



名称：D4951-14(2019年重新批准)

试验的标准试验方法

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定润滑油中添加剂元素¹

本标准以固定名称D4951发布；指定后的数字表示最初采用的年份，或者在修订时，表示最后修订的年份。括号中的数字表示上次重新批准的年份。上标标（¹）表示自上次修订或重新批准后发生的编辑更改。

本标准已被美国各机构批准使用。美国国防部。

1. 本项目的适用范围

1.1 本试验方法包括未使用的润滑油和添加剂包装中钡、硼、钙、铜、镁、钼、磷、硫和锌的定量测定。

1.2 该精度声明适用于溶剂中样品的质量%保持在油质量的1%到5%范围内的稀释剂。

1.3 精密度表定义了实验室间研究中所涵盖的浓度范围。然而，通过这种测试方法可以确定低浓度和高浓度。低浓度限值取决于ICP仪器的灵敏度和稀释系数。高浓度极限由线性校准曲线和样品稀释系数定义的最大浓度的乘积确定。

1.4 硫磺可以确定该仪器是否能在180nm的波长下工作。

1.5 以国际单位表示的数值应视为标准。本标准中不包括其他计量单位。

1.6 本标准并不声称要解决与其使用相关的所有安全问题。本标准的使用者有责任建立适当的安全、健康和环境实践，并在使用前确定法规限制的适用性。

1.7 这一国际标准是根据世界贸易组织贸易技术壁垒(TBT)委员会发布的《关于制定国际标准、指南和建议的原则的决定》中确立的国际公认的标准化原则制定的。

2. 所引用的文件

2.1 ASTM标准：²

D1552通过高温燃烧和红外(IR)检测或导热率检测(TCD)对石油产品中硫磺的试验方法

D4057石油石油产品手动取样操作规程

D4307作为分析标准用液体混合物的制备实施规程

D4628用原子吸收光谱法分析未使用的润滑油中钡、钙、镁和锌的试验方法

D4927润滑油和添加剂成分元素分析的试验方法用波长色散x射线荧光光谱法测定钡、钙、磷、硫和锌

D5185用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定已使用和未使用润滑油的多元素的试验方法

D6299应用统计质量保证和控制图表技术来评估分析测量系统性能的实施规程

3. 试验方法汇总表

3.1 用混合木烯或其他溶剂称重和稀释。需要的内部标准可以单独称重到测试溶液中，或者在之前与稀释溶剂结合。校准标准编制类似。这些解决方案通过自由抽吸或可选的蠕动泵引入到ICP仪器中。通过比较试样中元素的发射强度与用校准标准测量的发射强度，并应用适当的内部标准校正，可以计算样品中的元素浓度。

¹本试验方法由ASTM D02石油产品、液体燃料和润滑油委员会管辖，并由元素分析小组委员会D02.03直接负责。

当前版于2019年12月1日获得批准。2019年12月出版。最初于1989年获得批准。上一版本在2014年被批准为D4951-14。部门：10.1520/d4951-14r19。

²有关参考的ASTM标准，请访问ASTM网站，www.astm.org，或联系ASTM客户服务部service@astm.org。有关ASTM标准手册卷信息，请参阅ASTM网站上的标准文件摘要页。

表1由润滑油和添加剂中的材料

元素	化合物	性能
钡剂	磺酸盐、苯酸盐	洗涤剂抑制剂、缓蚀剂、洗涤剂、防锈剂和ATF
硼矿矿	无机硼酸盐和硼酸盐酯、硼化分散剂和洗涤剂	防磨剂、抗氧化剂、除臭剂、切削油和制动液
钙质的	磺酸盐、苯酸盐	洗涤剂抑制剂和分散剂
铜质的	二硫代磷酸铜	抗磨剂和抗氧化剂
镁质合金	磺酸盐、苯酸盐	洗涤剂抑制剂
钼类	二烷基硫代磷酸盐、二烷基二硫代氨基甲酸盐、其他钼配合物	摩擦调节剂添加剂
磷类物质	二硫代磷酸盐、磷酸盐和磷酸盐	防锈剂、极压添加剂和耐磨剂
硫磺类	碱油、磺酸盐、硫代磷酸盐、聚硫化物和其他硫化成分	洗涤剂、极压添加剂和耐磨剂
锌矿矿	二烷基二硫代磷酸盐，二硫代氨基甲酸盐，酚类，羧酸盐	抗氧化剂、缓蚀剂、耐磨添加剂、洗涤剂、曲轴箱油、假齿轮润滑油、飞机活塞发动机机油、涡轮油、ATF、铁路柴油发动机机油和制动润滑油

4. 重要性和使用情况

4.1 这种测试方法通常需要每个样品的几分钟。该试验方法包含8个元素，因此比试验方法D4628或试验方法D4927提供了更多的元素成分数据。此外，该试验方法比试验方法D5185提供了更准确的结果，该方法拟用于二手润滑油和基础油。

4.2 添加剂包装是个别添加剂的混合物，可作为洗涤剂、抗氧化剂、抗磨剂等。许多添加剂包含此测试方法所涵盖的一个或多个元素。添加剂包规范部分基于元素组成。润滑油通常是添加剂包装的混合物，其规格也部分由元素成分确定。该试验方法可用于确定添加剂包装和未使用的润滑油是否符合有关元素成分规范。

4.3 在润滑油中添加几种添加剂元素及其化合物，以获得有益的性能（表1）。

5. 干扰情况

5.1 光谱—当使用表2中列出的光谱线时，本测试方法所涵盖的元素之间不存在已知的光谱干扰。然而，如果由于其他干扰元件或选择其他谱线而存在谱干扰，则使用测试方法D5185中所述的技术纠正干扰。

5.2 粘度指数改善效果—粘度指数改进剂，可以偏置测量结果。然而，通过使用指定的溶剂到样品的稀释度和内部标准，这些偏差可以降低到可以忽略不计的比例。

6. 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪—连续或同步光谱仪

如果配备了石英ICP火炬和射频发生器来形成和维持等离子体，则适合等离子体。

6.2 分析平衡，能够称重到0.001g或0.0001g，具有足够的能力称重准备的溶液。

6.3 渗透泵（推荐）—强烈建议蠕动泵提供恒定的溶液。泵送速度必须在0.5mL/分钟至3mL/分钟的范围内。泵管必须能够承受稀释溶剂至少6小时。氟弹性体共聚物³建议使用该管道。

6.4 溶剂分配器（可选）—调整溶剂重量以提供稀释剂所需重量的溶剂分配器是有利的。确保溶剂滴注不会影响准确性。

6.5 适当尺寸的样品溶液容器，玻璃或聚烯烃瓶或瓶。

6.6 涡旋器（可选）—将样品加稀释剂混合物旋转，直到样品完全溶解。

6.7 超声均质化器，可选——可采用浴缸型或探针型超声均质化器进行试样均质化。

7. 试剂和材料

7.1 试剂纯度—所有试验中应使用试剂级化学品。除非另有说明，否则所有试剂都应符合美国化学学会的分析试剂委员会的规范。⁴

³氟弹性体共聚物是作为氟醚酮生产的，该商标由E.I. 杜邦。

⁴ACS试剂化学品，试剂和标准级参考材料的规范和程序，美国化学学会，华盛顿特区。有关美国化学学会未列出的试剂测试的建议，请参阅实验室化学品模拟标准，BDHLtd.，普尔，多塞特，英国，和美国药典和国家配方，美国药典公约公司（USPC），洛克维尔，马里兰州。

表2已确定和建议的波长元素¹

元素	波长, nm
钡	233.53, 455.40, 493.41
硼 ²	182.59, 249.68
钙	315.88, 317.93, 364.4, 422.67
铜	324.75
铁	279.08, 279.55, 285.21
钼	202.03, 281.62
磷 ³	177.51, 178.29, 213.62, 214.91, 253.40
硫 ³	180.73, 182.04, 182.62
锌	202.55, 206.20, 213.86, 334.58, 481.05

¹ 这些波长只被建议使用，并不代表所有可能的选择。

² 190nm以下的硼、磷和硫的波长要求使用真空或惰性气体净化的光路。

7.2 美国基础石油公司。白色油，或不含分析物的润滑油，在室温下的粘度尽可能接近待分析样品的粘度。（警告：润滑油可能含硫。对于制备硫磺标准和添加剂包装的混合，建议使用白油。）

7.3 内部标准（必需）—需要一个油溶性内部标准元件。以下内部标准在实验室间精度研究中成功使用：Ag、Be、Cd、Co（最常见）、La、Mn、Pb、Y。

7.4 有机金属标准—可用单个金属浓缩物制备含有已知浓度（约0.1%质量%）的多元素标准。多组分混合液的制备程序请参见规程D4307。在准备多元素标准时，要确保实现适当的混合。商业上的多元素混合物（已知浓度约为0.1%）也令人满意。

7.4.1 覆盖所有元素可能需要多个多元素标准，并且该测试方法的用户可以选择多元素标准中元素及其浓度的组合。选择典型的未使用的油的浓度是有利的。然而，必须选择浓度，以便用工作标准精确测量的发射强度（即发射强度明显大于背景），并且这些标准代表校准曲线的线性区域。仪器制造商经常发布确定线性范围的指南。

7.4.2 一些商用的有机金属标准是由金属磺酸盐制备的，因此含硫。对于硫测定，需要单独的硫标准。通过将NISTSRM1622与白油混合，可以制备硫磺标准。

7.4.3 如果硫含量已知或通过适当的试验方法D1552来测定，则金属磺酸盐可用作硫标准。

7.4.4 如果石油添加剂的使用没有对精度产生不利影响，也没有引入显著的偏差，那么它们也可以作为有机金属标准使用。

7.5 稀释溶剂—混合氧甲烷、邻二甲苯和角蛋白被成功地用于实验室间的精度研究。

8. 内部标准化（必需的）

8.1 内部标准程序要求每个测试溶液（样品和标准溶液）都具有与原始样品中不存在的内部标准元素相同的浓度（或已知浓度）。内部标准通常与稀释溶剂结合。内部标准补偿通常采用两种不同的方式之一进行处理，可总结如下。

8.1.1 校准曲线基于每个分析物的测量强度，按单位内部标准元素浓度的内部标准的测量强度划分（即标度）。试样溶液中每个分析物的浓度可直接从这些标定曲线中读取。

8.1.2 对于每个分析物和内部标准元件，校准曲线基于测量（未标定）强度。从这些校准曲线中读取试样溶液中每个分析物的未校正浓度。校正分析物浓度通过将未校正浓度乘以等于实际内部标准浓度除以分析确定的未校正内部标准浓度来计算。

8.2 溶解在稀释溶剂中代表内部标准的有机金属化合物，并转移到分配容器中。当内部标准元件的浓度发生显著变化时，必须监测该溶液的稳定性并制备新鲜（通常每周）。内部标准元件的浓度应至少为其检测限值的100倍。典型的浓度范围为10mg/kg至20mg/kg。

注1—本试验方法规定了内部标准与稀释溶剂的结合，因为该技术在制备许多样品时很常见且有效。然而，只要内部标准浓度恒定或准确已知，内部标准就可以与稀释溶剂分开添加。

9. 取样方法

9.1 取样的目的是获得一个代表整个数量的试样。因此，去实验室吧

表3：可重复性

注1—X=平均浓度，质量%。

元素	测量范围，质量百分比	样品	可重复性，质量%
英a	0.13	机油	0.011
英a	3.4	添加剂	0.20
B	0.01 - 0.02	机油	0.0017
B	0.11 - 0.13	添加剂	0.0093
钙含量	0.012 - 0.18	机油	0.0145 (X+0.152) ^{0.97}
钙含量	0.8 - 4.1	添加剂	0.0363X
铜式调色器	0.01 - 0.02	机油	0.0008
铜式调色器	0.11	添加剂	0.0054
镁量	0.05 - 0.14	机油	0.0159X ^{0.7}
镁量	0.35 - 0.82	添加剂	0.0473X
月	0.005 - 0.05	机油	0.002175 (X ^{0.8905})
月	0.043 - 0.50	添加剂	0.01114 (X ^{0.8605})
P	0.05 - 0.12	机油	0.0264X
P	0.7 - 1.3	添加剂	0.0313 (X+0.294)
S	0.3 - 0.8	机油	0.016
S	3.0 - 3.2	添加剂	0.14
锌	0.05 - 0.13	机油	0.0212 (X+0.0041)
锌	0.7 - 1.4	添加剂	0.035

具体的取样方法会影响该试验方法的准确性。

10. 设备的准备

10.1 仪器—仪器、光谱仪激发源和不同光谱仪分析波长之间的设计差异使得无法详细说明操作条件。有关使用有机溶剂操作仪器，请咨询制造商的说明。设置仪器以与所选的特定稀释溶剂一起使用。

10.2 渗透泵—如果使用蠕动泵，每天启动前检查泵管，必要时更换。验证溶液的摄取率，并将其调整到所需的速率。

10.3 ICP励磁源—在分析前至少30min启动血浆源。在此预热期间，雾化稀释溶剂。预热期间检查火炬是否积聚碳。如果发生碳积聚，立即更换火炬，咨询制造商操作指南，采取适当措施纠正情况。

注2—积聚在火炬喷射管尖端的碳可以使用氦气中约1%的氧气组成的喷雾气体去除。

10.3.1 一般来说，通过增加相对于负载线圈的中间氦气流量或降低火炬，或两者，可以尽量减少碳的积聚。

注3—一些制造商建议延长预热时间，以尽量减少校准曲线斜率的变化。

10.4 波长剖面—执行仪器正常操作中指定的任何波长剖面。

10.5 操作参数—向仪器任务文件分配适当的操作参数，以便确定所需的元素。要包括的参数包括元素、波长、背景修正点（可选）、

完整性校正系数（参见5.1）、集成时间和内部标准补偿（必需）。每次测量都需要多个集成（通常是三个）。一个典型的集成时间是10秒。

11. 试样的制备

11.1 稀释剂——稀释剂是指含有内部标准的稀释溶剂（见8.2）。

11.2 试样溶液的制备方法与制备标定标准相同（参考12.2）。其质量校准标准和试样溶液中稀释剂中的油必须相同。

11.2.1 润滑油试样——将试样的适当量称重至最近的0.001g。所取的试样的重量将根据试样的金属浓度而变化。用稀释剂按质量稀释。搅拌均匀。

11.2.2 添加剂包装——添加剂包装中添加剂元素的浓度通常是润滑油中浓度的十倍。因此，在添加稀释剂之前，添加剂包装首先与基础油混合。

11.2.2.1 将适当数量的添加剂包称重至0.001g。采集的试样重量根据试样中的金属浓度而不同。加入大约十倍的基础油，重到最近的0.001克。用稀释剂按质量稀释该混合物。搅拌均匀。

11.3 记录所有重量，并通过将稀释剂、样品和底油（如有）的重量的总和除以样品的重量来计算稀释因子。

12. 制定校准标准和检查标准

12.1 稀释剂——稀释剂是指含有内部标准的稀释溶剂（见8.2）。

12.2 该测试方法的使用者可以选择选择稀释系数，即样品和稀释剂的相对量。然而，稀释剂中的质量%样本（用于校准

表4: 可重现性

注1-X=平均浓度，质量%。			
元素	测量范围，质量百分比	样品	再现性，质量%
英a	0.13	机油	0.019
英a	3.4	添加剂	0.66
B	0.01 - 0.02	机油	0.0035
B	0.11 - 0.13	添加剂	0.016
钙含量	0.012 - 0.18	机油	0.0208 (X+0.152) ^{0.67}
钙含量	0.8 - 4.1	添加剂	0.114X
铜式调色器	0.01 - 0.02	机油	0.0017
铜式调色器	0.11	添加剂	0.016
镁量	0.05 - 0.14	机油	0.0624X ^{0.7}
镁量	0.35 - 0.82	添加剂	0.198X
月	0.005 - 0.05	机油	0.005704 (X ^{0.1885})
月	0.043 - 0.50	添加剂	0.05006 (X ^{0.3603})
P	0.05 - 0.12	机油	0.101X
P	0.7 - 1.3	添加剂	0.115 (X+0.294)
S	0.3 - 0.8	机油	0.061
S	3.0 - 3.2	添加剂	0.372
锌	0.05 - 0.13	机油	0.0694 (X+0.0041)
锌	0.7 - 1.4	添加剂	0.115

表5计算精度，质量%，选定浓度，质量%								
元素	产品	测量范围，mg	精度	0.01mg	0.05mg	0.1mg	0.5mg	1.0mg
硼矿矿	机油	0.01 - 0.02	可重复性 可再现性	0.0017 0.0035				
	添加剂	0.11 - 0.13	可重复性 可再现性			0.0093 0.0160		
钙质的	机油	0.012 - 0.18	可重复性 可再现性	0.0043 0.0061	0.0050 0.0071	0.0058 0.0083		
	添加剂	0.8 - 4.1	可重复性 可再现性					0.036 0.114
铜质的	机油	0.01 - 0.02	可重复性 可再现性	0.0008 0.0017				
	镁质合金	机油	0.05 - 0.14	可重复性 可再现性	0.0020 0.0076	0.0032 0.0124		
	添加剂	0.35 - 0.82	可重复性 可再现性				0.024 0.099	
	钼类	机油	0.005 - 0.05	可重复性 可再现性	0.0002 0.0006	0.0005 0.0013		
添加剂		0.043 - 0.50	可重复性 可再现性		0.0008 0.0038	0.0096 0.0068	0.0061 0.0275	
磷类物质	机油	0.05 - 0.12	可重复性 可再现性		0.0013 0.0051	0.0026 0.0101		
	添加剂	0.7 - 1.3	可重复性 可再现性					0.041 0.149
硫磺类	机油	0.3 - 0.8	可重复性 可再现性				0.016 0.061	
	锌矿矿	机油	0.05 - 0.13	可重复性 可再现性		0.0011 0.0037	0.0022 0.0072	
添加剂		0.7 - 1.4	可重复性 可再现性					0.035 0.115

在整个试验方法中必须保持恒定，稀释剂中的质量%样品必须在1%到5%的质量范围内。

12.2.1 本试验方法中所有稀释和稀释的参考参考用户选择的稀释。

12.3 空白-用稀释剂稀释基础油或白色油，准备一个空白。

12.4 工作标准——重量最接近0.001g，每个多元素标准的单独瓶中约为1g至3g（参见7.4）。用稀释剂按质量稀释。

12.5 检查标准——以与工作标准相同的方式编制仪器检查标准，以便

检验标准中的元素浓度与试样溶液中的元素浓度相似。建议从经认证的有机金属标准的其他来源准备检查标准。

13. 校准方法

13.1 必须确定所用仪器的所有校准曲线的线性范围。这是通过在空白和工作标准之间运行中间标准以及运行包含高于工作标准浓度的标准来实现的。试样溶液的分析必须在校准曲线的线性范围内进行。

13.2 在分析每套试样溶液开始时,使用空白和工作标准进行两点校准。

13.3 使用检查标准来确定每个元件是否正在进行校准中。当通过检查的结果获得时标准在所有元素的预期浓度的5%(相对)以内,继续进行分析。否则,对仪器进行任何必要的调整和

重复进行校准。

13.4 根据内部标准补偿的实现情况,可以构造不同的校准曲线。

13.4.1 当分析物强度符合内部标准强度时,校准曲线实际上是I(Re)与分析物浓度的曲线,并且:

$$\frac{I(\text{Re})}{I(\text{e})} = \frac{C(\text{Re})}{C(\text{e})} \quad (1)$$

其中:

分析物的I(Re)=强度比e、I(e)分

析物e的=强度,

I(Be)分析物e的=强度,以及

—(即) 内部标准元件的=强度。

13.4.2 当处理内部标准补偿将某试样的所有结果乘以实际内部标准浓度与确定的内部标准浓度之比时,校准曲线实际上是(I(e)-I(Be))与分析物浓度的图。

14. 分析方法

14.1 以与标定标准(即相同的集成时间、背景校正点(可选)、等离子体条件等)相同的方式分析试样溶液。试样之间喷雾稀释溶剂至少60s。

14.2 当任何分析物的浓度超过校准的线性范围时,在添加稀释剂之前将样品与底油混合,制备另一个试样(例如,参考11.2.2.1)。然后,再进行重新分析。

14.3 每五次试样溶液后分析检查标准。如果任何结果不在预期浓度的5%以内,重新校准仪器并重新分析试样溶液,回到先前可接受的检查标准分析。

15. 质量保证/质量控制(符合要求)

15.1 通过分析控制(QC)样品,确认仪器的性能和测试程序。

15.1.1 当测试设施中已建立了QA/QC协议时,它们可用于确认测试结果的可靠性。

15.1.2 当测试设施中没有建立QA/QC协议时,附录X1可作为QA/QC协议使用。

15.2 本测试方法的用户被告知,在合同协议中,一个或多个缔约方可以并且可以将附录X1作为强制性实践。

16. 计算和报告

16.1 使用(式1)根据样品计算浓度。通常,ICP软件会自动执行此计算。

$$C(\text{S}) = \frac{I(\text{S}) \cdot W(\text{R})}{I(\text{R}) \cdot W(\text{S})} \quad (2)$$

其

中:

C 样品中的=分析物的浓度,质量%,

S 试样中的=分析物浓度,质量%(参见第14节),

W_S=样品质量,g,

W_R=稀释剂的质量,g,和

W₀=基础油质量(如有),g。

16.2 对于每个分析物,将质量%报告三个重要数据。

17. 精度和偏差⁵

17.1 通过对实验室间结果的统计分析,确定了该测试方法的精度。14个参与的实验室分析了12份样本,一式两份。大多数实验室在三种不同的稀释水平下进行了分析,即溶剂中1%按质量样本,2%按质量样本和5%按质量样本。在本研究中,稀释溶剂仅限于混合二甲苯、邻二甲苯和角蛋白。有机金属标准最常见的来源是金属硝酸盐。大多数实验室使用蠕动泵,大约一半的实验室使用背景校正。样品组包括8种油,其中5种是多级油,和4个添加剂包装。

17.1.1 在另一项单独的实验室间研究中,通过由11个参与的实验室分析10个油和8个添加剂样品来确定钼。所有的实验室都使用了一个内部标准泵和一个蠕动泵。⁶

17.1.2 可重复性——在同一试验方法中,使用相同设备的两个试验结果之间的差异,仅在二十种情况下会超过表3中的值。

17.1.3 可重复性——在不同实验室的不同运营商获得的两个独立试验结果之间的差异,在测试方法的正常正确运行中,仅在二十种情况下超过表4中的值。(另见表5。)

18. 关键词

18.1 添加剂元素钼硼钙铜发射光谱法ICP电感耦合等离子体原子发射光谱法内部标准、润滑油、镁、钼、磷、硫、锌

⁵支持数据已提交到ASTM国际总部,并可通过请求提交研究报告RR: D02-1349来获得。请联系ASTM客户服务中心service@astm.org。

⁶支持数据已提交到ASTM国际总部,并可通过请求提交研究报告RR: D02-1599来获得。请联系ASTM客户服务中心service@astm.org。