

## 前处理方法对比

随着原子发射光谱技术的发展和成熟，等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法因具有多元素同时测定、线性范围宽、灵敏度高、基体效应小、精密度好、快速准确等特点，而成为测定润滑油中元素含量非常理想的技术，而样品前处理是ICP-AES分析的前提和关键。测定润滑油元素含量的前处理方法有高温灰化、溶剂稀释、湿法消解、乳化、压力融弹、微波消解6种方法，下面主要讲两种常用的方法，**高温灰化法**和**溶剂稀释**。

**高温灰化法**是通过高温将样品灰化后，用酸溶解灰分，将水溶液进行仪器分析。该方法是目前最常见的方法，其特点是操作简单、精密度高、检出限低，**缺点是耗能大、前处理时间长且不适用于易挥发元素的分析**。

将润滑油样在550℃灰化后溶解于10%的硝酸和1%的过氧化氢中，使用ICP-AES法测定了润滑油中钙、钡、锌、磷、镁、钼、铁、镍、铜、铅、铬、锰和铝13种金属元素的含量，并用美国CONOSTANS-21标准油样作对比试验获得方法的标准偏差系数，结果显示添加剂的含量为2.2%~12.8%，其中新润滑油为3.9%~8.1%，使用过的润滑油为2.5%~12%。各元素间除Al外均无干扰。Al的干扰来源于V，当试样中V含量小于Al的5倍时，干扰影响接近于零。将润滑油在800℃灰化后溶解到王水、盐酸中，使用ICP-AES法测定润滑油中Fe, Cu, Al, Cr, Ba元素的含量，结果显示其精密度可以满足要求，并发现如果油样灰化不完全，或者酸度不够，都会降低Ba的回收率。作者还进一步指出灰化程度和酸度对测定试样中的Ba有影响，试样中Ba的含量太高时易生成BaSO<sub>4</sub>沉淀而使分析结果偏低。将润滑油在700℃灰化后溶解到硝酸、盐酸中，用ICP-AES法测定了润滑油中Fe, Ni, Cu, V, Na, Ca, Ba, Zn元素的含量，测量结果与原子吸收法作对比，相对误差均未超过5.3%。测定了飞机润滑油的Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, V 7种元素，先采用活性碳粉末吸附处理润滑油中残存的大量有机体，之后在550℃干法灰化处理，将灰分用HCl:HNO<sub>3</sub>=2:1溶解后，以ICP-AES法测定，结果表明7种元素的检出限除Al为0.028 μg/mL外，其余6种元素均在0.005 μg/mL以下，相对标准偏差均在4.5%以内，该方法具有干扰较小，简便、准确的特点。使用含硫、钠的化合物SU-1作为灰化助剂，将航空润滑油在700℃灰化，灰分中加入HCl:HNO<sub>3</sub>=1:1后再次灰化，之后溶解到4 mol/L的HCl中，使用ICP-AES法测定其中Fe, Cr, Cu, Ti, Ni, Al, Ag 7种元素的含量。分别考察了灰化助剂引入Na的含量对测试结果的影响以及各元素间的干扰。结果显示随着灰化助剂引入Na含量的增加，Fe, Cr, Cu, Ti的测定值逐渐下降，当样品溶液中Na的含量低于0.5 mg/mL时，其对测定结果的影响可忽略不计。各元素除Ti外，在实验浓度范围内对测定结果基本无影响，Ti对Cu, Fe产生较小的正干扰，干扰校正因子分别为0.0067和0.0016。使用ICP-AES法测定了润滑油中铁、铜、镍、铝、铅、钙和镁7种元素的含量，各元素的回收率在90%~116%之间。具体处理方法为把样品在550~600℃的马弗炉中灰化，将灰分用盐酸(1:1)10 mL和硝酸(1:1)3 mL溶解，并使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)溶解少量不溶物。将润滑油在550℃灰化后用10%的盐酸溶解，加入NaCl溶液作为基体缓冲剂，消除共存元素Ca, Fe, Mg, P, Zn的干扰，用ICP-AES法进行了铜元素的测定。样品回收率在97%~104%之间，相对标准偏差为2.19%~6.12%，对合成润滑油、变压器齿轮油等6种不同类型的润滑油样品的测定结果与ASTM-D-5185方法一致。将废润滑油样品于600℃灰化后，溶解于盐酸(1+1)中，用ICP-AES法测定了样品中铜、钙、钴、铅、镉、锰、锌、铝、铁、镁、钡和钠的含量。通过将金属元素的混合标准溶液分成3组进行配制，将高浓度元素分散在各组中，测定波长相近的为1组，有效降低了标准溶液的测定波长因仪器长时间扫描和盐效应可能产生的偏差。结果显示，在选定波长下元素之间基本无干扰。各元素测定值的相对标准偏差为1.19%~10.50%(n=6)，加标回收率在92.4%~107.4%之间。

### 配置有机进样制冷系统(ICP610)

#### 溶剂稀释法

准确称取一定量基础油溶解的标准试样与空白基础油于聚四氟乙烯瓶中，加入一定量含有内标的CONOSTAN ICP专用稀释剂稀释剂，稀释至一定倍数，制得标准溶液；称取2.5g润滑油样品，加入22.5g含内标的CONOSTAN ICP专用稀释剂稀释剂，制得样品溶液。溶剂稀释法是一种很好的润滑油样前处理方法，**它操作简单，并能有效解决高温灰化法无法准确测定易挥发元素含量的问题**

#### 试验方法

仪器自动点火后按照仪器工作条件设置好参数后，稀释剂直接通过雾化器吸入雾室，进入等离子体，待仪器稳定后一次测量空白溶液、标准溶液及已稀释的样品溶液，仪器根据工作曲线可直接得出最终样品中各元素的含量。按实验方法确定了元素的线性关系，同时各元素的对空白溶液进行10次重复测定，测定值的3倍标准偏差除以曲线斜率作为方法检出限。由下表可知，元素工作曲线的拟合系数高于0.999，说明在工作曲线线性范围内线性关系良好。由于对仪器的工作参数进行了优化，使元素的测试条件达到最佳，以提高测试结果的准确度

注：GB/T 17476-1998《使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)》