

## 对使用过的润滑油进行多元素分析

根据 ASTM D5185-18 评估用于油类分析的安捷伦易安装完全可拆卸式 ICP-OES 炬管



### 作者

Alejandro Amorin  
安捷伦科技有限公司

### 前言

润滑油和液压油的元素分析对于预见性/预防性维护和趋势分析十分重要。这些数据可帮助用户避免因发动机、变速箱、涡轮机和其他重要设备损坏而造成的费用支出和停机。在润滑油生产中，分析人员通常会评估基础油和润滑油的金属含量，以及任何添加剂混合物的均匀性。

ASTM D5185-18 标准方法是世界各地的油类检测（摩擦学）实验室使用的金标准测试，用于快速测定已使用及未使用的润滑油和基础油中的 22 种元素。该方法使用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 来测定添加元素、磨损金属和污染物。使用这种方法的许多实验室每天要处理数百个样品，因此高样品通量至关重要。高通量摩擦学实验室面临的一个主要困难是由于积碳导致 ICP 炬管中的中心管堵塞，造成仪器停机。要清洁炬管，必须将其从仪器中取出。通常在高温 (> 600 °C) 马弗炉中

烘烤石英组件或用手持喷灯“灼烧”中心管，来去除沉积物。另一个困难是炬管外管在靠近感应线圈的周围部分可能会过早破裂。一旦物理结构损坏，必须更换受影响的外管（或整个炬管）。

安捷伦开发了易安装完全可拆卸式炬管，适用于 Agilent 5100/5110 和 5800/5900 ICP-OES 仪器（图 1）。完全可拆卸式炬管设计用于改善实验室工作流程、缩短仪器停机时间并降低运行成本。炬管的所有石英组件都可以轻松拆卸进行维护，或在切换应用时更换中心管。无需使用工具。此外，安捷伦还开发了用于半可拆卸式和完全可拆卸式炬管的石英外管组，可在分析用有机溶剂前处理的样品时提高炬管稳定性。新的炬管和石英外管组已在客户实验室进行了大量测试，并获得了积极的反馈。使用新产品的分析人员发现，相比其他替代品（例如有陶瓷外管的炬管），新产品的性价比和便捷性更高。



图 1. 安捷伦易安装完全可拆卸式炬管适用于 5100/5110 和 5800/5900 ICP-OES，配备用于有机溶剂的石英外管组

在本研究中，我们使用 Agilent 5110 径向观测 (RV) ICP-OES 分析了一系列已使用的润滑油和液压油样品。仪器配备了易安装完全可拆卸式炬管和用于有机样品的外管组。

## 实验部分

采用配备 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 RV ICP-OES 进行所有测量。标准样品引入系统和易安装完全可拆卸式 RV 炬管配备用于有机溶剂的石英外管组和可拆卸的 1.4 mm 内径石英中心管（部件号 G8020-68002）。仪器方法参数和分析物设置列于表 1 中。

表 1. 5110 RV ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置	
RF 功率 (kW)	1.30	
等离子体气体流速 (L/min)	12.0	
辅助气体流速 (L/min)	1.40	
炬管	易安装完全可拆卸式炬管	
外管组	用于有机溶剂的石英 RV 外管组	
进样器	石英 1.4 mm 内径，锥形	
观测模式	径向观测	
观测高度 (mm)	7	
雾化器	SeaSpray U 系列同心玻璃雾化器	
雾化室	玻璃双通道	
提升时间 (s)	12	
稳定时间 (s)	25	
冲洗时间 (s)	45	
蠕动泵管线	样品	PVC 白色-白色
	废液	PVC 蓝色-蓝色
	内标	PVC 黑色-黑色

## 校准标样和样品的前处理

通过连续稀释安捷伦 500 µg/g A-21+K 有机金属磨损金属标准品（部件号 5190-8712），制得浓度为 5、10、50 ppm 的三种多元素标准品。从对应的安捷伦 5000 µg/g 单元素标准品中制得三种更高浓度的多元素标准品，含不同浓度的 P、Ca、Zn 和 Mg。安捷伦的所有有机金属油标准品均在 75 cSt 烃油中制得。

所有标准品和样品均根据重量比进行配制。为了获得一致的粘度，根据需要添加 75 cSt 基础矿物油（部件号 5190-8715），使总油浓度为 10% w/w。通过稀释 75 cSt 基础矿物油制得校准空白。Agilent A-Solv ICP（煤油型馏分）溶剂（部件号 5190-8717）用作配制所有空白、标样和油样品的稀释剂。

对美国国家标准与技术研究院 (NIST) SRM 1085c 润滑油中的磨损金属 (Gaithersburg MD, USA) 进行分析，以验证方法。使用 A-Solv ICP 溶剂将 SRM 按重量比稀释 10 倍。

### 波长选择和背景校正

表 2 列出了分析所选择的发射谱线，以及各谱线所用的背景校正方法。ASTM D5185-18 中提供了镉以外的所有推荐波长（镉不包括在 D5185-18 中）。本研究中未测定硫，因为 SRM 中不含该分析物。选择的波长能提供较小的光谱干扰以及较宽的动态范围，无需进行费时的样品稀释和重新分析。使用 A-Solv 溶剂按重量比稀释安捷伦 5000 µg/g 有机金属油内标 (ISTD)（部件号 5190-8714），制得含 25 mg/kg 钴的烃油 ISTD。在使用 Y 型接头雾化之前，将 ISTD 在线输送至样品。

对所有选定波长进行线性校准，相关系数如表 2 所示。5110 ICP-OES 可在一次分析中准确检测添加剂包的低浓度范围磨损金属和高浓度元素。用于 ICP-OES 的 Agilent ICP Expert 软件可同时监测同一元素的多个波长，扩展了测量范围。使用 MultiCal 功能可实现低检测限，还可以将线性动态范围扩展至高浓度。图 2 显示了 Zn 206.200 nm 的校准曲线，其校准浓度高达 220 mg/kg (ppm)。相关系数为 0.99994，各校准点的校准误差 ≤ 3%。

表 2. 谱线选择和校准数据。以钴 230.786 nm 作为内标

元素与波长 (nm)	校准拟合	背景校正	相关系数 (R)	校准范围 (mg/kg)
Ag 328.068	线性	拟合	1.0000	0-50
Al 308.215	线性	拟合	1.0000	0-50
B 249.678	线性	拟合	0.9999	0-50
Ba 493.408	线性	拟合	1.0000	0-50
Ca 422.673	线性	拟合	0.9997	0-380
Cd 228.802	线性	拟合	1.0000	0-50
Cr 267.716	线性	拟合	1.0000	0-50
Cu 324.754	线性	拟合	0.9999	0-50
Fe 259.940	线性	拟合	1.0000	0-50
K 766.491	线性	拟合	0.9999	0-50
Mg 285.213	线性	拟合	1.0000	0-120
Mn 293.305	线性	拟合	1.0000	0-50
Mo 202.032	线性	拟合	1.0000	0-50
Na 589.592	线性	拟合	0.9999	0-50
Ni 231.604	线性	右侧离峰	1.0000	0-50
P 178.222	线性	拟合	0.9997	0-160
Pb 220.353	线性	拟合	1.0000	0-50
Si 288.158	线性	拟合	0.9999	0-50
Sn 283.998	线性	拟合	0.9999	0-50
Ti 334.941	线性	拟合	1.0000	0-50
V 310.229	线性	拟合	1.0000	0-50
Zn 206.200	线性	拟合	0.9994	0-220

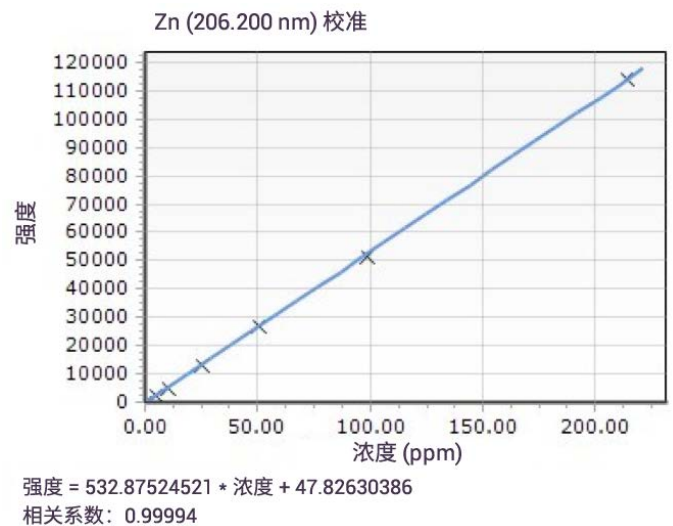


图 2. 使用 206.200 nm 发射谱线的 Zn 校准图

## 结果与讨论

### SRM 回收率

在磨损金属油 SRM 中测得的 22 种元素的回收率均在标准值  $\pm 10\%$  以内 (表 3)。结果是 5 次测定的平均值, 使用两支安瓿瓶 SRM 分别进行配制。测量在不连续的两天分别进行, 期间间隔三周。结果的相对标准偏差低于 3%。

表 3. NIST 1085c 润滑油中磨损金属 SRM 中测定元素的平均测量回收率。n = 10

元素	标准浓度 (mg/kg)	平均浓度测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
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

### 加标回收率

为了评估方法的稳定性, 获得了不同类型和粘度的已使用油样品。使用已知量的有机金属油标准品对每份已使用油样品 (2 g) 加标。磨损金属元素的加标浓度较低, 而 Ca、Mg、P 和 Zn 的加标浓度较高。添加基础矿物油 (75 cSt) 以获得 10% w/w 的总油浓度。使用 A-Solv 溶剂将样品稀释至 40 g。

所有不同油样类型中的所有元素均获得了出色的加标回收率 (表 4-6)。尽管油样的粘度不同, 但所有元素的回收率都在预期值的  $\pm 10\%$  以内。

表 4. 已使用的柴油发动机油 SAE 15W-40 样品的加标浓度和加标回收率

元素	发动机油 (mg/kg)	加标发动机油 (mg/kg)	加标浓度测定值 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
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

表 5. 已使用的液压油 SAE 10W 样品的加标浓度和加标回收率

元素	液压油 (mg/kg)	加标液压油 (mg/kg)	加标浓度测定值 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
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

表 6. 已使用的差速器机油 SAE 85W-140 样品的加标浓度和加标回收率

元素	差速器机油 (mg/kg)	加标差速器机油 (mg/kg)	加标浓度测定值 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
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

### 方法检测限 (MDLs)

运行全范围校准后，对样品空白进行 10 次重复分析，来确定方法检测限 (MDL)。MDL 定义为各元素浓度读数标准偏差的 3 倍。所有 MDLs 均远低于 0.5 mg/kg，因此可以检测和监测低水平的磨损金属 (表 7)。

本次分析的定量限 (LOQ) 估测为浓度读数标准偏差的 10 倍乘以稀释倍数 (10 倍)。

### 长期稳定性

为了检查仪器稳定性，在 10 小时内，每测量 10 次已使用的油样品后，分析一次 5 mg/kg 有机金属校准标样。无需重新校准或重置斜率。如图 3 所示，在 10 小时内得到了良好的长期稳定性。所有测量值均在预期值的 ±10% 范围内，精度优于 3% RSD。

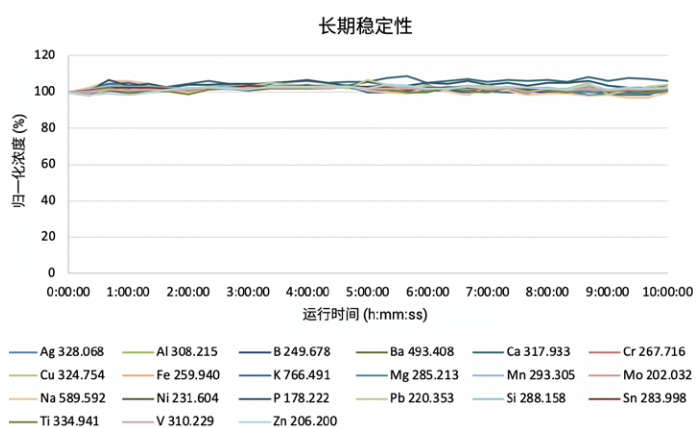


图 3. 长期稳定性：在 10 小时序列过程中分析的 5 mg/kg 有机金属校准标样的回收率

表 7. 方法检测限与定量限估值

元素与波长 (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

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

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

本文中的信息、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, 2019  
2019年11月12日, 中国出版  
5991-1533ZHCN

## 结论

配备易安装完全可拆卸式炬管的 Agilent 5110 RV ICP-OES 非常适合根据 ASTM D5185-18 对未使用和已使用的润滑油和液压油进行快速多元素分析。NIST 润滑油中磨损金属 SRM 中含有的所有元素均获得了出色的回收率。

长期稳定性测试显示了样品引入系统和易安装完全可拆卸式炬管的耐用性和稳定性。连续分析 10 小时磨损金属油样品中未出现精度或准确度的损失。在长时间分析中,可拆卸石英中心管未出现任何堵塞迹象。此外,炬管的外管在分析过程中保持完好。

加标回收测试突出显示了 5100 的 Vista Chip II 检测器的动态范围。在不同类型的已使用油样品中加标个位数至百位数 mg/kg 的分析物,回收率结果出色。高达 8 个数量级的宽动态范围对于应用非常重要。便于使用单一样品前处理方法制得油样品,并在一次测量中分析低浓度的磨损金属和高浓度的添加剂元素。

## 参考文献

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](http://www.astm.org/Standards/D5185.htm)