

ICP - Optical Emission Spectroscopy

作者：

Dave Hilligoss

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

利用 Avio 200 ICP-OES 按照 ASTM D4951 的 规定分析油品添加剂

引言

调和基础油和添加剂是生产润滑油的关键步骤。在这一过程中，了解和控制特定元素的浓度至关重要，这有助于优化发动机性能和延长发动机寿命。

由于这道过程十分关键，所以美国实验材料学会（ASTM）专门制定了一套监测该程序的方法，即 ASTM D4951 方法，其中包含的元素有：钡（Ba）、硼（B）、钙（Ca）、铜（Cu）、镁（Mg）、钼（Mo）、磷（P）、硫（S）和锌（Zn）。但是我们并非始终需要测量上述所有元素；混合剂和添加剂应满足相应的性能规范，不同的油型对应不同的规范，关键取决于油品的最终用途。

调油设施一般每天分析 10-40 个样品，以满足生产需求。鉴于样品数量较低、元素数量少和浓度相对高等原因，我们一般采用 X 光或 ICP-OES 进行分析，这两种技术各有优点和缺点。

本文采用珀金埃尔默公司的 Avio™ 200 ICP 发射光谱仪¹ (ICP-OES) 分析新油当中的添加剂，相比于其他 ICP-OES 系统和 X 光分析设备，它具有一系列的优势。

实验

样品和标液制备

用 V-Solv™ 稀释剂稀释新油样，按重量稀释 10 倍，加入 40 ppm 钴 (Co) 作为内标。用 75 cSt 基础油作为空白，分别加入 100 和 500 ppm V-23 混合标准溶液 (珀金埃尔默公司) 和含 5000 ppm Ca 和 1600 ppm P、Mg 和 Zn 的金属添加剂标准溶液 (MA4) (珀金埃尔默公司) 配制校准曲线。空白和所有标准的配制方法与实际样品相同。在样品分析过程中，MA4 标准溶液也被用作质控样品。

仪器条件

按照表 1 所示的条件和表 2 所列的元素与波长上进行所有分析，观测模式为径向模式，调整雾化气流量，使中心管中的绿色碳等离子体焰头处于上方平板的正下方，如图 1 所示。

表 1. Avio 200 ICP-OES 的仪器参数和条件

参数	数值
雾化器	MEINHARD® K-1
雾室	玻璃旋流雾室
射频功率	1500 W
炬管	Avio 有机物分析专用炬管
中心管	1.2 mm
等离子体气体流量	10 L/min
辅助气体流量	0.8 L/min
雾化气流量	0.40 L/min
炬管位置	-4
进样速率	1.3 mL/min
进样泵管	黑 / 黑 (内径: 0.76 mm) , Viton
排液泵管	红 / 红 (内径: 1.14 mm) , SolvaFlex
重复读取次数	3
样品冲洗延迟	40 秒
自动积分时间	最低 0.5 秒, 最高 2.0 秒

表 2. 待测元素和波长

元素	波长 (nm)
Ca	315.887
Mg	279.077
P	214.914
Zn	213.857
Co (内标)	228.616

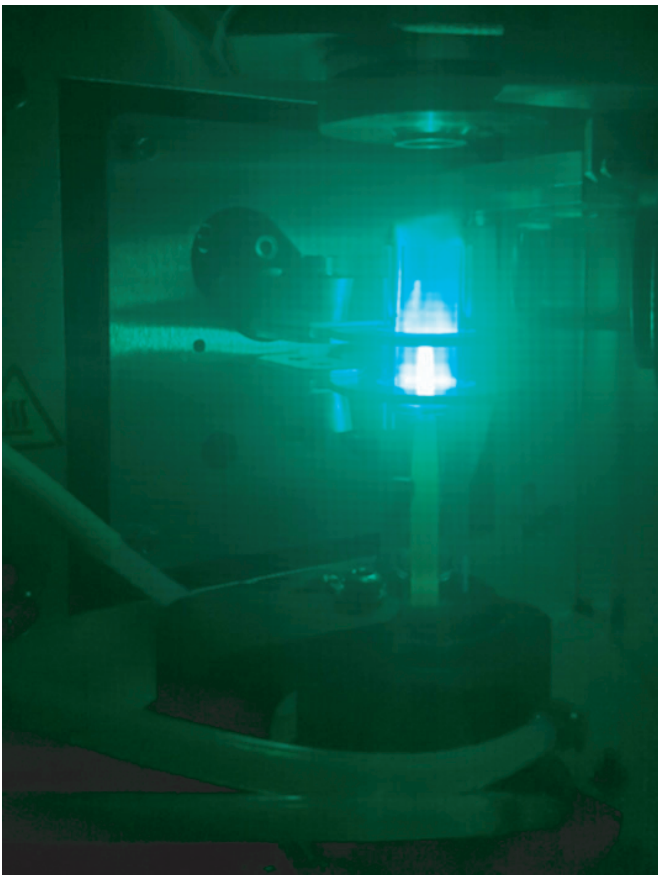


图 1. V-Solv 直接进样时，炬焰的正确高度：绿色碳焰头位于 Avio 独有的平板等离子体线圈的第二块平板处

结果与讨论

分析配方各不相同的五个新油样，对比该数据和按照 ASTM D6443 的规定通过 X 光分析法得出的数据。表 3 列出了所有结果，由此说明两次分析得出了相似的结果，证明结果的一致性。另外，每项测量结果的相对标准偏差 (RSD) 几乎都低于 1%，但低浓度元素 (油 3 和 5 中的 Mg) 由于浓度过低，导致 RSD 偏高。

与 X 光分析法比较，Avio 200 ICP-OES 具有多项优点，包括样品处理量、操作简易性等，并且可以用加入内标的方法校准和测量不同的油配方，而不必与每种油的成分匹配。另外，用 X 光分析油中的添加剂还会受到干扰，因此需要进行数学或物理校正，而这两者都需要运行附加标准。但是利用 ICP-OES 进行分析时不会受到干扰，因此测量更简单、更快速、更准确。X 光和 ICP-OES 的另一个重大区别就是测量高浓度元素的能力。X 光技术需要进一步稀释样品，但如果利用 Avio 200，可以在衰减模式下运行相同的样品，它会有选择性地只抑制相关元素的信号，而不会影响其他元素的灵敏度。

表 3. 不同配方的五种新油样的结果

油样	元素	浓度 (ppm)	X 光结果 (ppm)
1	Ca	1136	1131
	Mg	1017	1045
	P	1114	1131
	Zn	1284	1291
2	Ca	1372	1404
	Mg	842	863
	P	1141	1170
	Zn	1321	1353
3	Ca	2457	2494
	Mg	19	11
	P	710	756
	Zn	875	843
4	Ca	1338	1342
	Mg	827	838
	P	994	991
	Zn	1142	1139

一般的调油厂每日运行约 20 个样品，因此我们进行了 20 个样品稳定性运行实验，即每检测 5 个样品后紧接着读取质控样品（MA4）。按此顺序重复进行，标准样品读取 4 次。所有检测结果介于标准值的 $\pm 2\%$ 以内，第一次和最后一次质控样品回收率列于表 4。该结果证明了该方法的稳定性，因此一般的调油厂都可以利用 Avio 200 ICP-OES 简单地完成每天的分析任务。

Avio 200 ICP-OES 的稳定性得益于它优异的性能。首先，垂直炬管设计保证任何未电离物质都将沿炬管回流，而不会沉积在中心管中，否则会使碳更快地堆积在中心管和炬管上。切割气体切断等离子体的尾端，防止轴向窗口上的样品沉积。虽然本次分析没有用到轴向模式，但正是由于具有该特征，可以在其他分析中使用 Avio，而不用担心沉积或锥维护。最后一点，Avio 具有独特的平板等离子体（Flat Plate™）技术，可以生成非常稳定的等离子体（如图 1 所示），无需主动冷却，减少了维护需求。平板等离子体还能减少氩的消耗量，分析所需的氩总量仅为 11.2 L/min。

ICP 对调油厂的另一个重要用途就是检查油配方中的其他添加剂（例如，洗涤剂、分散剂和粘度改良剂等等），用于测定元素污染，这些污染物有可能改变最终产品的添加水平。

表 4. 20 个样品分析实验的第一次和最后一次质控检验样品

样品	元素	测定值 (ppm)	% 回收率
第一次质控	Ca	4994	100
	Mg	1614	101
	P	1602	100
	Zn	1587	99
最后一次质控	Ca	5093	102
	Mg	1631	102
	P	1630	102
	Zn	1625	102

结论

本文证明，可以利用 Avio 200 ICP-OES 按照 ASTM D4951 方法的规定分析多种润滑油样品的油品添加剂。采用外标法，这款仪器的设计能确保准确稳定地分析不同的油配方，而无需与特定的油成分匹配。

使用的耗材

耗材	货号
进样泵管，黑 / 黑（内径：0.76 mm），Viton	N0773118
排液泵管，红 / 红（内径：1.14 mm），SolvaFlex	09923037
金属元素标准溶液，MA4	N9308259 (100 g) N0776108 (200 g) N9308333 (400 g)
V-23 磨损金属标准溶液，100 μ g/g	N9308245 (100 g) N0776105 (200 g) N9308318 (400 g)
V-23 磨损金属标准溶液，500 μ g/g	N9308249 (100 g) N0776106 (200 g) N9308320 (400 g)
钴内标，6% 烃类油介质	N0776107 (200 g) N9304168 (400 g)
V-Solv 溶剂	N9308265 (1 加仑) N9308378 (5 加仑)
样品管，17 $\times$ 100 mm，1200	N0777167

参考文献

1. <http://www.perkinelmer.com/product/avio-200-icp-optical-emission-spectrometer-avio200>