ESPECTRÓMETRO ICP-OES PRODIGY 7 Versión aceites

La configuración del Prodigy 7 dotado de configuración vertical y detector CMOS permite el análisis estable y simultáneo de lubricantes

ANÁLISIS DE MUESTRAS PETROQUÍMICAS MEDIANTE ICP-OES

RÁPIDO

ESTABLE

REPRODUCIBLE

SENCILLO

Nuestro departamento de aplicaciones está a su servicio. Consúltenos para demostraciones, cursos de formación y webinars

AN 1601 Análisis de aditivos en lubricantes

Rafer INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PARA LABORATORIO

Análisis de muestras petroquímicas mediante ICP-OES

Aplicación - AN1601

Karolina Carpenter, Applications Chemist; Teledyne Leeman Labs

INTRODUCCIÓN

Prácticamente la totalidad de los lubricantes de motor comerciales contienen aditivos para modificar las propiedades y mejorar su funcionalidad. En los aceites de motor se utilizan una gran variedad de aditivos 1-25% de su volumen total. La mayoría de los aceites de motor contienen aditivos antioxidantes que ayudan a que los lubricantes no lleguen a la combustión cuando alcanzan elevadas temperaturas. Estos aditivos contienen detergentes y dispersantes para suspender, dispersar impurezas y neutralizarlas. Esto generalmente evita su coagulación.

Entre los aditivos de mayor importancia se incluyen los modificantes de viscosidad e inhibidores de desgaste. Los modificadores de viscosidad se utilizan para mantener la consistencia ante los cambios de temperatura y presión en el interior del motor. Estos aditivos también se utilizan para reducir la viscosidad del aceite a bajas temperaturas que permite su iniciado.

Los aditivos de inhibición del desgaste contienen elevadas concentraciones de fósforo, azufre y zinc y se utilizan para evitar el desgaste prematuro de los vehículos a motor. Estos aditivos se enlazan con las superficies metálicas y reducen la fricción de las partes móviles. Son especialmente importantes para los aceites utilizados en vehículos de competición a elevadas presiones y temperaturas.

El método desarrollado en esta aplicación fue aplicado a la determinación de un rango de elementos en “Performance Testing Lube Oil Standard (PTPLUBEMO-25)” mediante el ICP-OES simultáneo Teledyne Leeman Lab's Prodigy7.

INSTRUMENTO Y MÉTODO

El presente estudio está desarrollado con el ICP-OES Teledyne Leeman Lab's Prodigy7 configurado con visión radial. Los parámetros se muestran en Tabla I.

Prodigy7 es un instrumento de emisión óptica simultáneo compacto de bancada con una distancia focal de 500 mm sistema "Echelle" acoplado con un detector CMOS de gran formato. El detector L_CMOS dispone de un área activa de 28 mm2, significativamente superior a todos sus competidores en ICP-OES. Este diseño combinado en el Prodigy7 le confiere mayor resolución óptica que otros sistemas ópticos basados en detectores de estado sólido.

El detector proporciona una cobertura completa y continua de todas las longitudes de onda en el rango de 165 a 1100 nm permitiendo obtener el espectro completo en una sola exposición, sin sacrificar con ello ni rango de longitudes de onda ni resolución. El detector dispone de un diseño "antiblooming", con capacidad para el acceso aleatorio y lecturas no destructivas con un rango analítico de más de seis órdenes de magnitud. El modelo Prodigy 7 dispone de un generador de radio frecuencia "free-running" de 40.68 MHz refrigerado por agua, robusto que permite el análisis de las matrices más difíciles así como disolventes orgánicos.

INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

Para esta introducción de muestra el sistema consta:

- Cámara de nebulizado ciclónica con poste central (PN 120-00475-1)
- Nebulizador Ryton™ V-groove (PN 120-00045)
- Bomba peristáltica de cuatro canales.

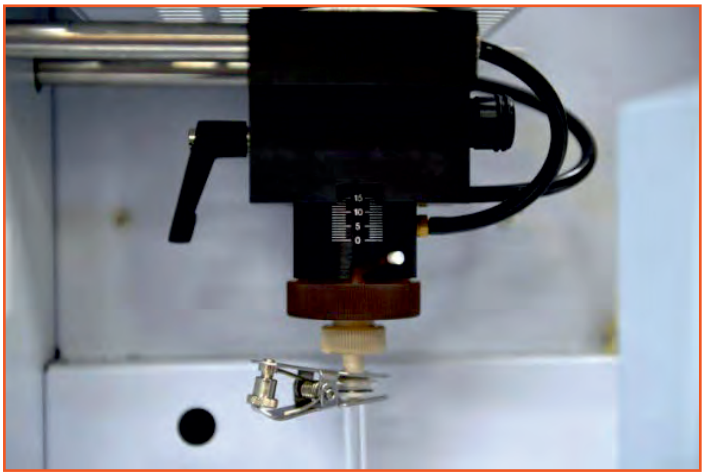


Figura 1 - Sistema de introducción de muestra Twist-n-Lock

El volumen de la cámara ciclónica es pequeño, esto permite un rápido lavado entre muestras, mientras que el poste central reduce la cantidad de muestra del aerosol que alcanza el plasma.
El nebulizador Ryton™ V-groove es muy sensible, inerte y no precisa ajuste siendo virtualmente imposible de obturar.

La antorcha del Prodigy 7 está montada con el innovador sistema casete que se muestra en Figura 1. El diseño permite el desplazamiento de la antorcha hasta la posición exacta permitiendo la reproducibilidad día a día y sin entrenamiento.

PARÁMETROS OPERATIVOS

Para todos los elementos seleccionados la corrección de fondo se ejecuta de modo simultáneo con el pico de medida esto mejora los límites de detección. Todas las muestras se analizan con un instrumento de configuración radial. Los parámetros se muestran en la Tabla I

Tabla I - Parámetros instrumentales	
Instrumento	
RF Potencia	1.20 kW
Flujo refrigeración	19 L/min
Flujo auxiliar	1.2 L/min
Presión nebulizador	35 psi
Velocidad admisión	25 rpm
Introducción de muestra	
Antorcha	Cuarzo desmontable
Inyector	1.5 mm diámetro
Muestra	
Tiempo integración	20 segundos

PATRONES CALIBRACIÓN

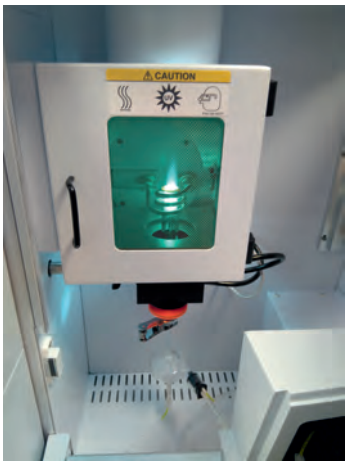
Los patrones de calibración se prepararon mediante dilución peso a peso partiendo de patrones multi elemento y simples ("VHG Labs, Manchester, NH") en queroseno. La disolución de queroseno se utiliza como blanco Tabla II.

Tabla II - Patrones de calibración

Elemento	Blanco (ppm)	STD 1 (ppm)	STD 2 (ppm)	STD 3 (ppm)	STD 4 (ppm)	STD 5 (ppm)	STD 6 (ppm)
Ca	0	100	200	-	-	-	-
Mg	0	100	200	-	-	-	-
Na	0	-	-	-	-	100	200
P	0	100	200	-	-	-	-
S	0	-	-	500	1000	-	-
Zn	0	100	200	-	-	-	-

PREPARACIÓN DE MUESTRA

Una muestra “Lube Oil Test Standard (VHG Labs, Manchester, NH)” conteniendo Ba, Ca, Cl, Mg, Mo, P, S, Si y Zn (PTPLUBEMO-25, ID: 40117014) se diluye 10 veces en queroseno y se prepara por triplicado. La primera se analiza sin modificación. La segunda y tercera se fortalecen con el propósito de calcular la recuperación. La segunda preparación se aditiva con un patrón multi-elemento órgano metálico VHG Labs MA5 que contiene 5000 µg/g Ba, Ca, Mg, P y Zn. El tercer preparado se aditiva con un elemento simple 5000 µg/g de S en ambos casos las concentraciones finales son 50 ppm.



Una preparación que contiene un fortalecido de azufre se prepara separadamente dado que el patrón multi-elemento MA5 contiene sulfonados metálicos. Fortalecidos para todas las muestras verifican la exactitud del método.

PARÁMETROS DE LONGITUD DE ONDA

Prodigy7 utiliza un “subarray” de 29 pixel, centrado en la longitud de onda de interés para recoger los datos de cada metal. Sin embargo los “subarrays” pueden alcanzar hasta 57 pixels de anchura si esto fuese necesario.
El pico analítico y los puntos de corrección de fondo están definidos en cada “subarray”, la Tabla III muestra la longitud de onda y los puntos de corrección. Todos los datos en cada “subarray” se recogen de manera simultánea. Adicionalmente se guardan todos los pixel, lo cual permiten recalcular los datos con posterioridad.

Tabla III - Parámetros longitud de onda

Elemento	Longitud de onda nm	Corrección de fondo izquierda		Corrección de fondo derecha	
		Posición	Anchura	Posición	Anchura
Ca	422.673	2	2	27	2
Mg	279.078	2	2	27	2
Na	589.592	2	2	27	2
P	214.914	2	2	27	2
S	182.034	2	2	27	2
Zn	481.053	2	2	27	2

Las longitudes de onda Ca, Mg y Zn no son las longitudes de onda más sensibles para estos elementos dado que estas presentan un rango dinámico más corto. La elección de líneas más débiles Ca, Mg y Zn permiten aumentar el rango lineal de estos elementos.

La Figura 2 ilustra los parámetros para Ca 422.673 nm. A izquierda y derecha aparece el punto de corrección de fondo en los pixel 2 y 27, respectivamente. La anchura de las zonas es de 2 pixeles. La región analítica de interés se inicia en el pixel 13 y con una anchura de 5 pixels.

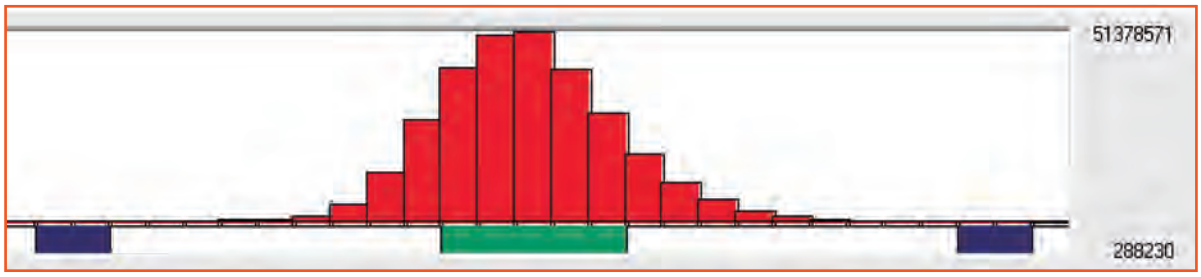


Figura 2 - Ca 422.673 nm ejemplo de parámetros por longitud de onda

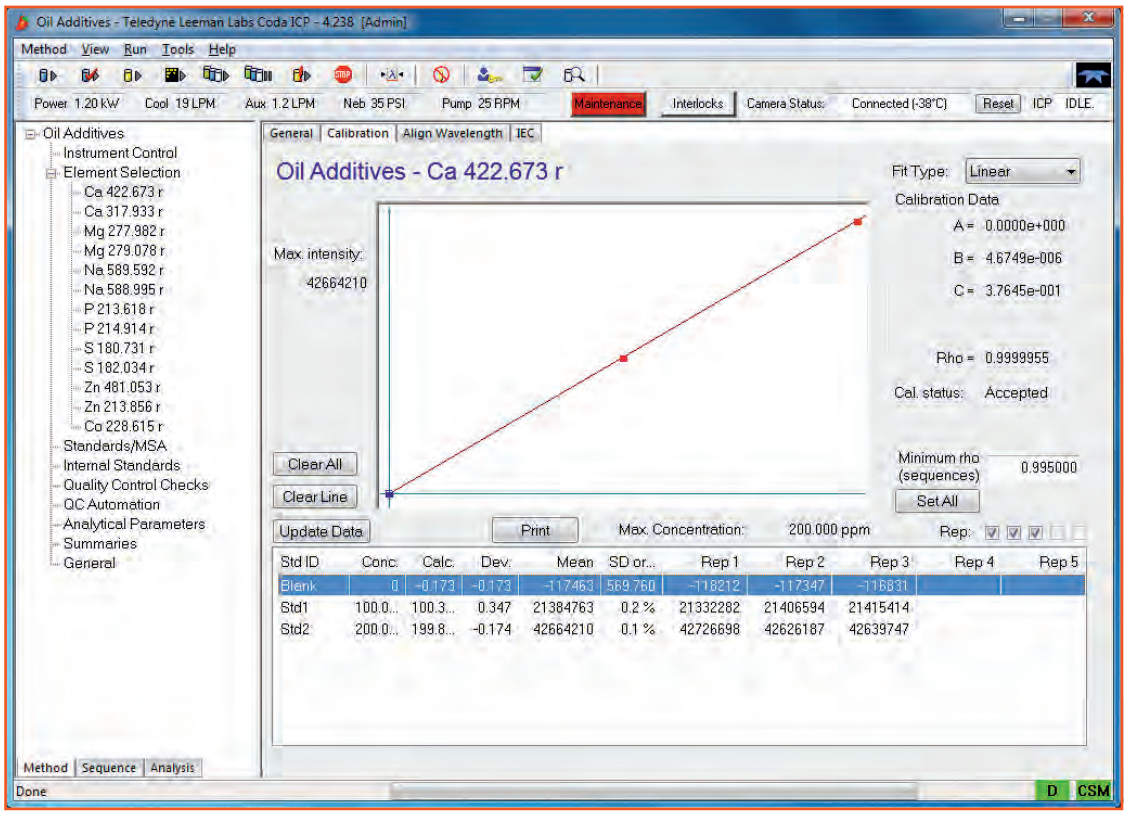


Figura 3 - Ca 422.673 nm Curva de calibrado

RESULTADOS

Tras la ignición de plasma se espera 15 minutos de calentamiento y se procede al calibrado del Prodigy7. Tras la calibración se analizan unos patrones QC con un criterio de aceptación de ±10%. Después se analiza una muestra de referencia.

La muestra “Lube Oil Standard” (PTPLUBEMO-25) se analiza durante un periodo de siete días para verificar la precisión día a día. La Tabla IV, muestra como los resultados para cada metal varían 1.5% sobre el análisis. La concentración en Tabla V representa la funcionalidad de los patrones analizados. La diferencia entre los valores medidos y los certificados se expresan como porcentajes, mostrando que los metales de interés se sitúan en ±10% de las concentraciones certificadas. También se muestran los resultados para las muestras fortalecidas 50 ppm con los valores %RSD obtenidos. Todos los resultados están expresados en partes por millón (ppm).

Tabla IV - PTPLUBEMO-25 reproducibilidad día a día															
Elemento	Longitud de onda (nm)	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4		Dia 5		Dia 6		Dia 7	
		Conc.	% RSD	Conc.	% RSD	Conc.	% RSD	Conc.	% RSD	Conc.	% RSD	Conc.	% RSD	Conc.	%RSD
Ca	422.673	1539	0.2	1539	0.2	1525	0.4	1515	0.5	1526	0.8	1505	0.3	1530	0.04
Mg	279.078	112	0.2	110	0.1	111	0.3	114	0.3	113	0.4	111	0.2	111	0.1
P	214.914	703	0.3	690	0.3	692	0.3	702	0.2	695	0.4	681	0.2	685	0.1
S	182.034	4043	0.1	4063	0.2	4076	0.2	4067	0.3	4020	0.8	4053	0.1	4053	0.02
Zn	481.053	845	0.4	834	0.07	833	0.2	837	0.3	836	0.3	823	0.2	825	0.2

Tabla V - PTPLUBEMO-25 (ID: 40117014)						
Elemento	Longitud de onda (nm)	Certificado (ppm)	Encontrado (ppm)	Diferencia %	Recuperación fortalecido %	RSD %
Ca	422.673	1583	1526	3.6	94.8	0.2
Mg	279.078	120	112	6.8	96.6	0.1
P	214.914	717	693	3.4	98.0	0.1
S	182.034	3778	4054	7.3	100.3	0.1
Zn	481.053	875	834	4.7	97.0	0.2

LÍMITES DE DETECCIÓN

Un estudio de los valores de límites de detección instrumentales (IDL) en modo radial para los elementos de interés. Estos se calculan como 3 veces la desviación estándar de 10 réplicas del blanco de calibración. La Tabla VI muestran los resultados en partes por millón (ppm).

Tabla VI - Límites detección (DLs)		
Elemento	Longitud de onda (nm)	DL (ppm)
Ca	422.673	0.009
Mg	279.078	0.016
Na	589.592	0.023
P	214.914	0.034
S	182.034	0.356
Zn	481.053	0.101

CONCLUSIÓN

El análisis efectuado sobre aceites lubricantes mediante el modelo Teledyne Leeman Labs Prodigy7 es apropiado y operativo. Los resultados indican que la variedad de las muestras a las que puede aplicarse no influye en los resultados. No se precisa el uso de patrón interno para la generación de resultados exactos ni reproducibles, al variar los aditivos y no afecta a la efectividad del transporte ni genera interferencias.

El fortalecido de los resultados indica que los metales analizados fueron medidos con una recuperación ±10% de las concentraciones añadidas. Los resultados junto con los valores de % RSD de muestra que el Prodigy 7 es el instrumento en rutina ideal para el análisis y determinación de metales en matrices viscosas en un amplio rango de concentraciones.