂直	垂直
进样泵管	Viton 橙 / 白 ID=0.64	Viton 橙 / 白 ID=0.64
排液泵管	Viton 白 / 白 ID=1.02	Viton 白 / 白 ID=1.02
泵速	25 rpm	25 rpm
雾化器	同心雾化器	V 型槽雾化器
载气流量	0.35 L/min	0.35L/min①
雾化室	IsoMist 制冷雾化室 -10℃	带缓冲管漩流雾室
炬管	EMT torch	EMT torch
炬管中心管	石英，1.0mm	石英，1.0mm
RF 功率	1250 W	1150W
冷却气流量	12 L/min	12L/min
辅助气流量	1.5 L/min	1.0 L/min
附加加氧流量	10ml/min	10ml/min
积分时间	15 秒	15 秒

方法优化

1、汽油直接进样等离子条件选择

汽油在室温下饱和蒸气压高，是易挥发油品。要维持等离子体稳定，在测样中不熄火通常可采用两种方法： 用低挥发性的溶剂稀释如航煤或者采用半导体冷却雾室，这样降低雾室温度以降低汽油的挥发性。同时在辅助气上加氧 10ml/min 以消除炬管和中心管积碳，保持结果的长期稳定性。

1）采用 IsoMist 制冷雾化室：RF 功率和雾化器气体流量优化，固定冷却气流量 12L/min，辅助气流量 1.5L/min，泵速 25rpm。雾化器流量从 0.3，0.35，0.4，0.5L/min 对等离子稳定性、信号强度稳定性和灵敏度进行实验。结果发现，0.3L/min 可以获得较好的信号强度，但 RF 等离子体不稳定容易熄火。0.4L/min 流量等离子体稳定，不熄火，但信号不稳定，到 0.5L/min 流速时内焰上升很高，基体干扰严重，信号急剧下降。以 Si2516 的 Subarray 图为例，最终雾化器气体流量选择为 0.35L/min。等离子体功率，分别测试 1150W 和 1250W，1150W 可以维持等离子体，为提升 IsoMist 制冷温度到 -10 度，将 RF 功率调到 1250W。

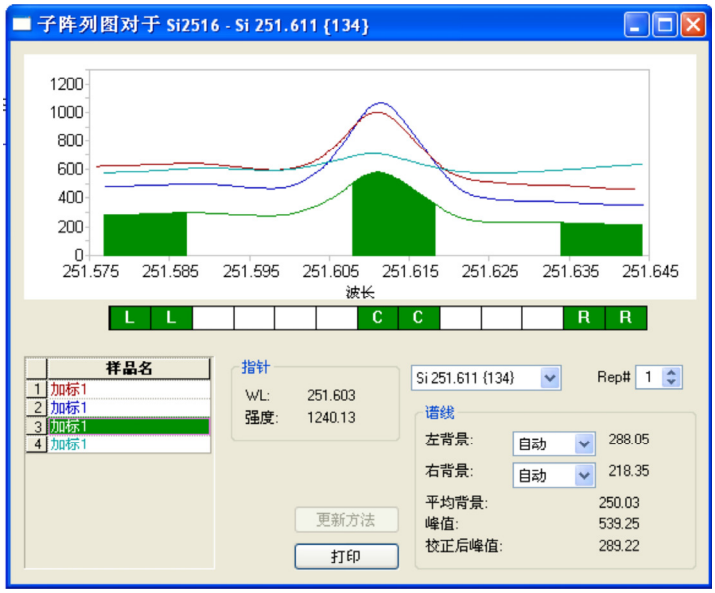


图 1. 1 到 4 分别对应 0.3，0.35 0.4 和 0.5L/min 载气流量的 Si251.6nm subarray 图

2）航煤稀释：由于航煤的低挥发性，在 1 份汽油中加入 2 份航煤就可获得稳定的等离子体，即便在 1150W 的功率下。就上述载气流量进行测试，得到最佳流量为 0.35L/min。同样辅助气的流量可以降低到 1.0L/min，使得等离子炬底部轮廓正好为工作线圈的下部。

2、航煤稀释比列的影响

在不用制冷雾化室的情况下，通过优化等离子体条件，虽然用航煤稀释 3 倍可以获得稳定的等离子炬焰。但 3 倍稀释的等离子体绿色内焰较高，使得背景基线提高，灵敏度降低。因此需要提高稀释倍数，减少等离子体内焰高度，以提高测定的信噪比。本方法采用航煤 5 倍稀释，见图 2。

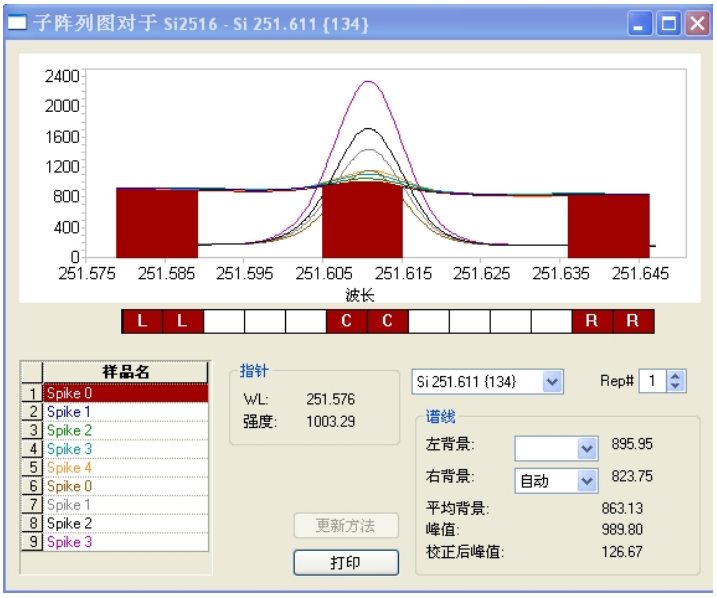
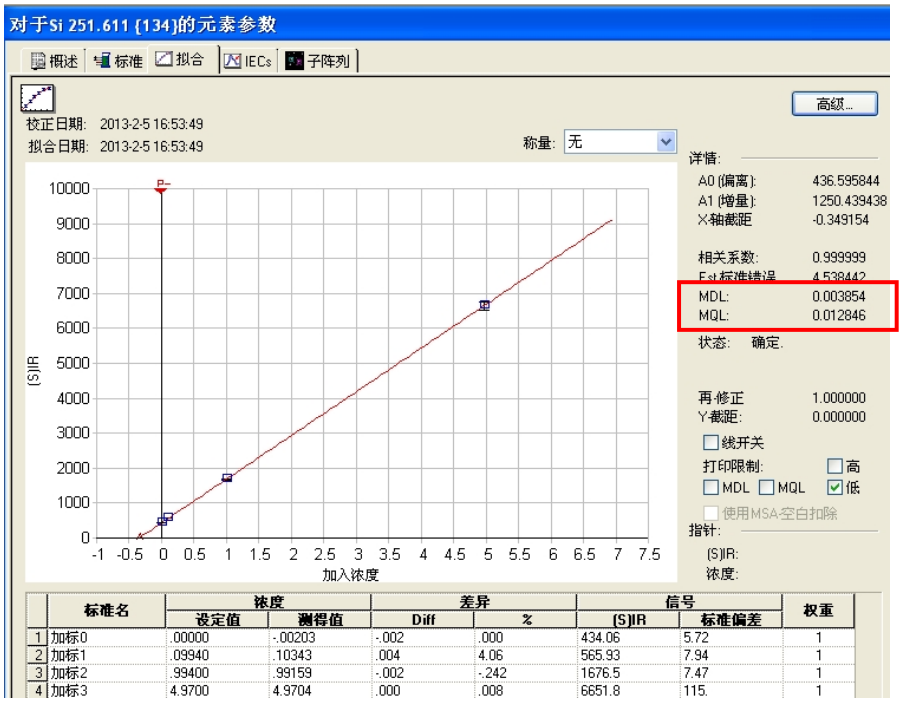


图 2. 航煤 3 倍稀释和 5 倍稀释的对比。中间为 2 倍稀释，从 0 到 2ug/g 加标，信号强度差异较小。而 5 倍稀释，同样浓度加标，信号强度明显提高。

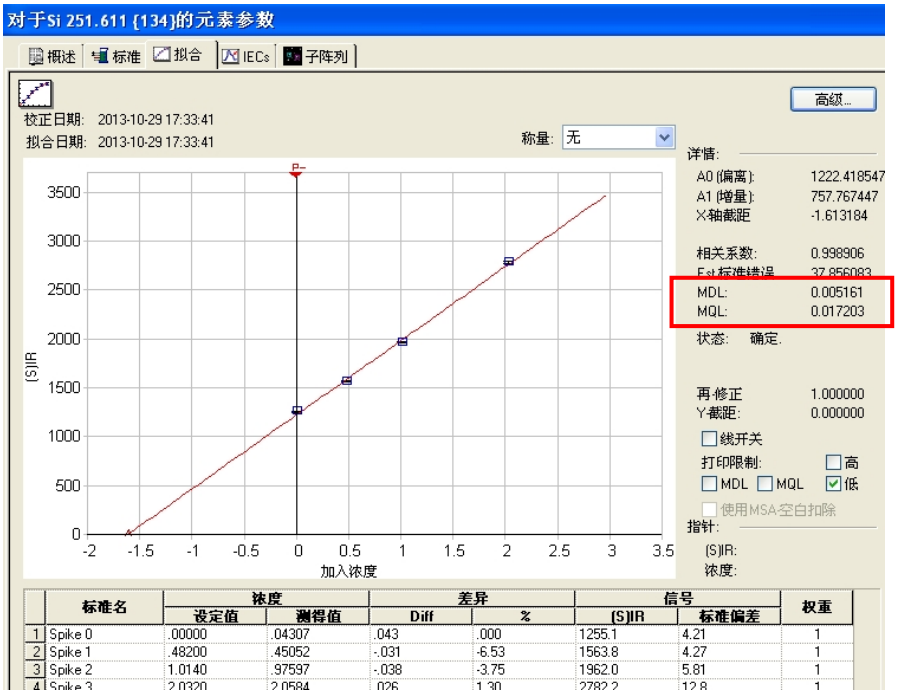
测定结果

1、标准曲线

1）汽油直接进样：按照上述等离子体条件，采用标准加入法，测得汽油加标线性回归曲线。从线性回归图中推算，方法检出限 MDL 为 0.0038ug/g，测定下限 MQL 为 0.012 ug/g，具有较高的测定灵敏度。



2）航煤稀释 5 倍进样：在上述等离子体条件下，标准加入并航煤稀释，测得 Si 的线性回归曲线。从图上方法检出限 MDL 为 0.005ug/g，那么乘以稀释倍数后折算汽油中方法检出限为 0.025ug/g。另从图中看到 Si 的含量较高为 1.6ug/g，检查后发现是航煤的空白较高，所以此方法可靠性受到航煤纯度的影响。



2、实测样品结果

取汽油样品 3 份，分别按照上述等离子条件进行测定，得到结果见下表 1：

表 1. 汽油实际样品测定结果

样品编号	汽油直接进样 ug/g	5 倍航煤稀释进样 ug/g		
		测得值	航煤空白	扣除航煤空白值
W1212-001	0.69	1.61	1.81	0.80
W1302-001	0.17	1.52	1.81	0.36
W1301-010	0.52	1.58	1.81	0.68

3、实际样品回收率

取汽油样品 2 份，分别加入油标采用直接进样测定，获得回收率结果，见表 2：

表 2. 汽油中 Si 回收率测试结果

样品编号	含量	加标量	测定值	回收率 %
W1302-001	0.17	0.482	0.703	109.8
W1302-001	0.17	1.014	1.111	92.8

4、实际样品测定的稳定性

取汽油样品进行 10 次测定的短稳测试，结果见表 3：

表 3. 汽油 Si10 次测定的稳定性

方法	样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	短稳 %
直接进样	W1212-001	0.717	0.712	0.748	0.704	0.688	0.689	0.675	0.680	0.673	0.662	3.69
航煤稀释	SQC	1.650	1.661	1.658	1.655	1.634	1.660	1.657	1.659	1.640	1.645	0.56

实验结论

从实验结果得出，无论是汽油直接进样还是用航煤稀释测定，其方法检出限都可以满足汽油中微量硅测定的要求，尽管目前汽油国家标准中还没有硅限量的规定。采用 IsoMist 制冷雾化室实现汽油直接进样，方法简便快速，配合辅助气加氧，可以消除炬管积碳，保持长期测定的稳定性。航煤稀释进样测定，无需雾化室制冷装置，适用性更加广泛，但其测定准确度受到航煤空白的影响，之前需要对航煤空白值进行测定。标准加入法使得基体保持一致，避免雾化效率差异而造成物理干扰，方法回收率在 90 ~ 110%。