

ICP-OES 有机进样分析润滑油中微量金属元素的含量

Direct Determination of Trace Elements in Lubricating Oils by ICP-OES

邹云^{①②} ZOU Yun; 陈武^{①③} CHEN Wu; 张占恩^① ZHANG Zhan-en

(①苏州科技学院, 苏州 215009; ②苏州工业园区环境监察大队(苏州工业园区环境监测中心站), 苏州 215027;

③苏州工业园区唯亭街道环保中队, 苏州 215027)

(①Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

②Suzhou Industrial Park Environment Supervising Brigade(Suzhou Industrial Park Environment Monitoring Center),

Suzhou 215027, China; ③Weiting Environmental Protection Office, Suzhou Industrial Park, Suzhou 215027, China)

摘要: 本文建立用 ICP-OES 测定润滑油中 21 种元素添加、污染、磨损金属元素的分析方法, 以航煤为稀释剂对润滑油样品稀释 10 倍直接进样分析, 优化了有机进样的仪器工作条件, 各元素的回收率和稳定性良好。

Abstract: Analytical method for direct determination of 21 elements such as additive elements, wear metals and contaminants was established. Lubricating oil samples were only diluted 10 times by kerosene then determined by ICPOES. The recovery is 90%~105% for the elements with precision less than 1.5%. Compared to conventional method, it's more simple, more rapid and higher accuracy.

关键词: ICP-OES; 有机进样; 润滑油

Key words: ICP-OES; organic sample introduction; lubricating oil

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1006-4311(2014)23-0304-02

0 引言

润滑油中的金属元素主要由添加元素、磨损金属和污染物组成。通过测定添加元素在使用前后的浓度变化, 来判断此润滑油是否适用于发动机; 通过测定磨损金属和污染物的浓度, 来判断发动机的磨损情况及润滑油的是否仍可使用。

目前油品分析多采用干灰化法或微波消解的方法, 操作步骤较为复杂, 不适用于大批量润滑油样品检测的实验室^[1]。润滑油有机直接进样前期也有相关报道, 但采用的是对人体有很大危害的二甲苯稀释进样^[2], 本文采用航煤直接稀释结合全谱直读 ICP-OES 快速测试的特点, 无需复杂样品前处理同时测定 21 种元素的方法, 从而达到高效监测发动机运行情况及润滑油使用的目的^[3]。

此方法适用于测定使用过的润滑油中添加元素、磨损金属和污染物, 以及基础油或再生油中各种金属元素含量。此方法测定油溶性金属, 而不意味着可定量测定或检出不溶性的金属离子。该方法同样适用于未使用过润滑油中金属元素。再以同样的方式制备标准溶液。为了补偿各种试样因导入效应引起的误差, 选择钇元素作为内标加入试样溶液中, 用蠕动泵将试样溶液导入 ICP 仪器装置进行测量。

1 仪器和试剂

1.1 仪器 美国安捷伦科技 725 垂直观察型电感耦合等离子体发射光谱仪; 有机加氧 AGM 附件; 梅特勒千分之一电子天平。

1.2 试剂 有机金属标准溶液 ConostanS-21 900mg/kg

作者简介: 邹云(1983-), 女, 江苏苏州人, 本科, 苏州工业园区环境监察大队(苏州工业园区环境监测中心站)工程师, 主要从事环境监测方面的研究工作; 陈武(1984-), 男, 江苏苏州人, 本科, 苏州工业园区唯亭街道环保中队工程师, 主要从事环境监察方面的工作。

(含 Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn 元素);

有机钇金属标准单标 Conostan oil-based 5000mg/kg Y;

基础油: Conostan 75#blank oil;

稀释剂: 航空煤油。

1.3 标准溶液的配制 准确称取(精确到 0.0001g)有机标准试剂于塑料瓶中, 按照质量比 10% 的比例用内标液稀释, 不足部分用基础油补加, 最终配制成浓度 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0mg/kg 的标准溶液。

内标液: Y 的标准试剂用航煤以称重方式稀释到 10mg/kg。

1.4 样品的制备 准确称取润滑油样品(精确到 0.0001g)于塑料瓶中, 按照质量比 10% 的比例用内标液稀释, 不足部分用基础油补加。为了使所取样品具有代表性, 必须对样品加以均匀化。对于重油和使用过的润滑油放置于 60℃烘箱半小时后充分摇匀取样。

1.5 仪器的工作条件 为获得最佳的灵敏度, 对观测高度以及蠕动泵泵速, AGM 加氧附件流量以及氩气气体流量进行优化, ICP 仪器操作条件详见表 1。

表 1 仪器工作条件

参数	设置
功率	1.5kW
等离子气流量	16.0L/min
辅助气流量	2.25L/min
雾化气体流量	0.65L/min
炬管类型	一体式炬管
泵管黑色橡胶管	
雾化器	同心玻璃雾化器
雾室双通道雾室	
泵速	6rpm
积分时间	10s
观察高度	10mm
AGM-1 氧气流指示值	4

2 结果和讨论

2.1 谱线的选择和检出限

通过谱线扫描选择最佳分析波长,用样品空白重复测定 10 次,以其标准偏差的 3 倍作为检出限。详见表 2。

表 2 元素最佳波长及检出限

元素	波长 nm	DL $\mu\text{g/kg}$
Ag	328.068	0.46
Al	396.152	6.99
B	249.772	6.31
Ba	493.408	0.54
Ca	422.673	2.70
Cd	226.502	1.52
Cr	205.560	0.76
Cu	327.395	1.73
Fe	259.940	1.98
Mg	285.213	1.87
Mn	257.610	1.13
Mo	202.032	2.91
Na	589.592	2.75
Ni	231.604	3.67
P	213.618	9.00
Pb	220.353	98.5
Si	288.158	2.41
Sn	283.998	9.07
Ti	337.280	0.14
V	309.310	0.45
Zn	213.857	2.65

2.2 样品测试

样品为博世发动机经过不同距离的润滑油。

1#Bosch 样品使用 100km 后

2#Bosch 样品使用 10800km 后

3#Bosch 样品使用 18000km 后

4#Bosch 样品使用 34200km 后

5#Bosch 样品使用 37200km 后

6#Bosch 样品使用 40200km 后

7#Bosch 样品 1# 中加标回收

稳定性数据为 7# 加标样连续测试 6 次后所得相对标准偏差。样品测试结果以及回收率等详见表 3(Ca, P, Zn 因样品中浓度较高,故没有计算回收率)。

2.3 元素含量与里程的相关性

润滑油中 Ca, P, Zn 一般作为润滑油中的添加金属元素,而 Fe, Al, Si 等作为磨损金属,通常厂家通过监控润滑油中添加金属和磨损金属的变化趋势来指导润滑油的添加和更换^[3]。

图 1 为根据 1~6 号样品 Fe, Al, Si 元素含量与里程数的趋势图。由图 1 可以看出,润滑油在运行过程中,机械磨损带来 Fe, Al 污染,大气灰尘带来 Si 污染,随着运行的时间的延长,这些元素在润滑油中的含量越来越高,通过监测磨损金属变化进行相关作业指导是行之有效的。

3 结论

与传统的无机消解样品方法相比,采用航煤直接稀释 ICP-OES 有机进样具有分析速度的绝对优势,而且又避免了无机消解过程中的污染以及元素损失等问题。对于测定

表 3 样品测试结果和稳定性、回收率

mg/kg	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	RSD%	Recovery%
Ca	3100	3100	3300	3400	3400	3500	3104	0.76	/
P	1100	1100	1100	1200	1200	1200	1105	0.97	/
Zn	1300	1400	1400	1500	1500	1500	1314	0.54	/
Fe	23.1	30.5	35.3	65.3	69.9	73.2	33.4	0.66	103
Sn	2.2	2.1	2.2	4.3	4.3	4.2	11.5	1.01	93
Pb	1.9	3.1	3.1	6.2	8.3	12.2	11.8	1.25	99
Cu	4.1	4.8	6.1	8.2	9.3	10.1	13.8	0.53	97
Cr	2.2	2.5	2.8	5.1	5.1	5.2	12.6	0.70	104
Mo	110	120	120	130	130	130	120.5	0.92	105
Al	9	13	15	27	30	33	18.7	0.45	97
Si	23	26	28	48	51	52	32.1	0.68	91
Na	6.7	6.8	7.1	7.8	10.3	9.8	17.1	0.91	104
Mg	13	13	13	15	17	16	22.8	0.72	98
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.8	0.86	98
B	6.1	6.9	6.3	6.3	6.4	6.4	16.1	1.27	100
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10.1	0.77	101
Ti	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.7	0.81	97
V	<1	<1	<1	<1	<1	<1	9.9	0.64	99
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10.2	0.72	102
Ba	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10.4	0.69	104

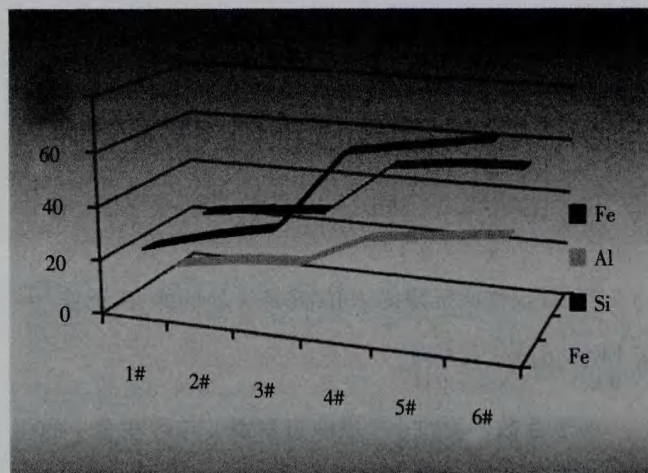


图 1 磨损金属变化趋势图

润滑油中的添加、污染、磨损金属元素含量是可行的。但是笔者发现有机直接测定适用于油溶性金属,而不能测定或检出非油溶性的金属颗粒,其分析结果取决于颗粒的大小,当金属颗粒大于几个微米时,分析结果往往偏低。如果润滑油品中有明显的颗粒沉淀物,则应采用合适的过滤手段加于处理,否则会出现堵塞雾化器问题,更无法保证分析结果的准确性。

参考文献:

- [1]郑存江,孙朝阳,包成林.电感耦合等离子体质谱法测定使用过的润滑油中金属元素含量[J].理化检测(化学分册), 2013,07: 863-866.
- [2]孙宝湖.ICP/AES 直接进样法测定润滑油中添加元素、磨损和污染金属含量[J].现代科学仪器,1999,06:21-23.
- [3]时文中,王文豪.ICP-AES 有机进样测定润滑油中的微量元素[J].河南科学,2004,06: 342-344.