

# 火焰原子吸收光谱仪测定燃用汽油中的铅、铁、锰含量

李小白

大同市综合检验检测中心 山西大同 037000

**摘要:** 随着环保对汽车尾气排放标准的逐年提高,汽油添加剂的使用更是有着严格的要求,其中如四乙基铅、二茂铁和MMT(有机锰化合物)等是严禁添加到汽油中的。通过对其金属元素含量的测定,来检测其是否有添加。原子吸收光谱法因其高精密度、低检出限、分析速度快等优点被检验检测机构重点采用。利用火焰原子吸收光谱仪测定汽油中的铅、铁、锰含量,并进行加标回收实验,验证方法的准确性。

**关键词:** 火焰原子吸收; 铅铁锰元素; 燃用汽油

## Flame atomic absorption determines the content of lead, iron and manganese in burned gasoline

Xiaobai Li

Comprehensive Inspection and Testing Center Datong, Shanxi Province 037000

**Abstract:** With the environmental protection of automobile exhaust emission standards increased year by year, the use of gasoline additives is more stringent requirements, such as tetraethyl lead, ferrocene, and MMT (Methyl-cyclopentadienyl-Manganese-Tricarbonyl) are strictly prohibited to add to gasoline. Through the determination of its metal element content, to detect whether it has been added. Atomic absorption spectrometry (AAS) has been mainly used by inspection and testing institutions for its advantages of high precision, low detection limit, and fast analysis speed. The content of lead, iron, and manganese in gasoline was determined by a flame atomic absorption spectrometer, and the recovery experiment was carried out to verify the accuracy of the method.

**Keywords:** flame atomic absorption; lead iron manganese; combustion gasoline

### 前言:

我国现行的国家标准GB17930-2016《车用汽油》<sup>[1]</sup>和GB18351-2017《车用乙醇汽油(E10)》<sup>[2]</sup>对车用汽油中铅、铁、锰含量提出了限值要求,规定不得人为添加铅、铁、锰物质,但在石油加工及生产销售过程中,由于炼制工艺落后,又不想投资改进工艺,还要保证油品的使用性能<sup>[3-4]</sup>,特别是辛烷值和抗爆指数。有些生产单位或销售企业仍然有意向汽油中添加有机铅、铁、锰等化合物添加剂,来满足油品使用性能。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

原子吸收光谱仪AAS900H(配有铁空心阴极灯),美国PerkinElmer公司;电子天平CPA255D(分度0.0001 mg),赛多利斯公司。氯化铅、二茂铁、磷酸锰(纯度为99.50%±0.50%);甲基异丁基甲酮(MIBK,分析

纯);氯化甲基三辛基铵(国药集团化学试剂有限公司);结晶碘(分析纯);甲苯(分析纯);汽油,市售。

#### 1.2 方法概述

将用碘-甲苯溶液处理一定量的汽油试样,再用氯化甲基三辛基铵-MIBK溶液稀释,最后用空气-乙炔焰原子吸收光谱仪分别在283.3nm、248.3nm、279.5nm处测定试样中的铅、铁、锰含量。

### 2 实验过程

2.1 碘-甲苯溶液(0.03g/ml):用甲苯溶解3.0g结晶碘,并稀释到100ml。

2.2 10%(V/V)氯化甲基三辛基铵-MIBK溶液:用MIBK溶解88.0g(100 ml)氯化甲基三辛基铵,并稀释到1L。

2.3 1%(V/V)氯化甲基三辛基铵-MIBK溶液:用MIBK溶解8.8g(100 ml)氯化甲基三辛基铵,并稀释到1L。

2.4 溶剂油: 符合SH0005要求。

2.5 铅、铁、锰标准溶液 A (264.20mg/L): 分别准确称取氯化铅、二茂铁、碘酸锰 0.231g (精确至 0.10mg) 于 100 ml 烧杯中, 用 10% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液溶解, 将溶液转移到 250 ml 容量瓶中, 用 10% (V/V) 氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液稀释到刻度, 摇匀。

2.6 配制铅、铁、锰标准工作曲线溶液: 用 MIBK 将标准物质按照 GB/T8020-2015 标准经前处理配制成标准工作液, 浓度为 2.6mg/L、5.3mg/L、13.2mg/L、26.4mg/L 的标准系列工作溶液; 分别取适量标准系列工作溶液在 50mL 容量瓶中进行光谱分析, 记录吸光值, 并绘制标准曲线。

### 3 仪器准备

按照 900H 作业指导书推荐条件调整原子吸收光谱仪, 使用空气乙炔火焰得到蓝色火焰, 分别在 283.3nm 处测定铅含量、248.3nm 处测定铁含量、279.5nm 处测定锰含量 (见表 1)。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Instrument working conditions

元素	分析线 nm	狭缝带宽 mm	灯电流 mA	燃气流量 mL/min	燃烧器高度 mm
Pb	283.3	0.7	10	2.50	47.80
Fe	248.3	0.2	30	2.50	40.69
Mn	279.5	0.2	20	2.50	40.69

### 4 试样预处理

在 50mL 容量瓶中加入 30mL MIBK, 再加入 5.0mL 汽油试样, 混合均匀。加入 0.10mL (100 μL) 质量浓度为 30g/L 的碘-甲苯溶液, 混合均匀, 静止 1 min 让其完全反应。加入 5.0 mL 体积分数为 1% 的氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液, 混合均匀。用 MIBK 定容到 50mL 并混合均匀。吸喷试样溶液和铅工作标准溶液, 记录吸光度, 并经常确定零点是否漂移。

### 5 测试结果

分别在 283.3nm 处测定铅含量、248.3nm 处测定铁含量、279.5nm 处测定锰含量, 依次喷入铅、铁、锰标准工作曲线溶液和待测试样溶液, 记录吸光值。铅、铁和锰标准溶液的测定结果及标准曲线性回归方程见表 2-1, 2-2, 2-3。

### 6 验证结果

#### 6.1 精密度试验

根据 GB17930-2016 车用汽油质量指标铅含量不大于 5mg/L, 故添加浓度为 2.6mg/L, 根据测定值计算 RSD

表 2-1 铅标准曲线吸光率

Table 2-1 Absorption rate of Lead standard curve

溶液浓度 (μg/mL)	0.26	0.53	1.32	2.64
吸光率	0.011	0.024	0.059	0.114
$y=0.00433x+0.00061$ $R^2=0.999744$ $k=0.00433$				

表 2-2 铁标准曲线吸光率

Table 2-2 Absorption rate of iron standard curve

溶液浓度 (μg/mL)	0.26	0.53	1.32	2.64
吸光率	0.016	0.033	0.081	0.164
$y=0.00621x+0.000$ $R^2=0.999962$ $k=0.00621$				

表 2-3 锰标准曲线吸光率

Table 2-3 Absorption rate of mn standard curve

溶液浓度 (μg/mL)	0.26	0.53	1.32	2.64
吸光率	0.03	0.06	0.19	0.374
$y=0.01415x+0.000$ $R^2=0.997234$ $k=0.01415$				

值见表 6。

#### 6.2 回收率试验

按 GB/T8020-2015 标准要求取 92# 汽油试样 5.00mL, 根据 GB17930-2016 车用汽油质量指标铅含量不大于 5mg/L, 按表 6-2 加标量进行添加, 按 5 所述方法处理, 在上述光谱条件下进行测定, 结果见表 6-2。

表 6.2 95# 汽油中的精密度、加标回收率含量试验结果

Table 6.2 Test results of precision and recovery of

95# gasoline

样品编号	称样量 (mL)	样品含量 (mg)	加标水平 (mg)	测定值 (mg)	回收率 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
Pb-1	5.00	0	2.6	2.614	100.5	103.1	1.97
Pb-2	5.00	0	2.6	2.718	104.5		
Pb-3	5.00	0	2.6	2.691	103.5		
Pb-4	5.00	0	2.6	2.668	102.6		
Pb-5	5.00	0	2.6	2.639	101.5		
Pb-6	5.00	0	2.6	2.759	106.1		
Fe-1	5.00	0	2.6	2.724	103.2	106.0	2.00
Fe-2	5.00	0	2.6	2.762	104.6		
Fe-3	5.00	0	2.6	2.759	104.5		
Fe-4	5.00	0	2.6	2.844	108.1		
Fe-5	5.00	0	2.6	2.849	107.9		
Fe-6	5.00	0	2.6	2.850	107.9		
Mn-1	5.001	0	2.6	2.623	99.4	99.6	0.41
Mn-2	5.002	0	2.6	2.625	99.4		
Mn-3	5.003	0	2.6	2.636	99.8		
Mn-4	5.002	0	2.6	2.650	100.4		
Mn-5	5.004	0	2.6	2.622	99.3		
Mn-6	5.003	0	2.6	2.628	99.5		

### 6.3 检出限

本仪器的检出限, 根据计算公式  $D_L = \frac{K_s SD}{K}$ ,  $D_L$  为检出限, 火焰法单位为 mg/L, SD 值为 11 次空白样品测量的吸光值标准偏差, K 为标准曲线斜率,  $K_s$  是由置信水平决定的系数,  $K_s=3$ , 在误差正态分析条件下, 其置信度为 99.7%, 见表 6.3, 由公式  $D_L = \frac{3 \times 0.0003}{0.00433}$ ,  $D_L = \frac{3 \times 0.0002}{0.00621}$ ,  $D_L = \frac{3 \times 0.0004}{0.01415}$ , 经计算铅 Pb 检出限为  $D_L=0.208\text{mg/L}$ , 铁 Fe 检出限  $D_L=0.0966\text{mg/L}$ , 锰 Mn 检出限  $D_L=0.085\text{mg/L}$  满足条件。

表 6.3 11 次空白样品测量的实验结果

Table 6.3 Experimental results of 11 blank sample measurements

项目	斜率 K	吸光值标准偏差 SD
Pb	0.00433	0.0003
Fe	0.00621	0.0002
Mn	0.01415	0.0004

## 7 结果与讨论

7.1 以 95 号汽油为样品进行铅、铁、锰含量的测定

时, 进行了包括线性、检出限、精密度在内的方法学验证。验证结果均符合要求, 证明该方法对于汽油中的铅、铁、锰含量测定时准确有效。

7.2 在汽油铅、铁、锰含量测定的过程中, 应严格控制误差的引入, 从而保证结果的准确可靠。燃油汽油国标中明文禁止往汽油中添加重金属有机添加剂来提高辛烷值, 因锰剂的不完全燃烧会导致氧传感器的损坏, 而铅和铁的加入也会污染环境, 故应严格执行 GB17930-2016《车用汽油》的标准对汽油进行铅、铁、锰含量检测。

### 参考文献:

- [1] 车用汽油 GB 17930-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [2] 车用乙醇汽油 (E10) GB 18351-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [3] 马江生. 汽油牌号质量监督和判定中存在的问题[J]. 石油工业技术监督, 2004 (02): 40-41.
- [4] 李颖, 刘泽龙, 刘颖荣. GC-MS 法测定汽油中的金属抗爆剂[J]. 石油化工, 2015, 44 (02): 246-251.

