

等离子体发射光谱仪

作者

David Hilligoss

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT 美国

应用Flat Plate 等离子技术的 Optima 8300 ICP-OES 分析新油和废油中 的磨损金属和 添加剂元素

简介

分析新油和废油以确定磨损金属的集中趋势以及添加剂金属的配方或消耗情况，这一历史已超过30年。发动机或浸油室内的铜 (Cu) 和铁 (Fe) 等磨损金属会出现磨损迹象。硼 (B)、硅 (Si) 或钠 (Na) 会因污垢或抗冻剂污染而导致失效。由于钙 (Ca)、磷 (P) 和锌 (Zn) 等添加元素有利于促进某些润滑特性，因此需要分析导致磨损的损耗。完善的维修方案包括定期测量润滑油中的金属，不仅能降低定期拆卸部件进行外观检查的成本，而且能在部件失效前就能发现意外磨损。

从20世纪60年代早期到中期，原子吸收光谱 (AAS) 首先被应用于该领域。近年来，随着元素和样品数量的与日俱增，油样分析中开始采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)。今天，许多油样分析实验室每天能够处理500份到2000份样品，而每份样品的可分析元素种类在15种到24种之间。

在过去的几年中，ICP技术取得了长足的进步，最近已开始采用螺旋负载线圈产生等离子。Optima™ 8x00 ICP-OES系列 (图1-图2) 采用全新的Flat Plate™等离子技术，取代自感应耦合等离子体技术诞生以来一直广为使用的传统螺旋线圈设计。Flat Plate (平板) 等离子技术采用两块平面型感应板。

(图2) 产生紧凑、密集而又稳健的等离子束。等离子体的氩用量仅为过去螺旋线圈设计所需用量的一半, 但是其非凡的分析性能丝毫不受影响。平板系统产生的平板等离子体可最大程度减少等离子体外部附近的样品和蒸汽逃逸, 令有机样品分析更加简便。在该应用中, 等离子体氩气流速已降低至10升/分钟, 而一般螺旋系统的等离子体氩气流速为15-18升/分钟, 从而有利于降低分析成本。



图1. PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES光谱仪

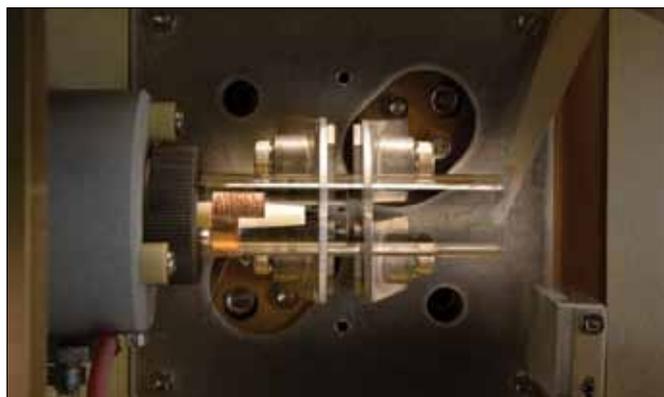


图2 Optima 8300炬箱展示了革命性的平板等离子技术

实验条件

仪器

数据采集通过PerkinElmer® Optima 8300 ICP-OES和CETAC® ASX-1400搅拌式自动进样器 (CETAC Technologies®, Omaha, NE) 实现。标准进样系统如下:

- 低流速GemCone™雾化器 (零件编号N0770358)
- 4mm挡板型低流速旋风喷雾室 (零件编号NN0776090)
- 内径1.2 mm的石英注射器 (零件编号N0781019)
- 屏蔽型自动进样器探头 (零件编号NN0771529)

表1中列出了利用Optima 8300 ICP-OES分析全新和废旧油样中的磨损金属和添加剂元素时所需的等离子体参数。表2中列出了被分析元素的分析波长。表3中列出了WinLab32™软件油样法条件的若干重要参数。

表1利用Optima 8300 ICP-OES时所有被分析物的等离子体参数

参数	数值
源延迟 (秒)	15
等离子体气溶胶类型	潮湿
雾化器启动	即时
等离子体气体流速 (升/分钟)	10
辅助气体流速 (升/分钟)	0.6
雾化气体流速 (升/分钟)	0.35
功率 (瓦)	1500
查看距离 (毫米)	15.0
查看模式	径向

表2 利用ICP-OES检测油样中磨损金属时的分析波长

被分析物	波长
Ag	328.066
Al	394.408
B	249.673
Ca	315.890
Co (国际标准)	228.613
Cr	205.559
Cu	324.757
Fe	259.940
K	766.494
Mg	279.076
Mn	257.613
Mo	203.843
Na	588.995
Ni	231.604
P	214.915
Pb	220.351
Si	288.161
Sn	189.926
Ti	334.943
V	292.397
Zn	213.854

表3 分析油样中磨损金属和添加剂元素时所用的WinLab32 ICP法参数

参数	数值
读取延时 (秒)	14
复制	2
读取时间 (秒)	自动-最小: 0.100, 最大: 2.000
样品流速 (毫升/分钟)	4.00
样品读取延时 (秒)	5
样品冲洗速度 (毫升/分钟)	6.00
洗涤频率	每份样品+额外时间, 若超出限制
洗涤速度 (毫升/分钟)	5.00
洗涤时间 (秒)	2
额外洗涤时间 (秒)	30
峰值算法	峰值区域 (3点)
背景校准	2点
内部标准	Co
校准方程	过零直线
取样装置	ppm
质量控制限值 (%)	±10
质量控制失败操作	再校准、再分析并检查标准、再分析受影响的样品。

试剂

所有溶液都采用CETAC® APS-1650自动制备站制备。校准标准品采用500、100和50ppm时的三个V23 (VHG Labs®) 混合标准元素制定而成 (零件编号500: N0776106; 100: N0776105; 50: N0776104)。V23标准品包含75厘斯 (cSt) 烃油中的23种元素 (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V和Zn)。更高浓度的添加元素校准标准品利用金属添加剂标准4 (VHG实验室) 配制而成, 其中包含5000 µg/g的钙以及1600µg/g的镁、磷和锌 (零件编号N9308259)。对所有情况都适用的溶剂为V-Solv™ (零件编号N9308265)。2.5克6%钴标准元素 (矿物油中) (零件编号N0776107) 和一加仑V-Solv™混合得到的溶液适合所有稀释法。

样品和标准品的制备

所有样品和标准品都利用V-Solv™ (含钴) 按照1:10的比例在CETAC® APS-1650自动制备站 (图3) (零件编号N0777177) 进行稀释。制备站从标准2-4盎司的样品瓶或3毫升样品杯中取出油样, 溶解在自动取样器的样品管内, 加入溶剂并在自动取样器支架上直接搅拌样品。样品按照体积比制备。

对于45只样品瓶, 或者90份倒入小样品杯内进行稀释的样品, 可以采取批量制备, 每份样品的制备时间只需35秒。所有样品信息从APS-1650软件直接传输至WinLab32软件, 无需两次输入数据。分析仅需5毫升稀释溶液。如遇质量检查不合格, 样品体积也足以支持两次分析。在分析过程中可采用钴作为内部标准元素, 以克服不同油样粘度导致的基质抑制。在稀释样品之前可添加钴到溶剂中, 从而无需在每份试样中添加内部调准或通过在线添加管添加。由于添加元素为有机金属, 可溶于油, 因此, 使用内部标准样元素可获得更精确的结果。磨损金属元素悬浮于油基质中, 最终结果可与其它分析技术相媲美。



图3 配合Optima 8300 ICP-OES使用的CETAC® APS-1650自动制备站

另一种样品和标准品方案为JANUS®油样制备站 (图4, 第4页) (零件编号L1610000)。为满足磨损金属分析方案对提高产量的需求, 开发了JANUS油样制备站—它配备超声波液位检测 (正在申请专利) 和JANUS Varispan™吸液臂方案, 可快速“在运行中”重定格式并在不同尺寸的容器中进行稀释。该系统采用多个注射器和一次性吸管来提高样品产量, 同时消除了样品和废溶剂之间的残留物 (无需漂洗)。样品按照体积比制备。一次可制备九十六个样品瓶, 或者更多数量的较小的样品器皿。产量可高达每小时300份样品。所有样品信息从WinPrep®软件直接传输至WinLab32软件, 无需两次输入数据。



图4 配备8个样品注射器的PerkinElmer JANUS油品制备站

提高样品产量

在ICP中加装采样阀,例如CETAC® ASXpress™,可极大缩短ICP的样品分析时间。标准分析系统依靠单蠕动泵,同时实现将样品输送至雾化器以及在两次样品输送之间漂洗流道这两大功能。除了ICP-OES蠕动泵,ASXpress™系统还利用高速真空泵(图5)。6端口阀允许同时使用两个泵,从而明显缩短了样品的总分析时间。采用阀门可将每次样品分析有效分成两个阶段。首先,当阀门位于负载位置时,真空泵快速填充样品回路,同时,ICP-OES蠕动泵输送载体溶液,保持等离子体稳定。

在第二个位置,装载的样品被压入雾化器内,通过载体溶液流经ICP-OES蠕动泵,完成分析。同时,自动取样器探头向漂洗站移动,通过真空泵用漂洗溶液冲洗上游流道。该方法的改进内容有:

- 每份样品的分析时间缩短至20秒(每个样品重复分析2次),同时不牺牲样品分析精度和长期稳定性。
- 炬管和/或注射器积炭少
- 长期稳定性提高,再校准次数少,改善质量检查。

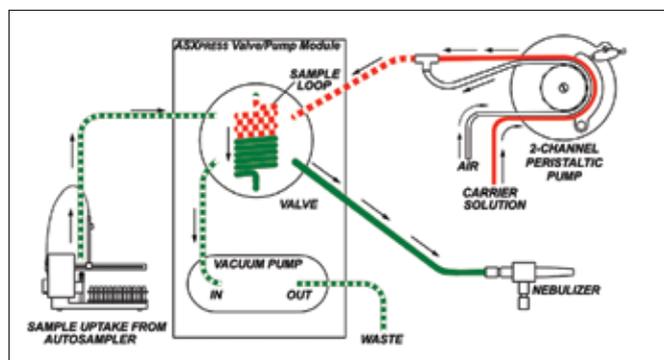


图5 CETAC® ASXpress™快速进样系统原理图

结果与分析

以下为利用无ASXpress™型Optima 8300分析废旧油样后获得的平均测量结果(表4)。每份样品的分析时间为45秒,其中包括两次样品之间的清洗时间以及每份样品的重复读数时间。每隔20到40个样品分析一次低浓度(磨损金属-50毫克/升)(表5,第5页)和高浓度(添加元素-1600毫克/升)的两个检查标准,上下限设定为±10%。凭借Optima 8300系统的稳定性,检查标准很少在8-10小时期间不通过。如果检查标准应当不通过,应当重新校准软件中选择的操作,返回检查标准,以便验证是否在限值范围内,然后退回最后一次合格检查标准之前的所有样品。期望的% RSD应当是—当典型浓度值>5ppm时为低,当被分析物很少时为高。利用ASXpress™可观察到相同的结果,每份样品的取样时间为24秒。

表4 利用Optima 8300 ICP-OES (n=2) 分析废旧油样后获得的平均测量结果

被分析物	浓度 (3 ppm)	标准差 (ppm)	%RSD
Ag	ND	---	---
Al	6	0.10	1.6
B	51	0.04	0.09
Ca	828	10	1.2
Cr	3	0.03	1.2
Cu	23	0.29	1.2
Fe	481	5.1	1.1
K	6	0.58	9.6
Mg	18	0.06	0.3
Mn	12	0.04	0.31
Mo	3	0.38	15
Na	5	0.08	1.5
Ni	2	0.23	13
P	947	0.13	0.01
Pb	2	0.28	14
Si	24	0.45	1.9
Sn	1	0.18	16
Ti	ND	---	---
V	ND	---	---
Zn	503	5.5	1.1
Co (国际标准)	92%	0.70	0.76

表 5. 单份 50 ppm QC 样品示例.

被分析物	浓度 (ppm)	标准差 (ppm)	%RSD
Ag	100	0.04	0.09
Al	106	0.59	1.1
B	99.3	0.05	0.09
Cr	103	0.29	0.56
Cu	99.5	0.09	0.18
Fe	102	0.05	0.10
K	101	0.20	0.39
Mn	103	1.1	2.2
Mo	99.2	0.28	0.56
Na	103	1.0	2.1
Ni	101	0.61	1.2
Pb	103	2.0	3.9
Si	103	1.2	2.3
Sn	103	0.68	1.3
Ti	101	1.1	2.3
V	103	0.04	0.07
Co (国际标准)	100	0.54	0.54

Ca, Mg, P 和 Zn 不属于 QC 被分析物。

结论

PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES能非常轻松地处理稀释过的油基质, 比上一代Optima型号样品产量更大, 每个样品的分析时间仅为45秒, 样品之间几乎没有残留。Optima 8300是中型油样实验室理想的ICP光谱仪, 对于分析任务繁重的实验室, 建议使用Optima 8300并配备CETAC® APS-1650自动制备站或JANUS油样工作站和CETAC® ASXpress™快速进样系统。Optima 8000 ICP-OES同样采用Flat Plate (平板) 等离子技术, 也可用于此类分析。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器 (上海) 有限公司

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: 800 820 5046 或 021-38769510

传真: 021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。