

ICPE-9000 有机系统测定润滑油中金属元素含量

ICP-027

摘要: 本文采用重量稀释法处理润滑油, 无需消解, 使用 ICP-AES 有机系统进行直接测定, 研究了润滑油中磨损金属元素和添加剂金属含量的测定。实验结果表明, 所测元素线性关系及重复性良好, 定量准确, 回收率在 91.7~110.0% 之间, 方法检出限在 0.014~0.57 mg/Kg 之间。ICP-AES 测定润滑油中各种含量金属, 具有快速、高效、清洁、污染少等优点, 完全能满足生产中监控机械使用状态的要求。

关键词: 润滑油 磨损金属 ICP-AES 有机进样系统

在日常工作中, 由于对机械磨损带来的维修费用会很高。而通过微量金属的测定, 可以确定机械换油期, 判断发动机部件的异常磨损。所以, 测量使用过的润滑油中的微量技术含量, 对发动机润滑和磨损状态的检测意义重大。

润滑油中添加剂元素 (如 Ca、Mg、Zn、P、Ba 等) 通常是表示油品质量的重要特征值, 而使用过的润滑油中磨损和污染物重金属 (Fe、Cr、Mn、Pb、Si、Al、Ni 等) 的含量是监控润滑油使用性能和预测各种机械故障的重要参数。

根据现行的测定润滑油中金属含量的国标为 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), 本文采用 ICP-AES 有机进样系统, 对样品进行简单稀释后直接进样的方法, 测定润滑油中重金属元素的含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪, 配有有机进样系统 (窄流路雾室、有机炬管)

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 30% 浸泡 24 小时, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 多元素标准油: ConostanS-21 (含铁、铜、钙、镁等 21 种元素); 基础油: 不含被分析元素的白油 (轻质油品, 其室温下粘度接近于润滑油); 稀释剂: 航空煤油。

1.3 样品的前处理

按照采用质量法稀释样品。例如, 准确称取 100 mg/Kg 的多元素标准油 (ConostanS-21) 0.5 g, 加入 0.5 g 基础油后以 9 g 稀释溶剂稀释, 此溶液浓度为 5 mg/Kg。按此方法, 按照 (标准油 + 基础油 = 1 g; 稀释溶剂 = 9 g) 的比例配制其他浓度标准溶液。样品也按照此方法根据待测金属含量进行适当稀释。同时, 用 9 g 稀释剂稀释 1 g 基础油的方法制备样品空白溶液。

结果与讨论

2.1 仪器工作条件

仪器稳定后, 按表 1 的仪器工作条件, 用标准曲线法计算结果。

表 1 仪器工作条件

| 观测方向 | 雾化器类型 | 炬管类型 | 雾化室 | 辅助气流速 (L/min) | 等离子气流速 (L/min) | 载气流速 (L/min) | 高频频率 (MHz) | 高频输出功率 (kW) |
|------|-------|------|-----|---------------|----------------|--------------|------------|-------------|
| 纵向 | 同心 | 标准 | 双筒 | 1.4 | 20 | 0.7 | 27.12 | 1.4 |

2.2 标准曲线

用 100 mg/Kg 的多元素标准油 (ConostanS-21), 按照 1.3 的方法, 制备 0、1.15、2.09、4.07、10.95 mg/Kg 的 Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, P, Sn, Si, Ti, V 和 Zn 的混合标准溶液。各元素的标准曲线如下:

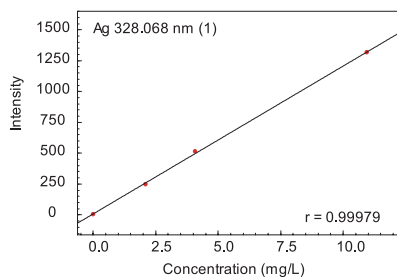


图1 银的标准曲线

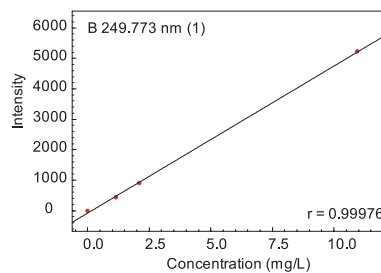


图2 硼的标准曲线

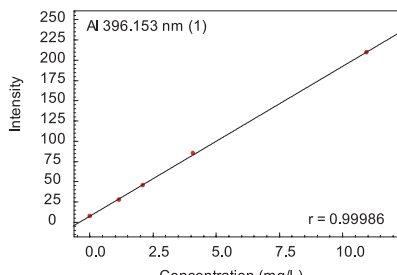


图3 铝的标准曲线

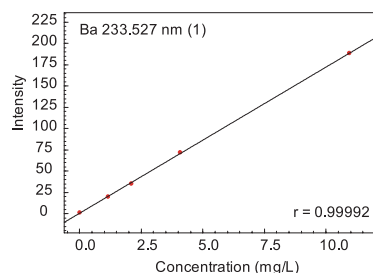


图4 钡的标准曲线

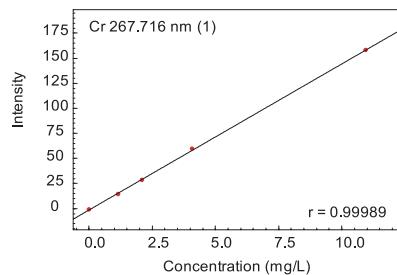


图5 铬的标准曲线

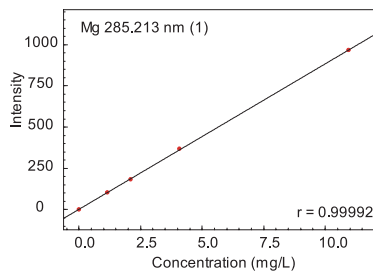


图6 镁的标准曲线

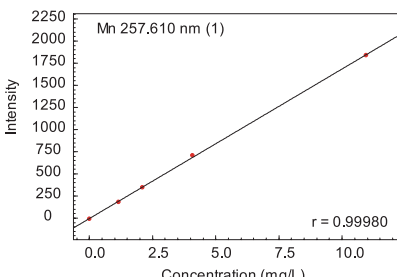


图7 锰的标准曲线

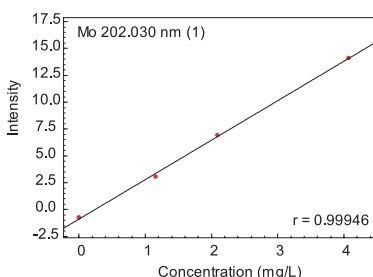


图8 钼的标准曲线

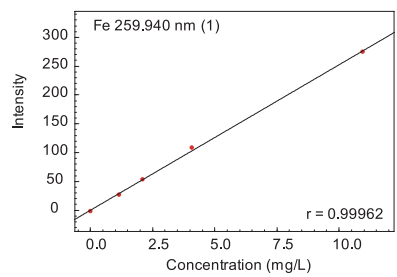


图9 铁的标准曲线

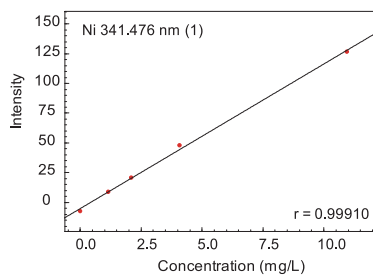
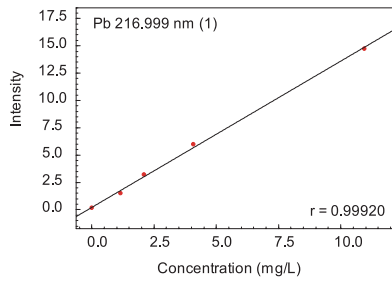
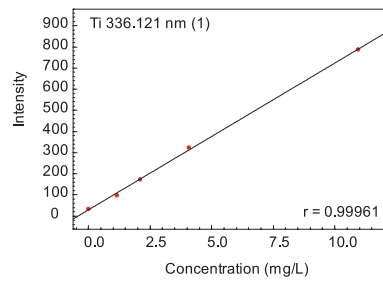


图10 镍的标准曲线



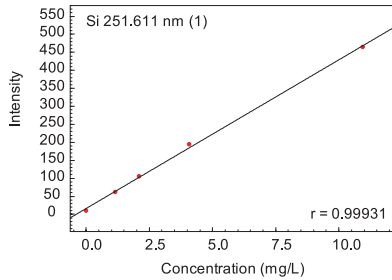
R=0.99920

图11 铅的标准曲线



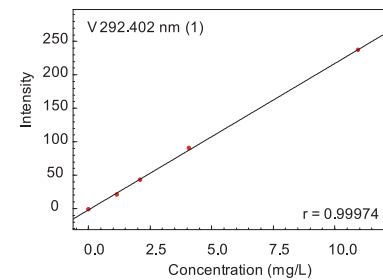
R=0.99961

图12 钛的标准曲线



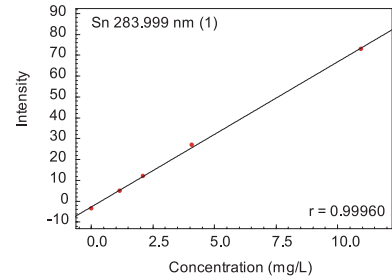
R=0.99931

图13 硅的标准曲线



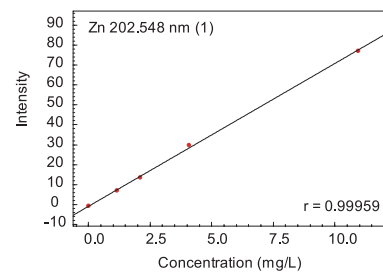
R=0.99979

图14 钒的标准曲线



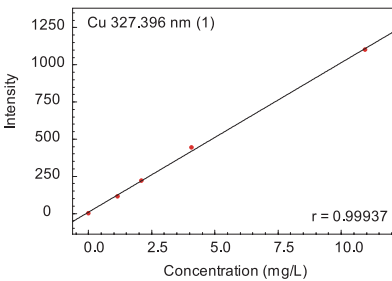
R=0.99960

图15 锡的标准曲线



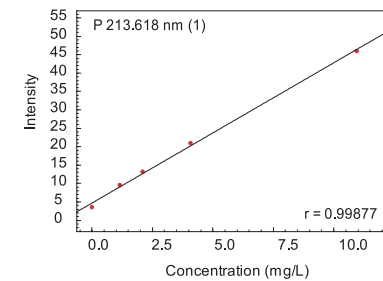
R=0.99959

图16 锌的标准曲线



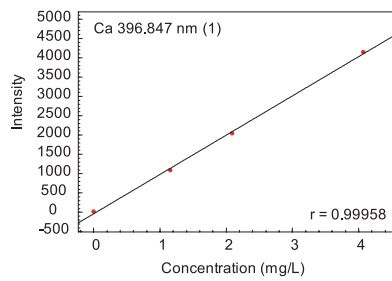
R=0.99937

图17 铜的标准曲线



R=0.99877

图18 磷的标准曲线



R=0.99958

图19 钙的标准曲线

2.3 方法的检出限与精密度 (RSD%)

对空白溶液的分析元素进行 10 次测定, 取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限, 其结果见表 2。

表 2 检出限

| 元素名称 | Ag | Al | B | Ba | Ca | Cr | Cu | Fe | Mg | Mn |
|----------------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 检出限 (mg/Kg) | 0.14 | 0.25 | 0.014 | 0.22 | 0.068 | 0.094 | 0.045 | 0.071 | 0.068 | 0.043 |
| 元素名称 | Mo | Ni | P | Pb | Si | Sn | Ti | V | Zn | |
| 检出限 (mg/Kg) | 0.27 | 0.18 | 0.18 | 0.57 | 0.34 | 0.44 | 0.095 | 0.026 | 0.30 | |

2.4 测定结果及回收率

依照 1.3 的方法用稀释剂对润滑油样品进行稀释后, 上机测定, 分析结果见表 3。对样品进行了加标回收率实验, 其结果见表 4。

表 3 润滑油样品分析结果

| 元素 | 样品测定值 (mg/Kg) | 样品稀释倍数 | RSD (%) |
|----|------------------|--------|------------|
| Ag | ND | 10 | - |
| Al | ND | 10 | - |
| B | ND | 10 | - |
| Ba | ND | 10 | - |
| Ca | ND | 10 | - |
| Cr | ND | 10 | - |
| Cu | 15.9 | 10 | 0.86 |
| Fe | 38.2 | 10 | 0.83 |
| Mg | 90.9 | 20 | 0.64 |
| Mn | ND | 10 | 1.76 |
| Mo | 55.4 | 10 | 1.11 |
| Ni | ND | 10 | - |
| P | 972 | 200 | 1.18 |
| Pb | ND | 10 | - |
| Si | 6.44 | 10 | 1.36 |
| Sn | ND | 10 | - |
| Ti | 4.79 | 10 | 1.09 |
| V | ND | 10 | - |
| Zn | 14.2 | 10 | 1.99 |

表 4 润滑油样品回收试验结果

| 元素名称 | Ag | Al | B | Ba | Ca | Cu | Fe | Mg | Cr | Si |
|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加前 (mg/Kg) | ND | ND | ND | ND | ND | 1.59 | 3.82 | 4.55 | ND | 0.644 |
| 添加量 (mg/Kg) | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |
| 添加后 (mg/Kg) | 1.12 | 1.06 | 1.06 | 1.20 | 1.19 | 2.84 | 4.97 | 5.80 | 1.23 | 1.70 |
| 回收率(%) | 97.2 | 91.9 | 92.3 | 104.6 | 103.1 | 109.1 | 100.3 | 108.7 | 107.3 | 91.7 |

| 元素名称 | Mn | Mo | Ni | Pb | Sn | Ti | V | Zn | P |
|----------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 添加前 (mg/Kg) | ND | 5.54 | ND | ND | ND | 0.479 | ND | 1.42 | 4.86 |
| 添加量 (mg/Kg) | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |
| 添加后 (mg/Kg) | 1.09 | 6.68 | 1.07 | 1.26 | 1.06 | 1.70 | 1.21 | 2.64 | 5.94 |
| 回收率 (%) | 95.1 | 99.3 | 93.1 | 110.0 | 92.6 | 106.5 | 105.0 | 106.4 | 93.6 |

■ 结论

采用全谱型电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9000，配以有机进样系统，可以方便地测试润滑油样品中添加剂元素含量和磨损重金属含量。样品只需要简单稀释处理，便可直接进样，所测元素线性关系及重复性良好，定量准确，回收率在 91.7~110.0% 之间，该方法具有快速、高效、清洁、污染少等优点，完全能满足监控润滑油使用和机械磨损情况的要求。