



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103389233 B

(45) 授权公告日 2015.04.29

(21) 申请号 201310300690.8

(22) 申请日 2013.07.17

(73) 专利权人 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司

地址 617000 四川省攀枝花市东区桃源街90号

(72) 发明人 成勇 袁金红 李军

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 谭昌驰 刘灿强

(51) Int. Cl.

G01N 1/28(2006.01)

G01N 21/31(2006.01)

G01N 21/73(2006.01)

G01N 27/62(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2008203032 A, 2008.09.04,

CN 103115917 A, 2013.05.22, 全文.

CN 102928367 A, 2013.02.13, 全文.

郭蓓蕾. 盐酸萃取火焰原子吸收法测定柴油中钠含量. 《光谱实验室》. 2000, 第17卷(第04期), 483-485.

李优琴等. 食用油中铅快速测定方法研究. 《江西农业学报》. 2009, 第21卷(第11期), 99-101.

吴庆晖等. 水浴超声波萃取-原子荧光光谱法快速测定蚝油中无机砷. 《食品科技》. 2010, 第35卷(第11期), 295-297, 304.

审查员 陶颖

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

测定油品中金属元素含量的方法及其样品预处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,所述方法包括以下步骤:  
a) 在油品样品中加入稀盐酸水溶液,置于热水浴中并进行超声波振荡得到油品混合物;b) 待油品混合物静置分层后,分离并收集下层水相溶液,得到油品样品的预处理样品。本发明还公开了一种测定油品中金属元素含量的方法,所述方法采用上述的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法处理油品样品,得到油品样品的预处理样品;并直接采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法中的一种或多种方法测定所述油品样品的预处理样品中的金属元素,并最终计算油品中的金属元素含量。

1. 一种用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

a) 在油品样品中加入温度为 50 ~ 80℃的稀盐酸水溶液,置于温度为 80 ~ 90℃的热水浴中并进行 1 ~ 3 小时的超声波振荡得到油品混合物,在开始振荡的 30 分钟内排放反应气体 3 ~ 5 次,所述稀盐酸水溶液是由质量百分比浓度为 36 ~ 38%的浓盐酸与水按照 1:1 至 2:1 的体积比混合配制而成并且所述稀盐酸水溶液的加入量为油品样品质量的 1/10 至 1/5;

b) 待油品混合物静置分层后,分离并收集下层的水相溶液,得到油品样品的预处理样品,

其中,所述稀盐酸水溶液作为溶解提取剂并将油品样品中的多种金属元素溶解并提取出来使其进入油品混合物的水相溶液中。

2. 根据权利要求 1 所述的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,其特征在于,待油品混合物静置分层后,分离并收集部分下层的水相溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,其特征在于,所述油品样品为绝缘油、润滑油、汽油、柴油。

4. 一种测定油品中金属元素含量的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

a) 采用权利要求 1 至 3 中任一项所述的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法处理油品样品,得到油品样品的预处理样品;

b) 直接采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法中的一种或多种方法测定所述油品样品的预处理样品中的金属元素,并最终计算油品中的金属元素含量  $W_M$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的测定油品中金属元素含量的方法,其特征在于,按照下式计算油品中的金属元素含量,以质量百分数表示:

$$W_M = \frac{V \times (c - c_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

其中,  $W_M$ ——油品样品中的待测金属元素的含量, %;

$c$ ——预处理样品中的待测金属元素的浓度测定值, ug/mL;

$c_0$ ——空白稀盐酸水溶液中的待测金属元素的浓度测定值, ug/mL;

$V$ ——样品预处理时所加入的稀盐酸水溶液的体积, mL;

$m$ ——油品样品的称取质量, g。

## 测定油品中金属元素含量的方法及其样品预处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于微量元素检测分析领域,涉及一种测定油品中金属元素含量的方法及其样品预处理方法,更具体地讲,本发明涉及一种通过加入稀盐酸水溶液并且采取振荡提取方式的样品预处理方法,以及测定其所含金属元素含量的检测方法。

### 背景技术

[0002] 通常,在石油炼制过程中需要加入添加剂用以改善油品的性能,但该工艺将可能导致引入金属元素从而影响油品品质及其二次深加工,如燃料油、润滑油、轻柴油等含有铁、铜、镍等元素将导致催化剂中毒,变压器绝缘油中铁、铜、铅、锡等污染元素影响绝缘效果,因此检测油品中金属杂质元素可以指导油品生产工艺的改进和产品质量的提高;而且,通过检测并监控变压器绝缘油等油品中所存在的金属元素及其含量的变化趋势,可以有效帮助评判油品的更换时机以及查找变压器潜在隐患或事故故障原因,如,变压器绝缘油中铁含量升高则需要检测不锈钢材质的金属挡板等有无缺陷,铜含量升高则需要检测铜质的导线等部件有无缺陷;另外,为探究设备磨损机理和预测磨损趋势,需要检测油品中磨损金属、污染元素等成分与含量,根据磨损金属元素的成分及其含量变化趋势,判断设备有关部件的磨损情况。

[0003] 油品分析方法的样品预处理方式主要有灰化法、湿法消解法、高压容弹法、微波消解法和有机物直接进样法,测定方式过去有原子发射光谱法、原子吸收光谱法和 X 射线荧光光谱法三大类,近年来随着等离子体质谱技术的发展普及,其在油品检测中的应用日益增加。目前,主流方法多是采用蒸发、灰化、试剂氧化分解等方式将油品中的有机物分离或破坏,从而消除有机物对测定的干扰影响,然后将残渣以酸溶解后采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)或电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定油品中铁、铜、铅、锡、砷、银、铬、镍、钒等金属元素。

[0004] 具体而言,现用检测油品中金属元素的方法除了采用有机试剂将油品稀释后直接由专用的油品进样传输系统导入电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)等仪器进行测定以外,其它的灰化法、湿法消解法、高压容弹法、微波消解法等油品预处理制备方法,多是首先通过氧化分解反应用以破坏油品中的有机物质,然后将残留的无机金属元素消解进入水溶液进行测定。例如,首先在铂金坩埚中低温蒸发除去油品中所含有机物质,接着碳化残渣,然后高温灼烧灰化直至仅剩余无机物残留物质,最后加入盐酸或硝酸、过氧化氢等加热浸取消解反应至完全进行有机油类样品的消除制备,采用 ICP-OES、ICP-MS 等仪器分析方法测定油品中元素含量。该类方法虽然能够有效地分解破坏油品中的有机物质,消除其对测定的影响,但缺点也是显而易见的,如分析流程长、操作步骤多、劳动强度大,特别是对于挥发性差的绝缘油、润滑油等油品,由于杂质含量低、称取样品量较大,仅仅完成蒸发步骤就可能需要 2-3 天的时间。

[0005] 也有通过采用硝酸-过氧化氢-石油醚体系对油脂样品进行萃取分离的预处理,然后以 ICP-OES 测定硝酸馏分中的杂质金属元素含量的方法。但是该类方法也存在氧化性

萃取反应介质易氧化分解有机物而导致乳化现象的缺点,而且反应或分解会产生大量二氧化氮棕色烟气等有毒气体,因而只能在敞开容器并放置于消毒橱中进行;需要大量使用石油醚试剂增加了分析检验成本,并且难以克服废弃测试溶液对环境的二次污染;反复多次萃取、清洗等操作繁琐复杂,检验流程长;以及对油品中的金属杂质元素无浓缩富集功能或作用,不利于油品中微量、痕量金属元素的测定等缺点。

[0006] 因此,需要提供一种操作简易、周期短且精度较高的测定油品中金属元素含量的方法及其样品预处理方法。

## 发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的之一在于解决上述现有技术中存在的一个或多个问题。

[0008] 本发明的目的在于提供一种可以简单、快速、准确地获得油品的预处理样品以及其中所含金属杂质浓度的方法。

[0009] 本发明的一方面提供了一种用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,所述方法包括以下步骤:a)在油品样品中加入稀盐酸水溶液,置于热水浴中并进行超声波振荡得到油品混合物;b)待油品混合物静置分层后,分离并收集下层的水相溶液,得到油品样品的预处理样品。

[0010] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,所述稀盐酸水溶液是由质量百分比浓度为36~38%的浓盐酸与水按照1:1至2:1的体积比混合配制而成。

[0011] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,所述稀盐酸水溶液的温度为50~80℃,所述热水浴的温度为80~90℃。

[0012] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,所述稀盐酸水溶液的加入量为油品样品质量的1/10至1/5。

[0013] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,超声波振荡的时间为1~3小时,并且在开始振荡的30分钟内,排放反应气体3~5次。

[0014] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,待油品混合物静置分层后,分离并收集部分下层的水相溶液。

[0015] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,所述油品样品为绝缘油、润滑油、汽油、柴油。

[0016] 本发明的另一方面提供了一种测定油品中金属元素含量的方法,所述方法包括以下步骤:a)采用上述用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法处理油品样品,得到油品样品的预处理样品;b)直接采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法中的一种或多种方法测定所述油品样品的预处理样品中的金属元素,并最终计算油品中的金属元素含量。

[0017] 根据本发明的测定油品中金属元素含量的方法的一个实施例,按照下式计算油品中的金属元素含量,以质量百分数表示:

$$[0018] \quad W_M = \frac{V \times (c - c_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

[0019] 其中,  $W_M$ ——油品样品中的待测金属元素的含量, %;

[0020]  $c$ ——预处理样品中的待测金属元素的浓度测定值,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

[0021]  $c_0$ ——空白稀盐酸水溶液中的待测金属元素的浓度测定值,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

[0022]  $V$ ——样品预处理时所加入的稀盐酸水溶液的体积,  $\text{mL}$ ;

[0023]  $m$ ——油品样品的称取质量,  $\text{g}$ 。

[0024] 本发明能有效消除油品中有机物质对测定的影响,同时弥补了现有方法的技术缺陷,不需要经过繁杂而漫长的蒸发、碳化、灰化和浸取等反应过程,因此不仅避免了在蒸发、灰化等过程中待测金属元素被烟气带走损失而导致检测结果偏低,而且仅仅需加入提取试剂并进行振荡操作,分离收集的水相溶液也无需再进行氧化、消解、稀释、定容等任何处理即可直接测定杂质含量,大大简化了操作步骤和手续,样品预处理制备以及元素测定的全流程检验周期可缩短至 2-4 小时,而且操作简单易掌握、分析精度更高、制备的检测溶液基体介质更简单、干扰影响因素更少,完全满足准确检测分析绝缘油、润滑油、汽油、柴油等各类油品试样中铁、铜、铝、锌、铬、镍、钒、锰、镁、钴等金属元素含量的需要。

[0025] 本发明能够用于对绝缘油、润滑油等油品中磨损或污染的金属杂质元素进行定期跟踪监测,及时了解掌握设备的绝缘、润滑和磨损状态信息,诊断设备磨损或产生故障的类型、部位和原因,为设备维修提供科学依据,指导企业进行设备的状态维修和润滑管理,从而预防重大设备事故发生,降低设备维护费用。

### 具体实施方式

[0026] 在下文中,将结合实施例具体描述本发明的测定油品中金属元素含量的方法及其样品预处理方法。

[0027] 本发明的技术要点是通过在油品样品中加入一种与有机油相不相互溶的稀盐酸水溶液作为溶解提取剂,以超声波振荡的方式高效、快速地将油品中的待测金属杂质元素溶解并提取出来使其进入无机水相溶液,通过无机水相与有机油相的静置分层,从而简单方便地将所制备的金属元素检测水溶液与未遭破坏而被完整保留下来的有机油相完全分离开来,所分离收集的下层水相溶液即作为油品样品的预处理样品。由于下层水相溶液的基体介质构成非常简单,因而无需再进行任何处理,可直接采用 ICP-OES、ICP-MS、AAS 等仪器或其它化学方法测定水相溶液中含有的金属元素。

[0028] 根据本发明示范性实施例的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法,其具体步骤包括:

[0029] 首先,在油品样品中加入稀盐酸水溶液,置于热水浴中并进行超声波振荡得到油品混合物;其次,待油品混合物静置分层后,分离并收集下层的水相溶液,得到油品样品的预处理样品。

[0030] 优选地,待油品混合物静置分层后,只需分离并收集部分下层的水相溶作为预处理样品,不需要完全分离收集全部的水相溶液,这使得分离操作大大简化,可靠性提高,油品混合物中残留有未分离完全的水相溶液也对测定结果无任何影响。

[0031] 优选地,所述稀盐酸水溶液是由质量百分比浓度为 36 ~ 38% 的浓盐酸与水按照 1:1 至 2:1 的体积比混合配制而成。本发明采用单一的稀盐酸水溶液作为金属杂质元素提取试剂,一次性加入到油品中,然后在密闭分液漏斗中全程在 80 ~ 90℃ 的热水浴中一次性连续超声波振荡反应,静置分压后仅需要收集下层盐酸水相溶液作为预处理样品即可直接供 ICP - OES 或 ICP - MS 等方法测定金属杂质元素的含量。

[0032] 根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,稀盐酸水溶液的加入量为油品样品质量的 1/10 至 1/5,相当于稀盐酸水溶液的加入量为每克油品样品加入 0.1 ~ 0.2ml 的稀盐酸水溶液。一般地,将稀盐酸水溶液的密度认同为与水的密度一致,则毫升与克的数值是等同的,也即对于稀盐酸水溶液而言,1ml 即为 1g,在本发明中,称取油品样品 50 ~ 100g,可加入稀盐酸水溶液 5 ~ 20g,相当于 5 ~ 20mL。也即将油品样品中所含金属元素以 5 ~ 10 倍的浓缩比例关系溶解提取进入水相溶液之中,从而一次性地实现溶解提取和浓缩富集待测金属离子的目的,解决了通常因为油品中金属杂质元素含量低而要求后续元素测定方法具有较强检测能力的技术难题,降低了对检测方法要求,提高了微量元素测定的准确度和精密度。

[0033] 优选地,将作为溶解提取剂的稀盐酸水溶液加热到 50 ~ 80℃,并且,热水浴的温度为 80 ~ 90℃,这样可以大大加快溶解提取金属元素的反应速度,减少稀盐酸水溶液的用量,缩短测定油品中金属元素的检验流程中最耗时的样品检测溶液制备步骤所需时间,大大提高了检测分析的速度。

[0034] 振荡过程中,优选地,超声波振荡的时间为 1 ~ 3 小时,并且在开始振荡的 30 分钟内,对分液漏斗等密闭反应容器开启活塞等排放反应气体 3 ~ 5 次。

[0035] 本领域技术人员应该了解的是,油品即为石油产品,具体可以为绝缘油、润滑油、汽油、柴油等等。

[0036] 具体地,根据本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法的一个实施例,称取 50 ~ 100g 油品样品置于分液漏斗或其它化学反应容器之中,加入所称取油品质量的五分之一到十分之一的温度为 50 ~ 80℃ 的上述稀盐酸水溶液作为溶解提取剂,再置于超声波振荡器中在 80 ~ 90℃ 的热水浴中连续振荡,然后静置 5 ~ 15 分钟等待无机水相与有机油相分层后,仅需分离并收集位于下层的水相溶液中的一部分溶液作为油品样品的预处理样品水溶液待测。其中,超声波振荡的条件可以设置超声波振荡器的工作参数为频率 53KHz 和功率 100%。

[0037] 根据本发明示例性实施例的测定油品中金属元素含量的方法,其包括以下步骤:  
a) 采用上述用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法处理油品样品,得到油品样品的预处理样品 ;b) 直接采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法中的一种或多种方法测定所述油品样品的预处理样品中的金属元素,并最终计算出油品样品中的金属元素含量。采用本发明的用于测定油品中金属元素含量的样品预处理方法处理得到的油品样品预处理样品无需进行氧化分解、浓缩蒸发或稀释定容等任何再处理操作,直接采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法或其它化学分析方法中的一种或多种方法测定水相溶液中铁、铜、铝、锌、铬、镍、钒、锰、镁、钴等金属元素,最终计算出绝缘油、润滑油、汽油、柴油等原始油品中金属元素的含量即可。

[0038] 根据 ICP - OES、ICP - MS 等方法测定得到的各元素浓度值,按公式计算油品母液中金属元素 M 的含量  $W_M$ ,以质量百分数表示:

$$[0039] \quad W_M = \frac{V \times (c - c_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

[0040] 式中:

[0041]  $W_M$ ——油品样品中待测金属元素含量, %;

[0042]  $c$ ——预处理样品中的待测金属元素的浓度测定值, ug/m L;

[0043]  $c_0$ ——空白稀盐酸水溶液中的待测金属元素的浓度测定值, ug/m L;

[0044]  $V$ ——样品预处理时所加入的稀盐酸水溶液的体积, mL;

[0045]  $m$ ——油品样品的称取质量, g。

[0046] 由此,根据本发明的技术特点以及与现有湿法消解方法的区别比较,发明具有如下优点:

[0047] (1)提取试剂中仅仅含有还原性盐酸,不同于现有方法使用高氯酸、硝酸、过氧化氢或硫酸等氧化性试剂,因此仅与金属元素发生反应而不会与油品有机物反应,化学反应所产生气体很少,从而可以在密闭的分液漏斗中直接进行萃取反应,避免了密闭容器内压力过大所导致的不安全隐患,也不需要频繁对分液漏斗等反应装置放气泄压,减少了中间操作环节和劳动强度,更有利于采用超声波动振荡器等自动化设备进行金属元素的溶解提取。

[0048] (2)由于还原性稀盐酸水溶液对油品中有机物质不产生破坏作用,完全避免了提取振荡反应过程中油品溶液产生“乳化”等现象,而且由于油品的有机相仍保持其原有性质,静置分层后收集的有机相由于有效地清除了夹杂的磨损或污染的金属元素,可用于无干扰影响地检测其物理性能指标。

[0049] (3)整个萃取操作采用一次性加入稀盐酸水溶液并且全程在 80 ~ 90℃ 的热水浴振荡一次性反应完成,无需多次反复进行萃取反应,大大简化了操作步骤、缩短了分析流程,全程高温萃取效率高,金属杂质元素溶解提取完全。

[0050] (4)萃取反应全程在密封容器中进行,所加入稀盐酸水溶液的体积即是制备得到的油品样品的预处理样品的体积,并以此体积作为金属元素含量的计算依据。因此,只需待振荡反应结束后油品混合物静置分层,分离并收集下层的水相溶液,直接以 ICP - OE、ICP - MS 等测定金属元素,不仅无需稀释定容操作,而且稀盐酸水溶液的用量控制在油品质量的五分之一到十分之一,也即按照 5 到 10 倍的比例有效地浓缩富集了待测的金属杂质元素,更有利于提高油品中微量、痕量元素的准确测定。

[0051] (5)由于分离水相与有机相全凭肉眼观察,很难完全无残留或无夹杂有机相地将下层水相从混合混合物中分离收集下来,本方法由于待测的预处理样品的体积已经确定为所加入稀盐酸水溶液的体积,因此不要求将下层水相溶液完全分离收集下来,可以仅收集部分水相溶液供 ICP - OES、ICP - MS 等测定所需即可,由此使得分离操作大大简单,可靠性提高,油品混合物中残留有未分离完全的水相溶液也对测定结果无任何影响。

[0052] (6)分离收集的所制备水相溶液仅由待测金属离子、盐酸以及水构成,基体介质非常简单,不存在残留有机物质或其它化学试剂,更加有利于后续采用 ICP - MS、ICP - OES、

AAS 或化学分析方法进行金属元素测定。

[0053] (7)未使用其它有机萃取试剂,不仅分析检验成本低,而且检测后的废弃溶液以碱中和到中性后外排即可避免对环境的二次污染。

[0054] 下面结合具体示例来描述本发明。

[0055] 本发明的具体示例中的样品选用的是高压变压器绝缘油、设备润滑油、汽油以及柴油,但不局限于此。所采用的提取反应和分层分离容器为分液漏斗,但不局限于此。盐酸为优级纯级别的质量百分比浓度为 36 ~ 38% 的浓盐酸与水按照 1:1 至 2:1 的体积比混合配制而成,也即 1 份浓盐酸加入 1 份水至 2 份浓盐酸加入 1 份的比例稀释而成的稀盐酸水溶液,并且在使用前加热到 50 ~ 80℃。水为满足实验室二级水要求的蒸馏水。示例中使用的是 SK7200LHC 型超声波振荡器和美国赛默飞世尔公司 X Series2 型电感耦合等离子体质谱仪,但不局限于此。

[0056] 具体地,在超声波振荡器的振荡槽中加入的是预先加温到 80 ~ 90℃ 的热水,设置超声波振荡器工作参数为频率 53KHz 和功率 100%,根据所称取的油品质量及其金属杂质含量,连续进行超声振荡反应 1 ~ 3 小时,在振荡开始 30 分钟内排放反应容器中产生的反应气体 3 ~ 5 次。振荡反应结束后静置 5 ~ 15 分钟待无机水相溶液与有机油相分层后,分离并收集位于下层的水相溶液,最后直接采用 ICP - MS 测定金属元素的含量。

[0057] 示例 1:

[0058] 绝缘油预处理样品的制备

[0059] 称取 100g 高压变压器绝缘油样品(下文称作 1 号样品)于分液漏斗之中,加入 20mL 温度为 80℃ 的浓盐酸与水按照 2:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 90℃ 的热水浴中连续振荡 3 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 6 分钟开启分液漏斗活塞排放反应气体,振荡结束后静置 15 分钟待无机水相溶液与有机油相完全分层后,分离并收集位于下层的水相溶液约 10mL。

[0060] 用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测油品中金属元素含量

[0061] 所收集的下层水相溶液直接采用 ICP-MS 作为检测手段,无需采取内标校正和基体匹配等消解干扰措施,根据待测元素的检测范围,配制与分离收集的水相溶液含有相同浓度盐酸的各待测元素适当浓度的混合标准溶液作为工作曲线标准溶液,对铁、铜、铝、锌、铬、镍、钒、锰、镁、钴等金属元素同时进行分析测定。

[0062] ICP-MS 测定步骤按常规方式进行,例如,设置电感耦合等离子体质谱仪的工作参数为:ICP 功率 1184W,冷却气流量 13L/min,辅助气流量 0.7L/min,雾化气流量 0.90L/min,进样速度 0.85mL/min。Xt 接口系统,截取锥口孔径 0.75mm。聚焦透镜电压(Focus)8.0v,四级杆偏压(Pole Bias) -3.3v,六级杆偏压(Hex Bias) -4.0v,采样深度(Sampling Depth) 140 mm。标准分辨率 0.7amu,驻留时间 100ms,脉冲检测器(PC Detector)2800v,模拟检测器(Analogue Detector) 1450v。

[0063] 试验结果见表 1 中 1 号样品的各元素测定结果。

[0064] 示例 2

[0065] 称取 50g 高压变压器绝缘油样品(下文称作 2 号样品)于分液漏斗之中,加入 10mL 温度为 50℃ 的浓盐酸与水按照 1:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 80℃ 的热水浴中连续振荡 1 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 10 分钟开启分液漏斗



活塞排放气体,振荡结束后静置 5 分钟,分离并收集位于下层的水相溶液约 8mL。

[0066] 除此之外,按照与示例 1 相同的步骤溶解提取油品中金属元素并以 ICP-MS 检测分离收集的水相溶液。

[0067] 试验结果见表 2 中 2 号样品的各元素测定结果。

[0068] 示例 3

[0069] 称取 80g 润滑油样品(下文称作 3 号样品)于分液漏斗之中,加入 10mL 温度为 65℃ 的浓盐酸与水按照 1.5:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 85℃ 的热水浴中连续振荡 2 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 7 分钟开启分液漏斗活塞排放气体,振荡结束后静置 12 分钟,分离并收集位于下层的水相溶液约 8mL。

[0070] 除此之外,按照与实施例 1 相同的步骤溶解提取油品中金属元素并以 ICP-MS 检测分离收集的水相溶液。

[0071] 试验结果见表 1 中 3 号样品的各元素测定结果。

[0072] 示例 4

[0073] 称取 60g 润滑油样品(下文称作 4 号样品)于分液漏斗之中,加入 10mL 温度为 70℃ 的浓盐酸与水按照 1:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 85℃ 的热水浴中连续振荡 2 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 6 分钟开启分液漏斗活塞排放气体,振荡结束后静置 15 分钟,分离并收集位于下层的水相溶液约 8mL。

[0074] 除此之外,按照与实施例 1 相同的步骤溶解提取油品中金属元素并以 ICP-MS 检测分离收集的水相溶液。

[0075] 试验结果见表 2 中 4 号样品的各元素测定结果。

[0076] 示例 5

[0077] 称取 70g 汽油样品(下文称作 5 号样品)于分液漏斗之中,加入 10mL 温度为 80℃ 的浓盐酸与水按照 1:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 90℃ 的热水浴中连续振荡 2 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 6 分钟开启分液漏斗活塞排放气体,振荡结束后静置 15 分钟,分离并收集位于下层的水相溶液约 8mL。

[0078] 除此之外,按照与实施例 1 相同的步骤溶解提取油品中金属元素并以 ICP-MS 检测分离收集的水相溶液。

[0079] 试验结果见表 1 中 5 号样品的各元素测定结果。

[0080] 示例 6

[0081] 称取 90g 柴油样品(下文称作 6 号样品)于分液漏斗之中,加入 15mL 温度为 80℃ 的浓盐酸与水按照 1:1 的体积比混合配制的稀盐酸水溶液,置于超声波振荡器中在 90℃ 的热水浴中连续振荡 2 小时,在刚开始振荡 30 分钟内,每隔 6 分钟开启分液漏斗活塞排放气体,振荡结束后静置 15 分钟,分离并收集位于下层的水相溶液。

[0082] 除此之外,按照与实施例 1 相同的步骤溶解提取油品中金属元素并以 ICP-MS 检测分离收集的水相溶液约 10mL。

[0083] 试验结果见表 2 中 6 号样品的各元素测定结果。

[0084] 示例 7

[0085] 对 1 号、3 号、5 号油品试样分别进行 8 次独立的油品样品预处理样品的制备和分析测定,对 8 次测量结果进行统计处理,根据相对标准偏差(RSD)评估本发明的精密度。测

定结果见表 1。

[0086] 表 1 本发明的测定结果精密度 (n=8) (%)

元素	1 号样品		3 号样品		5 号样品	
	测定结果	RSD	测定结果	RSD	测定结果	RSD
Fe	104	5.43	350	4.69	30	6.73
Cu	135	5.08	55	5.01	9	9.12
Al	25	6.66	37	5.72	13	8.79
Zn	65	5.90	25	7.11	15	8.36
Cr	14	7.55	14	8.90	12	8.55
Ni	28	7.43	11	9.22	9	9.24

[0087]

V	24	7.26	13	8.48	8	9.33
Mn	16	8.49	58	6.31	9	9.51
Mg	13	8.35	25	6.95	5	9.82
Co	12	8.57	10	8.85	5	9.87

[0088]

[0089] 从表 1 可见, RSD < 10%。可见根据本发明示例的油品样品预处理制备和元素测定方法的精密度良好, 操作简捷易掌握, 除人工称样、加酸以外, 其余制备过程由超声波振荡器按照设定程序自动执行, 多次测定结果一致, 重复性、再现性良好。

[0090] 示例 8

[0091] 通过 ICP-MS 对实施例 2、实施例 4、实施例 6 所预处理制备的 2 号、4 号和 6 号预处理样品进行金属元素含量的测定。

[0092] 然后, 再分别采用现有分析方法对 2 号、4 号和 6 号油品样品进行金属元素含量的测定以进行结果的对比, 其具体步骤为: 称取 50g 油品样品于 50mL 的铂金坩埚中, 温度控制在稍低于油品沸点以下进行亚沸加热蒸发除去油品中有机物质直至仅剩余无机物残渣, 然后在马弗炉中于 600°C 温度下灼烧灰化残渣约 1h, 将铂金坩埚置于电热板上并加入 5mL 硝酸加热浸取消解, 其间滴加约 2~3mL 过氧化氢, 直至残渣被完全消解进入溶液, 煮沸分解过量过氧化氢等试剂, 以水定容到 10mL 的比色管中, 最后以 ICP-MS 测定金属元素含量。本发明与现有分析方法的测定结果对照见表 2。

[0093] 表 2 分析结果对照试验 ( $10^{-9}$  g/g)

元素	2号样品		4号样品		6号样品	
	本发明	现有方法	本发明	现有方法	本发明	现有方法
Fe	94	86	160	171	30	32
Cu	2735	2805	116	120	8	11
Al	25	30	27	22	10	8
[0094] Zn	65	59	5	6	25	21
Cr	4	3	10	8	2	2
Ni	8	6	23	22	5	5
V	4	6	3	2	3	2
Mn	6	7	8	10	4	5
Mg	3	3	5	4	2	3
Co	2	3	10	7	5	4

[0095] 由表 2 可见,本发明的检测分析结果与传统测定方法一致,表明本方法具有较高的准确性和可靠性。

[0096] 本发明的油品试样预处理制备方法操作简单、高效快捷、劳动强度小,人为影响因素少,容易精确控制并重复再现,分析结果准确度、精密度等技术指标良好,检验流程少周期短,分析速度快,结合运用 ICP-MS、ICP-OES 等仪器测定方法,2-4 小时以内轻松完成样品制备和元素测定,更能满足现代工业快节奏生产应用现场油品质量检测分析控制的需要。

[0097] 尽管已经结合示例性实施例示出和描述了本发明,但是本发明不限于此。在不脱离本发明的精神和教导的情况下,可以对实施例做出修改和变形。本发明的范围由权利要求及其等同物限定。