

简介

近年来利用ICP-OES进行磨损金属分析已经成为预见性维护的重要组成部分。通过使用油品，例如：机油，变速箱油，发动机冷却液等，通过检测可能存在的离子，同来监测需要保护的部分，这些粒子通常来自组件的正常磨损（表1）。由于这些原因，油品和冷却液分析也叫做磨损金属分析或流动液体分析。

此项技术可被用于精确的判别和预示组件的磨损和损坏，基于磨损元素的种类以及积累速度。通过对液体样品中多种元素的检测，可以分析出变化趋势，可以减小元件的磨损，可以增加元件的使用寿命。

液体油样分析同样被用于延长油品的使用寿命，通过分析指定的元素用来检测添加剂的健康程度。

通过添加剂的使用，可以增强抗磨损性，例如通过添加高浓度的Ca, Zn, 被用于减小发动机的过早磨损，这些添加剂附着在发动机的金属表面，用来减少运动部件间的磨损，尤其是在高速运行下发动机，承受着高温和高压，此时添加剂显得格外重要。

此应用文章描述了Prodigy7 ICP 检测油品中的磨损和添加元素。



图 1 Prodigy 7

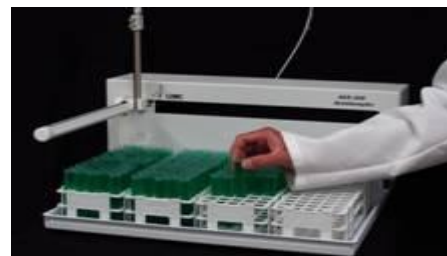


图 2 CETAC ASX520 自动进样器

表1 磨损金属分析可发现潜在问题

磨损金属	来源	潜在影响
Cr, Fe, Mo	损坏了的活塞环	环，垫磨损
Al, Cr, Fe, Si,	灰尘吸入和空气过滤	活塞，环垫磨损
Al, Fe, Pb, Si	发动机中的灰尘	曲轴磨损
Al, Cu, Fe	油液降解或污染	活塞，环套磨损
Al, Cr, Fe	油温异常下运行	曲轴磨损
Al, Pb	油品的降解和污染	轴承损坏，活塞，环，垫磨损，
Na, K, Cu	发动机冷却液	表明冷却剂泄露

试验

仪器

配备了垂直观测炬管和240位CETAC ASX-52的自动进样器的Prodigy7 用于试验的进行。

Prodigy7 是一台直读式的台式ICP，配备了焦距为500mm焦距的中阶梯光栅光学系统和大面积高像素点的CMOS检测器，面积为28x28mm，L-CMOS的有效区域高于任何其他的固态检测器，以上优势保证Prodigy7的光学分辨率高于其它以固态检测器为基础的ICP。波长范围覆盖了165-1100nm，真正实现了一次读取全部谱图信息，并未牺牲波长范围和分辨率。L-CMOS检测器具有防溢出设计和有能力实现随机读取，非破坏性读取，动态线性范围为10⁶。

Prodigy7 采用40.68MHz 自激式RF发生器，适合复杂基体样品分析，包括常见的有机溶剂，高灵敏度的样品引入系统，将稳定的激发信号传入光谱仪。

样品引入系统

样品引入系统组成:

- 高效旋流雾室（带中心撞击管）
- Ryton™ V型槽雾化器
- 四通道蠕动泵

更适合样品间清洗的小体积高效旋流雾室，具有中心撞击管，有效的减少了进入炬管的样品气溶胶，

Ryton™ 材质的V型槽雾化器，高灵敏度，且无需调整。

采用新型的自动锁扣式设计，将炬管直接安装在仪器内部，见图3，这种设计可以使操作者更加精确的定位炬管位置。保证了仪器长期使用的稳定性和重现性，此外这种自动锁扣式设计，可以自动连接，冷却气和辅助气，避免了连接错误的发生。



图3 自动锁扣式样品引入系统

运行参数

利用配备垂直观测炬管的Prodigy7进行样品分析。仪器运行参数在表2中列出，方法参数在表3中列出

表 2 仪器运行条件		
参数	指标	部件号
RF 功率	1.2 kW	-
冷却气	12 L/min	-
辅助气	0.8 L/min	-
雾化气压力	30 psi	-
炬管	石英（可拆卸）	318-00160-1
中心管	1mm 中心孔径，（可拆卸）	318-00161-ORG2

表3 方法参数		
参数	指标	部件号
样品提升时间, s	20	
重复次数	2	
积分时间, s	5	
清洗时间, s	20	
质量控制允许范围t	±10%	
质控失败操作	重新校准, 返回	
样品提升速率, L/min	1.2	
进样泵管	黑色 Solvent Flex材质	309-00069-8
排液泵管	红色 Solvent Flex材质	309-00063-5

表4 分析波长, nm	
Ag 328.068	Mo 203.844
Al 396.152	Na 589.592
B 208.956	Ni 231.604
Ba 233.527	P 214.914
Ca 317.933	Pb 220.353
Cd 226.502	Sb 217.581
Cr 205.552	Si 288.158
Cu 324.754	Sn 189.991
Fe 259.940	Ti 334.941
K 766.491	V 292.401
Mg 279.078	Zn 213.856
Mn 257.610	Co 228.615

标准和样品制备

元素的标准曲线均采用5, 25, 50ppm, 按照质量稀释的原则, 稀释900ppm的VHG, V23标样, 另外需添加Ba, Ca, Mg, P 和 Zn. 添加浓度为250和500ppm, 稀释浓度为5000 ppm VHG 标样(MA-5). 为了最大程度减小基体效应, 利用VHG 75cSt 空白煤油标液将样品进行10倍稀释, 添加5ppm的Co标液作为内标元素。

制备2个质控样品, 用于样品测量时仪器稳定性的监测, 1号质控样浓度为25ppm, 2号质控样为250ppm。

将使用过的机油作为样品:

- 10W-30 High Mileage
- 5W-30 synthetic

两个样品均采用空白煤油进行10倍稀释。

结果

点火后, 使Prodigy7的等离子体预热15min, 利用标准溶液标准化, 曲线校准后, 在样品测量前, 先测量两个质控样品, 质控样品允许偏离不超过 $\pm 10\%$ 真值。表5和表6中列出的具体数据, 表明了所有元素都在允许的范围内, 达到了在此浓度下仪器精密度的预期要求, 在样品测量中, 质控样定期测量, 每测完12个样品后测量1次25ppm质控样, 每测完60个样品时测量一次250ppm的质控样, 通过仪器软件设置, 自动完成质控核查, 如果核查失败, Prodigy7会自动校准曲线, 到核查通过后, 重新测量此间样品。

表 5 内置 25 ppm核查标准测量结果				
元素	平均值	标准偏差	相对标准偏差	%回收率
Ag	25.1	0.2	0.8	100.3
Al	25.0	0.3	1.0	99.8
B	24.8	0.2	0.8	99.2
Ba	26.0	0.1	0.4	103.8
Ca	25.4	0.0	0.1	101.6
Cd	25.0	0.1	0.2	99.9
Cr	24.7	0.1	0.4	98.7
Cu	25.0	0.1	0.4	99.9
Fe	24.9	0.1	0.5	99.8

K	24.9	0.2	0.9	99.8
Mg	24.9	0.1	0.4	99.6
Mn	24.9	0.1	0.3	99.7
Mo	25.3	0.2	0.6	101.1
Na	25.9	0.1	0.5	103.7
Ni	25.0	0.1	0.4	99.9
P	25.2	0.1	0.5	100.8
Pb	24.7	0.0	0.1	98.7
Sb	24.6	0.1	0.4	98.5
Si	25.0	0.2	0.6	99.9
Sn	24.4	0.1	0.4	97.6
Ti	25.1	0.1	0.4	100.3
V	25.6	0.2	0.7	102.6
Zn	25.7	0.1	0.2	102.7

表 6 内置 250 ppm 核查标准测量结果				
元素	平均值	标准偏差	相对标准偏差	%回收率
Ba	253.2	2.3	0.9	101.3
Ca	249.5	0.2	0.1	99.8
Mg	244.9	1.6	0.6	98.0
P	248.8	1.1	0.4	99.5
Zn	249.5	0.3	0.1	99.8

表 7 金属磨损性样品测试结果 (ppm)			
	结果	真值	%回收率
Ag	31.1	31.7	98.1
Al	12.2	11.8	103.4
B	107	102.4	104.5
Ba	1045	1037	100.8
Ca	2804	2832	99.0
Cd	12.7	12.3	103.3
Cr	4.0	3.7	108.1
Cu	22.6	22.6	100.0
Fe	122	119	102.6
K	20.5	20.4	100.5
Mg	500	490	102.0
Mn	8.6	8.2	104.9
Mo	32.4	31.9	101.6
Na	41.1	42.2	97.4
Ni	6.5	5.9	109.6
P	965.9	984	98.2
Pb	20.9	21.8	95.9
Sb	68	67.3	101.0
Si	43.5	45.1	96.5
Sn	8.9	8.9	99.7

Ti	7.4	7.1	104.2
V	42.8	42.5	100.7
Zn	1007	988	101.9

表8 添加元素样品测试结果(PTPLUBEMO), ppm				
元素	平均值	标准偏差	相对标准偏差	%回收率
Ba	253.2	2.3	0.9	101.3
Ca	249.5	0.2	0.1	99.8
Mg	244.9	1.6	0.6	98.0
P	248.8	1.1	0.4	99.5
Zn	249.5	0.3	0.1	99.8

表9展示了两个机油样品的典型性，，表格中“ND”表示在样品中未检出该种元素。

表9 典型样品结果, ppm							
High Mileage Oil					Synthetic Oil		
	Mean	Dev.	RSD		Mean	Dev.	RSD
Ag	ND	-	-	Ag	ND	-	-
Al	ND	-	-	Al	ND	-	-
B	101.5	0.3	0.3	B	29.19	0.29	1.0
Ba	ND	-	-	Ba	ND	-	-
Ca	2504	17	0.7	Ca	1832	5.39	0.3
Cd	ND	-	-	Cd	ND	-	-
Cr	ND	-	-	Cr	ND	-	-
Cu	6.38	0.1	1.6	Cu	2.39	0.03	1.3
Fe	2.79	0.08	3.0	Fe	18.35	0.01	0.1
K	ND	-	-	K	ND	-	-
Mg	22.09	0.18	0.8	Mg	431.6	0.77	0.2
Mn	ND	-	-	Mn	ND	-	-
Mo	61.6	1.21	2.0	Mo	62.5	0.1	0.2
Na	179.5	0.85	0.5	Na	166.4	0.25	0.2
Ni	ND	-	-	Ni	ND	-	-
P	817.9	0.53	0.1	P	793.3	1.29	0.2
Pb	5.56	0.49	8.8	Pb	1.7	0.14	8.2
Sb	ND	-	-	Sb	ND	-	-
Si	ND	-	-	Si	ND	-	-
Sn	ND	-	-	Sn	ND	-	-
Ti	ND	-	-	Ti	ND	-	-
V	ND	-	-	V	ND	-	-
Zn	916.7	2.36	0.3	Zn	937.1	2.05	0.2

磨损金属分析最终要测试其稳定性，此时测量高含量样品并没有意义，如果此类样品被反复测量，会导致基线漂移，进而出现核查失败，影响数据稳定性的因素是多方面的，例如：光学系统，RF功率，样品引入系统的状态等。

Prodigy7的稳定性测试是通过一套完整的试验方案来实现的，通过建立分析序列，重复测试两个机油

样品，每个机油样品测试119次，25ppm的质控样品测试21次，250ppm的质控样品测试11次，测试一个样品需要55s，仪器连续运行5小时，通过使用CETAC ASX520 大大增加了分析效率。

表10 展示了两个机油样品测试120次各元素平均值。

表11 和12显示了2个质控标样的平均值

High Mileage Oil					Synthetic Oil			
	Mean	Dev.	RSD			Mean	Dev.	RSD
B	100.6	2.7	2.7		B	29.7	0.8	2.8
Ca	2509	14.6	0.6		Ca	1834	12.7	0.7
Cu	6.5	0.2	3.4		Cu	2.3	0.1	3.1
Fe	2.9	0.1	4.7		Fe	17.8	0.3	1.9
Mg	21.2	0.6	2.8		Mg	426.2	8.4	2.0
Mo	62.0	1.1	1.8		Mo	61.0	0.9	1.4
Na	184.1	5.2	2.8		Na	162.6	8.5	5.2
P	810.5	11.1	1.4		P	803.9	10.5	1.3
Pb	5.9	0.3	4.8		Pb	1.9	0.2	12.1
Zn	915.5	7.5	0.8		Zn	941.0	8.4	0.9

表11 25ppm质控样的平均结果, ppm (n=21)				
元素	平均值	标准偏差	相对标准偏差	%回收率
Ag	25.6	0.5	1.9	Ag
Al	24.8	0.4	1.7	Al
B	24.8	0.5	1.9	B
Ba	26.3	0.6	2.4	Ba
Ca	26.0	0.3	1.3	Ca
Cd	24.6	0.2	0.7	Cd
Cr	24.2	0.3	1.1	Cr
Cu	25.5	0.6	2.4	Cu
Fe	25.0	0.2	0.9	Fe
K	24.9	0.9	3.6	K
Mg	24.8	0.5	1.8	Mg
Mn	25.0	0.7	2.6	Mn
Mo	25.5	0.2	0.8	Mo
Na	26.8	1.6	5.8	Na
Ni	25.0	0.2	0.6	Ni
P	25.6	0.4	1.4	P
Pb	24.1	0.5	2.1	Pb
Sb	23.6	0.7	2.8	Sb
Si	25.1	0.3	1.1	Si
Sn	23.2	1.0	4.1	Sn
Ti	25.8	0.4	1.7	Ti
V	26.0	0.3	1.0	V
Zn	25.6	0.3	1.2	Zn

表12 250ppm质控样品的平均值, ppm (n=5)				
元素	平均值	标准偏差	相对标准偏差	%回收率
Ba	253	4.3	1.7	Ba
Ca	250	3.1	1.2	Ca
Mg	244	5.4	2.2	Mg
P	248	3.8	1.5	P
Zn	252	2.7	1.1	Zn
Ba	253	4.3	1.7	Ba
Ca	250	3.1	1.2	Ca

以上数据显著的说明了Prodigy7的稳定性: 连续测量5小时, 240个样品, 之间没有一次质控核查失败, 测试期间无需重新校准曲线, 一共测试了266次, 包括样品和核查标准。

结论

润滑油中磨损金属分析存在一定难度, 但是此项应用在ICP法中确实很常见的, 通常实验室分析此类样品, 需要高精确度和高流通量分析。Teledyne Leeman Lab's Prodigy7提供高速的样品通量, 以及最佳的精确度和精密度。

由于专注于磨损金属行业, 使得Prodigy7 在此项应用中提供了优异的性能, 反映出Prodigy7最终会成为主要的分析仪器。

因为专业, 所以具有优势:

- 高能量光学系统和理想的检测器相结合, 增加了检测精度, 同时缩短了积分时间。
-
- 高灵敏度样品引入系统的设计, 减少了进样时间和清洗时间。
-
- 直观的操作软件, 更易于使用和培训。
-
- 稳定强壮的RF 发生系统, 可以轻易的满足有机样品的分析要求。
-

通过上述应用展示了Prodigy7的性能水平, 在磨损金属领域Prodigy7定会取得成功。