

ICP-AES 法测定润滑油元素含量的前处理方法

鲁毅,柳洪超,郭国建,尤瑜生,吴立军

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要 准确测定润滑油中元素的含量对于监控润滑油使用性能和预测各种润滑机械故障具有重要的意义。介绍了高温灰化、溶剂稀释、湿法消解、乳化、压力融弹、微波消解 6 种前处理方法在 ICP-AES 测定润滑油元素含量中的应用。

关键词 ICP-AES; 润滑油; 元素; 前处理

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2013)06-0103-04

Pretreatment Method of Determination of the Elements Content in Lubricants by ICP-AES

Lu Yi, Liu Hongchao, Guo Guojian, You Yusheng, Wu Lijun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract Accurate determination of the content of the elements in the lubricating oil is very important on monitoring lubricant performance and predicting a variety of lubricating mechanical failure. Six pretreatment methods of high temperature ashing, solvent dilution, wet digestion, emulsification, pressure thawing elastic and microwave digestion on determination of the content of the elements in the lubricating by ICP-AES were introduced.

Keywords ICP-AES; lubricants; element; pretreatment

使用过的润滑油中主要含有 Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn 等元素,分别来源于磨损、污染和各类添加剂。元素的含量一方面是表示油品质量和使用性能的重要指标,另一方面也是表示设备磨损与污染程度的标志。因此严格监控和准确测定润滑油中元素的含量具有非常重要的意义。

测定润滑油中元素含量常用的方法有重量法^[1-2]、原子吸收光谱法^[3-5]、X 射线荧光光谱法等^[6-7]。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^[8],而样品前处理是 ICP-AES 分析的前提和关键。

1 高温灰化法

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。

孙宝湖^[9]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、磷、锌、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。陈彬^[10]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 BaSO₄ 沉淀而使分析结果偏低。杨建^[11]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%。王光灿^[12]等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:HNO₃=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。童式国^[13]等使用含硫、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:HNO₃=1:1 后再次灰化,之后

联系人:鲁毅; E-mail: titi_ly@sina.com

收稿日期: 2013-05-10

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。黎素平^[14]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 H₂O₂ (30%) 溶解少量不溶物。李萍^[15]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。杨桂珍^[16]等将废润滑油样品于 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、钼和钠的含量。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, 测定波长相近的为一组, 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。

2 溶剂稀释法

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。目前最常选用的溶剂为二甲苯和煤油。

孙宝湖^[17]使用二甲苯稀释润滑油样, 以 ICP-AES 法测定了润滑油中铁、铜、铅、锰、镍、钒、钨、铬、硅、铝、相和银元素的含量。使用电磁加热搅拌机使油样在 50℃~60℃ 的加热条件下进行涡旋搅拌, 解决了样品均化问题, 并指出在相同的测量条件下, 使用二甲苯稀释要比使用四氢萘稀释样品所得的 ICP 信号强度高 2~3 倍, 并且还能提高仪器的检测灵敏度。方法的检出限: 铁、锰、铁、锌、铜、钨和钒为 1 μg/g; 银、铬、钼为 2 μg/g; 钙、镍、铝为 5 μg/g; 而铅和磷为 10 μg/g。各元素的 RSD 均小于 10%。时文中^[18]使用二甲苯稀释润滑油样, 测定了润滑油中 Ca, Mg, P, Zn, Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Si 元素的含量, 各元素除 Cu 外的相对标准偏差均小于 6%。确定了溶剂与样品的最佳稀释比为 10:1 (质量

比), 并指出二甲苯比四氢萘、石油醚、甲基异丁基酮更适合作稀释剂, 具有在等离子体中解离程度好, 不易在炬管中心管堆积沉淀物, 雾化程度好, 分析灵敏度高等优点。此外作者还指出降低进样速率可以减小 C₂ 带光谱的干扰, 增强冷却气的流量可以抑制 CN 带干扰, 而在等离子气中加入少量氧气对降低 C₂, CN 的干扰都有好处。夏鹏^[19]等使用航空煤油稀释润滑油样, 测定了润滑油中 Zn, Cu, Li, Ni, Fe, Mg, Al, Mn, Ba, K, Cr, Pb 这 12 种元素的含量, 各元素的检出限均优于 0.1 μg/g, 重复性和再现性都能达到国家标准。吕文继^[20]使用二甲苯稀释润滑油样, 使用 ICP-AES 法测定了润滑油中 Al, Ag, Cr, Fe, Cu, Mg, Ni, Sn, Si, Ti 10 种元素的含量。结果显示 Ag, Cr, Fe, Cu, Mg, Ti 6 种元素的检出限可达到 0.2 μg/g, Al, Ni, Si, Sn 4 种元素的检出限可达到 0.8 μg/g。各元素的回收率均在 86%~101% 之间, 当元素含量大于 1 μg/g 时, 变异系数小于 10%; 对使用过的航空润滑油样分析表明, 磨损金属含量低至 0.4 μg/g, 变异系数也不超过 20%。此外在等离子体各操作参数中, 雾化气流和护套气流对分析信号的影响最大, 利用优化参数可以提高分析线的信噪比, 满足分析要求。李绍松^[21]等使用航空煤油稀释润滑油样, 通过一次方扣除背景及合理控制反吹气的大小, 使用 ICP-AES 测定了润滑油中 S 元素的含量。将测试结果与 X 射线荧光光谱法和化学法的结果进行比较, 发现 ICP-AES 法测定结果与三者的平均值最为接近。黄开胜^[22]等使用航空煤油 10 倍稀释润滑油样品, 使用 ICP-AES 测定润滑油中 Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn 这 22 种元素的含量。将各元素的重现性、检出限和回收率与国标的相关规定进行了比较, 结果表明此方法可以满足国标的相关要求, 具有操作方便、结果可靠、检出限低、回收率高、重现性好等优点。赵金伟^[23]等使用多元素标准油 Conostan S-21 和 Conostan 75 制作校正曲线, 使用煤油稀释润滑油样, 测定了润滑油中 Cu, Fe, Cr, Al, Pb, Si, Na, Mo, Sn 9 种元素的含量, 各元素的相对标准偏差均小于 1%, 稳定性满足国标的要求。陈迎霞^[24]等使用航空煤油稀释润滑油样, 利用工作站软件所提供的多组分图谱拟合技术对出现的光谱干扰进行校正, 测定了样品中 Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, P, K, Si, Ag, Na, Sn, Ti, V, Zn 共 21 种元素的含量。以美国 Conostan S-21 多元素标准油对被分析油样进行了加标回收试验, 考察了方法的准确性, 结果显示样品的回收率在 95%~105% 之间, 实际样品两次测试的重复性均小于 ASTM D5185 方法所允许的差值。此外我国国家标准 GB/T 17476-1998^[25]是参照美国 ASTM D5185-1995^[26]标准制定的, 公布了一种用 10 倍于润滑油样品质量的混合二

甲苯或煤油稀润滑油样后,利用 ICP-AES 测定润滑油中铝、硼、钡、钙、铬、铜、铁、铅、镁、锰、钼、镍、磷、钾、钠、硅、锡、银、硫、钒和锌共 22 种元素的方法。

3 湿式消解法

湿式消解法^[27]主要采用 HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ 及 H₂O₂ 等氧化剂分解有机物,可用于分析因高温灰化而挥发损失的元素。对于润滑油,常用 H₂SO₄ 与样品加热炭化后再加 HNO₃ 和 H₂O₂ 等与之反应生成盐、H₂O 和 CO₂。

陈再洁^[28]等通过硝酸、硫酸、双氧水将润滑油样进行湿法消化,使用国产 ICP-AES 测定了润滑油中 Fe, P, Ca, Mg, Cu, Ni, Al 元素的含量,结果与高温灰化法非常接近,相对标准偏差小于 3%,回收率为 97.0%~103.0%。确定了仪器最优工作条件为:高频功率 1000 W,载气压强 0.18 MPa。黄宗平^[29]等研究了采用硝酸-高氯酸湿法消解润滑油,使用 ICP-AES 法测定航空润滑油中痕量镍、钛、铬、镁、钼、锡 6 种金属元素的方法。各元素的检出限分别为镍 4.1 μg/L,钛 2.1 μg/L,镁 4.2 μg/L,铬 3.2 μg/L,钼 3.6 μg/L,锡 24.4 μg/L,各元素相对标准偏差均小于 5%,回收率为 96.0%~104.0%。冯典英^[30]等用二甲苯稀释润滑油后,使用盐酸直接将润滑油中的磨损铁溶入水相,以 ICP-AES 法测定了铁的含量。虽然样品处理时间较长,但样品经处理后组成简单,避免了大量基体对测定的干扰,而且 ICP 的工作条件容易选择,重复性好,检出限低,加标回收率大于 92%。

4 乳化法

乳化法是指加入适当的乳化剂使润滑油样品与水形成均匀的乳浊液引入 ICP 光源进行分析,或进一步使用破乳剂将乳浊液破乳引入 ICP 光源进行分析的方法。

徐立强^[31]等使用乳化剂聚乙二醇 1,1,3,3-四甲基丁基苯醚乳化润滑油样,用 ICP-AES 法测定了润滑油中 Cr, Cu, Fe 元素的含量,平均回收率在 97%~101%之间,相对标准偏差小于 1.6%。确定润滑油与乳化剂用量的最佳配比为 1:1(质量比)。与干灰化法相比测定结果偏低,作者认为与润滑油样品的颗粒过大有关。张静^[32]等在适量样品中加入同体积 10% 的稀王水和 1% 的表面活性剂,震荡分层后取下层清液测定其中的 Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn 8 种元素的含量,结果显示其与干法消化的对照结果基本一致,加标回收率在 87%~110%之间,测定结果的相对标准偏差为 1.9%~12.1%。

5 压力溶弹法

压力溶弹法是指将样品混合氧化剂(一般为硝酸、硫酸、过氧化氢)装入压力溶弹中,在高温高压的条件下酸解后引入 ICP 光源进行分析的方法。中国石油化工行业标准 SH/T 0749-2004^[33]公布了一种将润滑油样在压力溶弹内用

过氧化氢和硝酸在 150℃ 恒温 5~6 h 预处理成酸性水溶液,用 ICP-AES 法测定润滑油样品中钙、锌、镁、硫、磷、钼、硼、锂、钴 9 种元素含量的测定方法,并给出了重复性、再现性的允许范围。

6 微波消解法

微波消解法用于分析润滑油中某些含量较高的金属元素时效果极好,它是将样品与酸体系(如 HNO₃, HNO₂, H₂SO₄ 等)混合,在一定的微波条件下进行消解,因具有快速、分解完全、元素无挥发损失、酸消耗少、较少污染环境等优点而日益受到青睐,并在 ICP 光谱分析中得到大力推广应用。

张铮^[34]等使用硝酸密闭微波消解 ICP-AES 法测定了润滑油中 B 的含量,有效地避免了易挥发元素 B 的损失。并与国外进口润滑油进行了对比,结果与理论值吻合,方法的相对标准偏差小于 10%,回收率在 91.7%~108%之间,结果与姜黄素比色法一致。陆泽波^[35]使用硝酸、双氧水密闭微波消解 ICP-AES 法测定了润滑油中 P 的含量,结果显示相对标准偏差为 2.12%,检出限为 9 μg/L,相对误差为 5.54%。谭秋艳^[36]等使用硝酸、双氧水密闭微波消解 ICP-AES 法测定了润滑油中钙、钡、锌、镁、磷的含量,结果显示各元素没有明显的干扰,相关性大于 0.999,检出限优于 0.03 mg/L,相对标准偏差在 2.5% 以下,与络合滴定法和原子吸收法的测试结果相当;此外作者还指出分析溶液的酸度保持在 7 mg KOH/g 以下时对待测元素的影响较小。郑建明^[37]使用硝酸-双氧水体系,利用微波消解处理润滑油样品,使用 ICP 法测定了润滑油中铁、锌、镍、铜、硼、磷 6 种元素的含量。通过正交试验确定了微波消解时间为 15 min,微波功率为 500 W,微波消解温度为 130℃ 的条件下,消解效果最佳。实验结果显示:标准样品的回收率在 98% 以上,相对标准偏差均小于 1%。常斌^[38]使用浓硝酸体系,利用微波消解处理润滑油样品,使用 ICP 法测定了润滑油中 Al, Ba, Cu, Cr, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Zn 12 种元素的含量。各元素的相关系数大于 0.999,检出限小于 0.1 mg/kg,重复性可以满足国标的要求,测定结果与化学法相一致。

7 结语

ICP-AES 法在润滑油分析领域的应用已相对成熟,不仅能对润滑油本身的元素含量进行测定还可以将其扩展到添加剂。6 种预处理方法各有特色,有些方法还形成了国家或行业标准,为行业的发展提供了良好的技术保证,必将在润滑油行业拥有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] SH/T 0197-1992 润滑油中铁含量测定法[S].
- [2] SH/T 0225-1992 添加剂和含添加剂润滑油中钼含量测定法[S].
- [3] 姜波,等. 润滑油,1999(2): 47-49.

- [4] 姜波. 润滑油, 2000(2): 54-56.
- [5] 孙宝湖. 分析测试通报, 1984(1): 12-17.
- [6] 陈锁志, 等. 分析化学, 1991(7): 857.
- [7] 张春启. 光谱实验室, 1992(3): 40-41.
- [8] 黄宗平. 冶金分析, 2006, 26(2): 43-46.
- [9] 孙宝湖. 石油学报: 石油加工, 1988(3): 107-112.
- [10] 陈彬. 二汽科技, 1986(3): 43-55.
- [11] 杨建. 石化技术, 1996(4): 60-66.
- [12] 王光灿, 等. 云南化工, 1998(4): 41-42.
- [13] 童式国, 等. 四川大学学报: 自然科学版, 1993(3): 127-130.
- [14] 黎素平. 润滑油, 1999(4): 43-46.
- [15] 李萍. 合成润滑材料, 2003(1): 11-16.
- [16] 杨桂珍, 等. 理化检验: 化学分册, 2010(3): 93-96.
- [17] 孙宝湖. 现代科学仪器, 1999(6): 21-23.
- [18] 时文中, 等. 河南科学, 2004(3): 341-344.
- [19] 夏鹏, 等. 现代仪器, 2005(5): 41-43.
- [20] 吕文继. 合成润滑材料, 1999(2): 17-22.
- [21] 李绍松, 等. 润滑油, 2006(5): 65-67.
- [22] 黄开胜, 等. 光谱实验室, 2009(5): 178-181.
- [23] 赵金伟, 等. 光谱学与光谱分析, 2004(6): 733-736.
- [24] 陈迎霞, 等. 光谱仪器与分析, 2000(1): 7-10.
- [25] GB/T 17476-1998 使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物及基础油中某些元素测定法[S].
- [26] ASTM D5185-1995 Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by ICP-AES [S].
- [27] 黄宗平. 现代科学仪器, 2005(2): 61-63.
- [28] 陈再洁, 等. 广州化工, 2010(4): 137-139.
- [29] 黄宗平, 等. 理化检验: 化学分册, 2005(6): 27-29.
- [30] 冯典英, 等. 化学计量, 1995(1): 33-34.
- [31] 徐立强, 等. 光谱学与光谱分析, 1984(6): 45-48.
- [32] 张静, 等. 云南大学学报: 自然科学版, 1994(S2): 117.
- [33] SH/T 0749-2004 润滑油及添加剂中添加元素含量测定法[S].
- [34] 张铮, 等. 现代仪器使用与维修, 1998(4): 41-42.
- [35] 陆泽波. 润滑油, 2001(6): 46-47.
- [36] 谭秋艳, 等. 润滑油, 2007(5): 58-61.
- [37] 郑建明. 广州化工, 2010(2): 149-150.
- [38] 常彬. 现代仪器, 2011(4): 96-98.