

폐윤활유의 다원소 분석

ASTM D5185-18에 따른 오일 분석용 Agilent Easy-fit 완전 분리형 ICP-OES 토치 평가



저자

Alejandro Amorin
Agilent Technologies, Inc.

서론

윤활유 및 유압유 원소 분석은 예측/예방 점검 서비스 및 경향 분석에서 중요합니다. 사용자는 이 데이터를 통해 엔진, 변속기, 터빈 및 기타 중요한 장비의 손상으로 인한 비용과 가동 중단 시간(Downtime)을 방지할 수 있습니다. 윤활유 제조 시 분석자는 기유 및 윤활유의 금속 함량과 첨가물 블렌드의 균질성을 정기적으로 평가합니다.

표준 분석법 ASTM D5185-18은 전 세계 오일 검사(마찰공학) 실험실에서 사용하는 절대 표준 검사로, 윤활유 및 기유 내 22개 원소의 신속한 측정을 위해 사용됩니다.

이 분석법에서는 첨가 원소, 마모 금속 및 오염물질의 측정을 위해 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분석법(ICP-AES)을 사용합니다. 이 분석법을 사용하는 많은 실험실은 하루에 수백 개의 시료를 처리하기 때문에 높은 시료 처리량이 매우 중요합니다. 높은 처리량의 마찰 공학 실험실에서 직면하는 주된 어려움은 ICP 토치의 인젝터가 막혀 발생하는 기기 가동 중단 시간입니다. 토치를 세척하려면 기기에서 토치를 제거해야 합니다. 퇴적물은 보통 고온(> 600 °C)의 머플로에서 석영 부품을 굽거나 소형 발열 장치를 사용하여 인젝터를 "

타오르게" 함으로써 제거됩니다. 또 다른 문제는 유도 코일에 가까운 외부 튜브 부분 주변에서 토치 외부 튜브의 조기 균열 가능성입니다. 물리적 구조가 손상되면 영향을 받는 외부 튜브(또는 전체 토치)를 교체해야 합니다.

애질런트는 Agilent 5100 또는 5110 및 5800 또는 5900 ICP-OES 기기용 완전 분리형 토치를 개발했습니다(그림 1). 완전 분리형 토치는 실험실 워크플로를 개선하고 기기 가동 중단 시간을 감소시키며 운영 비용을 낮추도록 설계되었습니다. 유지보수 또는 응용 분야 전환 시 인젝터를 교체하기 위해 토치의 모든 석영 부품을 쉽게 제거할 수 있습니다. 도구는 필요하지 않습니다. 또한 애질런트는 유기 용매로 제조된 시료 분석 시 토치의 견고성을 향상시키는 애질런트 반 분리형 및 완전 분리형 토치용 외부 석영 튜브 세트를 개발했습니다. 새로운 토치 및 외부 석영 튜브 세트는 고객 실험실에서 긍정적인 피드백과 함께 광범위하게 테스트되었습니다. 새 제품을 사용해 본 분석자들은 새 제품이 세라믹 외부 튜브의 토치 등의 다른 제품보다 비용 효율이 높고 편리하다는 것을 알게 되었습니다.



그림 1. 유기 용매용 외부 석영 튜브 세트가 장착된 5100 또는 5110 및 5800 또는 5900 ICP-OES용 Agilent Easy-fit 완전 분리형 토치.

본 연구에서는 Agilent 5110 Radial View (RV) ICP-OES를 사용하여 일련의 폐윤활유 및 유압유 시료를 분석했습니다. 기기에는 완전 분리형 토치와 유기 시료용 외부 튜브 세트가 장착되어 있었습니다.

실험

모든 측정은 SPS 4 자동 시료 주입기(autosampler)로 구성된 Agilent 5110 RV ICP-OES를 사용하여 수행하였습니다. 유기 용매용 외부 석영 튜브 세트와 탈착형 1.4 mm i.d. 석영 인젝터(부품 번호 G8020-68002)가 장착된 표준 시료 도입 시스템과 완전 분리형 RV 토치가 사용되었습니다. 기기 분석법 파라미터 및 분석 물질 설정은 표 1에 나타냈습니다.

표 1. 5110 RV ICP-OES 기기 및 분석법 파라미터

파라미터	설정	
RF 파워 (kW)	1.30	
플라즈마 가스 유속(L/분)	12.0	
보조 가스 유속(L/분)	1.40	
토치	Easy-Fit 완전 분리형 토치	
외부 튜브 세트	유기 용매용 석영 RV 외부 튜브 세트	
인젝터	석영 1.4 mm i.d., 테이퍼드	
관측 모드	Radial	
관측 높이 (mm)	7	
Nebulizer	SeaSpray U-시리즈 동심축 유리 분무기	
스프레이 챔버	글라스 더블 패스	
주입 시간(s)	12	
안정화 시간(초)	25	
린스 시간(초)	45	
연동펌프 튜브	시료	PVC 흰색-흰색
	폐기물	PVC 파란색-파란색
	내부 표준물질	PVC 검정색-검정색

검량 표준물질 및 시료의 제조

Agilent 500 µg/g A-21+K 유기 금속 마모 금속 표준물질(부품 번호 5190-8712)을 연속 희석(Serial dilution)하여 5, 10, 50 ppm에서 3개의 다원소 표준 물질을 제조하였습니다. 각각의 Agilent 5000 µg/g 단일 원소 표준 물질로부터 P, Ca, Zn 및 Mg의 농도가 서로 다른 3가지의 고농도 다원소 표준 물질을 제조하였습니다. 애질런트의 모든 유기 금속 오일 표준물질은 75 cSt 탄화수소 오일로 제조하였습니다.

모든 표준물질과 시료는 중량 기준으로 제조하였습니다. 점도를 일정하게 유지하기 위해, 필요에 따라 75 cSt 베이스 미네랄 오일 (부품 번호 5190-8715)을 첨가하여 총 오일 농도를 10% w/w가 되게 하였습니다. 검량 블랭크는 75 cSt 베이스 미네랄 오일을 희석하여 제조하였습니다. 모든 블랭크, 표준물질 및 오일 시료를 제조하기 위한 희석제로는 Agilent A-Solv ICP(등유 타입 증류액) 용매(부품 번호 5190-8717)를 사용했습니다.

National Institute of Standards and Technology(NIST) SRM 1085c 윤활유 내 마모 금속(Gaithersburg MD, USA)을 분석하여 분석법을 검증했습니다. SRM은 A-Solv ICP 용매를 사용하여 10배로 중량 희석하였습니다.

파장 선택 및 백그라운드 보정

표 2는 분석을 위해 선택된 방출 라인과 각 라인에 사용된 백그라운드 보정 분석법을 나타냅니다. 모든 파장은 ASTM D5185-18에 제시되어 있으며, D5185-18에 포함되지 않은 카드뮴과 주석은 제외합니다. 황은 SRM에 존재하지 않았기 때문에 본 연구에서 이 분석물질은 검출되지 않았습니다. 선택된 파장은 스펙트럼 간섭을 최소화하고 넓은 측정 범위(dynamic range)를 제공하므로 시간이 오래 걸리는 시료 희석 및 재분석이 필요하지 않습니다. 탄화수소 오일 내 25mg/kg 코발트의 내부 표준물질 (ISTD)은 Agilent 5000 µg/g 유기 금속 오일 ISTD(부품 번호 5190-8714)를 A-Solv 용매를 사용하여 중량-중량 기준으로 희석하여 제조하였습니다. ISTD는 Y 커넥터를 사용하여 분무하기 전에 온라인으로 시료에 전달되었습니다.

표 2의 상관계수에 나타난 바와 같이 선택된 모든 파장에 대해 선형 검량을 얻었습니다. 5110 ICP-OES는 한 번의 분석으로 첨가제로부터 마모 금속의 저농도 및 원소의 고농도를 정확하게 검출할 수 있습니다. ICP-OES용 Agilent ICP 전문가 소프트웨어를 사용하면 동일한 원소의 여러 파장을 동시에 모니터링하여 측정 범위를 확장할 수 있습니다. MultiCal 기능을 사용하여 검출 한계를 낮췄으며, 또한 선형 측정 범위(Linear Dynamic Range)를 고농도로 확장할 수 있었습니다. 그림 2는 Zn 206.200nm에 대한 최대 220 mg/kg(ppm)의 검량 곡선을 나타냅니다. 상관계수는 0.99994이며, 각 검량 지점의 검량 오차는 3%입니다.

표 2. 라인 선택 및 검량 데이터. Co 230.786nm는 내부 표준물질로 사용되었습니다.

원소 및 파장 (nm)	검량선 맞춤	백그라운드 보정	상관계수 (R)	검량범위 (mg/kg)
Ag 328.068	선형	Fitted	1.0000	0-50
Al 308.215	선형	Fitted	1.0000	0-50
B 249.678	선형	Fitted	0.9999	0-50
Ba 493.408	선형	Fitted	1.0000	0-50
Ca 422.673	선형	Fitted	0.9997	0-380
Cd 228.802	선형	Fitted	1.0000	0-50
Cr 267.716	선형	Fitted	1.0000	0-50
Cu 324.754	선형	Fitted	0.9999	0-50
Fe 259.940	선형	Fitted	1.0000	0-50
K 766.491	선형	Fitted	0.9999	0-50
Mg 285.213	선형	Fitted	1.0000	0-120
Mn 293.305	선형	Fitted	1.0000	0-50
Mo 202.032	선형	Fitted	1.0000	0-50
Na 589.592	선형	Fitted	0.9999	0-50
Ni 231.604	선형	오프-피크 오른쪽	1.0000	0-50
P 178.222	선형	Fitted	0.9997	0-160
Pb 220.353	선형	Fitted	1.0000	0-50
Si 288.158	선형	Fitted	0.9999	0-50
Sn 283.998	선형	Fitted	0.9999	0-50
Ti 334.941	선형	Fitted	1.0000	0-50
V 310.229	선형	Fitted	1.0000	0-50
Zn 206.200	선형	Fitted	0.9994	0-220

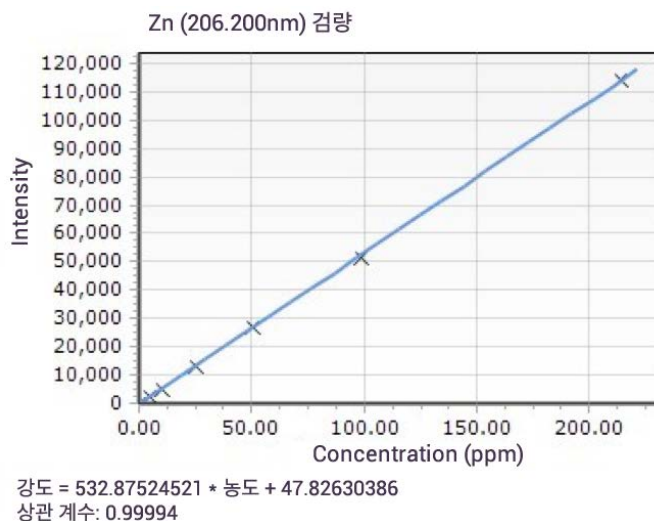


그림 2. 206.200nm 방출 라인을 사용하는 Zn 검량 그래프.

결과 및 토의

SRM 회수율

마모 금속 오일 SRM에서 측정된 22개 원소의 회수율은 모두 $\pm 10\%$ 이내였습니다(표 3). 결과는 SRM의 두 앰플의 서로 다른 제조에 대한 5회 측정의 평균입니다. 측정은 3주 간격으로 비연속적으로 2일 동안 수행되었습니다. 결과의 상대 표준편차는 3% 미만이었습니다.

표 3. 유효 SRM의 NIST 1085c 마모 금속에서 측정된 원소의 평균 측정 회수율. n = 10.

원소	인증 농도 (mg/kg)	평균 측정 농도 (mg/kg)	% 회수율
Ag	298	301	101
Al	292	309	106
B	304	301	99
Ba	306	306	100
Ca	299	318	106
Cd	301	309	103
Cr	302	310	103
Cu	302	316	105
Fe	301	314	104
K	301	325	108
Mg	300	298	99
Mn	299	303	101
Mo	299	305	102
Na	300	306	102
Ni	306	310	101
P	304	304	100
Pb	303	314	104
Si	293	306	104
Sn	298	305	102
Ti	300	311	104
V	285	303	106
Zn	285	284	99

스파이크 회수율(%)

분석법의 견고성을 평가하기 위해 다양한 유형과 정도의 폐유 시료를 얻었습니다. 각 폐유 시료(2 g)에는 알려진 양의 유기 금속 오일 표준물질이 스파이크되었습니다. 마모 금속 원소는 저농도에서 스파이크되었고 Ca, Mg, P, Zn은 고농도에서 스파이크되었습니다. 총 오일 농도 10% w/w를 얻기 위해 베이스 미네랄 오일(75 cST)을 첨가했습니다. 시료는 A-Solv 용매를 사용하여 40 g까지 희석하였습니다.

다양한 오일 시료 형태의 모든 원소(표 4-6)에 대해 우수한 스파이크 회수율을 얻었습니다. 오일 시료의 정도는 다르지만 모든 원소의 회수율은 예상 값의 $\pm 10\%$ 이내입니다.

표 4. 페 디젤 엔진 오일 SAE 15W-40 시료에 대한 스파이크 농도 및 스파이크 회수율.

원소	엔진 오일 (mg/kg)	스파이크 엔진 오일 (mg/kg)	측정된 스파이크 농도 (mg/kg)	스파이크 농도 (mg/kg)	% 회수율
Ag	0.002	4.770	4.769	5.11	93
Al	0.077	4.726	4.650	5.11	91
B	1.061	6.031	4.970	5.11	97
Ba	0.007	4.786	4.779	5.15	93
Ca	124.1	137.5	13.46	14.97	90
Cd	0.000	5.508	5.509	5.11	108
Cr	0.023	5.317	5.294	5.11	104
Cu	0.227	4.848	4.621	5.11	90
Fe	0.662	5.800	5.138	5.12	100
K	0.012	4.761	4.749	5.11	93
Mg	0.607	15.08	14.47	15.18	95
Mn	0.018	5.222	5.205	5.11	102
Mo	1.611	6.823	5.212	5.11	102
Na	0.083	4.781	4.697	5.12	92
Ni	0.030	5.423	5.393	5.11	106
P	51.45	66.52	15.07	14.69	103
Pb	0.126	5.538	5.412	5.11	106
Si	0.217	5.045	4.829	5.13	94
Sn	0.040	5.031	4.991	5.11	98
Ti	0.004	5.032	5.029	5.11	98
V	0.003	5.045	5.042	5.11	99
Zn	62.04	77.99	15.95	14.97	107

표 5. 폐유압유 SAE 10W 시료에 대한 스파이크 농도 및 스파이크 회수율.

원소	유압유 (mg/kg)	스파이크 유압유 (mg/kg)	측정된 스파이크 농도 (mg/kg)	스파이크 농도 (mg/kg)	% 회수율
Ag	0.043	5.301	5.257	5.26	100
Al	0.168	5.363	5.195	5.26	99
B	0.086	5.359	5.273	5.26	100
Ba	0.022	5.325	5.302	5.30	100
Ca	9.196	24.33	15.14	14.48	105
Cd	0.001	5.266	5.266	5.26	100
Cr	0.041	5.318	5.277	5.26	100
Cu	0.291	5.526	5.236	5.26	100
Fe	0.640	5.925	5.285	5.27	100
K	0.040	5.401	5.361	5.26	102
Mg	0.252	15.20	14.95	14.68	102
Mn	0.015	5.285	5.270	5.26	100
Mo	0.046	5.309	5.263	5.26	100
Na	0.106	5.555	5.449	5.38	101
Ni	0.006	5.266	5.260	5.26	100
P	26.01	40.66	14.65	14.21	103
Pb	0.163	5.283	5.120	5.26	97
Si	0.377	5.611	5.233	5.27	99
Sn	0.025	5.259	5.234	5.26	100
Ti	0.013	5.324	5.312	5.26	101
V	0.008	5.289	5.281	5.26	100
Zn	27.57	42.54	14.97	14.00	107

분석법 검출 한계(MDL)

분석법 검출 한계(MDL)는 전체 검량을 실행한 후 시료 블랭크의 10회 반복분석을 실시하여 측정되었습니다. MDL은 각 원소에 대한 농도 값의 평균 표준편차의 3배로 정의됩니다. 모든 MDL은 0.5 mg/kg 미만이어서 마모 금속이 낮은 농도에서도 검출되고 모니터링 되었습니다(표 7).

이 분석의 정량 한계(LOQ)는 농도 값의 표준 편차에 희석 계수를 곱한 값(10 x)의 10배로 추산되었습니다.

장기 안정성

기기 안정성을 확인하기 위해, 10시간 동안 폐유 시료를 매 10회 측정 후 5 mg/kg의 유기 금속 검량 표준물질을 분석하였습니다. 재검량 또는 기온이 보정은 적용되지 않았습니다. 그림 3과 같이 10시간 동안 우수한 장기 안정성을 보였습니다. 모든 측정값은 예상값의 ±10% 이내였으며 정밀성은 3% RSD보다 좋았습니다.

표 6. 페 디퍼렌셜 오일 SAE 85W-140 시료에 대한 스파이크 농도 및 스파이크 회수율.

원소	디퍼렌셜 오일 (mg/kg)	스파이크 디퍼렌셜 오일 (mg/kg)	측정된 스파이크 농도 (mg/kg)	스파이크 농도 (mg/kg)	% 회수율
Ag	0.003	4.978	4.975	5.03	99
Al	0.105	5.053	4.947	5.03	98
B	0.160	5.254	5.094	5.03	101
Ba	0.002	5.030	5.028	5.08	99
Ca	201.3	216.9	15.50	14.49	107
Cd	0.000	5.053	5.053	5.03	100
Cr	0.015	5.045	5.030	5.03	100
Cu	0.727	5.589	4.862	5.03	97
Fe	1.186	6.223	5.037	5.05	100
K	0.020	5.071	5.050	5.03	100
Mg	0.861	15.771	14.911	14.69	101
Mn	0.027	5.051	5.024	5.03	100
Mo	0.019	5.038	5.020	5.03	100
Na	0.074	5.326	5.252	5.16	102
Ni	0.000	5.063	5.063	5.03	101
P	47.24	62.02	14.78	14.22	104
Pb	0.181	5.064	4.883	5.03	97
Si	0.894	5.882	4.988	5.05	99
Sn	0.053	5.056	5.003	5.03	99
Ti	0.006	5.022	5.016	5.03	100
V	0.010	5.042	5.032	5.03	100
Zn	52.68	68.19	15.51	14.49	107

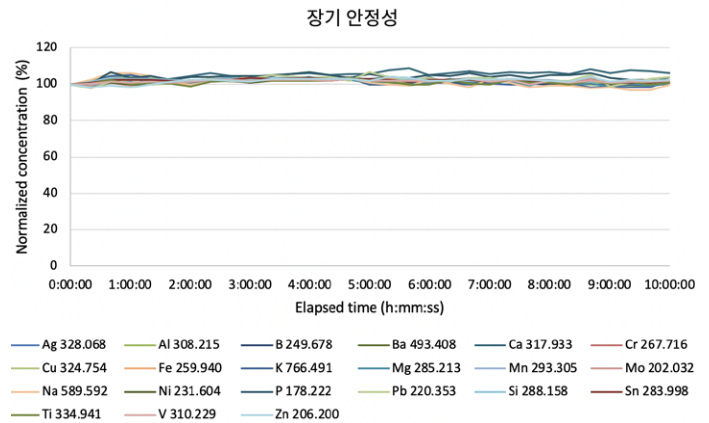


그림 3. 장기 안정성: 10시간 연속 분석된 5 mg/kg 유기 금속 검량 표준물질 회수율.

표 7. 분석법 검출 한계 및 정량 한계.

원소 및 파장 (nm)	MDL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Ag 328.068	0.0013	0.045
Al 308.215	0.012	0.40
B 249.678	0.0056	0.19
Ba 493.408	0.00012	0.0041
Ca 422.673	0.0032	0.11
Cd 228.802	0.0054	0.18
Cr 267.716	0.0038	0.13
Cu 324.754	0.0021	0.069
Fe 259.940	0.008	0.27
K 766.491	0.042	1.4
Mg 285.213	0.0019	0.063
Mn 293.305	0.0029	0.098
Mo 202.032	0.012	0.40
Na 589.592	0.016	0.52
Ni 231.604	0.025	0.84
P 178.222	0.14	4.8
Pb 220.353	0.11	3.6
Si 288.158	0.013	0.45
Sn 283.998	0.036	1.2
Ti 334.941	0.00072	0.024
V 310.229	0.0044	0.15
Zn 206.200	0.017	0.56

결론

Easy-fit 완전 분리형 토치가 장착된 Agilent 5110 RV ICP-OES는 ASTM D5185-18에 따른 새윤활유 또는 폐윤활유와 유압유의 신속한 다원소 분석에 이상적입니다. 윤활유 SRM의 NIST 마모 금속 내 모든 원소에 대하여 회수율이 매우 뛰어났습니다.

장기 안정성 테스트는 시료 도입 시스템과 완전 분리형 토치의 견고성과 안정성을 보여주었습니다. 마모 금속류 시료는 정밀성이나 정확성의 저하 없이 10시간 동안 지속적으로 분석되었습니다. 장시간 분석 기간 동안 탈착식 석영 인젝터가 막히는 징후는 보이지 않았습니다.

또한 분석 과정에서 토치의 외부 튜브는 그대로 유지되었습니다.

스파이크 회수율 검사에서는 5100's Vista Chip II 검출기의 측정 범위(dynamicrange)가 가장 흥미로웠습니다. 다양한 유형의 폐유 시료에 스파이크된 저농도에서 수백 mg/kg의 고농도의 분석물질에 대하여 우수한 회수율을 보였습니다. 최대 여덟 자릿수까지 넓은 측정 범위(dynamicrange)를 갖는 것은 응용에서 중요합니다. 이를 통해 단일 시료 전처리법으로 제조한 오일에서 마모 금속의 저농도 및 첨가 원소의 고농도를 단일 판독으로 분석할 수 있습니다.

참고 문헌

1. ASTM D5185-18 Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org/Standards/D5185.htm

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 11월 12일, 한국에서 인쇄
5994-1533KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com