



中华人民共和国国家标准

GB/T 33647—2017

车用汽油中硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Determination of silicon content in motor gasoline—
Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本标准起草单位:国家石油石化产品质量监督检验中心(广东)、国家石油产品质量监督检验中心(沈阳)、中国石油天然气股份有限公司东北销售分公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本标准主要起草人:闻环、张文媚、吕焕明、杨丽华、高萍、王轲、何京、刘慧琴。

引 言

车用汽油中的硅,可引起氧传感器失灵,经燃烧后生成二氧化硅,在发动机和催化转化器内形成沉积物,致使汽车发动机发生故障。本标准提供了采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定车用汽油中硅含量的试验方法。本标准可用于测定车用汽油中的有机硅化合物,对颗粒粒径为 $15\ \mu\text{m}$ 以下的无机硅化合物也能够检测到。

车用汽油中硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

1 范围

本标准规定了采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定车用汽油中硅含量的试验方法。

本标准适用于测定硅含量为 1.0 mg/kg~50.0 mg/kg 的车用汽油(含氧化合物体积分数不超过 15%),例如含甲基叔丁基醚的车用汽油、车用甲醇汽油(M15)和车用乙醇汽油(E10)。对于硅含量高于 50.0 mg/kg 的车用汽油样品,可经更高比例异辛烷稀释后按照本标准方法测定,但其精密度暂未统计。

采用本标准进行检测时,车用汽油中的某些元素如硫、铅、铁、锰、磷和氯,不会对硅含量测定结果造成干扰影响。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 17476 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测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)

3 方法概要

将一份经过准确称量的车用汽油样品,用异辛烷作为稀释溶剂按 1:4 质量比进行稀释。通过蠕动泵将试样溶液导入 ICP-OES 仪器中进行测定。将试样溶液测定的发射信号响应值与标准工作曲线进行比较,计算试样中的硅含量。

4 干扰

4.1 光谱干扰

4.1.1 为了测量光谱的干扰,所有试样溶液硅含量应落在标准工作曲线的线性范围内。

4.1.2 光谱干扰通常可以通过选择合适的分析波长来避免。如果光谱干扰仍不可避免,需要按照仪器厂家提供的操作说明书进行光谱校正。

4.1.3 如果通过以上方法无法消除干扰时,可根据 GB/T 17476 中光谱干扰校正的经验方法进行校正。

4.2 黏度影响

试样溶液和标准溶液的黏度不同,可能会引起进样速率和雾化效率的不同。这些差别对分析准确度会带来不利影响,通过蠕动泵进样和对试样溶液进行基体匹配,可减少该影响。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

具备有石英炬管的 ICP 仪器和高频发生器(RF-Generator)能形成等离子体的发射光谱仪,推荐配备加氧装置和雾化室制冷装置。

5.2 雾化器

可以使用同心雾化器或高盐雾化器。汽油试样通常无肉眼可见颗粒物,使用同心雾化器可获得更高的灵敏度。

注:使用不同类型的雾化器可能会影响硅含量测定结果。

5.3 蠕动泵(推荐使用)

为了提供稳定的进样操作,推荐使用蠕动泵进样,泵速范围为 0.5 mL/min~3 mL/min。

5.4 蠕动泵进样管

蠕动泵进样管的使用性能应确保与有机溶剂(稀释剂)接触至少 6 h 而不会出现溶胀、溶解、变硬等形状变化,推荐使用合成橡胶管。

5.5 试样容器

30 mL~120 mL 带螺纹盖的塑料瓶或玻璃瓶。

5.6 天平

精确至 0.000 1 g。

6 试剂和材料

6.1 异辛烷:分析纯。

6.2 硅有机标准物质:配制或购买浓度不低于 500 mg/kg 的硅有机标准溶液,例如,纯度大于 99% 的六甲基二硅氧烷用异辛烷稀释配制得到 1 000 mg/kg 硅有机标准溶液。

注:对于硅含量高于 100 mg/kg 的车用汽油样品,使用六甲基二硅氧烷作为标准物质更为合适,基础油为基体的硅有机标准溶液可能会导致检测结果偏高。

6.3 氩气、氧气:纯度不低于 99.995%(体积分数)。

6.4 10%(质量分数)硝酸溶液。

6.5 质量控制(QC)样品:选取与待测车用汽油硅含量相近的车用汽油样品作为 QC 样品,也可以采用适量的硅有机标准物质用异辛烷稀释制备得到。QC 样品建议采用带螺纹盖的玻璃瓶密封盛装,在低于 10 °C 环境下避光储存。

7 取样

按照 GB/T 4756 的标准要求取样。

8 标准溶液和试样溶液的制备

8.1 空白溶液

用异辛烷作为空白溶液。

8.2 标准溶液的制备

称取 0.5 g(准确至 0.000 1 g)浓度为 1 000 mg/kg 的硅有机标准溶液盛于 100 mL 玻璃或塑料样品瓶中,加入约 49.5 g 异辛烷稀释后准确称量,摇匀,得到 10.0 mg/kg 硅标准溶液。再取该标准溶液经异辛烷稀释,分别配制 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg 的硅系列标准溶液。

8.3 试样溶液制备

称取 5 g(准确至 0.000 1 g)车用汽油样品置于试样容器中,样品:异辛烷按 1:4 质量比进行稀释后再次称重,充分摇匀并加盖密封保存待测。当样品硅含量过高时,允许采用更高的稀释比。

9 仪器准备

9.1 仪器条件

由于各种仪器及 ICP 激发源之间设备的差异,故不能给出统一固定的仪器操作条件。请参考各仪器操作手册中给出的有机溶剂进样的操作条件,建立其选择使用有机溶剂测定的仪器操作条件。表 1 中列举的 ICP-OES 典型设置条件是在辅助气中加入氧气。如果在载气中加入氧气,氧气流量和载气流量应适当降低。开机后,应按照仪器操作手册推荐时间进行仪器预热。等离子体点燃后,先吸入异辛烷溶剂至进样系统,并观察等离子体状态是否稳定。如果发现石英炬管内壁有积炭生成,立即停止进样,更换石英炬管并查找问题原因。

表 1 硅含量测定的 ICP-OES 典型设置条件

发射功率	1 500 W	冷却气(氩气)流速	14 L/min~15 L/min
观测方式	垂直型	载气(氩气)流速	0.5 L/min~0.8 L/min
雾化室温度	-10 ℃	辅助气(氩气)流速	0.8 L/min~1.2 L/min
硅检测波长	251.612 nm、288.158 nm	氧气流速	0.02 L/min~0.05 L/min

9.2 试样容器

试样容器在使用前先用 10%(质量分数)硝酸溶液清洗,然后用蒸馏水反复冲洗数次,晾干。不要直接使用盛装过高硅含量样品的试样容器。

10 校准

10.1 对空白溶液(8.1)和硅系列标准溶液(8.2)分别进行测定,每个溶液重复测定三次。在确定标准溶液中硅的平均响应值前,要从每一个标准溶液的信号响应值中减去平均空白响应值。

10.2 在每一个硅标准溶液测定后,用异辛烷溶剂冲洗进样系统。如果高浓度硅标准溶液测定后,用异辛烷冲洗并检查溶剂信号响应值,确保进样系统中的硅被冲洗干净。

10.3 建立以标准溶液硅含量(mg/kg)为X轴,平均响应值为Y轴的标准工作曲线。标准工作曲线的线性相关系数应至少不低于0.99。试样溶液的测定浓度应落在标准工作曲线线性范围内。

10.4 每天测定样品时须用标准溶液检查系统性能至少一次。

11 试验步骤

11.1 空白溶液(8.1)和试样溶液(8.3),按照与标准溶液相同的测定条件进行测定。每次吸入试样溶液前,先喷雾异辛烷溶剂60 s,再测定试样溶液中硅的发射信号响应值。

11.2 空白溶液和试样溶液重复测定三次。在确定试样溶液中硅的平均响应值前,要从每一个试样溶液的信号响应值中减去平均空白响应值。

12 结果计算

车用汽油样品中的硅含量X[单位为毫克每千克(mg/kg)]按式(1)进行计算:

$$X = (I_s - I_{bk}) / (S \times K_g) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

I_s ——试样溶液中硅的平均响应值;

I_{bk} ——空白的平均响应值;

S ——标准曲线斜率(kg/mg);

K_g ——质量稀释系数,即样品质量/样品加稀释溶剂的总质量(g/g)。

13 质量控制

13.1 使用QC样品前,应确定QC样品的平均值和控制限。

13.2 建议每天测定样品时用QC样品检查一次。当测定大批量样品时,应增加QC样品检查频次。

13.3 如果所得结果超出控制限,为了确保结果的准确性,需对仪器进行再校准,重新测定样品。

14 精密度

14.1 概述

根据GB/T 6683的方法,本标准的精密度是通过12家协作实验室对硅含量在1.0 mg/kg~50.0 mg/kg范围的5个车用汽油样品的测试结果得出的。协作实验室所使用的仪器均配有加氧装置和雾化室制冷装置。按下列规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

14.2 重复性 r

同一操作人员,采用相同设备,在稳定的操作条件下,对同一试样连续测定两次所得结果之差不应超过式(2)的计算值:

$$r = 0.365x^{0.505} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

x ——两个试验结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

14.3 再现性 R

不同操作人员在不同实验室,对相同的试样所得两个单一、独立测定结果之差不应超过式(3)的计

算值:

$$R = 0.623x^{0.737}$$

.....(3)

式中:

x ——两个试验结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

14.4 偏差

方法的偏差未确定。

15 试验报告

硅含量结果报告精确至 0.1 mg/kg。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法
-