

使用 Agilent 5100 垂直观测 (RV) ICP-OES 根据 ASTM D5185 方法提高油样中金属测定的分析效率

应用简报

石油化工

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

利用垂直观测等离子体 ICP-OES 测定油品中的金属是一种行之有效的技术，对于采用 ASTM 标准测试方法 D5185-13 的实验室而言尤其如此。该方法指定了 ICP-OES 作为已使用及未使用的润滑油和基础油中 22 种元素的快速测定方法以及废油中磨损金属（如 Fe、Cu 和 Al）的快速筛查方法。分析人员使用此测试监测设备的磨损状况，指示复合添加剂的混合效率，或用于基础油中金属含量测定以进行质量保证^[1]。

Agilent 5100 垂直观测 (RV) ICP-OES 将分析性能提升到了全新水平，尤其在稳定性、分析速度和降低运行成本方面。在本研究中，5100 RV 配备了 Agilent SPS 3 样品前处理系统和 Agilent SVS 2+ 切换阀系统，后者可通过缩短样品提升、稳定和冲洗时间来大幅提高效率，且不影响准确度、精密度、长期稳定性和重复性/重现性。5100 RV 具有更快的运行速度，可减少分析每个样品所需的氦气，从而大大节省了高通量分析实验室的成本。

实验部分

仪器

本分析使用 Agilent 5100 RV ICP-OES。专用的垂直观测 (RV) 配置非常适合用于分析有机样品。即插即用式炬管设计可自动定位垂直炬管并连接所有气体，实现快速启动的同时确保可重现的炬管安装，不受操作人员的人为差异影响。进入炬管的三条气体管线上的质量流量控制器以及恒温光学组件有利于保证发射信号的长期稳定性，如图 2 的长期稳定性曲线所示。

为分析极具挑战性的样品，RF 系统必须能够迅速适应等离子体条件的变化。5100 RV ICP-OES 中的自激式固态射频 (SSRF) 发生器可满足这些挑战并处理从甲醇或汽油等挥发性有机物到煤油等半挥发性有机物的各种有机样品。该系统的优点在于，可采用与分析水溶液相似的等离子体条件分析有机物，而无需使用较高等离子体气体流速。采用 Agilent SPS 3 样品前处理系统与 SVS 2+ 切换阀系统相结合进行自动样品输送。

本分析所用的样品引入系统为半挥发性有机物分析套件，其中包括玻璃同心雾化器、1.4 mm 内径的 RV 炬管、耐腐蚀管路和双通道玻璃旋流雾化室。

仪器操作条件汇总于表 1a 和 1b 中，分析所选择的波长如表 2 所示。根据 ASTM D5185 的建议选择波长。为多个元素选择多个波长，证明 5100 ICP-OES 的出色性能，可以跨越经常使用的波长范围。方法检测限 (MDL) 示于表 2 中。MDL 基于分析过程中空白溶液十次重复测定的 3 倍标准差。

对所有波长均使用拟合背景校正，无需确定每个元素的离峰背景校正点，从而简化了方法开发。

表 1a. Agilent 5100 RV ICP-OES 和 SVS 2+ 切换阀系统运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	2
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3 (快速泵: 开启)
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (kW)	1.30
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.65
SVS 2+ 切换阀系统运行参数	
定量环吸入延迟时间 (s)	5
进样泵泵速 (灌注, rpm)	350
进样泵泵速 (进样, rpm)	150
样品定量环体积 (mL)	0.5
样品停留时间 (s)	4
气泡注射时间 (s)	4.8

图 1b. Agilent 5100 RV ICP-OES 方法参数

参数	设置
雾化器	玻璃同心雾化器
雾化室	双通道旋流
炬管	有机, 内径 1.4 mm
样品管	白色/白色 SolvaFlex
排废管	灰色/灰色 SolventFlex
SPS 3 冲洗溶液	煤油
背景校正	拟合

表 2. 分析所用的波长。同时列出了方法检测限 (MDL)

元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)
Ag 328.068	0.069	Fe 238.204	0.063	P 177.434	0.78
Al 308.215	0.065	Fe 259.940	0.085	P 178.222	4.6
Al 309.271	0.36	K 766.491	0.61	Pb 220.353	0.60
Al 396.152	0.12	Mg 279.553	0.068	Si 288.158	0.17
B 249.772	0.643	Mg 280.270	0.069	Si 251.611	0.43
Ba 233.527	0.042	Mg 285.213	0.066	Sn 189.925	1.92
Ba 493.408	0.064	Mn 293.305	0.058	Sn 242.170	1.55
Ba 455.403	0.058	Mn 257.610	0.063	Ti 334.941	0.074
Ca 317.933	0.35	Mo 202.032	0.065	Ti 337.280	0.069
Ca 422.673	0.40	Mo 203.846	0.20	Ti 350.490	0.21
Ca 315.887	0.38	Mo 281.615	0.092	V 292.401	0.070
Cd 226.502	0.054	Ni 221.648	0.45	V 309.310	0.049
Cr 205.560	0.12	Ni 231.604	0.23	V 310.229	0.077
Cr 267.716	0.065	Na 588.995	0.17	V 311.070	0.057
Cu 324.754	0.075	Na 589.592	0.29	Zn 202.548	0.16
Cu 327.395	0.060	P 213.618	0.62	Zn 213.857	0.18

标样和样品前处理

利用 Conostan S-21+K 标准品配制 0、5、10、25 和 50 ppm 的工作标准溶液。该溶液为含有 22 种元素 (Ag、Al、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V 和 Zn) 的油品，且浓度均为 500 ppm。这些标准溶液使用 Conostan 元素空白油 (75 cSt) 进行基质匹配以获得恒定粘度，并使用煤油稀释使每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

用煤油将废机油样品按 1:10 (w/w) 的比例稀释用于分析。向样品中加入不同浓度的 S21+K 以测试磨损金属元素和添加元素的回收率。对测定的所有元素均配制 25 ppm 的低浓度加标样品。为 P 配制 50 ppm 的高浓度加标样品，为 Zn 配制 100 ppm 的高浓度加标样品，为 Ca 配制 200 ppm 的高浓度加标样品。对于标准溶液，将样品用元素空白油进行基质匹配，使每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

结果与讨论

在所有波长下获得的线性校准相关系数均大于 0.999。图 1 展示了浓度高达 50 ppm 的 Ca 422.673 的校准曲线，其相关系数高于 0.9999，且各个校准点的校准误差小于 1%。由于该校准曲线具有优异的线性，因此可准确测定 300 ppm 的溶液加标浓度，突出展现了 5100 RV ICP-OES 所能实现的线性动态范围 (LDR)。这一扩展的 LDR 还可减少校准标样的数量，意味着能够投入更多的时间运行样品，而缩短校准所需耗费的时间。

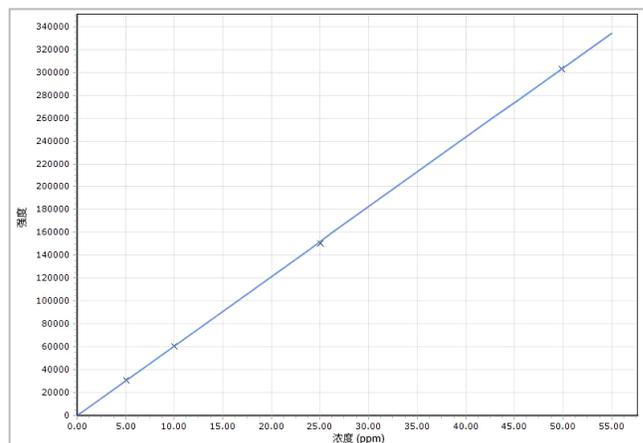


图 1. 高达 50 ppm 的 Ca 422.673 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性，相关系数为 0.99998

在单次运行中即可测定油类样品中的所有元素。利用 5100 RV ICP-OES 获得的加标回收率列于表 3 中。所有结果均处于预期值的 10% 以内。每个样品的分析时间为 30 秒，其中包括样品间的 3 秒清洗时间和每个样品的三次重复读数时间。每个样品的总氩气消耗量仅为 9.5 L。

表 3. Agilent 5100 ICP-OES 得到的废机油中所有元素的加标回收率。

* <MDL = 低于方法检测限

元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)	元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)	元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)
Ag 328.068	<MDL*	25	96	Fe 238.204	0.45	25	98	P 177.434	39	50	96
Al 308.215	0.19	25	93	Fe 259.940	0.44	25	96	P 178.222	39	50	97
Al 309.271	0.13	25	95	K 766.491	0.019	25	92	Pb 220.353	0.015	25	101
Al 396.152	0.32	25	95	Mg 279.553	0.42	25	95	Si 288.158	0.30	24	95
B 249.772	5.43	25	103	Mg 280.270	0.41	25	98	Si 251.611	0.29	24	95
Ba 233.527	0.026	25	105	Mg 285.213	0.39	25	95	Sn 189.925	<MDL*	26	104
Ba 493.408	0.021	25	93	Mn 293.305	0.026	25	100	Sn 242.170	<MDL*	24	95
Ba 455.403	0.023	25	93	Mn 257.610	0.025	25	95	Ti 334.941	0.001	24	95
Ca 317.933	106	200	104	Mo 202.032	5.76	25	100	Ti 337.280	0.003	24	95
Ca 422.673	95	200	95	Mo 203.846	5.71	25	98	Ti 350.490	0.20	24	96
Ca 315.887	106	200	105	Mo 281.615	5.64	25	97	V 292.401	<MDL*	25	98
Cd 226.502	0.038	25	102	Ni 221.648	<MDL*	25	102	V 309.310	0.008	24	96
Cr 205.560	0.014	25	99	Ni 231.604	<MDL*	25	99	V 310.229	<MDL*	25	99
Cr 267.716	0.033	25	99	Na 588.995	1.24	25	92	V 311.070	<MDL*	24	97
Cu 324.754	0.130	25	93	Na 589.592	1.06	25	91	Zn 202.548	46.1	100	98
Cu 327.395	0.127	25	93	P 213.618	39	50	99	Zn 213.857	44.8	100	97

通过设置完整的分析序列（各样品之间设置 3 秒的冲洗时间）并在 4 小时内每 10 个样品间测量一个 5 ppm 的 S21 + K 溶液来评估 5100 RV ICP-OES 的长期稳定性。在整个运行中分析了 500 个样品，且未进行重新校准。所有元素的稳定性曲线展示于图 2 中。

稳定性处于 0.5% RSD 和 2.0% RSD 之间，与初始读数的浓度偏差小于 4%，表明 5100 RV ICP-OES 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，即使分析挑战性有机样品也是如此。

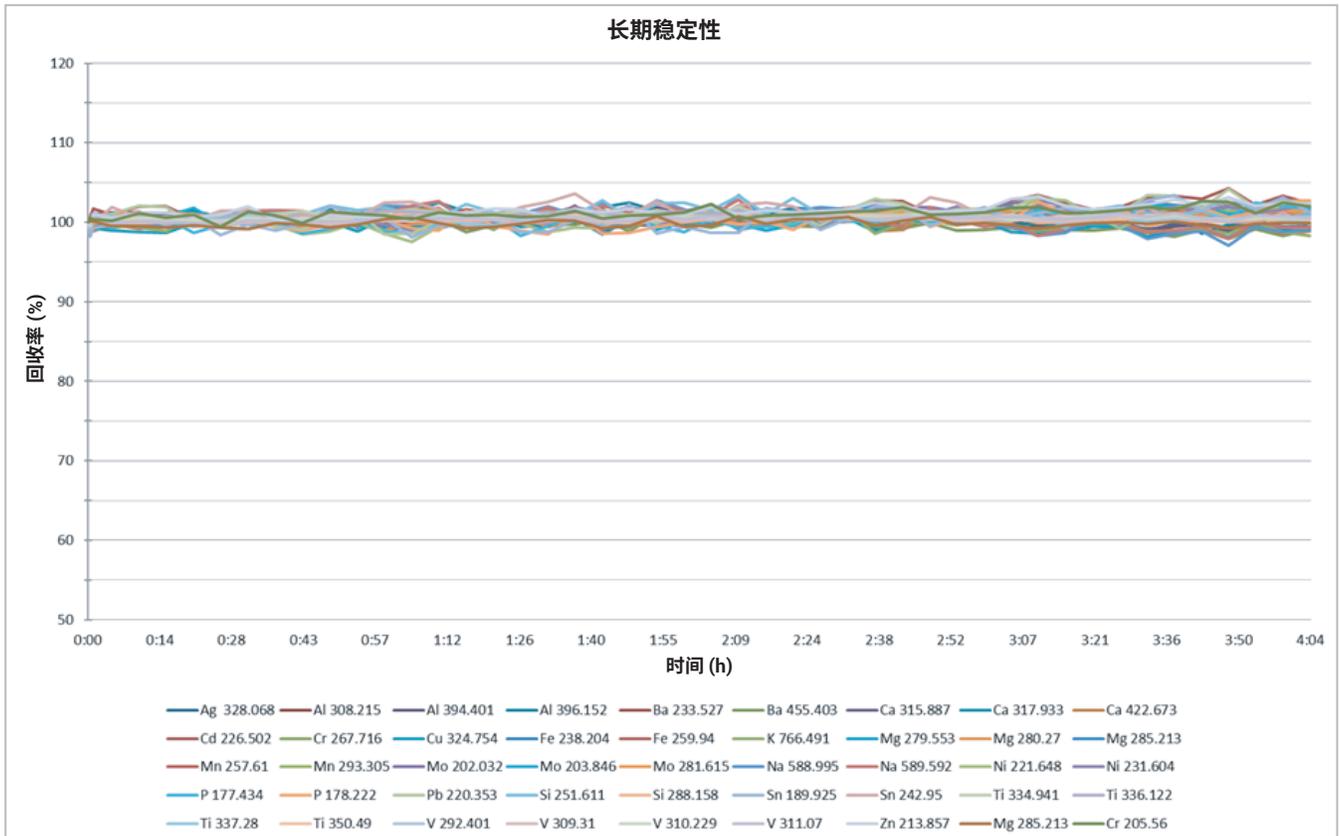


图 2. 使用 5100 RV ICP-OES 对废油样品中所有元素分析 4 小时得到的稳定性曲线

结论

Agilent 5100 RV ICP-OES 是按照 ASTM D5185 方法测定油类样品中金属的理想仪器，该方法广泛用于从事润滑油中磨损金属和添加剂直接分析的实验室。5100 RV 相比于其他垂直观测 ICP-OES 具有许多优点：

- 使用 SVS 2+ 切换阀时，每个样品的分析周期为 30 秒，每个样品的总氦气消耗量为 9.5 L，且不会影响准确度、精密度或稳定性
- 4 小时的分析时间内展现了优异的长期稳定性，RSD < 2%
- 垂直等离子体和稳定的 27 MHz SSRF 系统具有出色的基质处理能力和稳定性

- 直观的软件界面可简化日常操作和方法开发
- 即插即用式炬管等硬件功能可实现操作人员间以及仪器间出色的方法重现性

参考文献

1. ASTM D5185-13, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

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，2014

2014年10月24日
出版号：5991-5271ZH-CN