

ICP-AES 法测定润滑油中磨损金属元素的含量

赵金伟^{1,2}, 程 薇², 封亚辉²

1. 南京理工大学材料科学与工程系, 江苏 南京 210094
2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001

摘 要 提出了用 ICP-AES 直接测定润滑油中主要磨损金属元素的分析方法。对仪器的工作条件进行了优化, 以多元素油基贮备液配制而成的 Conostan S-21 和 Conostan 75 油基标样制作校正曲线, 油样品采用煤油稀释 5 倍, 测定了润滑油中主要磨损金属元素, 各元素的相对标准偏差 RSD % 均小于 1 %。阐述了 Leeman Labs 多道 Profile ICP 的分析效力以及具有多元素同时测定、快速和准确的特点。

主题词 ICP-AES; 测定; 润滑油; 磨损金属元素

中图分类号: O657.31 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2004)06-0733-04

在日常工作和生产过程中经常要对一些特殊的部件进行保护, 因此需要有规律地监控这些部件磨损颗粒的沉积状况, 也就是常常提到的油中金属元素的分析, 基于金属成分的组成及在油中的积聚速度就可以精确判定机器组件的失效周期, 如表 1 所示。另外, 润滑油也需要对其外来污染组分进行监控(如, 灰尘和泥土中带入的金属元素)。测定润滑油中磨损金属的含量, 可以准确地了解设备的运行状态和性能, 油中所含金属显示机件磨损的严重程度, 这对设备的保养、工作性能的评价至关重要。测定润滑油中微量金属以作为磨损成分的监控方法就显得特别重要。近年来润滑油分析应用日益增多^[1-7], 刘立行等^[8]用乳浊液进样——火焰原子发射光谱法测定润滑油中的钙钡, 侯庆烈等^[9]用火焰原子发射光谱法测定润滑油中的锌。鉴于磨损金属分析的重要性及操作设备需要监控的项目和数量, 很多磨损金属分析实验室每天要分析几百个样品, 因此, 既具有低浓度元素的分析能力, 又具有大量样品的测量速度及效率, 就成为一个实验室的首要选择。例如: Sn 和 Pb 通常在油样品中只有几个 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的浓度水平, 另外它们在 ICP 仪器中通常灵敏度都较低。若要达到期望的检出能力和精度, 需要相对较长的积分时间(样品信号采集时间)。因此这些元素的测量就变成了一种极限参数的分析, 也就是说, 由于这些元素的分析速度较慢, 进而影响到整个样品的分析产率。本文通过测定润滑油中主要磨损金属元素, 阐述了 Leeman Labs 多道 Profile ICP 的分析效力以及具有多元素同时测定快速和准确的优点。

1 仪器和方法

1.1 仪器

采用美国 Leeman Labs 公司 Profile 高产率/高性能 (HT/HP) 多通道 ICP 进行样品的分析。系统包含有 23 个通道, 覆盖全部油中所需分析的元素范围。另外, 每一通道的增益根据油中元素的浓度范围单独设置。所以, 每一检测器都具有最宽的动态范围。克服了在遇到高浓度样品时所需的“预燃”测量。分析波长背景校正点及增益设置见表 2。

Table 1. Analysis of wear metals question

磨损金属	来 源	潜在影响
Cr, Fe, Mo	活塞环破损或粘连	环或衬垫磨损
Al, Cr, Fe, Si	灰尘污染或空气过滤不佳	活塞、活塞环或衬垫磨损
Al, Fe, Pb, Si	低速发动机中灰尘	机轴磨损
Al, Cu, Fe	油质变差或污染	活塞、活塞环或衬垫磨损
Al, Cr, Fe	反常操作温度, 油质变差	机轴磨损
Al, Pb	油质变差或污染	活塞、活塞环或衬垫磨损

Table 2. Analytical wavelength, background points and detector gains

	元素	波长	背景点	增益
1	Ag	328.068	328.042	2
2	Al	308.215	308.19	2
3	B	249.678	249.658	1
4	Ba	455.403	455.367	1
5	Be	234.861	234.888	1
6	Bi	223.061	223.043	3
7	Ca	317.933	317.908	1

收稿日期: 2004-01-06, 修订日期: 2004-03-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(编号 2002AA2Z4141)资助项目

作者简介: 赵金伟, 1966 年生, 江苏出入境检验检疫局高级工程师, 南京理工大学在职博士

8	Cd	214.438	214.421	2
9	Cr	267.716	267.695	2
10	Cu	324.754	324.754	2
11	Fe	259.940	259.94	2
12	K	766.490	766.49	3
13	Mg	279.079	279.111	1
14	Mn	403.076	403.122	2
15	Mo	277.540	277.518	2
16	Na	589.592	589.592	3
17	P	213.618	213.643	3
18	Pb	220.353	220.353	3
19	Si	251.611	251.611	2
20	Sn	189.926	189.911	3
21	Ti	334.941	334.941	2
22	V	310.230	310.23	2
23	Y	371.030	—	2
24	Zn	206.200	206.224	1

1.2 测量

为获得尽可能高的灵敏度,仪器采用水平观测方式及高灵敏度样品引入系统,包括有 Cyclonic(旋流)雾室和 V-Groove 雾化器。这种结合可以缩短积分时间。所有元素单峰测量时间为 1 s,背景校正点积 0.5 s。ICP 的操作条件见表 3。

Table 3. Operating parameters of instrument

RF 功率	1.2 kW
冷却气流量/L · min ⁻¹	20
辅助气流量/L · min ⁻¹	1.2
雾化器压力/psi	50
泵速/mL · min ⁻¹	0.5

1.3 校正曲线

校正曲线采用多元素油基贮备液配制而成(Conostan S-21 和 Conostan 75 油基标样),本研究所用油样品采用煤油稀释 5 倍,数据所示为最终结果(已乘稀释倍数)。油样品及各种核查标准来自于专职磨损金属实验室。

2 结果与讨论

2.1 水平观测

ICP 最常应用于无机样品的分析中,因为在 ICP 的设计上要连续分析有机样品是较为困难的工作。而 Leeman Profile ICP 采用水冷自激式发生器,适应有机样品的能力非常强,另外,Profile ICP 采取尾焰切割技术,也使其更为适合于有机溶剂的分析。相比之下,若采用数字流量及高流量控制,并延长炬管的方法,很容易导致炬管过热和损坏。图 1(图 1 中的横坐标为波长,因为图是任一光谱线的扫描图)表明 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Sn 在水平观测方式中可获得极高的灵敏度。结果显示,分析元素的灵敏度可提高 5 ~ 20 倍。说明了 Leeman 公司 HT/HP 磨损金属分析系统的水平观测方式替代传统的垂直观测方式是有效的。

2.2 样品引入系统

采用旋流雾室替换 Scott 双路雾化雾室。这一替换主要

基于两方面原因:首先,旋流雾室比 Scott 雾室有效性更高,可提高信号强度约 3 倍以上;其次,旋流雾室具有更小的内空间,清洗速度比 Scott 雾化室快。雾化器采用 Leeman Lab 的 V-groove(V 型槽雾化器),这种雾化器采用惰性聚合材料制成,在磨损金属分析中能够抗溶剂腐蚀。另外,其大孔径设计可适用于溶剂中较大颗粒的雾化,而不致发生堵塞。

2.3 样品的提升和清洗

由于 Profile 采用很短的积分时间,因此,在高产率的分析中,提升/清洗的循环过程就成为制约分析效率的瓶颈。Profile HT/HP 系统可使此循环过程缩短,途径有 3 种:第一,正如前面所提到的采用旋流雾室,其小的雾室内空间,清洗的速度较快。第二,在样品提升过程中蠕动泵速设定为最大,加速样品提升,使其到达雾化器时间缩短。第三,在软件中采用了“改进样品提升”技术。这一操作可使用户对时间过程进行指定。也就是说,在样品分析完成之前,自动进样器的进样针就被插入清洗溶液,进行下一次清洗循环过程。所以 Profile 可以同时进行两个步骤:一边进行样品分析,一边进行下次进样前的清洗。由于这些参数的调整,1 个样品的分析时间被控制在 30 s 以内。

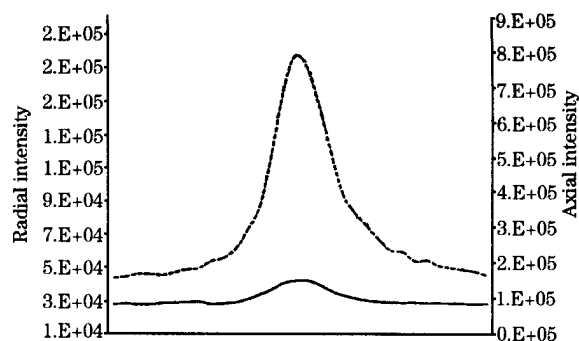


Fig. 1 Radial and axial sensitivity comparison with $2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Sn
—Radial cyclonic; - -Axial cyclonic

2.4 标准曲线

图 2 为典型的标准曲线图型及精密度数据。图形上每一点数值均为两次曝光测量后的平均值。其中 Sn(锡)和 Pb(铅)在磨损金属的分析中是最容易出现问题的两种元素,主要是由于它们在实际样品中灵敏度和含量都非常低。而在 HT/HP 系统中,由于提高了观测的灵敏度,零点标准除外,其余的精度极佳, RSD 均 $< 1\%$ 。与样品测量相同,每个标准,这两种元素表现出的精度与其他元素同样出色。对于所

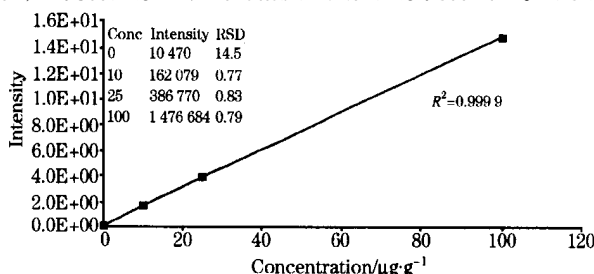


Fig. 2 Sn calibration plot

有元素的分析时间均 < 30 s。

2.5 准确度

表 4 列出了 3 个已知样品的测量结果。作为比较,表中还列出了专门磨损金属实验室采用垂直观测 ICP 的分析结果。最后一行列出的“RSD”为 Leeman HT/HP 的测量精度。

从这些结果中可以看出,测得值与已知浓度非常吻合。同样 Leeman HT/HP 系统的分析结果与专职磨损金属实验室提供的数据也极为一致,系统的检出能力适合所有元素的分析测量。甚至在极低的浓度水平,分析的准确度和精度都非常好(如: Pb 和 Sn)。

Table 4. Sample analysis result ($\mu\text{g g}^{-1}$)

		Cu	Fe	Cr	Al	Pb	Si	Na	Mo	Sn
标样 1	标准值	310	17	6	17	27	198	133	12	—
	测定值	307	17	6	17	28	199	119	12	5
	RSD	0.8	0.05	0.5	0.5	0.04	0.5	0.4	0.8	1.0
标样 2	标准值	7	219	3	9	1	88	19	13	—
	测定值	8	223	3	9	1	92	19	13	3
	RSD	0.9	1.0	0.5	1.4	4.8	0.7	0.6	0.4	2.6
标样 3	标准值	35	52	9	2	33	59	115	23	—
	测定值	35	52	9	2	33	57	98	22	9
	RSD	0.7	0.7	0.6	1	0.2	0.4	0	0.4	2.2

2.6 稳定性

最后对磨损金属的分析是其稳定性的检验。如果一个仪器,系统漂移较大,需要不断地进行修正,那么样品的产率再高也是毫无意义的。对于每个系统而言,影响稳定性的主要原因不外乎是光学系统、RF 电源系统及样品引入系统。对于磨损金属分析实验室,通常都不具备 ICP 理想的环境,因此,一台仪器抗环境变化的能力就更加重要。HT/HP 系统的稳定性,在磨损金属实验室对引擎油的全分析过程中得到了充分的测试。这些样品在处理过程中采用常规的煤油稀释,采用 $25 \mu\text{g g}^{-1}$ 的标准作为核查标准,每测量 10 个样品之后,进行一次验证分析。核查标准的变化必须在 10 % 以

内。此允许的误差范围比通常允许的值稍稍严格一点,一般油分析实验室要求在 $\pm 12\% \sim 15\%$ 之间。如果任一元素的测得值超过这一误差范围。系统将重新进行标准化,并在最后一个合格的核查标准之后分析过的样品再重新测定。通常情况下,仪器预热 15 min 后,系统可进行标准化及样品分析。数据的统计结果见表 5。数据证明了 HT/HP 系统的长期稳定性: 超过 875 次样品的测量过程中没有任何核查标准失控。在此分析周期内,没有进行重新标准化或修正曲线。在一次标准化以后,总的测量次数为 956 次。由此可见,在 HT/HP 系统如此优良的性能和效率下,可完全胜任任何磨损金属及油品实验室的分析工作。

Table 5. Statistics of check standard data(n = 81)

	Cu	Fe	Cr	Al	Pb	Si	Na	Mo	Sn
Mean	25.3	25.0	24.9	25.1	25	24.9	24.4	24.7	24.8
SD	0.7	0.8	0.6	0.41	1.2	0.7	0.4	1.0	1.3
RSD	2.7	3.2	2.4	1.6	4.8	2.8	1.6	4.0	5.0

3 结 论

润滑油中磨损金属的分析是 ICP 分析中具有挑战性的工作,然而它也是 ICP 分析中的常规性应用。总体上讲,这些样品的实验室分析要求准确、快速,并能够满足用户的短周期监控要求(用户往往在短时间内监控大量油样,以确定机械的工作状态)。Leeman Labs Profile HT/HP 系统在标准操作条件下,可确保样品的高速、高产率及最佳的精密度和准确度的分析。因此,HT/HP 系统可在此优良性能的基础上,提供最佳的磨损金属的分析,并为生产提供最佳指导。其设计上的优点为其分析能力提供了最可靠的保证。主要设计特

点有:

- (1) 高性能光学结构,可获取最大光能量,优质检测器提供理想的测量精度,并保证在最短的积分时间内完成测量。
- (2) 高性能样品引入系统提供极高灵敏度,并且响应及平衡时间极快。
- (3) 智能化软件系统提供样品的最小操作时间。
- (4) 稳定、充沛的 RF 供电系统,提供最优化的功率控制,使样品的进样及激发在最佳功率条件下完成。

以上优点的结合,使得 HT/HP 系统具有了非凡的性能,为高效率条件下油中磨损金属的分析提供了一种理想的分析手段。

参 考 文 献

- [1] WANG Yi, LIU Li-hang, ZHANG Xin(王 毅, 刘立行, 张 欣). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2001, 21(2): 4.
- [2] LIU Li-hang et al(刘立行等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1992, 20(1): 121.
- [3] LIU Cheng-fan et al(刘澄凡等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 1997, 13(1): 2.
- [4] YAN Zhi-guang(颜志光主编). Lubricate Material and Lubricate Technology(润滑材料与润滑技术). Beijing: Sinica Petrochemistry Press(北京: 中国石化出版社), 1999. ISBN-7-80043-825-2.
- [5] Jay R Powell. Lubrication Engineering(润滑工程), 1993, 49(3): 233.
- [6] FENG Xin-lu, SHI Yong-gang et al(冯新庐, 史永刚等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 559.
- [7] Clerenger J E, Richards H F et al. CEC 1989, 3TH CTL M/EL TM 3L M.
- [8] LIU Li-hang et al(刘立行等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2000, 28(8): 1006.
- [9] HOU Qing-lie et al(侯庆烈等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1984, 12(3): 198.

Determination of the Content of Wear Metal in Lubrication Oil by ICP-AES

ZHAO Jir-wei^{1, 2}, CHENG Wei², FENG Ya-hui²

- 1. Department of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China
- 2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China

Abstract An analytical method for determining wear metal elements directly by ICP-AES was proposed in this paper. The optimum condition was selected. The Conostan S21 and Conostan 75 (oil-base standard samples) prepared by multi-element oil-base reserved standard samples were applied to make calibration curve. Oil samples were diluted 5 times by kerosene. The contents of wear metals in lubrication oil were determined by ICP-AES. The relative standard deviation (RSD) of all elements was less than 1 %. In addition, the authors represented the analytical efficacy of Leeman labs multi-track profile ICP, and its rapid and accurate characters of simultaneous multi-element measurement.

Keywords ICP-AES; Determination; Lubrication oil; Wear metal

(Received Jan. 6, 2004; accepted Mar. 28, 2004)