doi: 10.7503/cjcu20180377

千瓦级微波等离子炬-原子发射光谱(MPT-AES) 在油液分析中的应用

鄢雨微¹,金 伟¹,朱 旦¹,张 涛¹,应仰威¹,单 锦¹,张旭晨¹, 于丙文¹,陈 挺²,刘 超²,金钦汉¹

(1. 浙江大学控制科学与工程学院,智能系统与控制研究所,杭州 310058;

2. 浙江全世科技有限公司,杭州 310053)

摘要 采用千瓦级微波等离子炬-原子发射光谱(MPT-AES)装置对油液样品直接雾化进样分析,对直接稀释 后的润滑油中 8 种金属元素进行了检测,并记录了进样时等离子体形貌的变化.结果表明,所有元素的校正 曲线线性回归方程的 *R*²值均优于 0.995,精密度高,检出限接近传统的 ICP-AES 方法检出结果,为 MPT-AES 在油液视情维修中的分析监测及在线快速监测奠定了基础.同时还设计了一种油液在线混合进样装置,操作 方便、进样量准确,适用于微量样品的采集和直接稀释及进样.

关键词 微波等离子炬;润滑油;元素检测;进样装置

中图分类号 0657 文献标志码 A

润滑油被广泛应用于各种机械设备(如发动机、涡轮机等)中,以减少相对运动表面间的摩擦及磨损.为了提升油品质量和使用性能,通常需要在润滑油中添加一些微量元素^[1].另外,机械设备运行时 会发生持续磨损,致使运动部件中相应元素以微粒形式进入润滑油中.机械设备 70%~75%的故障都 与磨损有关^[2],通过监测润滑油中磨损元素的含量变化情况,可及时掌握机械设备的磨损程度,实现 故障的预判.因此,对润滑油中添加元素及磨损元素的检测十分重要.测定润滑油中微量元素的常用方 法有原子吸收光谱法(AAS)^[3,4]、原子发射光谱法(AES)^[1,5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6,7]、X射线荧光光谱法(XRF)^[8,9]及激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[10,11]等.其中,原子发射光谱 法具有多元素检测能力强、选择性好、灵敏度高及检出限低等优点,得到了广泛应用.

由于润滑油等油液中有机基体含量较高,一般难以使用传统的进样系统直接引入检测仪器中,油 液样品的前处理始终是其检测的前提和关键.常用的油液样品处理方法主要有灰化法、消解法、乳化 法和稀释法等^[12].相对而言,溶剂直接稀释法最为简单^[13],可直接用有机溶剂将粘稠的油液样品稀 释,常用稀释剂主要包括二甲苯^[14,15]、煤油^[16,17]及醇类^[18,19]等.直接稀释法操作简单、方便快捷,适 用于现场快速分析.

微波等离子炬(MPT)光源具有稳定性好、激发能力强、以氦作为工作气体可检测元素周期表中几 乎所有元素的优点^[20,21],而且对分子气体和有机化合物具有很强的耐受力^[22],被广泛应用于元素检 测领域.低功率(<200 W)MPT 曾用于油液的分析测试^[23,24],但其本质均是将样品转化成水溶液后进 行测试,需要额外的加热冷凝及去溶装置,无法直接雾化后进入等离子体,否则会导致分析性能的显 著下降,甚至引起等离子体的不稳定.千瓦级微波等离子炬-原子发射光谱(MPT-AES)激发光源与低功 率 MPT-AES 相比,在水溶液样品直接雾化进样情况下所形成的等离子体从高速旋转着的"单丝放电" 发展成为稳定性和检测能力都更加强大的"双丝放电"或者"多丝放电"等离子体,且不再需要额外的 去溶装置,对多种元素的检出能力均有显著提升,检测性能有了质的飞跃^[25,26],但其对有机物的耐受

收稿日期: 2018-05-23. 网络出版日期: 2018-11-15.

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(批准号:2013YQ470781)资助.

联系人简介:金 伟,男,博士,高级工程师,主要从事分析仪器方面的研究. E-mail: jinweimy@ zju.edu.cn

力及其分析性能到底如何尚未见相关报道.

本文采用新开发的千瓦级微波等离子炬-原子发射光谱(MPT-AES)装置,实现了对油液样品的直接雾化进样分析.对该装置的工作条件进行了考察,在确保 MPT 等离子体激发光源能稳定工作的同时,采用航空煤油直接稀释法对 Conostan 标准油液样品进行处理,然后将后者直接雾化后引入等离子体,采用超高速相机记录油液进样时等离子体的形貌变化,并在优化各项操作条件后用相关元素的系列标准溶液测量各元素优选出的灵敏谱线的校正曲线,计算出方法对该相关元素的检出限,并与传统的 ICP-AES 方法检出结果进行比较.为了实现微量油液的快速稀释进样,开发了一套专用的油液在线混合进样装置.研究结果为千瓦级 MPT-AES 应用于大型装备视情维修中润滑油等油品的多元素实时监测奠定了基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高纯氩气及高纯氧气(杭州今工特种气体有限公司);单元素标准润滑油(美国 Conostan 公司);航空煤油.

千瓦级 MPT 光源为实验室自制的顺序扫描型装置,微波功率在 300~1200 W 范围内连续可调,装置示意图如图 1 所示. 经分析天平(FA2104 型,上海舜宇恒平公司)称量的稀释后的油液样品由蠕动泵(BT100-1F 型,兰格恒流泵有限公司)直接引入;通过高效且对有机溶剂耐受力极强的正压雾化器(OneNeb 型,美国安捷伦公司)后,再经过双道旋流雾室(美国安捷伦公司)进入 MPT-AES 中.采用超高速照相机(NX4S3-3G 型,美国 IDT 公司)记录等离子体形貌变化.采用双通道注射泵(Pump 22 型,美国 Harvard Apparatus 公司)和六通阀(Rheodyne 7725 型,美国 IDEX Health & Science LLC 公司)作为油液在线混合进样装置的进样部件.



Fig.1 Schematic diagram of kilowatt MPT-AES setup

1.2 实验过程

采用航空煤油作稀释溶剂,按照重量稀释法分别对1000 μg/mL的Ag,Al,Cd,Cr,Cu,Mg,Ti和 Zn标准油液进行梯度稀释,配制分别含200,100,50,20,10,5及1 μg/mL待测元素的油液 样品.

调整 MPT-AES 装置,设定合理的初始工作条件,以获得稳定的等离子体.选择单元素油液样品 (如含 Cu 油液标准样品)经由蠕动泵引入雾化器,雾化之后再经旋流雾室直接进入等离子体中.使用 高速数码相机照相或者录像的方法拍摄在有油液样品进入情况下等离子体形貌的变化.调节分光检测 系统参数,以元素发射谱线信号的强度为依据进行各项工作条件的优化.对各元素检出限的计算按 IUPAC定义进行:即能够产生与3倍空白噪音信号波动标准偏差(3σ)相等发射强度的元素浓度.以航 空煤油作空白样品,在待测元素谱线波长处连续测定11次背景发射强度值并计算所得平均值的标准 偏差(σ),而后结合测得的校正曲线计算该相应元素的检出限.

2 结果与讨论

2.1 引入油液样品时等离子体的形貌变化

在不同的曝光条件及 800 W 功率下无进样及有油液雾化进样时等离子体的形貌如图 2 所示. 10 ms 曝光下清晰可见氩等离子体全貌[图 2(A)和(B)],有油液进样情况下等离子体中央通道明显变长. 1 ms 曝光下可以清晰分辨出在无油液进样时,等离子体呈对称分布的旋转双丝结构[图 2(C)],与 Zhu 等^[25]报道的千瓦级 MPT 等离子体形貌一致.在有油液进样时,等离子体的双丝结构并未受到破坏,但是放电丝的状态有所变化,油液进样下等离子体放电丝旋转频率比无进样时提高 17%,且在相同的曝光时间下,油液进样下等离子体放电丝明显比无进样时更粗壮.油液进样条件下等离子体亮度极大增强,1 ms 曝光下在双丝中间部位出现了一团明亮的类似火焰的物质[图 2(D)].由于等离子体 引入了氧气作为屏蔽气体,故中间的亮点为油液样品燃烧形成的火焰团.



Fig.2 Comparison of plasma morphology without (A, C) and with oil sample injection (B, D) (A, B) 10 ms exposure; (C, D) 1 ms exposure.

2.2 实验条件的优化

2.2.1 进样速率的优化 为获得稳定的等离子体,初始工作时设置功率为800 W,载气为0.4 L/min 氩气,维持气为0.85 L/min 氩气,屏蔽气为2 L/min 氧气.选择含有100 μg/mL Cu 的油液样品作测试 样品,考察了不同进样速率下 Cu 324.754 nm 谱线发射强度的变化,结果示于图 3.可见,在进样速率 较低的情况下,发射强度随着进样速率的增加变化较快,而后变化渐缓;当进样速率低于1.2 mL/min 时,发射强度随着进样速率的增加逐渐增长,原因是随着进样量的增大,进入等离子体的样品量增多,发射信号也相应增强;当进样速率为1.2 mL/min 时,发射强度达到最大值;而后随着进样速率的增加,发射强度不再继续增强.因此,确定最佳进样速率为1.2 mL/min.



Fig.3 Emission intensities of Cu 324.754 nm at different sampling rates

2.2.2 载气流量的优化 保持仪器功率为800 W,维持气为0.85 L/min 氩气,屏蔽气为2 L/min 氧气,进样速率为1.2 mL/min,考察了不同载气流量下 Cu 324.754 nm 谱线发射强度的变化,结果如图4所示.当载气流量较小时,不能对油液样品进行有效雾化,因此能够进入等离子体的样品总量较少,导致发射强度相对偏低;而当载气流量较大时,样品通过等离子体的速度会有所提升,在分析区域的有效

停留时间减少,导致样品不能完全被激发,既使得发射强度相应降低,又存在气体与试剂浪费.结果表明,载气流量为0.3 L/min时谱线发射强度最大.





2.2.3 屏蔽气流量的优化 保持仪器功率为800 W,载气为0.3 L/min 氩气,维持气为0.85 L/min 氩 气,进样速率为1.2 mL/min,考察了不同屏蔽气流量下 Cu 324.754 nm 谱线发射强度变化,结果如图 5 所示.由于氧气的存在会消耗等离子体的能量,理论上随着氧气流量的增大,发射强度将不断下降,在 实际检测中也得到了验证.因此,为了获得更好的检测效果,理论上氧气流量应尽可能小.然而,在千 瓦级 MPT 光源实际工作中,需要一定量的氧气屏蔽掉外部空气中氮气的进入及防止外管与中管之间 发生放电击穿;而且在油液进样情况下,氧气的引入还可有效避免 MPT 炬管上出现碳沉积;此外,氧 气对等离子体的箍缩作用可以保护石英管不被等离子体损坏.由图 5 可见,当氧气流量为1.0 L/min 时,谱线发射强度较高且强度相对标准偏差较小.因此,为了使等离子体更加稳定,并延长炬管的寿 命,实际工作时设定屏蔽气流量为1.0 L/min.



Fig.5 Emission intensities of Cu 324.754 nm at different flow rates of shielding gas

2.2.4 功率的影响 保持载气为 0.3 L/min 氩气,维持气为 0.85 L/min 氩气,屏蔽气为 1.0 L/min 氧 气,进样速率为 1.2 mL/min,考察了不同功率条件下 Cu 324.754 nm 谱线相对发射强度的变化,结果 如图 6 所示.调节功率在 700~900 W 范围时,随着功率增大,发射强度也会相应增大.在其它实验条



Fig.6 Relative intensities of Cu 324.754 nm at different MW forward powers S/B: signal to background ratio.

2.3 标准样品的元素测试

在最优条件下,将梯度稀释后的油液样品直接雾化进样,使用千瓦级 ArMPT-AES 装置对 Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Ti 和 Zn 8 种元素检测的结果列于表 1. 结果表明,所有元素校正曲线的线性回归方程的 R²均优于 0.995,且精密度良好、检出限低.采用微波等离子体(MWP)光谱以直接稀释进样法进行油液样品分析的研究较少^[27],因为目前能承受油液直接进样的微波等离子体光源比较有限,而本文结果证实 MPT 光源在油液直接进样下依然可以保持很好的稳定性.相比而言,以直接稀释进样法进行油液样品分析较为多见的是采用 ICP-AES 方法.本文检测润滑油标准样品中的 8 种元素,RSD 均在 3.50%以内,略好于 ICP 光源检测标准样品(RSD 在 4.80%以内)的稳定性^[28];而且从表 1 检出限的对比结果可看出,MPT 光源具有与 ICP 光源接近的分析性能.此外,在分析润滑油样品时,MPT 炬管与ICP 炬管的内管所用载气及中管所用维持气均为流量相差不大的氩气,但 MPT 炬管外管所用的氧屏蔽气流量约为 1.0~2.0 L/min,而 ICP 炬管外管所用氩冷却气流量约在 13.0 L/min 以上^[5,28-33],因此 MPT 光源气体消耗量远低于 ICP 光源.而且,MPT 炬管中氧屏蔽气的使用较好地解决了在分析润滑油等有机样品时存在的炬管碳沉积问题,从而不需要和 ICP 光源一样额外添加入一路氧气^[31-33].上述研究结果表明,千瓦级 MPT-AES 可以对油液样品采用直接稀释进样的方式进行检测,并且具有很大的应用潜力,从而为其在油液样品在线快速监测中的应用奠定了基础.

 Table 1
 Testing results of eight elements

Element	λ/nm	Linear regression equation	R^2	RSD(%,n=11)	Detection limit	
					$\text{MPT/}(\mu\text{g}\boldsymbol{\cdot}\text{mL}^{-1})$	ICP/($\mu g \cdot g^{-1}$)
Ag	I 328.068	y = 2142.4x + 221.5	0.9985	2.28	0.033	$0.020^{[1]}$
Al	I 396.152	y = 1244.0x - 544.3	0.9967	2.77	0.10	0.15[1]
Cd	I 228.802	y = 97.7x + 252.4	0.9992	2.36	0.94	$1.1^{[30]}$
Cr	I 425.435	y = 1655.4x - 591.4	0.9951	2.28	0.048	0.030[1]
Cu	I 327.396	y = 3709.1x + 4015.6	0.9996	1.88	0.022	0.015[1]
Mg	II 279.553	y = 2523.5x - 553.2	0.9991	2.03	0.079	0.050[1]
Ti	II 334.941	y = 124.2x - 399.3	0.9982	2.63	0.92	0.020[1]
Zn	I 213.856	y = 271.8x + 12.2	0.9996	3.45	0.35	0.015 ^[1]

2.4 油液在线混合进样装置设计

还设计了一种专用型油液在线混合进样装置,它由2条进样支路和1个混合芯片构成,如图7所示.进样支路中的一条用于引入基体溶剂,另一条用于引入基体溶剂和待测样品,通过六通阀的切换 准确取样至20 µL 定量环后,再被引至混合芯片.2条进样支路可保持速率一致,也可采用2个单独的 注射泵或蠕动泵分别控制进样速率,从而控制混合溶液中基体溶剂与待测样品的比例,即样品的稀释 比例.混合芯片按微流控芯片进行设计,本质上就是一种微混合器件,在生物医学及化学上应用广 泛^[34],材料为聚二甲基硅氧烷(PDMS),具有良好的有机溶剂耐受力.该进样装置能够实现微量油液



Fig.7 Schematic diagram of online oil mixing and injection device

样品的在线加入及均匀混合,而无需采用传统的称量、定容等复杂的稀释过程.实验证实,采用六通阀 切换的方式连续在线加样多次,背景信号强度的 RSD 在 3.00%以内,说明该加样方式对背景信号几乎 无影响.使用该装置对含有 Zn 元素梯度浓度的油液样品进行测试的结果展示出良好的线性,其线性回 归方程的 R²值为 0.9995.

3 结 论

实现了千瓦级 MPT-AES 装置对油液样品的直接稀释雾化进样分析,其对有机溶液的良好耐受能力进一步拓宽了 MPT-AES 的应用范围.结果表明,在油液直接雾化进样的情况下,千瓦级 MPT 光源对油液标准样品的检测效果良好,接近传统的 ICP-AES 方法检出结果,并且具有稳定性好及气体消耗量更低等优势,充分展示了千瓦级 MPT-AES 在视情维修中润滑油分析、油品多元素检测等油液分析测试领域的应用潜力.此外,还开发了一种油液在线混合进样装置,它具有操作简单、进样量精准、前处理速度快及对使用环境要求低等优点,尤其适用于微量样品的稀释及进样,可作为油液快速在线检测用的一种有价值的新型工具.

参考文献

- [1] Aucélio R. Q., Souza R. M. D., Campos R. C. D., Miekeley N., Silveira C. L. P. D., Spectrochim. Acta, 2007, 62(9), 952-961
- [2] Zhou T. L., Gong J. Q., Li H. J., Qi G. Y., Tang F., Zheng J. N., Phys. Testing Chem. Anal. (Part B: Chem. Anal.), 2010, 46(3),
- 279-282(周天龙,龚坚强,黎鸿举,亓高扬,唐芳,郑江宁.理化检验(化学分册),2010,46(3),279-282)
- [3] Leite C. C., Zmozinski A. V., Vale M. G. R., Silva M. M., Anal. Methods, 2015, 7(8), 3363-3371
- [4] Caldas L. F. S., Brum D. M., Paula C. E. R. D., Cassella R. J., Talanta, 2013, 110, 21-27
- [5] Tekie H. A., McCrindle R. I., Marais P. J. J. G., Ambushe A. A., South African J. Chem., 2015, 68, 76-84
- [6] Al-Dalahmeh Y., Al-Swaidan H. M., Al-Ghamdi A. H., J. Biobased Mater. Bio., 2017, 11(1), 14-20
- [7] He Y. M., Zhao F. F., Zhou Y., Ahmad F., Ling Z. X., Anal. Methods, 2015, 7(11), 4493-4501
- [8] Mota M. F., Gama E. M., Rodrigues G. D. C., Rodrigues G. D., Nascentes C. C., Costa L. M., Spectrochim. Acta, 2018, 139, 1-5
- [9] Lützenkirchen-Hecht D., Müller L., Hoffmann L., Wagner R., X-Ray Spectrom., 2014, 43(4), 221-227
- [10] Zheng L. J., Cao F., Xiu J. S., Bai X. S., Motto-Ros V., Gilon N., Zeng H. P., Yu J., Spectrochim. Acta, 2014, 99, 1-8
- [11] Elnasharty I. Y., Kassem A. K., Sabsabi M., Harith M. A., Spectrochim. Acta, 2011, 66(8), 588-593
- [12] Lu Y., Liu H. C., Guo G. J., You Y. S., Wu L. J., Chem. Anal. Meterage, 2013, 22(6), 103—106(鲁毅, 柳洪超, 郭国建, 尤瑜 生, 吴立军. 化学分析计量, 2013, 22(6), 103—106)
- [13] Burguera J. L., Burguera M., Talanta, 2011, 83(3), 691-699
- [14] Albuquerque F. I. D., Duyck C. B., Fonseca T. C. O., Saint Pierre T. D., Spectrochim. Acta, 2012, 71, 112-116
- [15] Caumette G., Lienemann C. P., Merdrignac I., Paucot H., Bouyssiere B., Lobinski R., Talanta, 2009, 80(2), 1039-1043
- [16] Pignalosa G., Sixto A., Knochen M., Talanta, 2007, 73(5), 959-961
- [17] Pignalosa G., Knochen M., Cabrera N., J. Anal. Methods Chem., 2005, 2005(1), 1-7
- [18] Río. V. D., Larrechi M. S., Callao M. P., Anal. Chim. Acta, 2010, 676(1), 28-33
- [19] Torres D. P., Dittert I. M., Höhn H., Frescura V. L., Curtius A. J., Microchem. J., 2010, 96(1), 32-36
- [20] Duan Y. X., Wu M., Jin Q. H., Hieftje G. M., Spectrochim. Acta, 1995, 50(9), 971-974
- [21] Duan Y. X., Wu M., Jin Q. H., Hieftje G. M., Spectrochim. Acta, 1995, 50(9), 1095-1108
- [22] Jin Q. H., Wang F. D., Zhu C., Chambers D. M., Hieftje G. M., J. Anal. Atom. Spectrom., 1990, 5(6), 487-494
- [23] Wang S. H., Feng G. D., Zou X. Y., Jiang J., Huan Y. F., Dou W. C., Jin Q. H., Chem. J. Chinese Universities, 2006, 27(11), 2048—2051(汪淑华, 冯国栋, 邹向宇, 姜杰, 郇延富, 窦文超, 金钦汉. 高等学校化学学报, 2006, 27(11), 2048—2051)
- [24] Li Z. F., Bian T., Tianjin Chem. Ind., 2014, 28(6), 51-53(李仲福, 卞涛. 天津化工, 2014, 28(6), 51-53)
- [25] Zhu D., Jin W., Yu B. W., Ying Y. Y., Yu H. X., Shan J., Yan Y. W., Xu C., Wang B. L., Jin Q. H., Chem. Res. Chinese Universities, 2017, 33(5), 709-713
- [26] Jin W., Yu B. W., Zhu D., Ying Y. W., Yu H. X., Jin Q. H., Chem. J. Chinese Universities, 2015, 36(11), 2157—2159(金伟,于 丙文,朱旦,应仰威,于海翔,金钦汉. 高等学校化学学报, 2015, 36(11), 2157—2159)
- [27] Amais R. S., Donati G. L., Schiavo D., Nóbrega J. A., Microchem. J., 2013, 106(1), 318-322
- [28] Zhao J. W., Cheng W., Feng Y. H., Spectrosc. Spectral Anal., 2004, 24(6), 733-736(赵金伟, 程薇, 封亚辉. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(6), 733-736)

[29] Vähäoja P., Välimäki I., Heino K., Perämäki P., Kuokkanen T., Anal. Sci., 2005, 21(11), 1365–1369

[30] Kuokkanen T., Perämäki P., Välimäki I., Rönkkömäki H., Int. J. Environ. Anal. Chem., 2001, 81(2), 89–100

[31] deSouza J. R., Santos E. F. D., Duyck C. B., Saint Pierre T. D., Spectrochim. Acta, 2011, 66(5), 356-361

[32] Souza R. M., da SILVEIRA C. L. P., Aucélio R. Q., Anal. Sci., 2004, 20(2), 351-355

[33] Wang T., Jia X., Wu J., J. Pharm. Biomed. Anal., 2003, 33(4), 639-646

[34] Capretto L., Cheng W., Hill M., Zhang X., Micromixing Within Microfluidic Devices, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2011, 27-68

Application of Kilowatt MPT-AES in Oil Analysis[†]

YAN Yuwei¹, JIN Wei^{1*}, ZHU Dan¹, ZHANG Tao¹, YING Yangwei¹, SHAN Jin¹,

ZHANG Xuchen¹, YU Bingwen¹, CHEN Ting², LIU Chao², JIN Qinhan¹

(1. Institute of Cyber-systems and Control, College of Control Science and Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Zhejiang Tracetech Technology Co. Ltd., Hangzhou 310053, China)

Abstract The direct atomization injection analysis of oil samples by the kilowatt microwave plasma torchatomic emission spectrometry (MPT-AES) device was realized for the first time. To demonstrate the performance of this device, eight metal elements in the directly diluted lubricating oil were tested and the changes of plasma morphology during injection were recorded. The results show the high accuracy of our device with the R^2 values of the linear regression equations of all tested elements are greater than 0. 995. Furthermore, the detection limit of this device achieves a comparable level to the traditional ICP-AES method. These results further suggest that our MPT-AES device have a great potential in the analysis and online rapid monitoring of oil-based maintenance. At the same time, an online oil mixing device was developed, which makes the operation of elements detection more convenient and the injection volume more accurate, and is especially suitable for the collection, direct dilution and injection of trace samples.

Keywords Microwave plasma torch(MPT); Lubricating oil; Element detection; Sample introduction device (Ed.: N, Y, K)

[†] Supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China(No.2013YQ470781).