

超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定润滑油中 24 种元素

1 前言

润滑油是一种重要的是由产品，在机械制造、交通运输、石油工业等多领域中得到较广泛的应用。润滑油中添加剂元素含量通常是表示油品质量和使用性能的重要指标之一。润滑油中磨损元素和污染元素的含量是监控润滑油使用性能和预测各种润滑机械故障的重要参数。

目前润滑油所用的无机前处理方式有干灰发法、湿式消解法和微波消解法。但这些预处理方法，都有各自的缺陷。干湿消解法，操作繁琐，会导致易挥发元素（汞）损失，前处理时间漫长，用酸量大；常规的微波消解法用酸量较大，降温时间长。超级微波消解法与上述方法相比，具有消解时间约为常规微波消解时间的一半，用酸量约为常规微波消解时间的三分之二，冷却时间更短，操作更方便，同时挥发性元素更不易损失等特点。

本实验建立了一种超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定润滑油中杂质元素含量的分析方法，并对润滑油样品进行测定。从实验结果来看，润滑油样品可用硝酸一次性微波消解。使用电感耦合等离子体发射光谱法进行润滑油中 24 种杂质元素测定分析，样品消解定容后，直接上机测试，可同时测定多种元素，大大提升样品检测效率，通过方法验证及实际样品测试，可以快速准确地对润滑油中杂质元素进行准确测定。

关键词：超级微波；微波消解；润滑油；元素；电感耦合等离子体发射光谱法

2、实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪以及超级微波消解仪

型号： EXPEC 6000D ICP-OES	型号： EXPEC 790S 超级微波化学工作站
配置： 石英进样系统	配置： 18 位 15 mL TFM 消解管
	

表 2 电感耦合等离子发射光谱仪检测参数

仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150
雾化气流量 (L/min)	0.70
辅助气流量 (L/min)	1.00
冷却气流量 (L/min)	12.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	30/30
观测方式	轴向观测

2.2 试剂及标准品

试剂：优级硝酸；

纯水：18.2 MΩ去离子水；

标准溶液：银、铜、铝、铁、硼、钾、钙、锂、镉、镁、铬、锰、钼、钠、镍、磷、铅、铈、硅、锆、锡、钛、钒、锌-单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

准确称取待测样品 0.1 g（精确至 0.001 g）于消解管内，加入 1.0 mL 纯水，3 mL 硝酸，摇晃均匀后，放置于超级微波化学工作站中按以下升温程序进行前处理。消解完毕后，将消解管放置赶酸仪上，设置 130°C，进行赶酸，直至样品体积为 1 mL 左右，冷却至室温。用超纯水润洗消解管至少三次，一并转移并定容至 20 mL。部分元素需要稀释合适倍数，待上机测试。同法制备样品空白和平行样品。

超级微波升温程序

升温时间 (min)	预设温度 (°C)	保温时间 (min)
8.0	110	0.0
8.0	200	0.0
8.0	260	30.0
预加压：4.0 MPa		
温度-压力-时间曲线		

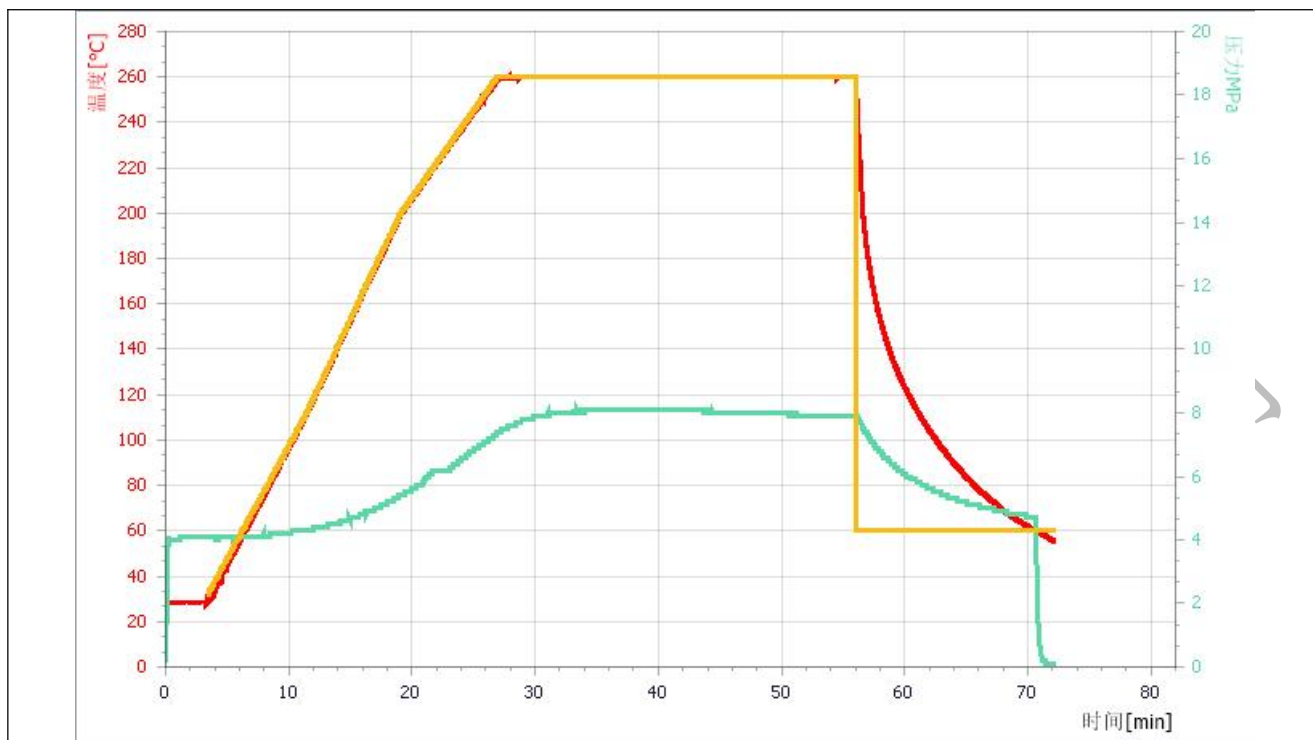
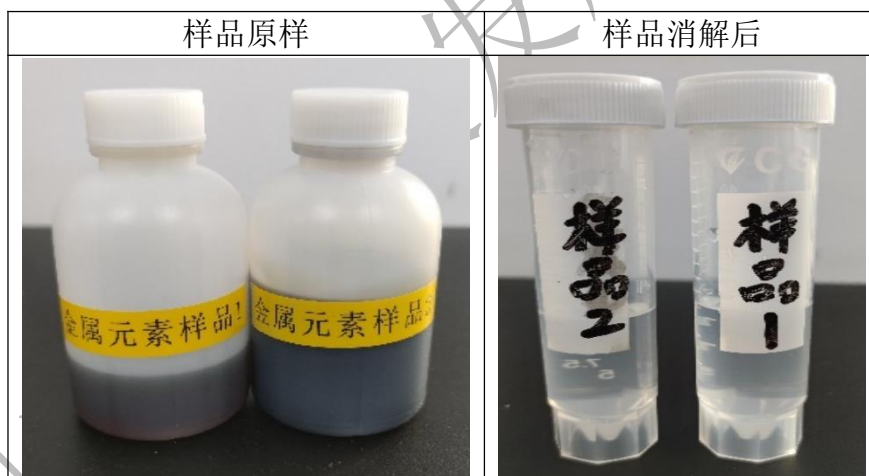


表 4 样品消解后图片



2.4 标准曲线

用精密移液器分别量取单元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 3。

表 3 标准曲线线性范围

标准曲线浓度梯度 (单位: mg/L)

待测元素	标准溶液浓度
银、铜、铝、铁、硼、钾、钙、锂、镉、镁、铬、锰、钼、钠、镍、磷、铅、铈、锡、钛、钒、锌	0.0/0.05/0.1/0.5/1.0/5.0

3、结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在选定的最佳条件下，仪器稳定后，选择干扰最小的谱线以保证数据准确度，所有待测元素标准曲线的线性相关系数值均大于 0.99991，线性较好。以全程序空白连续分析 11 次，所得结果以 3 倍标准偏差乘以稀释倍数计算各元素检出限，见表 4。

表 4 待测元素谱线、相关系数及检出限

元素	谱线	相关系数	检出限 (mg/kg)
Ag	328.068	0.99996	0.836
Al	396.152	0.99995	0.231
B	208.959	0.99991	0.400
Ca	422.673	0.99999	0.0960
Cd	226.502	0.99998	0.102
Cr	284.325	0.99999	0.766
Cu	327.396	1.00000	0.212
Fe	259.940	0.99999	0.224
K	766.490	0.99991	0.906
Li	670.784	0.99991	0.0180
Mg	285.213	1.00000	0.162
Mn	260.569	1.00000	0.672
Mo	202.030	0.99999	0.498
Na	589.592	0.99991	1.66
Ni	231.604	1.00000	1.92
P	178.284	0.99997	3.21
Pb	220.353	1.00000	1.05
Sb	217.581	1.00000	0.378
Si	288.158	1.00000	0.276
Sn	283.999	1.00000	1.98
Ti	323.452	1.00000	0.0741
V	311.071	0.99999	1.16
Zn	213.856	0.99999	0.0780

注：“检出限”为方法检出限，即按照样品分析的全部步骤，重复 11 次样品空白试验，将各测定结果换算为样品中的含量，计算方法检出限。

3.2 精密度测试

将润滑油样品的 7 个平行样进行测试，根据测试评价精密度结果见表 5，各元素精密度 RSD<3.0 %。

表 5 润滑油样品元素精密度测试结果(单位: mg/kg)

测试元素	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	平均值	RSD%
Ag	104	104	102	104	104	105	104	104	0.811
Al	104	104	104	107	103	101	104	104	1.71
B	97.2	97.4	97.5	103	99.0	97.2	97.5	98.4	2.16
Ca	104	104	105	100	104	106	104	104	1.80
Cd	102	102	103	102	102	102	101	102	0.566
Cr	103	103	103	103	100	103	104	103	1.22
Cu	102	102	102	102	102	98.2	103	102	1.52
Fe	90.0	90.5	90.1	90.4	90.1	90.2	92.3	90.5	0.892
K	96.8	96.9	96.7	96.4	96.9	97	96.7	96.8	0.204
Li	94.5	94.1	94.3	94	94.3	94.2	96.1	94.5	0.766
Mg	102	102	103	101	102	102	102	102	0.566
Mn	106	106	104	106	106	106	105	106	0.745
Mo	96.0	96.3	96.2	99	96.1	96.4	96.5	96.6	1.09
Na	99.8	99.9	100	100.2	103	99.5	99.8	100	1.20
Ni	103	103	103	102	106	101	103	103	1.48
P	99.0	99.5	100	99.8	99.6	102	99.9	100	0.954
Pb	98.8	98.5	98.9	100	98.6	98.6	98.7	98.9	0.521
Sb	96.2	96.7	96.8	96.1	96.6	96.8	98.7	96.8	0.894
Si	38.9	38.5	39.1	39.1	38.9	38.7	39.0	38.9	0.564
Sn	69.3	69.8	70.1	69.5	69.7	67.8	70.4	69.5	1.21
Ti	98.6	98.9	96.5	100	103	97.5	99.0	99.1	2.09
V	101	101	100	101	104	101	99.0	101	1.51
Zn	104	103	103	100	104	104	104	103	1.42

3.3 加标回收率测试

对润滑油样品进行加标回收率测试，以平行样-2 为基础，各元素按照相应含量合适加标上机测试，以 3 次加标样品测试结果均值，计算加标回收率结果见表 6，样品各元素加标回收率均在 94.2%~108%之间。

表 6 润滑油样品待测元素加标回收率测试结果(单位: mg/kg)

元素	测定浓度 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)
Ag	104	100	209	101
Al	104	100	207	98.7
B	97.4	100	189	94.2
Ca	104	100	213	105
Cd	102	100	212	108
Cr	103	100	205	99.1

Cu	102	100	203	98.9
Fe	90.5	100	188	108
K	96.9	100	198	104
Li	94.1	100	188	99.4
Mg	102	100	203	99.5
Mn	106	100	218	106
Mo	96.3	100	191	98.3
Na	99.9	100	200	100
Ni	103	100	203	97.5
P	99.5	100	201	102
Pb	98.5	100	199	102
Sb	96.7	100	199	106
Si	38.5	100	78	102
Sn	69.8	100	140	100
Ti	98.9	100	197	99.0
V	101	100	205	103
Zn	103	100	212	106

3.4 实际样品测试

对样品进行测试，结果见表 7，该方法有效应用于润滑油中杂质元素含量测定。

表 7 润滑油样品测试结果(单位: mg/kg)

元素	润滑油
Ag	104
Al	104
B	97.4
Ca	105
Cd	102
Cr	103
Cu	102
Fe	90.4
K	97.0
Li	94.8
Mg	102
Mn	106
Mo	95.8
Na	100
Ni	103
P	99.5
Pb	98.4
Sb	95.9
Si	38.3
Sn	69.1

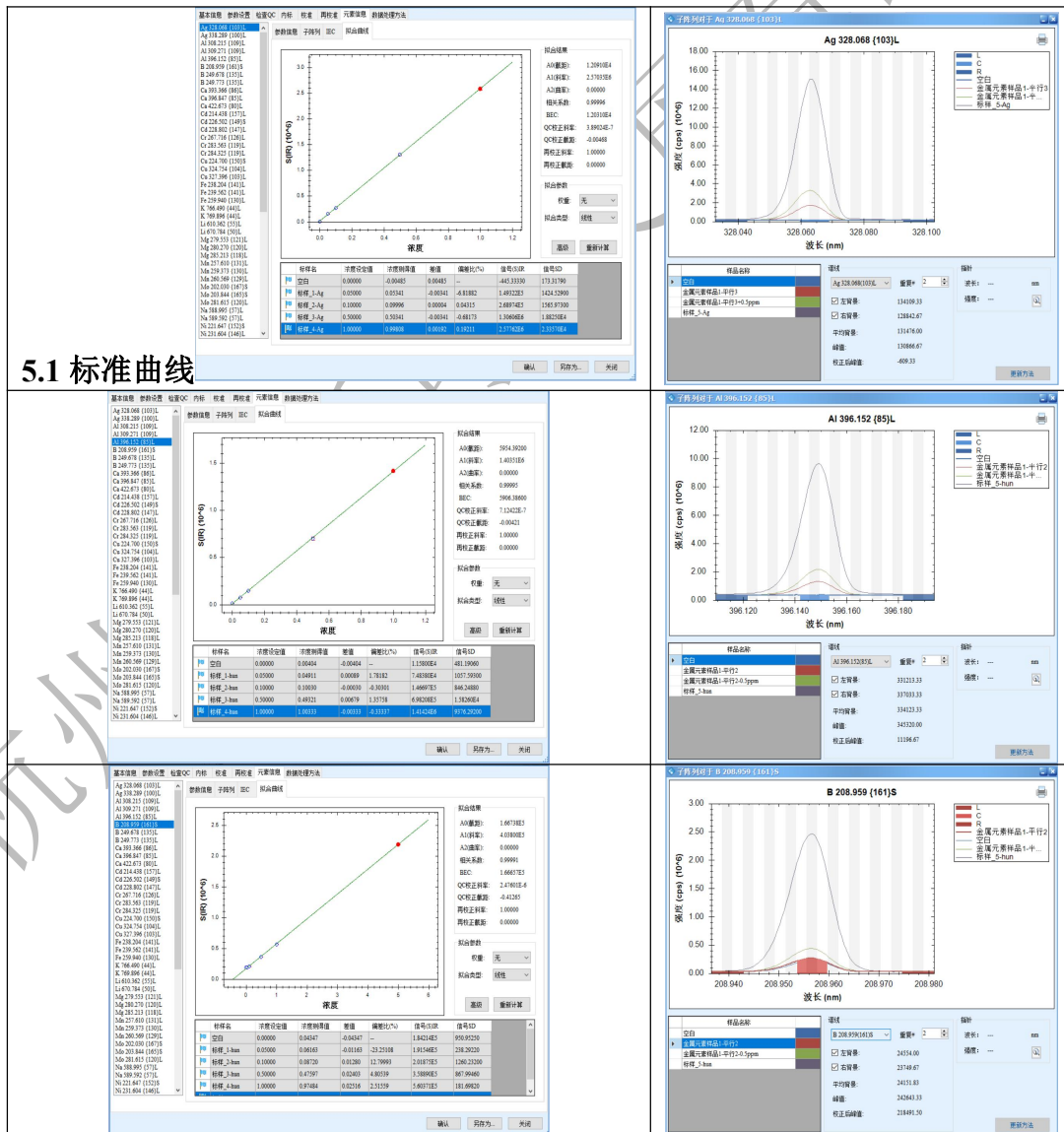
Ti	98.3
V	101
Zn	104

4 结论

本实验建立了一种超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定润滑油中银、铝和硼等 24 种元素含量的分析方法。从实验结果来看，润滑油可用一次微波消解。本文所建立标准曲线的线性系数均大于 0.99990，实际样品中各元素精密度测试结果 RSD<3.0%，各元素的加标回收率范围为 94.2%~108%，元素的检出限范围 0.0180~3.21 (mg/kg)，表明该方法有较好的稳定性和精密度，可准确测定润滑油中杂质元素的含量。

5 附录

5.1 标准曲线



The figure displays six screenshots of the EXPEC software interface, arranged in a 3x2 grid. Each screenshot shows the analysis results for a specific element, including a calibration curve, a peak spectrum, and a detailed data table.

- Top Left: Fe 259.940 (130L)**
 - Calibration curve: $y = 2.149256x - 0.000000$
 - Peak spectrum: Fe 259.940 (130L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
Fe	0.0000	-0.00120	0.00120	-	5256.00000	422.62890	
Fe	0.0000	0.00000	0.00000	1.45226	1.1491353	339.76230	
Fe	0.0000	0.19129	-0.00120	1.264819	2.2648193	288.12100	
Fe	0.0000	0.50166	-0.00166	-0.33200	1.4999854	2379.45900	
Fe	0.0000	0.89697	0.00000	0.90256	1.1432964	4343.97500	
- Top Right: K 766.490 (44L)**
 - Calibration curve: $y = 2.3202107x - 0.000402$
 - Peak spectrum: K 766.490 (44L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
K	0.0000	0.00000	-0.00040	-	1.5404844	2465.23900	
K	0.0000	0.00169	-0.00169	-0.37398	1.2174763	481.48180	
K	0.0000	0.08901	0.00399	1.89943	4.2468483	977.21430	
K	0.0000	0.48354	0.00496	2.89182	1.2817226	1.6435984	
- Middle Left: Li 670.784 (50L)**
 - Calibration curve: $y = 1.3387874x - 0.00668$
 - Peak spectrum: Li 670.784 (50L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
Li	0.0000	0.00706	-0.00706	-	1.6026284	781.92150	
Li	0.0000	0.02344	-0.00244	4.87335	3.4041256	2.3865064	
Li	0.0000	0.09832	0.00148	1.48837	6.8438256	3.0997064	
Li	0.0000	0.44873	0.00227	1.02398	2.5000783	1.1134863	
Li	0.0000	1.04712	0.00122	6.27319	0.7413877	6.2949253	
- Middle Right: Mg 285.213 (118L)**
 - Calibration curve: $y = 1.4144987x - 0.00032$
 - Peak spectrum: Mg 285.213 (118L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
Mg	0.0000	0.00082	-0.00082	-	1.9399284	432.51760	
Mg	0.0000	0.00846	0.00024	1.07489	1.8486753	193.60900	
Mg	0.0000	0.20007	-0.00007	-0.39823	1.2478151	428.11800	
Mg	0.0000	0.40674	0.00126	0.23277	1.5474266	2.1734864	
Mg	0.0000	1.00045	0.00062	0.04689	1.0510984	1.2131864	
- Bottom Left: Fe 259.940 (130L)**
 - Calibration curve: $y = 2.149256x - 0.000000$
 - Peak spectrum: Fe 259.940 (130L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
Fe	0.0000	-0.00120	0.00120	-	5256.00000	422.62890	
Fe	0.0000	0.00000	0.00000	1.45226	1.1491353	339.76230	
Fe	0.0000	0.19129	-0.00120	1.264819	2.2648193	288.12100	
Fe	0.0000	0.50166	-0.00166	-0.33200	1.4999854	2379.45900	
Fe	0.0000	0.89697	0.00000	0.90256	1.1432964	4343.97500	
- Bottom Right: Mg 285.213 (118L)**
 - Calibration curve: $y = 1.4144987x - 0.00032$
 - Peak spectrum: Mg 285.213 (118L)
 - Table:

元素名称	浓度(%)	浓度标准	浓度标准	浓度	灵敏度(%)	检出限(μg/g)	检出限
Mg	0.0000	0.00082	-0.00082	-	1.9399284	432.51760	
Mg	0.0000	0.00846	0.00024	1.07489	1.8486753	193.60900	
Mg	0.0000	0.20007	-0.00007	-0.39823	1.2478151	428.11800	
Mg	0.0000	0.40674	0.00126	0.23277	1.5474266	2.1734864	
Mg	0.0000	1.00045	0.00062	0.04689	1.0510984	1.2131864	

The screenshot displays the EXPEC software interface, which is used for elemental analysis. It is organized into a grid of windows. Each window contains a calibration curve (a graph of signal intensity vs. concentration), a table of calibration data, and a summary of analysis parameters. The elements analyzed include Pb, Cu, Ni, Sb, and Si.

Window 1: Pb 178.284 (189)S

样品名	浓度(μg/ml)	浓度标准值	浓度	偏差(%)	信号强度	信号ID
空白	0.0000	0.00200	0.00200	-	102.48270	
样1_1.0m	0.0000	0.0402	0.0318	10.5856	198.3338	25.7662
样1_2.0m	0.0000	0.0823	0.0623	2.2838	139.1330	188.6503
样1_3.0m	0.0000	0.1234	0.0919	0.2795	198.5870	142.1940
样1_4.0m	0.0000	0.1645	0.0973	0.5736	1.409464	74.2841

Window 2: Pb 220.353 (153)S

样品名	浓度(μg/ml)	浓度标准值	浓度	偏差(%)	信号强度	信号ID
空白	0.0000	0.00075	0.00075	-	3.264440	72.2648
样1_1.0m	0.0000	0.0019	0.0019	0.7847	1.175864	22.5647
样1_2.0m	0.0000	0.0037	0.0037	0.0239	2.361584	20.4266
样1_3.0m	0.0000	0.0056	0.0056	0.0000	3.548128	29.1833

Window 3: Ni 178.284 (189)S

样品名	浓度(μg/ml)	浓度标准值	浓度	偏差(%)	信号强度	信号ID
空白	0.0000	0.00200	0.00200	-	4.8333	137.6730
样1_1.0m	0.0000	0.0402	0.0073	1.5823	1581.7900	154.3340
样1_2.0m	0.0000	0.0804	0.0008	0.0023	1.200284	128.4830
样1_3.0m	0.0000	0.1206	0.0002	0.0017	6.037784	256.7620
样1_4.0m	0.0000	0.1608	0.0002	0.0012	1.506663	188.9473

Window 4: Sb 217.581 (155)S

样品名	浓度(μg/ml)	浓度标准值	浓度	偏差(%)	信号强度	信号ID
空白	0.0000	0.0005	0.0005	-	4.8333	137.6730
样1_1.0m	0.0000	0.0010	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000
样1_2.0m	0.0000	0.0020	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000
样1_3.0m	0.0000	0.0030	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000
样1_4.0m	0.0000	0.0040	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000

Window 5: Si 288.158 (117)L

样品名	浓度(μg/ml)	浓度标准值	浓度	偏差(%)	信号强度	信号ID
空白	0.0000	0.00712	0.00712	-	4.8396E4	1092.4360
样1_1	0.0000	0.01424	0.0144	2.8817	4.7688E4	1307.5180
样1_2	0.0000	0.02848	0.0218	2.7934	1.1814E3	190.1930
样1_3	0.0000	0.05696	0.0156	0.0128	2.8447E3	3718.8100
样1_4	0.0000	0.08544	0.0159	0.0159	1.3475E3	1472.5900

The screenshot displays four panels of the EXPEC software interface, each showing a calibration curve and a corresponding spectrum for a different element. The panels are arranged in a 2x2 grid.

- Top Left Panel (Sn):** Calibration curve for Sn 283.999 (119) L. The y-axis is '吸光度 (a.u.)' (Absorbance) and the x-axis is '厚度' (Thickness). The spectrum shows a peak at approximately 284,000 nm.
- Top Right Panel (Ti):** Calibration curve for Ti 323.452 (104) L. The y-axis is '吸光度 (a.u.)' and the x-axis is '厚度'. The spectrum shows a peak at approximately 323,450 nm.
- Bottom Left Panel (V):** Calibration curve for V 311.071 (108) L. The y-axis is '吸光度 (a.u.)' and the x-axis is '厚度'. The spectrum shows a peak at approximately 311,070 nm.
- Bottom Right Panel (Zn):** Calibration curve for Zn 213.856 (158) L. The y-axis is '吸光度 (a.u.)' and the x-axis is '厚度'. The spectrum shows a peak at approximately 213,850 nm.

Each panel includes a table of calibration data and a summary of results. The calibration data table for Sn is as follows:

样品名称	厚度	吸光度	拟合度	拟合方程	拟合常数
空白	0.0000	0.0000	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.1000	0.0113	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.2000	0.0226	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.3000	0.0339	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.4000	0.0452	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.5000	0.0565	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.6000	0.0678	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.7000	0.0791	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.8000	0.0904	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	0.9000	0.1017	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000
标准气态样品1-半行2	1.0000	0.1130	0.9993	$y = 0.1133x$	0.0000