

Mejora de la precisión en la medición de metales de desgaste y aditivos en aceites lubricantes mediante ICP-OES

Uso de ICP-OES con vista radial Agilent 5800 y el método estándar ASTM D5185-18



Autor

Alejandro Amorin
Agilent Technologies, Inc.

Presentación

La mayoría de las máquinas necesitan algún tipo de lubricación para funcionar con eficiencia y confiabilidad durante su vida útil y para desacelerar el desgaste natural. Dependiendo del equipo específico y sus condiciones de operación, se añaden aditivos a los aceites hidráulicos o lubricantes de base para mejorar sus propiedades. De forma rutinaria, los fabricantes de aceites lubricantes evalúan el contenido de metales de los aceites base y lubricantes, así como la homogeneidad de las mezclas de aditivos. Los propietarios y los operadores de los equipos también monitorean con regularidad el perfil elemental de los aceites en servicio, así como el perfil elemental de los cambios de aceite durante el uso de las máquinas. Este análisis es importante para el mantenimiento predictivo/preventivo y el análisis de tendencias. Si se identifican ciertos metales en el aceite o se observa que su concentración cambia con el tiempo, se pueden tomar medidas antes de que se dañe o falle el equipo.

Los laboratorios de todo el mundo utilizan el método estándar de la Sociedad estadounidense para pruebas y materiales (ASTM) D5185-18 para determinar rápidamente los 22 elementos presentes en los aceites base y lubricantes usados y sin usar (1). En el método, se utiliza espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) para determinar los elementos aditivos, metales de desgaste y contaminantes. Muchos laboratorios que utilizan este método procesan

miles de muestras al día, por lo que es fundamental lograr alta productividad de muestras. También desean reducir el tiempo invertido en volver a medir las muestras, para que los analistas puedan concentrarse en tareas más productivas y los laboratorios puedan minimizar los costos de reanálisis.

Generalmente, las muestras se vuelven a medir debido a un problema relacionado con el instrumento o con la muestra. Para prevenir las causas más frecuentes de tener que volver a medir una muestra, los modelos Agilent 5800 y 5900 de ICP-OES utilizan funciones inteligentes que aportan información más profunda sobre las muestras, los procesos y el estado operativo. Esta información permite adoptar enfoques totalmente nuevos y proactivos para reducir la repetición de mediciones y el tiempo de inactividad, lo que aumenta la confianza en la operación y los resultados del instrumento.

En este estudio, se analizó una serie de muestras de aceites lubricantes e hidráulicos usados mediante un ICP-OES de vista radial (RV) Agilent 5800. Se utilizó la rutina del software IntelliQuant para identificar las interferencias y sugerir la longitud de onda más apropiada para el análisis. La información adicional provista por IntelliQuant garantiza que se producen resultados de alta calidad la primera vez, sin volver a ejecutar las muestras o los estándares.

Herramientas del software inteligente Agilent ICP Expert

El software Agilent ICP Expert desarrollado para ICP-OES Agilent 5900 y 5800 incluye herramientas inteligentes que simplifican el desarrollo del método, verifican los resultados y minimizan las repeticiones de mediciones de la muestra para este tipo de análisis.

- IntelliQuant utiliza análisis de datos para identificar automáticamente las superposiciones de espectro que pueden conducir a resultados falsos-positivos y recomienda la longitud de onda de emisión que arrojará el resultado más preciso (2).
- El formateo condicional de valores atípicos (OCF) compara los resultados analíticos de distintas longitudes de onda para el mismo elemento, lo que provee confianza adicional en los resultados.
- La retroalimentación temprana de mantenimiento (EMF) permite al usuario configurar alertas que señalan a los analistas cuándo realizar un mantenimiento sobre la base del uso del instrumento en lugar de rutinas simples basadas en el tiempo. Algunos ejemplos de contadores de EMF son la cantidad de muestras medidas, los cambios del sistema avanzado de válvulas (AVS), las horas de plasma, etc. Realizar un mantenimiento del instrumento en intervalos de uso apropiados garantiza el rendimiento analítico de alto nivel continuo y un tiempo de inactividad mínimo. El EMF provee siete preconfiguraciones de contador de mantenimiento predeterminadas generales para altos sólidos disueltos totales (TDS) y aplicaciones orgánicas, dado que el tipo de muestra afecta la introducción de la muestra y los consumibles de modo distinto. Por ejemplo, para las muestras orgánicas, el

EMF recuerda al usuario que limpie la cámara de rociado después de 1000 soluciones medidas. Para reflejar una carga de muestra de laboratorio y experiencia, los usuarios pueden personalizar sus propios contadores de mantenimiento para satisfacer sus necesidades.

Experimento

Instrumentos

Todas las mediciones se realizaron con el ICP-OES RV Agilent 5800 configurado con una válvula de conmutación de puerto AVS 7 integrada y un automuestrador SPS 4. La válvula de conmutación AVS disminuye el tiempo de ejecución total, permitiendo reducir el consumo de argón al menos un 50 % por muestra, lo que implica una reducción importante de los costos de operación.

Se utilizó el sistema de introducción de muestra estándar con la antorcha RV totalmente desmontable de fácil conexión equipada con un inyector de cuarzo extraíble de 1.4 mm de diámetro interno (número de parte G8020-68002). La antorcha desmontable está diseñada para mejorar los flujos de trabajo del laboratorio, reducir el tiempo de inactividad del instrumento y disminuir los costos de ejecución al permitir al usuario extraer fácilmente todos los componentes de cuarzo de la antorcha para hacer el mantenimiento (3). Los parámetros operativos del instrumento y el AVS se muestran en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Parámetros del método e instrumento ICP-OES RV 5800.

Parámetro	Configuración	
Potencia RF (kW)	1.40	
Flujo de gas de plasma (l/min)	15.0	
Flujo de gas auxiliar (l/min)	1.50	
Antorcha	Antorcha totalmente desmontable de fácil conexión	
Conjunto de tubos	Conjunto de tubos externos RV de cuarzo para disolventes orgánicos	
Inyector	De cuarzo, 1.4 mm de diámetro interior, cónico	
Modo de visualización	Radial	
Altura de visualización (mm)	7	
Nebulizador	Nebulizador de vidrio concéntrico SeaSpray serie U	
Flujo de gas del nebulizador (l/min)	0.65	
Cámara de nebulización	De doble paso de vidrio	
Tiempo de lectura (s)	3	
Réplicas	3	
Tiempo de estabilización (s)	12	
Tiempo de enjuague (s)	5	
Tubos de bomba peristáltica	Muestra	PVC Solvaflex negro-negro
	Residuo	PVC Solvaflex azul-azul
	Estándar interno	PVC Solvaflex negro-negro
Estándar interno	Co en A-Solv (25 µg/g)	
Inyección de oxígeno	No se requiere	
IntelliQuant	Sí	

Tabla 2. Configuración de la válvula de conmutación AVS 7.

Parámetro	Configuración
Retraso de captación de la válvula (s)	10
Tasa de la bomba: captación (ml/min)	29
Tasa de la bomba: inyección (ml/min)	5.6
Tamaño del bucle de la muestra (ml)	1
Tiempo de enjuague (s) anticipado	0
Tiempo de inyección de burbujas (s)	2

Preparación de los estándares y las muestras

Se prepararon cuatro estándares de varios elementos de 5, 10, 25 y 50 ppm mediante dilución seriada del estándar de metal de desgaste organometálico Agilent 900 µg/g A-21+K (número de parte 5190-8706). Se prepararon tres estándares de varios elementos de concentraciones más altas que contenían distintas concentraciones de P, Ca, Zn y Mg a partir de los estándares de aceite organometálico de un solo elemento Agilent 5000 µg/g correspondientes preparados en aceite de hidrocarburo 75 cSt.

Todos los estándares y las muestras se prepararon en una base de peso-peso (p/p). Para lograr una viscosidad uniforme, se agregó aceite mineral de base 75 cSt adicional (número de parte 5190-5715) cuando fue necesario, para conseguir una concentración de aceite total del 10 % p/p. El blanco de calibración se preparó con una dilución del aceite de base mineral 75 cSt. Se utilizó un disolvente Agilent A-Solv ICP (número de parte 5190-8717) como diluyente para preparar todos los blancos, los estándares y las muestras de aceite.

Para validar el método, se analizó un material de referencia estándar (SRM) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de metales de desgaste 1085c en aceite lubricante (Gaithersburg MD, EE. UU.).

Para evaluar la robustez del método, se obtuvieron y analizaron muestras de aceite usadas de tres tipos de aceite y viscosidades diferentes. Las muestras incluyeron un aceite para motores diésel SAE 15W-40, aceite hidráulico SAE 10W y aceite para engranajes SAE 85W-140.

Se preparó una solución de estándar interno (ISTD) de 25 mg/kg de cobalto en aceite de hidrocarburo mediante dilución de un ISTD de aceite organometálico Agilent 5000 µg/g (número de pieza 5190-8714) en una base p/p usando disolvente A-Solv.

Selección de la longitud de onda y corrección de fondo

Las líneas de emisión seleccionadas para el análisis y el método de corrección de fondo utilizados para cada línea se enumeran en la Tabla 3. Algunas de las longitudes de ondas se basan en las líneas sugeridas en el método ASTM D5185-18. Se seleccionaron otras líneas para proveer interferencias de espectro mínimas y un rango dinámico amplio, lo que elimina la necesidad de diluciones y reanálisis de muestras que consumen tiempo. Se incluyó cadmio en la lista de analitos a

pesar de no estar incluido en el alcance de D5185-18. El azufre no fue parte de este estudio, dado que este analito no estaba presente en el SRM del aceite lubricante.

La solución del ISTD de 25 mg/kg de cobalto en el aceite de hidrocarburo se suministró en línea a través del séptimo puerto de AVS.

Tabla 3. Selección de líneas y datos de calibración

Elemento y longitud de onda (nm)	Ajuste de calibración	Corrección de fondo	Corrección del estándar interno	Rango de calibración (mg/kg)	Coefficiente de correlación (R)
Ag 328.068	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Al 308.215	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
B 249.678	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Ba 493.408	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Ca 422.673	Lineal	"Fitted"	Co (258.033)	0-380	0.9997
Cd 228.802	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Cr 267.716	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Cu 324.754	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Fe 259.940	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
K 766.491	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Mg 285.213	Lineal	"Fitted"	Co (258.033)	0-120	1.0000
Mn 293.305	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Mo 202.032	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Na 589.592	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Ni 231.604	Lineal	Fuera del pico derecho	Ninguna	0-50	1.0000
P 178.222	Lineal	"Fitted"	Co (258.033)	0-160	0.9997
Pb 220.353	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Si 251.611	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Sn 242.950	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	0.9999
Ti 334.941	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
V 310.229	Lineal	"Fitted"	Ninguna	0-50	1.0000
Zn 206.200	Lineal	"Fitted"	Co (237.863)	0-220	0.9994

Linealidad de calibración

Se necesita un rango dinámico lineal amplio para el análisis eficiente de los aceites lubricantes. Por lo general, los metales de desgaste están presentes en bajas concentraciones en los aceites usados, mientras que los elementos en paquetes aditivos de aceites suelen estar presentes en concentraciones de hasta varios cientos de mg/kg. El rango dinámico lineal amplio del ICP-OES RV 5800 permite cuantificar todos los elementos en una determinación. Las curvas de calibración de Cr 267.716 y Ca 422.673, que se muestran en la Figura 1, incluyeron concentraciones de hasta 50 y 380 mg/kg, respectivamente. Los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.9999 para todos los elementos (Tabla 3) con menos del 3 % de error en cada punto de calibración.

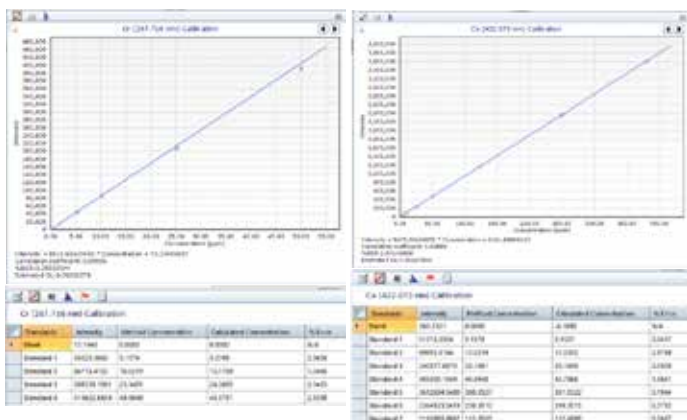


Figura 1. Curvas de calibración para Cr a 267.716 nm y Ca a 422.673 nm.

Límites de detección del método

Los límites de detección del método (MDL) se determinaron al ejecutar la calibración completa, seguido de 10 análisis repetidos del blanco de la muestra. El MDL se define como tres veces la desviación estándar media de las lecturas de concentración para cada elemento. Todos los MDL fueron muy inferiores a 0.5 mg/kg, lo que permite detectar y monitorear metales de desgaste en bajas concentraciones (Tabla 4).

El límite de cuantificación (LOQ) para este análisis se calculó como 10 veces la desviación estándar de las lecturas de concentración multiplicado por el factor de dilución (10 veces).

Resultados y comentarios

Advertencia de resultados atípicos usando la función de formateo condicional de valores atípicos (OCF)

Gracias a la función de formateo condicional de valores atípicos (OCF) incluida en el software ICP Expert, buscar resultados potencialmente problemáticos en un conjunto grande de datos cuantitativos es un proceso rápido y sencillo, usando advertencias codificadas por color. El OCF se puede configurar para resaltar valores superiores al rango, RSD deficientes, fallas del estándar interno o resultados inconsistentes en las longitudes de onda del mismo elemento.

Los compuestos de molibdeno (Mo) coloidales suelen usarse como aditivos antifricción en aceites y grasas lubricantes (4). Los niveles de concentración de Mo pueden tener valores lo suficientemente altos para interferir con otros elementos en las líneas de emisión típicas especificadas en ASTM D5185-18. Para simular una muestra de aceite que contiene una alta concentración de Mo, las muestras de aceite de motor se enriquecieron en 10, 100 y 250 mg/kg y se analizaron usando IntelliQuant como parte del método cuantitativo. La diferencia entre los resultados obtenidos usando tres longitudes de onda de Si y tres de Sn superaron el umbral de precisión especificado, por lo que fueron advertidas, como se muestra en la Figura 2.

A continuación, se usó la función IntelliQuant para identificar qué resultado de Si y Sn reportar. Las líneas de emisión Si 251.432 y Sn 189.925 nm recibieron la calificación de confianza más alta mediante el algoritmo IntelliQuant.

Tabla 4. Límites de detección del método y límites de cuantificación estimados.

Elemento y longitud de onda (nm)	MDL (µg/kg)	LOQ (mg/kg)
Ag 328.068	3.0	0.08
Al 167.019	4.3	0.14
Al 308.215	13.9	0.46
B 249.678	5.4	0.18
Ba 233.527	2.7	0.09
Ca 422.673	4.9	0.16
Cd 214.439	1.6	0.05
Cr 267.716	2.5	0.08
Cu 324.754	2.8	0.09
Fe 259.940	4.1	0.14
K 766.491	48.9	1.63
Mg 280.270	1.6	0.05
Mn 257.610	1.6	0.05
Mo 202.032	5.8	0.19
Na 588.995	20.7	0.69
Ni 231.604	10.5	0.35
P 177.434	22.6	0.75
Pb 220.353	29.0	0.97
Si 251.432	24.4	0.81
Si 251.611	8.2	0.27
Sn 189.925	17.2	0.57
Sn 242.950	30.6	1.02
Ti 334.941	1.7	0.06
V 311.837	2.2	0.07
Zn 213.857	1.9	0.06

Figura 2. Advertencia de resultados de la muestra de aceite enriquecida con Mo usando el formateo condicional de valores atípicos (OCF). Las advertencias alertan al usuario sobre una diferencia en las concentraciones de Si y Sn determinadas usando las longitudes de onda Si 251.432, Si 251.611, Si 288.158 y Sn 189.925, Sn 283.998, Sn 249.950, respectivamente.

Investigación de interferencias usando IntelliQuant

IntelliQuant puede identificar con precisión las longitudes de onda con interferencias potenciales y sugerir la línea más apropiada sobre la base de elementos presentes en la muestra, sin volver a medir las muestras. Para probar las funciones de IntelliQuant, se realizó el siguiente experimento:

- Las muestras de aceite usado para engranajes y motores se enriquecieron con concentraciones conocidas de 22 elementos (≈ 2.5 mg/kg).
- A continuación, las muestras enriquecidas se enriquecieron con Mo a 10, 100 y 250 mg/kg.
- Todas las muestras se analizaron usando el método cuantitativo compatible con IntelliQuant.

Los resultados del aceite para engranajes usado (Tabla 5 y Figura 3) muestran resultados cuantitativos para las líneas Al, Si y Sn en la muestra sin enriquecer, la muestra enriquecida y la muestra enriquecida con Mo agregado en tres niveles de concentración. Las concentraciones medidas de Al 308.215, Si 251.611 y Sn 242.950 fueron superiores a lo esperado en la presencia de 100 y 250 mg/kg de Mo, lo que sugiere una interferencia basada en Mo. Los resultados medidos para Al 167.019, Si 251.432 y Sn 189.925 fueron los esperados, lo que indica que no hay interferencias causadas por el Mo.

Tabla 5. Muestra de aceite usado para engranajes enriquecida con Mo a 10, 100 y 250 mg/kg.

	Concentraciones medidas (mg/kg)					
	Al 308.215	Al 167.019	Si 251.611	Si 251.432	Sn 242.950	Sn 189.925
Muestra	0.1	0.1	1.1	1.0	0.0	0.0
Muestra enriquecida	2.5	2.5	3.3	3.3	2.4	2.3
Muestra enriquecida + 10 mg/kg Mo	2.6	2.5	3.3	3.2	2.4	2.3
Muestra enriquecida + 100 mg/kg Mo	3.4	2.5	3.8	3.2	2.6	2.3
Muestra enriquecida + 250 mg/kg Mo	4.6	2.5	4.6	3.2	2.9	2.2

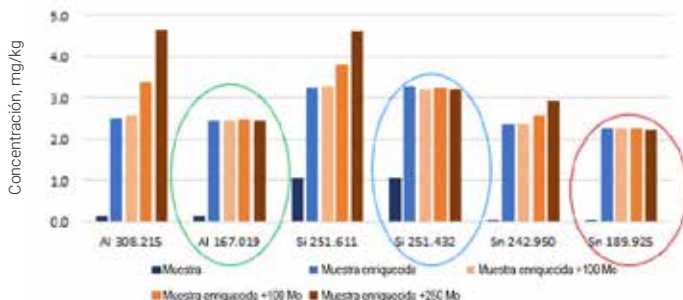


Figura 3. Concentraciones medidas para los elementos examinados en este estudio de interferencia, que resaltan los efectos de la concentración de Mo en distintas longitudes de onda del mismo elemento en el aceite para engranajes.

IntelliQuant usa análisis de datos para calificar distintas longitudes de onda de emisión para el mismo elemento e identifica las interferencias probables sobre la base de todos los elementos presentes en la muestra. Según la intensidad de señal, la estructura de fondo y las interferencias potenciales, IntelliQuant recomendó Al 167.019, Si 251.432 y Sn 189.925 como las mejores longitudes de onda para el análisis, como se muestra en la Figura 4. Las longitudes de onda recomendadas coinciden con las longitudes de onda sugeridas por los resultados informados en la Tabla 5.

Si se posa sobre el símbolo “?” junto a las distintas líneas (Figura 4), IntelliQuant provee más información. Usando Si como ejemplo, IntelliQuant identifica una interferencia en Si 251.611 provocada por Mo 251.609, mientras que Si 184.685 y Si 185.005 se consideraron valores atípicos de la concentración (Figura 5). IntelliQuant sugirió 251.432 nm como la mejor longitud de onda para usar en el análisis cuantitativo de Si, indicado por la calificación más alta de confianza (cinco estrellas).

Element Used	Flags	Wavelength	Rating	Concentration	Intensity	Background
Ag	✓	328.068	*****	2.40	47172.3	3686.0
		338.289	****	2.42	6186.5	1436.2
		211.383	***	28.04	917.1	734.9
Al		396.152	* ?	9.11	50980.9	9436.5
	✓	167.019	*****	2.11	4403.4	400.1
		237.312	****	2.59	807.0	996.1
		309.271	*****	2.22	4793.4	3725.9
		236.705	* ?	5.31	757.8	793.0
Si		251.611	* ?	4.62	16577.8	1218.5
		288.158	****	3.23	9412.1	1408.3
		185.005	* ?	4.15	3504.1	581.4
	✓	251.432	*****	3.17	3728.4	1218.0
		184.685	* ?	2.99	1552.8	618.7
Sn		252.411	****	3.28	2740.4	993.5
	✓	189.925	****	2.11	2363.1	704.0
		283.998	* ?	2.38	2865.7	1527.3
		224.606	****	2.86	574.5	919.0

Figura 4. IntelliQuant califica las distintas longitudes de onda de emisión para el mismo elemento usando un sistema de calificación de estrellas. Si se posa sobre el símbolo “?”, se muestran las razones de la baja calificación de una longitud de onda.

Analyte: Si(251.611) Confidence: very weak Interferences: Mo(251.609) Confidence: very strong	Analyte: Si(185.005) Confidence: very weak Concentration outlier	Analyte: Si(184.685) Confidence: very weak Concentration outlier
--	--	--

Figura 5. Información provista por IntelliQuant para la calificación baja de las longitudes de onda Si 251.611, 185.005 y 184.685.

Los efectos de las interferencias de Mo en la concentración medida de Al 308.215, Si 251.611 y Sn 242.950 en las muestras de aceite para motores usado fueron similares a los resultados del aceite para engranajes. Como se muestra en la Figura 6, el espectro completo de la longitud de onda de la función IntelliQuant provee información rápida sobre la muestra referida a las interferencias potenciales sobre la base de los elementos presentes en la muestra. Esta información contribuye al desarrollo de un método que presenta dificultades técnicas y consume tiempo. Una vez identificadas, las interferencias se pueden evitar si se selecciona otra longitud de onda para un elemento, como Al 167.019, Si 251.432 y Sn 189.925 en este ejemplo. Si se debe usar una longitud de onda específica, las interferencias se pueden corregir usando corrección de fondo adecuada (indicada como Fitted o FBC), la técnica de ajuste de curva automático (FACT) o la corrección entre elementos (IEC).

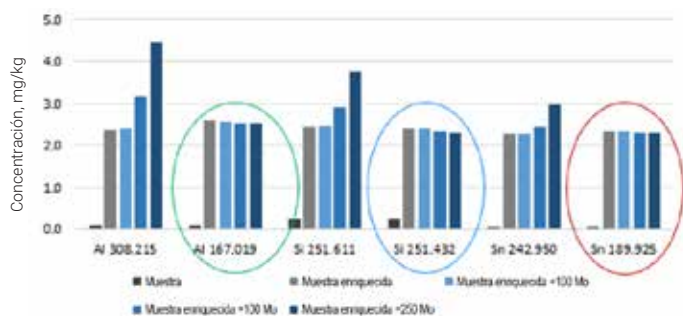


Figura 6. Concentraciones medidas para los elementos examinados en este estudio de interferencia, que resaltan los efectos de la concentración de Mo en distintas longitudes de onda del mismo elemento en el aceite para motores.

Recuperaciones del SRM

Las recuperaciones de los 22 elementos medidos en los metales de desgaste NIST 1085c en el SRM de aceite lubricante estuvieron todas dentro del $\pm 10\%$ (Tabla 6). Los resultados están en el promedio de tres determinaciones del SRM. La desviación estándar relativa de los resultados fue inferior al 3 %.

Tabla 6. Recuperaciones medidas medias para los elementos determinados en los metales de desgaste NIST 1085c en el SRM del aceite lubricante, n = 3.

Elemento	Concentración certificada ($\mu\text{g/g}$)	Concentración medida ($\mu\text{g/g}$)	% de recuperación
Ag	298	295	99
Al	292	309	106
B	304	280	92
Ba	306	289	94
Ca	299	305	102
Cd	301	311	103
Cr	302	293	97
Cu	298	307	103
Fe	301	299	99
K	295	303	103
Mg	300	294	98
Mn	299	300	100
Mo	305	296	97
Na	300	299	100
Ni	306	289	94
P	304	286	94
Pb	303	293	97
Si	293	286	98
Sn	298	289	97
Ti	300	302	101
V	285	288	101
Zn	285	275	97

*Valor de referencia.

Recuperaciones de soluciones enriquecidas

Para evaluar la robustez del método, se obtuvieron muestras de aceite usado de distintos tipos y viscosidades. Las muestras (2 g) se enriquecieron con cantidades conocidas de estándares de aceite organometálico. Las soluciones enriquecidas de baja concentración se realizaron para los elementos de metal de desgaste y las soluciones enriquecidas de alta concentración se realizaron para Ca, Mg, P y Zn. Se agregó aceite mineral de base (75 cSt) para obtener una concentración de aceite total del 10 % p/p y las muestras se diluyeron hasta 40 g usando el disolvente A-Solv. Se obtuvieron recuperaciones de soluciones enriquecidas excelentes en todos los tipos de muestra de aceite diferentes (Tablas 7 a 9). Las recuperaciones para todos los elementos estuvieron dentro del rango $\pm 10\%$ de los valores esperados, a pesar de las distintas viscosidades de las muestras de aceite probadas.

Tabla 7. Concentraciones de soluciones enriquecidas y recuperaciones de soluciones enriquecidas para una muestra de aceite hidráulico usado SAE 10 W (solución 1:10).

Elemento	Aceite hidráulico (mg/kg)	Aceite hidráulico enriquecido (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida medida (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida (mg/kg)	% de recuperación
Ag	0.048	5.143	5.095	5.266	97
Al	0.198	5.477	5.279	5.266	100
B	0.089	5.091	5.002	5.266	95
Ba	0.022	5.057	5.035	5.266	96
Ca	9.149	24.50	15.36	15.72	98
Cd	0.005	4.854	4.849	5.266	92
Cr	0.049	4.987	4.938	5.266	94
Cu	0.279	5.402	5.123	5.266	97
Fe	0.644	5.549	4.905	5.266	93
K	0.110	5.323	5.213	5.266	99
Mg	0.256	15.46	15.21	15.41	99
Mn	0.016	5.162	5.146	5.266	98
Mo	0.046	5.096	5.050	5.266	96
Na	0.129	5.361	5.232	5.266	99
Ni	0.026	4.862	4.836	5.266	92
P	24.42	39.29	14.87	15.40	97
Pb	0.051	4.847	4.796	5.266	91
Si	0.517	5.506	4.988	5.266	95
Sn	0.009	4.948	4.939	5.266	94
Ti	0.014	5.073	5.059	5.266	96
V	0.006	4.985	4.979	5.266	95
Zn	26.54	40.99	14.45	15.42	94

Tabla 8. Concentraciones de soluciones enriquecidas y recuperaciones de soluciones enriquecidas para una muestra de aceite para engranajes usado SAE 85W-140 (solución 1:10).

Elemento	Aceite para engranajes (mg/kg)	Aceite para engranajes enriquecido (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida medida (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida (mg/kg)	% de recuperación
Ag	0.002	5.056	5.054	5.138	98
Al	0.133	5.268	5.135	5.138	100
B	0.150	5.136	4.986	5.138	97
Ba	0.002	4.946	4.944	5.138	96
Ca	200.8	213.2	12.46	13.74	91
Cd	0.003	4.719	4.716	5.138	92
Cr	0.017	4.847	4.831	5.138	94
Cu	0.705	5.799	5.094	5.138	99
Fe	1.589	6.546	4.957	5.138	96
K	0.045	5.248	5.203	5.138	101
Mg	0.881	15.69	14.81	13.49	110
Mn	0.031	5.079	5.048	5.138	98
Mo	0.013	4.976	4.964	5.138	97
Na	0.113	5.334	5.221	5.138	102
Ni	0.017	4.768	4.751	5.138	92
P	44.16	58.07	13.91	13.47	103
Pb	0.007	4.640	4.633	5.138	90
Si	1.122	6.084	4.961	5.138	97
Sn	0.027	4.851	4.824	5.138	94
Ti	0.008	5.002	4.994	5.138	97
V	0.006	4.927	4.922	5.138	96
Zn	49.50	62.29	12.79	13.50	95

Tabla 9. Concentraciones de soluciones enriquecidas y recuperaciones de soluciones enriquecidas para una muestra de aceite para motores diésel usado SAE 15W-40 (solución 1:10).

Elemento	Aceite para motores (mg/kg)	Aceite para motores enriquecido (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida medida (mg/kg)	Concentración de solución enriquecida (mg/kg)	% de recuperación
Ag	0.001	4.876	4.874	5.323	92
Al	0.085	5.371	5.286	5.323	99
B	1.049	5.940	4.891	5.323	92
Ba	0.007	4.964	4.957	5.323	93
Ca	134.8	149.8	15.01	14.97	100
Cd	0.002	4.862	4.860	5.323	91
Cr	0.020	4.882	4.862	5.323	91
Cu	0.240	5.137	4.897	5.323	92
Fe	0.617	5.434	4.817	5.323	90
K	0.106	5.103	4.997	5.323	94
Mg	0.659	15.74	15.08	14.68	103
Mn	0.014	5.053	5.039	5.323	95
Mo	1.554	6.513	4.959	5.323	93
Na	0.187	5.219	5.032	5.323	95
Ni	0.017	4.846	4.829	5.323	91
P	50.33	64.72	14.39	14.67	98
Pb	0.053	4.888	4.834	5.323	91
Si	0.298	5.118	4.820	5.323	91
Sn	0.019	4.987	4.969	5.323	93
Ti	0.002	4.900	4.898	5.323	92
V	0.004	4.852	4.848	5.323	91
Zn	55.21	68.93	13.72	14.69	93

Retroalimentación temprana de mantenimiento (EMF)

Analizar tipos de muestras complejas como los aceites lubricantes puede ser difícil en el sistema de introducción de muestras de la ICP-OES. Esto puede generar el deterioro del rendimiento analítico, costos de consumibles altos y tiempo de inactividad imprevisto del instrumento. Programar las tareas de mantenimiento según la cantidad de soluciones medidas, y no según el paso del tiempo, puede reducir estos efectos. La función EMF permite al usuario configurar una alerta para indicar el mantenimiento después de una cantidad de muestras específica. La configuración de alertas recomendada para tipos de muestra específicos se puede generar automáticamente. El sistema de alerta dará como resultado un mantenimiento de instrumentos más frecuente cuando se miden muestras complejas, lo que garantiza un rendimiento analítico coherente.

Estabilidad de largo plazo

Para comprobar la estabilidad del instrumento, se analizó un estándar de calibración organometálico de 5 mg/kg después de 25 mediciones de muestras de aceite usado, durante un período de 10 horas (>700 muestras). No se aplicó una recalibración o recálculo de pendiente. Se logró una excelente estabilidad de largo plazo durante 10 horas, como se muestra en la Figura 7. Todas las mediciones estuvieron dentro del rango de $\pm 10\%$ del valor esperado, con una precisión mejor que el 5 % de RSD en la mayoría de los casos.

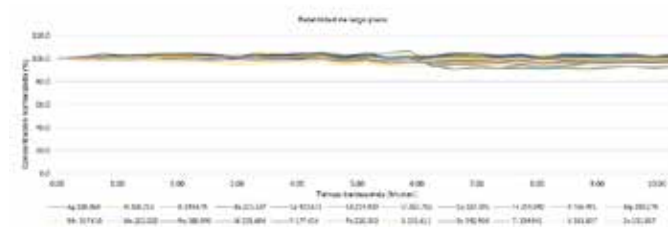


Figura 7. Estabilidad de largo plazo que muestra recuperaciones de un estándar de calibración organometálico de 5 mg/kg analizado en el curso de la secuencia de 10 horas.

Conclusión

El estudio demuestra la idoneidad del ICP-OES RV Agilent 5800 para los laboratorios de pruebas de aceites con un análisis multi-elemental de aceites de acuerdo con el método ASTM D5185-18. El ICP-OES 5800 utiliza herramientas inteligentes de software para proveer información sobre las muestras y el rendimiento del instrumento, de modo que los usuarios puedan obtener la respuesta correcta a la primera.

Para probar las funciones de software del formateo condicional de valores atípicos e IntelliQuant, las muestras de aceite se enriquecieron con concentraciones crecientes de Mo. El formateo condicional de valores atípicos advirtió discrepancias en los resultados de Si y Sn e IntelliQuant identificó longitudes de onda Al, Si y Sn sujetas a la interferencia de Mo. IntelliQuant sugirió las longitudes de onda más apropiadas para la medición precisa de estos elementos en los aceites para engranajes y motores usados, sin volver a ejecutar las muestras.

Se obtuvieron recuperaciones excelentes para todos los elementos en los metales de desgaste NIST en el SRM de aceite lubricante. Los resultados de las recuperaciones de soluciones enriquecidas de 22 elementos en las muestras de aceite usadas y la prueba de estabilidad de largo plazo demostraron la robustez del método y del sistema de introducción de muestras.

La antorcha totalmente desmontable de fácil conexión redujo la acumulación de carbono durante el análisis de las muestras de aceite. Asimismo, para que el equipo 5800 funcionara un tiempo prolongado, se usaron diagnósticos y contadores de retroalimentación temprana de mantenimiento para alertar al analista cuando se necesitaba mantenimiento. Garantizar el rendimiento pico del instrumento minimiza las fallas del QC y reduce la necesidad de volver a ejecutar las muestras, lo que se traduce en ahorro de tiempo.

El trabajo demostró que el ICP-OES RV 5800 puede detectar con precisión concentraciones de rango bajo de metales de desgaste y concentraciones altas de los elementos derivados del paquete aditivo en un solo análisis. Para analizar aceites lubricantes de alta producción, el equipo 5800 se puede adaptar con una válvula de muestreo AVS 7 integrada. La AVS maximiza la producción de muestras y reduce el consumo de argón, lo que mejora la productividad y reduce los costos operativos.

Reconocimiento

Queremos agradecer a David Lai y Chris Williams de Westrac (Tomago, NSW, Australia) por tener la amabilidad de proveernos las muestras de aceite utilizadas en este estudio.

Referencias

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, accedido en noviembre de 2019, www.astm.org/Standards/D5185.htm
2. Agilent IntelliQuant Software: For greater sample insight and simplified method development, publicación de Agilent, [5994-1516EN](#)
3. A. Amorin, Multi-element Analysis of Used Lubricant Oils: Evaluating an Agilent Easy-fit fully demountable ICP-OES torch for oil analysis according to ASTM D5185-18, publicación de Agilent, [5994-1533EN](#)
4. T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, S. Arrowsmith, Non-ferrous coating/lubricant interactions in tribological contacts: Assessment of tribofilms, *Tribology International*, 40, **2007**, 1603–1612

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.