

使用配备高级阀系统的 Agilent 5110 垂直观测 (RV) ICP-OES 提高测定油类样品中金属的分析效率

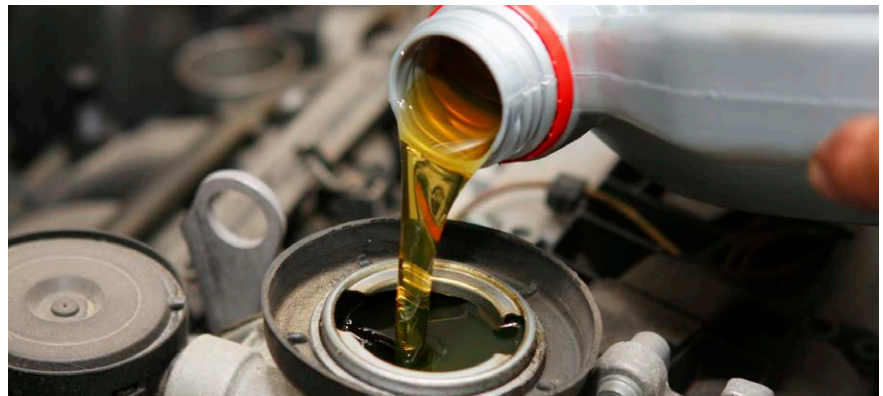
应用简报

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，指示添加剂包的混合效率，或用于基础油中金属含量测定以进行质量保证 [1]。

Agilent 5110 垂直观测 (RV) ICP-OES 具有高稳定性、高分析速度和较低运行成本。在本研究中，5110 RV 配有 Agilent SPS 4 样品前处理系统和全面集成的 Agilent AVS 6 高级阀系统，后者简化了工作流程并大大提高了分析效率，且不影响准确度、精密度、稳定性和重现性。5110 RV 运行速度更快，减少了分析每个样品所需的氩气，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 5110 RV ICP-OES。专用的垂直观测 (RV) 配置适用于分析有机样品。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。5110 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。此外, 为分析 A-Solv 等煤油型溶剂中的磨损金属, 无需将氦气/氧气加入辅助气流中或使用温控雾化室。

采用 Agilent SPS 4 样品前处理系统与 6 通高级阀系统 (AVS 6) 相结合进行自动样品输送 [2]。完全集成的 AVS 6 利用高速泵以最大限度缩短提升时间, 利用精准气泡注入控制辅助进行稳定和冲洗, 为有机样品分析提供了高通量和优异的分析性能。

AVS 6 使用正排量泵, 与基于负压的泵相比仅需极少维护。该装置设置简单, 易于装配和拆卸, 并具有足以处理棘手样品的稳定性, 是油品分析的最佳选择。

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。

仪器运行条件在表 1a 和 1b 中列出。

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 5110 RV ICP-OES 和 6 通高级阀系统 (AVS 6) 运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	2
重复次数	2
样品提升延迟 (s)	4.5
稳定时间 (s)	6
冲洗时间 (s)	2 (快速泵: 关闭)
泵速 (rpm)	12
RF 功率 (kW)	1.30
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体流量 (L/min)	12.0
雾化器流量 (L/min)	0.65
AVS 6 设置	
定量环体积 (mL)	0.25
泵速: 阀吸取 (mL/min)	36.0
泵速: 进样 (mL/min)	10.0
气泡注入时间 (s)	2.5
预先冲洗时间 (s)	1.5

表 1b. Agilent 5110 RV ICP-OES 方法参数

参数	设置
氦气/氧气添加	不需要
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
样品泵管	白色-白色 SolvaFlex
废液泵管	灰色-灰色 SolventFlex
SPS 4 冲洗溶液	Agilent A-Solv ICP 溶剂
背景校正	拟合

选择用于分析的波长列于表 2 中。这些波长根据 ASTM D5185 的建议进行选择。表 2 中还列出了方法检测限 (MDL)。它们是基于分析运行过程中重复 10 次空白溶液测量的 3 倍标准差并乘以 10 (样品稀释因子) 以得到原始样品的 MDL。

表 2. 分析所用的波长。表中还列出了原始样品的方法检测限 (MDL)

元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)
Ag 328.068	0.020	Mn 257.610	0.0035
Al 396.152	0.13	Mo 202.032	0.089
B 249.772	0.032	Ni 231.604	0.269
Ba 233.527	0.029	Na 588.995	0.456
Ca 422.673	0.068	P 213.618	0.479
Cd 226.502	0.021	Pb 220.353	0.601
Cr 267.716	0.042	Si 288.158	0.115
Cu 324.754	0.032	Sn 189.925	1.40
Fe 259.940	0.049	Ti 334.188	0.023
K 766.491	0.83	V 311.837	0.022
Mg 285.213	0.049	Zn 213.857	0.028

标准品和样品前处理

利用 Agilent A-21+K 标准品配制 0、5、10、50 和 100 ppm 的工作标准溶液。该溶液为含有 22 种 500 ppm 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。利用烃油中的 5000 ppm 单元素标准品配制 Ba 和 Zn (200 ppm) 以及 Ca、Cu、Fe 和 Mg (250 ppm) 的高浓度标准溶液。这些标准品使用基础矿物油 (75 cSt) 进行基质匹配以获得恒定粘度，并用 Agilent A-Solv ICP 溶剂稀释为每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

用 A-Solv ICP 溶剂将废机油样品按 1:10 (w/w) 的比例稀释后进行分析。向样品中加入不同浓度的 A-21+K 以测试磨损金属元素和添加剂元素的回收率。对测定的所有元素均配制 25 ppm 的低浓度加标样品。为 P 和 Zn 配制 50 ppm 的高浓度加标样品，并为 Ca 配制 130 ppm 的高浓度加标样品。对于标准溶液，将样品用基础矿物油进行基质匹配，得到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。这证明 5110 ICP-OES 能够检测油品中低浓度范围 (mg/kg) 的元素，同时还能以极高准确度和精密度监测高浓度磨损金属和添加剂。图 1 显示了浓度高达 250 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 3%。由于该校准曲线具有优异的线性，因此能够准确测定该校准范围以上的浓度，从而突出了 5110 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。

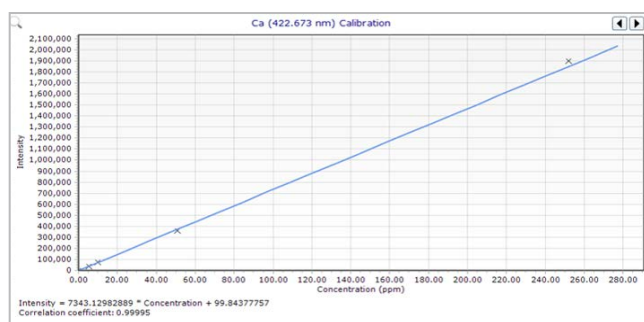


图 1. 高达 250 ppm 的 Ca 422.673 nm 的校准曲线在校准范围内表现出优异的线性，相关系数达到 0.99995

在单次运行中即可测定油类样品中的所有元素。利用配有 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 获得的加标回收率列于表 3 中。所有值均处于预期值的 $\pm 10\%$ 以内。每个样品的分析时间为 22 秒，其中包括样品之间的 2 秒冲洗时间，且每个样品进行两次重复读数。每个样品的总氦气消耗量仅为 7 L。

另外还使用未配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 对加标回收率进行测定，结果获得了相似的回收率。然而，其分析时间为 52 秒，而使用 AVS 6 时仅为 22 秒。由于使用 AVS 6 可节省时间，因此能够将样品通量提高一倍以上，并使氦气消耗量减半。

表 3. Agilent 5110 ICP-OES 得到的废机油中所有元素的加标回收率。5110 配备了 SPS 4 自动进样器和集成式 AVS 6

元素和谱线	机油测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标浓度测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)	元素和谱线	机油测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标浓度测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
Ag 328.068	0.004	24.95	24.23	97%	Mn 257.610	0.023	24.95	24.40	98%
Al 396.152	0.279	24.95	24.48	97%	Mo 202.032	4.977	24.95	30.91	104%
B 249.772	3.65	24.95	28.94	101%	Ni 231.604	< MDL	24.95	26.48	106%
Ba 233.527	0.041	24.95	24.73	99%	Na 588.995	0.874	24.95	24.71	96%
Ca 422.673	78.67	133.06	215.84	103%	P 213.618	36.21	49.23	86.96	103%
Cd 226.502	0.032	24.95	24.71	99%	Pb 220.353	0.019	24.95	26.65	107%
Cr 267.716	0.026	24.95	24.72	99%	Si 288.158	0.235	24.95	25.77	102%
Cu 324.754	0.147	24.95	24.20	96%	Sn 189.925	0.126	24.95	26.16	104%
Fe 259.940	0.413	24.95	26.02	103%	Ti 334.188	0.006	24.95	26.16	105%
K 766.491	0.054	24.95	23.97	96%	V 311.837	0.001	24.95	24.47	98%
Mg 285.213	0.364	24.95	24.96	99%	Zn 213.857	41.22	49.23	88.41	96%

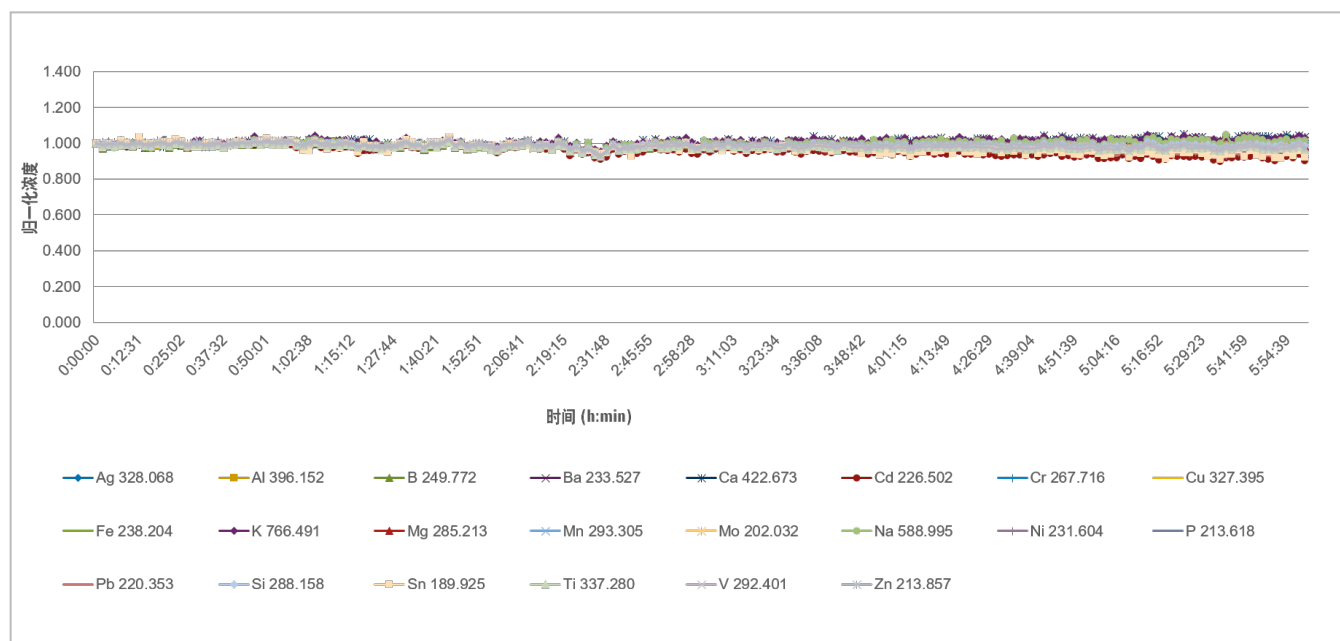


图 2. 使用配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 对废油样品中所有元素分析 6 小时得到的稳定性曲线

通过设置完整的分析序列（各样品之间设置 2 秒的冲洗时间）并在 6 小时内每 5 个样品测量一个废机油样品来评估 5110 RV ICP-OES 的长期稳定性。在整个运行中分析了 1000 个样品，且未进行重新校准。所有元素的稳定性曲线显示于图 2 中。

精密度处于 1.1% RSD 和 2.7% RSD 之间，与初始读数的浓度偏差小于 10%，表明 5110 RV ICP-OES 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，且该仪器在使用高级阀系统 (AVS 6) 时可获得优异的精密度。

结论

Agilent 5110 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。5110 RV 相比于其他垂直观测 ICP-OES 具有许多优点：

- 当配有高级阀系统 (AVS 6) 时，每个样品的样品分析循环时间为 22 秒，每个样品的总氩气消耗量为 7 L，且不会影响准确度、精密度或稳定性
- 而使用未配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 时，每个样品的样品分析循环时间则为 52 秒
- 使用 AVS 6 时，在 6 小时内获得了优异的长期稳定性，RSD < 3%
- 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
- 直观的软件界面和完全集成的阀系统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
- 通过 AVS 6 可缩短样品提升、稳定和冲洗时间，从而在不影响性能的前提下提高分析效率

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)
2. 使用 AVS 6 或 7 通切换阀系统降低成本并提高分析效率。安捷伦出版号 5991-6863CHCN

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016 年 5 月 1 日出版

出版号：5991-6849CHCN



Agilent Technologies