

# SH

## 中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0631—1996

SH/T 0631—1996

### 润滑油和添加剂中钡、钙、磷、 硫和锌测定法 (X射线荧光光谱法)

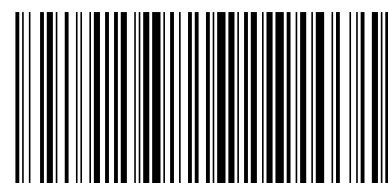
中华人民共和国石油化工  
行业标准  
润滑油和添加剂中钡、钙、磷、  
硫和锌测定法  
(X射线荧光光谱法)  
SH/T 0631—1996

\*  
中国标准出版社出版  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045  
电话:68522112  
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
版权专有 不得翻印

\*  
开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 10 千字  
1996年10月第一版 1996年10月第一次印刷  
印数 1—1 000

\*  
书号: 155066·2-11090 定价10.00元

\*  
标目 298—86



SH/T 0631-1996

1996-05-24 发布

1996-12-01 实施

中国石油化工总公司 发布

## 前 言

美国试验与材料协会标准 ASTM D4927—93 包括两种不同方法, A 法为内标法, B 法为数学校正法。本标准是等效采用 ASTM D4927—93《润滑油和添加剂中钡、钙、磷、硫和锌测定法(X-射线荧光光谱法)》中 B 法制定的, 因为 B 法较适合我国的国情。本标准与 ASTM D4927 B 法的主要差异是:

1. 标准样品配制, ASTM D4927—93 B 法推荐 20 个样品, 其组分配比集中在少数几个点上, 而本标准推荐 32 个样品, 其组分配比贯穿整个测量范围, 更符合数学校正的要求。

2. ASTM D4927—93 B 法推荐的试剂国内难以购买到, 本标准除采用 ASTM D4927—93 B 法推荐试剂外另外选用了国内容易购买到的相关的试剂代替 ASTM D4927—93 B 法推荐试剂进行试验, 达到同样的效果。

3. ASTM D4927 B 法推荐的装样量为“半杯”, 本标准提出对下照射光谱仪样品装“半杯”, 对上照射光谱仪样品装“满杯”。

本标准由中国石化大庆石油化工总厂提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位: 中国石化大庆石油化工总厂研究院。

本标准主要起草人: 陈锁志、李建栋、纪桂芬。

## 8 校准

8.1 在预先装好薄膜窗的各个塑料杯中分别装满校准标样溶液,对下照射光谱仪装半杯,对上照射光谱仪装满杯,确保薄膜平整<sup>1)</sup>。

8.2 将塑料杯置于 X 射线束中,用表 2 规定的条件,测量并记录每个标样中分析元素的净强度(分析线强度减去背景强度)。在每个波长位置上的分析线的计数时间至少为 60 s。

表 2 仪器工作条件<sup>1)</sup>

元素	钡	钙	磷	硫	锌
波长, nm	0.278	0.355	0.615	0.537	0.143
分光晶体	LiF <sub>200</sub>	LiF <sub>200</sub>	锗	石墨	LiF <sub>200</sub>
峰值角度, 2θ	87.13	113.10	140.92	106.22	41.79
背景角度, 2θ	85.70	114.50	142.90	108.00	43.60
检测器 <sup>2)</sup>	FS	F	F	F	FS

注: 1) 表 2 工作条件因仪器不同而异,仅供参考。  
2) S 是闪烁检测器;  
F 是流动正比检测器;  
FS 是两种检测器。

8.3 元素间的校准系数及校准曲线的斜率与截距可由所用仪器附带的程序或类似以下形式的模型用回归分析法获得。

被分析元素  $i$  的浓度  $C_i\%(m/m)$ ,按式(1)计算:

$$C_i = (D_i + E_i I_i) (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $D_i$ ——元素  $i$  的校准曲线截距;

$E_i$ ——元素  $i$  的校准曲线斜率;

$I_i$ ——元素  $i$  的净强度;

$\alpha_{ij}$ ——干扰元素  $j$  对分析元素  $i$  的元素间校正系数;

$C_j$ ——干扰元素  $j$  的浓度  $\%(m/m)$ 。

利用式(1),可计算出每种分析元素的斜率、截距和一系列元素间校正系数。

8.4 求取斜率、截距和元素间校正系数时,只需进行一次初始校准,以后重新校准时只需两个标样,以便检查斜率与截距。被选的两个标样覆盖了未知样品所期望的浓度范围,也可以制备一个(任选的)稳定的标样,对它进行定期测量,以便检测仪器的漂移。

## 9 试验步骤

9.1 按 8.1 步骤装样。

9.2 所有试样中各个元素的净强度可按 8.2 所述的测定标样的方法获得。

9.3 利用测量得到的强度以及按 8.3 所述获得的校正系数,计算出每种试样的分析元素浓度。

采用说明:

1) ASTM D4927—93 B 法推荐装半杯样品,本标准推荐下照射光谱仪装半杯样品,上照射光谱仪装满杯。

## 中华人民共和国石油化工行业标准

## 润滑油和添加剂中钡、钙、磷、 硫和锌测定法 (X 射线荧光光谱法)

SH/T 0631—1996

## 1 范围

本标准适用于测定元素浓度范围为 0.03%(m/m)~1.0%(m/m)[硫为 0.01%(m/m)~2.0%(m/m)]的润滑油和添加剂中的钡、钙、磷、硫和锌的含量。元素浓度高的润滑油和添加剂也可以在稀释之后测定。

## 2 方法概要

2.1 用数学方法校正分析元素的测量强度,以防止试样中其他元素干扰,用数学方法进行校正就需要知道试样中所有元素的 X 射线荧光光谱强度。

2.1.1 将试样放在 X 射线束中,并测定钡、钙、磷、硫和锌的分析线的 X 射线荧光强度和背景强度,分析元素的浓度是由所测得的净强度(分析线强度减去背景强度)和从标样获得的校正系数通过计算而获得。

2.1.2 用一系列标准样通过回归分析求出元素间的校正系数,同时也对 X 射线荧光光谱仪进行了初始校正。

2.1.3 以后对仪器进行校正时,只需少量样品即可完成,这种校正只有在元素间校正系数需重新测定时才进行。当进行大量分析时,这些样品中的任何一个都能用来监控仪器的漂移。

2.2 测定添加剂或复合添加剂时,可用稀释剂(白油、煤油、二甲苯等)稀释样品,使分析元素浓度在第 1 章中所述的范围内。

## 3 意义与用途

有些润滑油的配方中含有有机金属添加剂,其作用是作为清净剂、抗氧化剂和抗磨剂等,其中的一些添加剂含有钡、钙、磷、硫和锌这些元素中的一种或几种,本标准为测定这五种元素的浓度提供了方法。而测得的浓度又为润滑油中添加剂的含量提供了数据。

## 4 干扰

润滑油中添加剂所含的各种元素在不同程度上影响待测元素的强度,一般对于润滑油来讲,分析元素所辐射的 X 射线会被试样基体中的其他元素所吸收,并且,一种元素辐射的 X 射线还会进一步激发另一种元素。当较重元素浓度从 0.03%(m/m)变化到 1%(m/m)时,对于较轻元素的这种影响是很明显的。试样中存在的其他元素对分析元素的射线强度的吸收增强,可用数学方法校正。如果一种元素以较高浓度存在于试样中,而又未进行元素间的相互校正,则结果可能会因吸收而偏低,或因激发而偏高。

## 5 仪器

5.1 为实现检测 0.1 nm~1 nm 的软 X 射线,X 射线荧光光谱仪应具有以下配置:

中国石油化工总公司 1996-05-24 批准

1996-12-01 实施