

使用RADIANT ASAP快速、直接地分析矿物油中的添加剂

Cristian Cojocariu, Michael Jones

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

本应用纪要评估了一种使用Waters RADIANT™大气压固相分析探头(ASAP)质谱检测器的分析方法快速、直接地对矿物油中的化学添加剂进行定性分析的适用性。

优势

通过简单的系统操作和数据解析、大幅减少的样品前处理（样品稀释）直接分析润滑油中的添加剂，以控制成品质量，该方法无需对目标化合物进行色谱分离。

简介

矿物油是由原油蒸馏得到的石化产品，主要用于润滑发动机或机械部件，以减少摩擦、尽可能提高效率并保护机械组件。除此之外，专为汽车使用而设计的矿物油还有助于防止腐蚀、防止油泥堆积、消除或减少污染物以及冷却发动机。

随着时间推移，矿物油会因发生氧化和分解而自然降解。为避免这种情况并提高油品性能，向基础油中添加了各种化学添加剂。常用的添加剂包括抗氧化剂、缓蚀剂、清洁剂/分散剂、抗磨剂、消泡剂、碱度和粘度改进剂¹。通常，大多数机油都包含15%~30%的机油添加剂。润滑油配方的分析和持续监测是润滑油生产过程中的关键步骤，也是了解润滑油的化学组成及其性能随时间推移老化而下降的关键步骤。例如，对于配方实验室而言，清楚地了解油的组成非常重要。这是一项艰巨的任务，因为矿物油的化学特征非常复杂，选择适当的分析技术对于确保在适当的时间内获得可靠的结果至关重要。鉴于矿物油样品中存在的化学物质的复杂性和多样性，一般将液相色谱(LC)或气相色谱(GC)等传统分析技术与名义质量数和高分辨率质谱仪(MS)检测器联用进行分析。然而，尽管此类技术有其优势，但它们非常耗时且需要一定程度的样品前处理工作，这会增加分析成本并影响质量控制实验室的样品通量。本应用纪要开发并测试了一种快速、直接的分析方法，该方法使用RADIANT ASAP质谱检测器（一种与大气压固相分析探头(ASAP)结合使用的单四极杆质谱仪，占用空间小）可靠地测定各种矿物油添加剂。

实验

使用9:1甲苯:甲醇（含0.1%甲酸）通过简单的稀释步骤将两种市售矿物油样品（S444137和S444192）稀释至最终浓度0.1 mg/mL，然后进行分析。

使用密封的玻璃毛细管分析稀释后的样品（图1）。每个样品使用单独的玻璃毛细管。在加载稀释后的液体油样品之前，先将每个玻璃毛细管作为毛细管空白和溶剂毛细管空白（将毛细管浸入用于稀释矿物油样品的溶剂中得到）进行分析。

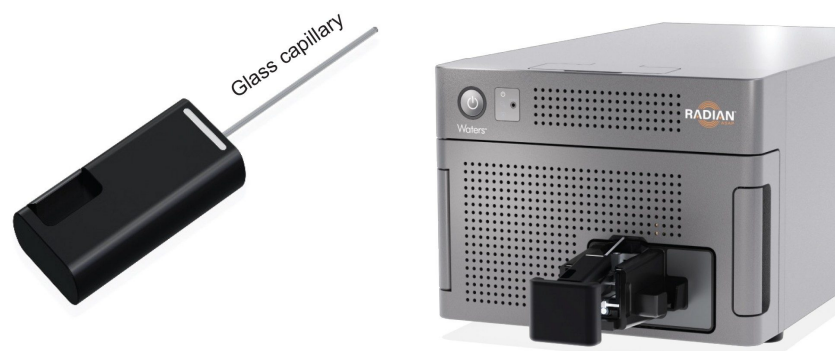


图1. Waters RADIANT ASAP直接质谱检测器

分析配置：所用分析仪器为Waters RADIANT ASAP，在正离子和负离子ASAP模式下运行，分析方法中所用参数的更多详细信息列于表1中。利用密封的玻璃棒将样品引入RADIANT ASAP的电晕放电区域，并通过加热的氮气流使样品挥发。气态分析物分子在被引入仪器中之前，先用氮等离子体电离，然后再利用配备光电倍增管检测器的单四极杆分析器进行分析。使用MassLynx™ 4.2软件进行仪器控制以及数据采集和处理。

仪器参数	ASAP+	ASAP-
电晕针电流 (μA)	3	2.5
锥孔电压 (V)	15	15
扫描速度 (Hz)	1.0	1.0
质量范围 (m/z)	50–1200	

表1.RADIANT ASAP采集方法

温度梯度

分级温度 (°C)	保持时间 (min)	总时间 (min)
100	0.5	0.5
200	0.5	1.0
300	0.5	1.5
400	0.5	2.0
500	0.5	2.5
600	2.5	5.0

结果与讨论

使用一次性玻璃毛细管将矿物油样品从仪器前面引入RADIANT ASAP源中。氮等离子体间接地从挥发分子中产生离子，这些离子随后被引入仪器中，基于不同质荷比(m/z)分类，然后进行检测并生成质谱图。图2展示了使用升温程序分析的矿物油样品的典型总离子流色谱图(TIC)。

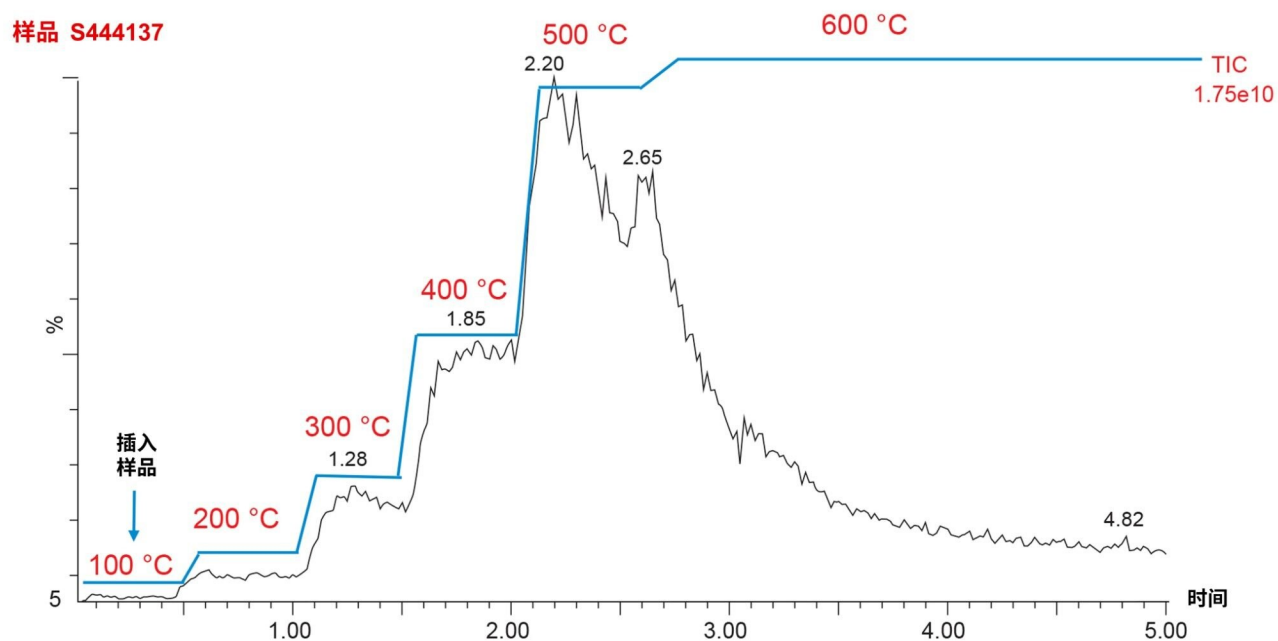


图2.使用RADIANT ASAP直接质谱检测器分析的矿物油样品(S444137)的TIC (ASAP+电离模式) 示例

样品残留是可能影响分析测量的主要问题之一，对于矿物油等复杂样品而言尤其如此。本研究在分析矿物油样品后观察到的样品间残留可忽略不计。图3展示了用于残留评估的总离子流(TIC)色谱图示例。

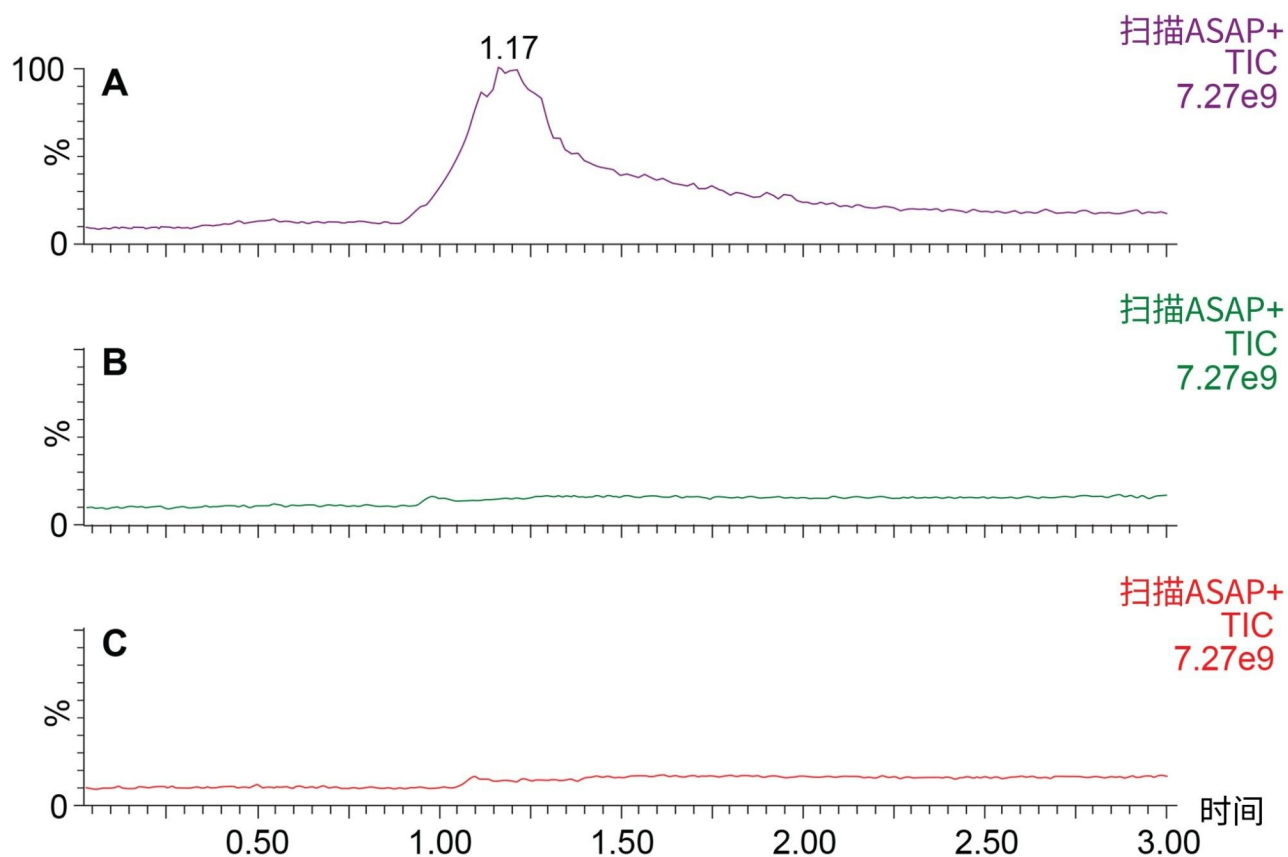


图3.在ASAP⁺电离模式下分析矿物油样品S444192 (A)后的残留评估。将相同的毛细管浸于溶剂中(B)或用作毛细管空白(C)时未观察到化合物残留。

矿物油样品S444137和S444192在ASAP正离子模式下成功检出抗氧化剂和基础油（图4）。与样品S444192相比，样品S444137主要包含叔丁基氢醌(m/z 167 $[M+H]^+$)和酚类抗氧化剂(m/z 390)，样品S444192还包含一种含胺抗氧化剂，该抗氧化剂被鉴定为二壬基二苯胺(m/z 422 $[M+H]^+$)。之前的研究已经报道过，当存在痕量极性溶剂（例如甲醇或水）并充当质子供体时，胺类抗氧化剂通常会发生质子化^{2,3}。

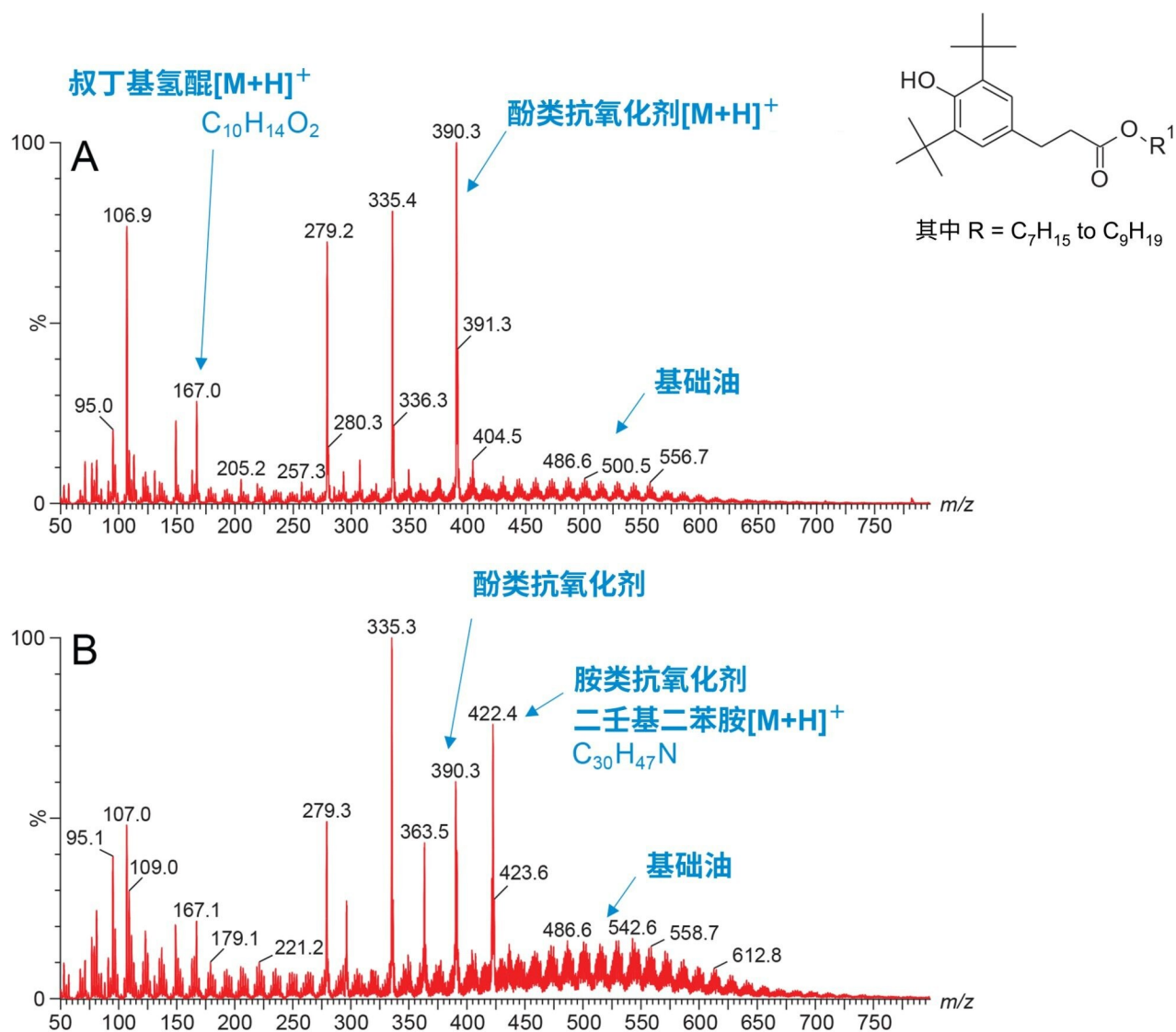


图4.正离子模式ASAP⁺谱图，展示了两种矿物油样品S444137 (A)和S444192 (B)的主要化学组分。

除ASAP正离子模式以外，还在ASAP负离子模式(ASAP⁻)下采集了矿物油样品的结果。观察到大多数 $[M-H]^-$ 去质子化物质的主要添加剂离子对应于酚类抗氧化剂离子 m/z 389、二硫代磷酸锌 (m/z 241和 m/z 255)、水杨酸烷基酯 (m/z 333和 m/z 361) 以及硫偶联酚类(m/z 533)。ASAP⁻数据表明，样品S444137主要包含二烷基二硫代磷酸锌、酚类抗氧化剂和硫偶联苯酚，而样品S444192则包含大量二硫代磷酸锌、酚类抗氧化剂和水杨酸烷基酯 (图5)。

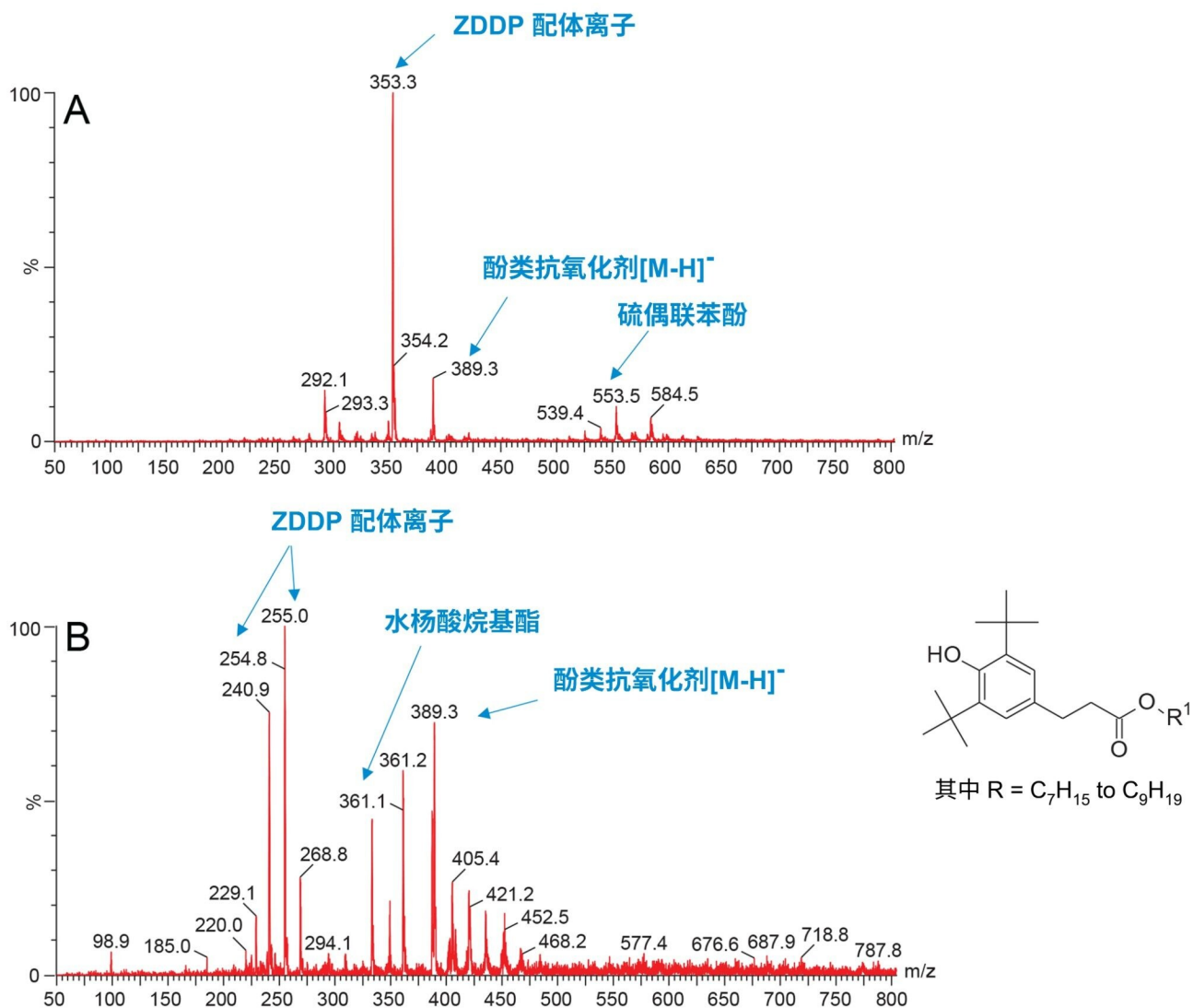


图5.负离子模式ASAP⁻谱图，展示了两种矿物油样品S444137 (A)和S444192 (B)的主要化学组分。

结论

使用Waters RADIANT ASAP质谱检测器，以一种快速、直接的方法来分析市售矿物油样品的添加剂含量。结果表明，该方法广泛涵盖市售矿物油样品中的各种目标化学组分。在矿物油样品中检测到酚类、锌类和胺类抗氧化剂、

含硫酚类以及基础油组分。

RADIAN ASAP能够快速分析矿物油，降低每个样品的分析成本，只需非常少的培训或质谱知识即可获得分析结果，适用于快速质量控制或配方实验室。这些实验室可以轻松检测矿物油样品中的关键化学组分并加快决策过程。包括热梯度分析在内的功能适用于此类复杂的样品，并且能够使用简单的方法快速生成分析结果。

参考资料

1. Kreisberger G, Klampfl CW, Buchberger WW. Determination of Antioxidants and Corresponding Degradation Products in Fresh and Used Engine Oils. *Energy Fuel*. 2016;30(9):7638–7645. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01435.
2. Basham V, Hancock T, McKendrick J, Tessarolo N, Wicking C. Detailed Chemical Analysis of a Fully Formulated Oil Using Dielectric Barrier Discharge Ionisation–Mass Spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2022;36(14):e9320. doi:10.1002/rcm.9320.
3. Riches E, Da Costa C. RADIAN ASAP for Quick and Simple QC Screening for Additives in Lubricant Oils. Waters Corporation Application Note [720007090](#), 2020.

特色产品

RADIAN ASAP直接质谱检测器 <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135073413>>

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

720007685ZH, 2022年7月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#)

[隐私](#)

[商标](#)

[网站地图](#)

[招聘](#)

[Cookie](#)

[Cookie](#)

[设置](#)