

# Amélioration de la productivité dans la détermination de métaux dans des échantillons d'huiles selon la méthode D5185 de l'ASTM, à l'aide de l'ICP-OES Agilent 5100 RV (à visée radiale)

## Note d'application

Pétrochimie

### Auteurs

Neli Drvodelic

Agilent Technologies  
Melbourne, Australie



## Introduction

L'analyse de métaux dans des huiles par ICP-OES à l'aide d'un plasma à visée radiale est une technique bien établie, en particulier pour les laboratoires appliquant la méthode de test normalisée ASTM D5185-13. La méthode spécifie l'utilisation de l'ICP-OES pour l'analyse rapide de 22 éléments dans des huiles lubrifiantes usagées et non-usagées et des huiles de base, ainsi que pour la caractérisation rapide des huiles usagées par la recherche de métaux d'usure tels que le Fe, le Cu et l'Al. Les analystes font appel à cette analyse pour surveiller l'état d'usure des équipements, l'efficacité des mélanges d'additifs et la qualité des huiles de base en terme de teneur en métaux.<sup>[1]</sup>

L'ICP-OES Agilent 5100 RV (à visée radiale) permet d'améliorer les performances, en particulier la robustesse, la vitesse d'analyse et de réduire les coûts de fonctionnement. Dans cette étude, le modèle 5100 RV est équipé d'un passeur automatique Agilent SPS 3 et d'un système à vanne de commutation Agilent SVS 2+ qui améliore considérablement la productivité en réduisant les délais de transfert d'échantillon, de stabilisation et de rinçage sans pour autant compromettre l'exactitude, la précision, la stabilité à long terme et la répétabilité/reproductibilité. Comme les temps d'analyse sont plus courts, le modèle 5100 RV consomme moins d'argon par échantillon, permettant ainsi aux laboratoires ayant de grandes cadences analytiques, de réaliser d'importantes économies.



**Agilent Technologies**

## Données expérimentales

### Instrumentation

L'ICP-OES Agilent 5100 RV a été utilisé pour cette analyse. La configuration à visée radiale (RV) dédiée est parfaitement adaptée à l'analyse d'échantillons organiques. Le mécanisme de torche « plug-and-play » (prêt à l'emploi) aligne automatiquement la torche verticale et connecte automatiquement les gaz pour un démarrage rapide tout en garantissant un positionnement reproductible de la torche, indépendamment de l'opérateur. Des débitmètres massiques contrôlent les trois arrivées de gaz dans la torche ainsi que l'optique thermostatée et garantissent une excellente stabilité à long terme tel qu'observé sur la figure 2.

Pour analyser les échantillons les plus complexes, le système RF doit pouvoir s'adapter rapidement aux variations des conditions de plasma. Le générateur de radiofréquence à état solide (SSRF) et à fréquence libre de l'ICP-OES 5100 RV répond parfaitement à ces contraintes et permet d'analyser une large gamme d'échantillons, des composés organiques volatils tels que le méthanol ou l'essence, aux composés organiques semi-volatils tels que le kérosène. Cette configuration permet d'appliquer des conditions de plasma similaires à celles utilisées pour les solutions aqueuses sans avoir besoin de débits de gaz du plasma élevés. Le passeur automatique Agilent SPS 3 a été utilisé en association avec le système à vanne de commutation SVS 2+.

Le système d'introduction d'échantillons choisi pour cette analyse comprenait le kit pour composés organiques semi-volatils avec un nébuliseur concentrique en verre, une torche RV de diamètre intérieur de 1,4 mm, des tubes résistants aux solvants et une chambre de nébulisation cyclonique à double passage en verre.

Les conditions opératoires sont indiquées dans les tableaux 1a et 1b et les longueurs d'onde choisies pour l'analyse sont précisées dans le tableau 2. Les longueurs d'onde ont été choisies en fonction des recommandations de l'ASTM D5185. De multiples longueurs d'onde ont été choisies pour plusieurs éléments afin de démontrer les performances de l'ICP-OES 5100 sur toute la gamme de longueurs d'onde typiquement utilisées pour l'analyse. Les limites de détection de la méthode (MDL) sont également indiquées dans le tableau 2. Elles sont déterminées à partir de trois écarts-types obtenus sur dix mesures du blanc au cours de l'analyse.

Une correction de fond polynomiale ajustée et automatique a été utilisée pour l'ensemble des longueurs d'onde, simplifiant ainsi le développement de méthodes en éliminant le besoin de déterminer des points de correction de fond gauche-droite pour chaque raie.

**Tableau 1a.** Paramètres opératoires de l'ICP-OES Agilent 5100 RV et du système à vanne de commutation SVS 2+

Paramètres	Réglage
Temps de lecture (s)	2
Nombre de répliques	3
Délai de transfert d'échantillon (s)	0
Temps de stabilisation (sec)	10
Temps de rinçage (sec)	3 (pompage rapide activé)
Vitesse de pompe (tpm)	10
Puissance RF (kW)	1,30
Débit aux. (l/min)	1,0
Débit de plasma (l/min)	12,0
Débit de gaz nébuliseur (l/min)	0,65
<b>Paramètres de fonctionnement du système à vanne de commutation SVS 2+</b>	
Délai de transfert de boucle (s)	5
Vitesse de pompe pendant le remplissage de la boucle (tpm)	350
Vitesse de pompe pendant le vidage de la boucle (tpm)	150
Volume de la boucle d'échantillonnage (ml)	0,5
Temps dans l'échantillon (s)	4
Temps d'injection de bulles (s)	4,8

**Tableau 1b.** Paramètres de méthode associée à l'ICP-OES Agilent Série 5100 RV

Paramètres	Réglages
Nébuliseur	Concentrique en verre
Chambre de nébulisation	Cyclonique à double passage
Torche	Organique de d.i. 1,4 mm
Tubes pour échantillons	SolvaFlex blanc/blanc
Tubes de drainage	SolventFlex gris/gris
Solution de rinçage du SPS 3	Kérosène
Correction de fond	Polynomiale

**Tableau 2.** Longueurs d'onde utilisées dans l'analyse. Les limites de détection de la méthode (MDL) sont également présentées.

Élément et raie	MDL (mg/kg)	Élément et raie	MDL (mg/kg)	Élément et raie	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

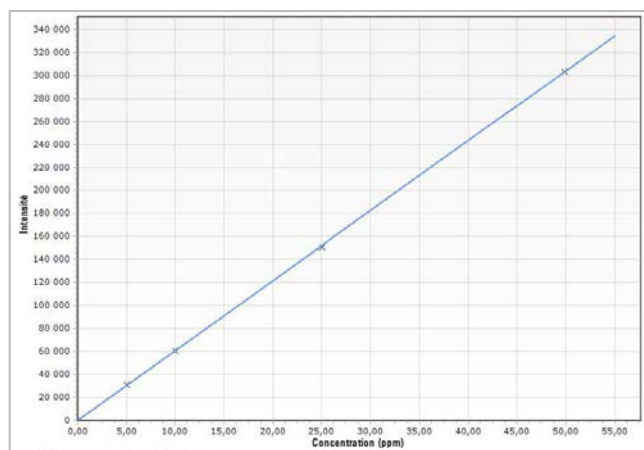
### Préparation d'étalons et d'échantillons

Des étalons de 0, 5, 10, 25 et 50 ppm ont été préparés à partir d'un étalon Conostan S-21+K. Celui-ci contient 22 éléments (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V et Zn) à 500 ppm dans l'huile. Afin de garantir une viscosité constante, la matrice huile 10% a été reconstituée dans les étalons à partir d'une huile de base Conostan (75cSt) diluée dans du kérosène.

Les échantillons d'huiles de moteur usagées ont été dilués à 1:10 (p/p) avec du kérosène avant analyse. Les échantillons ont été dopés à différentes concentrations de S21+K afin de tester les recouvrements d'éléments métalliques d'usure et d'éléments additifs. La concentration la plus faible de dopage a été fixée à 25 ppm pour l'ensemble des éléments. Les concentrations les plus élevées de dopage ont été fixées à 50 ppm pour le P et à 100 ppm et à 200 ppm pour le Zn et pour le Ca. Comme les étalons, les échantillons contiennent 10% d'huile dans du kérosène.

### Résultats et discussion

Des courbes d'étalonnage linéaires ont été obtenues, celles-ci présentant un coefficient de corrélation supérieur à 0,999 pour l'ensemble des longueurs d'onde. La figure 1 présente la courbe d'étalonnage du Ca 422,673 s'étendant jusqu'à 50 ppm avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9999 et une erreur d'étalonnage inférieure à 1 % pour chaque point d'étalonnage. Grâce à l'excellente linéarité de la courbe d'étalonnage, un dopage de 300 ppm en solution peut être mesuré de manière précise, mettant en évidence la gamme dynamique linéaire (GDL) obtenue de l'ICP-OES 5100 RV. La très large GDL permet également de réduire le nombre d'étalons, ce qui permet d'analyser plus d'échantillons et d'améliorer la productivité.



**Figure 1.** La courbe d'étalonnage du Ca 422,673 nm jusqu'à 50 ppm présente une excellente linéarité sur toute la gamme d'étalonnage, avec un coefficient de corrélation de 0,99998.

Tous les éléments ont été déterminés dans les échantillons d'huiles en une seule analyse. Les recouvrements des dopages obtenus avec l'ICP-OES 5100 RV sont présentés dans le tableau 3 et montrent des écarts inférieurs à 10% par rapport aux valeurs attendues. Le temps d'analyse par échantillon était de 30 secondes, comprenant un rinçage de 3 secondes entre les échantillons et trois répliques par échantillon. La consommation totale en Ar n'était que de 9,5 L par échantillon.

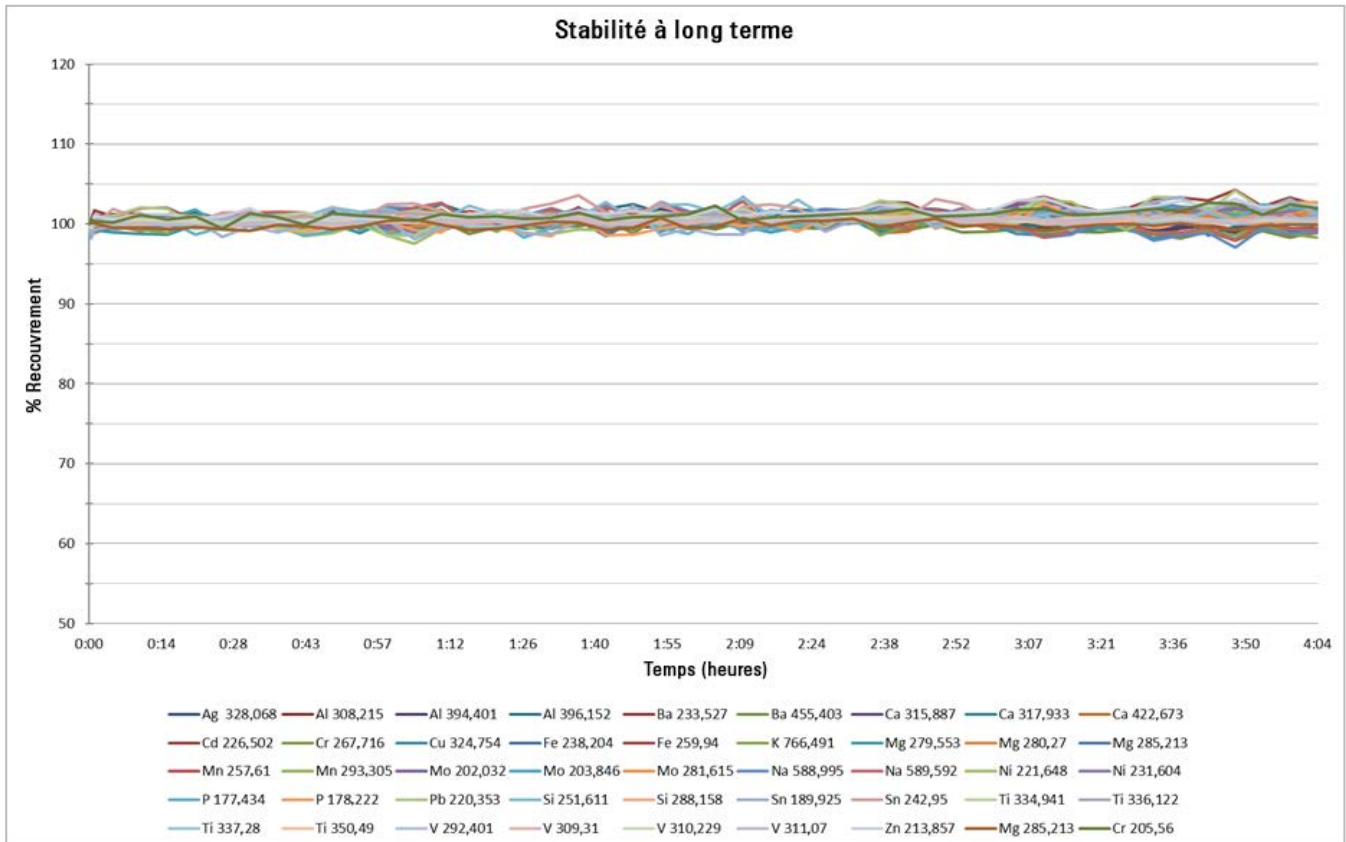
**Tableau 3.** Recouvrements des ajouts par ICP-OES Agilent 5100 pour l'ensemble des éléments dans l'huile de moteur usagée.

\* &lt; MDL = inférieur à la limite de détection de la méthode

Élément et raie	Échantillon non dopé (ppm)	Concentration du dopage (ppm)	Recouvrement (%)	Élément et raie	Échantillon non dopé (ppm)	Concentration du dopage (ppm)	Recouvrement (%)	Élément et raie	Échantillon non dopé (ppm)	Concentration du dopage (ppm)	Recouvrement (%)
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

La stabilité à long terme de l'ICP-OES 5100 RV a été évaluée en mettant en place une séquence analytique complète comprenant 3 secondes de temps de rinçage entre chacun des échantillons et la mesure d'une solution de S21+K à 5 ppm tous les 10 échantillons sur une période de 4 heures. Au cours de toute la séquence, 500 échantillons ont été analysés sans réétalonnage. La représentation graphique de la stabilité pour l'ensemble des éléments est présentée sur la figure 2.

La stabilité était comprise entre 0,5 et 2,0 % de RSD (déviations standard relatives), avec un écart inférieur à 4 % de la concentration par rapport à la mesure initiale. Ceci prouve la capacité de l'ICP 5100 RV à torche verticale à analyser des échantillons avec robustesse, même dans le cas d'échantillons organiques difficiles.



**Figure 2.** Représentation graphique de la stabilité sur 4 heures pour l'ensemble des éléments dans un échantillon d'huile usagée à l'aide de l'ICP-OES 5100 RV

### Conclusions

L'ICP-OES Agilent 5100 RV est l'instrument idéal pour la détermination de métaux dans des échantillons d'huiles tel que spécifié dans la méthode ASTM D5185. Cette méthode est la plus couramment utilisée par les laboratoires impliqués dans l'analyse de métaux d'usure et d'additifs dans des huiles lubrifiantes. Le modèle 5100 RV offre un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres ICP-OES à visée radiale :

- Un temps d'analyse de 30 secondes par échantillon et une consommation totale de gaz Ar de 9,5 L par échantillon, à l'aide de la vanne de commutation SVS 2+, sans pour autant compromettre l'exactitude, la précision ou la stabilité.
- Une excellente stabilité à long terme avec un RSD% inférieur à 2 % sur 4 heures.
- Un système à SSRF de 27 MHz robuste et à plasma vertical apportant une robustesse et une excellente tolérance aux matrices chargées.

- Un fonctionnement quotidien et un développement de méthodes simplifiés grâce à l'utilisation d'une interface logiciel intuitive.
- Les caractéristiques instrumentales telles que la torche plug-and-play conduisent à une excellente reproductibilité de la méthode entre opérateurs et d'un instrument à l'autre.

### Référence

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) (Méthode de test normalisée pour la détermination de plusieurs éléments dans des huiles lubrifiantes usagées et non-usagées et des huiles de base, par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif)

**[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)**

Agilent décline toute responsabilité en cas d'erreurs dans le présent document, ainsi qu'en cas de dommages fortuits ou consécutifs à la fourniture, aux performances ou à l'utilisation de ce matériel.

Les informations, descriptions et spécifications de cette publication peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2014

Publié le 24 octobre 2014

Numéro de publication : 5991-5271FR



**Agilent Technologies**