

GB/T 17476—1998

前 言

本标准等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D5185—95《电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定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含量标准方法》。

本标准试验周期短,方法简单,试剂用量少,用有机溶剂稀释后能够直接测定 22 种元素的含量。本标准中除个别地方作适当的改变外,其他部分与原标准基本一致。

本标准与 ASTM D5185—95 主要差异:

1. ASTM D5185—95 中工作标准溶液的配制采用绝对标准浓度法;本标准中增加了采用相对标准浓度法配制工作标准溶液。

2. ASTM D5185—95 中硫标准用白油稀释 NIST SRM1622C 制备硫的标准溶液;本标准增加了用白油稀释标准物质二苄基二硫(国家二级标准物质)制备硫的标准溶液。

本标准由中国石油化工总公司提出。

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:中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:孙宝湖。

GB/T 17476—1998

ASTM 前言

在日常工作中,由于对发动机和某些机械磨损带来的维修费用会很高,因此为了监控发动机和机械运转状态,建立其正常运转条件的判断方法是重要的。本标准用于定量测定使用过的润滑油中各种金属的浓度。虽然本标准的精密度是通过各种使用过的润滑油分析研究而确定的,但本标准在原则上也能用于分析未使用过的润滑油,且比试验方法 D4628《原子吸收光谱法测定使用过的润滑油中钡、钙、镁和锌试验方法》、D4927《X 荧光光谱法测定润滑油和添加剂中的钡、钙、磷、硫和锌试验方法》¹⁾或 D4951《电感耦合等离子体发射光谱法测定润滑油中添加剂元素含量试验方法》能提供更完整的多元素分析数据。

1) 我国已等效采用 ASTM D4927—93 中 B 法制定了 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)》。

中华人民共和国国家标准

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)

GB/T 17476—1998

Standard test method for determination of additive elements, wear
metals, and contaminants in used lubricating oils and
determination of selected elements in base oils by inductively
coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

1 范围

1.1 本标准规定了用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物,以及基础油或再生基础油中各种选择金属元素含量。所测定的元素列在表1中(包括铝、硼、钡、钙、铬、铜、铁、铅、镁、锰、钼、镍、磷、钾、钠、硅、锡、银、硫、钛、钒和锌共22种元素)。

1.2 本标准适用于测定油溶性金属,而不意味着可定量测定或检出不溶性的金属粒子,其分析结果取决于颗粒度的大小,当金属颗粒大于几个微米时,就会使测量结果偏低,但应用本标准可快速提供出机械磨损和润滑油使用状态的信息。

1.3 当油中金属元素浓度超出标准曲线上限时,可以添加适量的稀释剂进行稀释后测量,这样并不会降低方法的测量精确度。

1.4 为了测定硫,要求仪器要具备真空系统,惰性气体净化光路,对于某些仪器,若光谱波长范围受到限制,则要想测定钠和钾是不可能的。

1.5 本标准表2和表4除了钙、硫和锌以外,其他元素所列出的浓度下限是根据10倍重复性的标准偏差而估计的,对于元素钙、硫和锌的浓度下限,是表明了各个研究实验室之间进行试验的最低浓度。

1.6 本标准涉及某些危险性的材料、操作和设备,但是无意对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。

2 引用标准

下列标准包括的条文,通过引用而构成本标准的一部分,除非在标准中另有明确规定,下述引用的标准都应是现行有效的标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

SH/T 0172 石油产品硫含量测定法(高温法)

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 巴宾顿型雾化器 Babington-type nebulizer

一种产生气溶胶的装置,它将流动液体通过一个小气孔,由高速气体流而形成雾状的气溶胶。

国家质量技术监督局1998-08-20批准

1999-01-01实施

GB/T 17476—1998

- 3.2 磨损金属 wear metal
由于油湿润机械部件的磨损而引入油中的金属元素。
- 3.3 污染物 contaminant
由外部带进去而通常是不希望存在于润滑油中的物质。
- 3.4 分析物 analyte
要测定浓度的元素。
- 3.5 添加剂元素 additive element
一种改善润滑油性能的化学物成分。
- 3.6 校准 calibration
用信号强度和元素浓度之间的关系测量特定元素含量的分析程序。
- 3.7 标准曲线 calibration curve
通过标准物测定所得到的信号强度对被测定元素浓度所作的曲线。
- 3.8 检测限 detection limit
在测量波长上若干倍(通常为2倍)空白背景信号强度的标准偏差所对应的分析物单位信号强度的浓度。
- 3.9 电感耦合等离子体 inductively-coupled plasma(ICP)
负载线圈环包流动载气的炬管,在线圈磁场作用下,使气体电离产生的高温放电。
- 3.10 线性响应范围 linear response range
在试验方法精度容许的条件下,使标准曲线保持线性时所对应的元素浓度范围。
- 3.11 轮廓扫描 profiling
一种确定某种特定分析物能得到最大信号强度测量波长的技术。
- 3.12 射电频率 radio frequency(RF)
在音频和红外之间的频率范围(3 kHz~300 GHz)。

4 方法概要

将一份经过准确称量的充分均匀的试样,以10倍质量的混合二甲苯或其他溶剂进行稀释,再以同样的方式制备标准溶液。为了补偿各种试样因导入效应而引起的误差,选择一种内标元素加入试样溶液中(内标法可选择使用)。用自由吸入或蠕动泵将试样溶液导入ICP仪器装置进行测量。通过比较试样溶液与标准溶液的发射强度,计算试样溶液中被测定元素的浓度。

5 意义和应用

- 5.1 应用本标准可测定使用过的润滑油中各种添加剂元素、磨损金属和污染物的含量。另一方面,它也能测定基础油或再生基础油中多种金属含量的变化。
- 5.2 当使用过的润滑油中添加剂元素含量与它各自的规格有明显的差别时,则表明润滑油处于不正确的使用状态。如果与油中初始金属浓度数据相比较,则磨损金属浓度能够指示异常机械磨损。例如润滑油中硼、钠和钾的含量显著增加,它指出该污染是由于设备中冷却剂泄漏所引起的结果。因此本标准通常被用来监测机械设备的运转条件和确定何时需要采取纠正措施。
- 5.3 根据再生基础油中金属浓度,可以表示油品精制过程的精制效率。应用本标准分析金属含量能指出所用基础油是否满足规格要求。

6 干扰问题

- 6.1 光谱干扰:为了测量光谱的干扰,所有测量元素浓度必须落在标准曲线的线性范围内。在对低含量的磨损金属测定时,建议校正添加剂中高浓度元素的光谱干扰。

GB/T 17476—1998

注：为了测定使用过的润滑油中微量磨损金属，校正来自添加剂中高浓度元素的光谱干扰是重要的。

6.2 光谱干扰校正方法：光谱干扰通常可以通过精确地选择分析波长加以避免。如果光谱干扰不可避免，则必须进行光谱干扰的校正。

6.2.1 在峰校正法，这是用空白基体进行校正测量的简单方法，按照仪器分析手册操作程序，从样品测量强度中减去空白试验样品测量的强度，进行自动校正测量。

6.2.2 离峰背景校正：按仪器手册所提供的计算机软件进行。对于单道扫描仪器来说，可以通过选择谱线的分析方法对光谱干扰加以校正或消除；而对固定波长的多道仪器来说，要解决干扰问题，可以通过仪器手册所提供的计算机软件中关于自动离峰背景校正测量程序进行自动校正测定。

6.2.3 干扰系数校正法：在 ICP-AES 测量中，干扰系数校正法也是一种简单而有效的校正方法。

6.2.3.1 通过仪器多色仪扫描(POLYSCAN)确定相互干扰的元素后，建立干扰系数校正文件，在样品测量时按仪器手册所提供的软件自动计算干扰校正的结果。

6.2.3.2 用干扰校正系数进行光谱干扰校正的经验计算方法：这些干扰系数是通过分析单个元素的高纯溶液，在尽可能与试样相匹配的条件下建立的。除非等离子体条件在每天或更长的周期中能准确地重复出现，干扰校正系数必须在每次分析试样时再行确定，否则就会明显影响测定结果。

干扰校正系数 K_{ia} 定义如下：

对于分析元素 a，分析物的浓度 c_a 可按公式(1)计算：

$$c_a = I_a/H_a \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中： I_a ——分析线的净强度(经背景校正后)；

H_a ——灵敏度。

类似地，在相同波长上对于干扰元素 i ， c_i 按公式(2)计算：

$$c_i = I_i/H_i \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： I_i ——干扰线峰或翼对分析线峰强度的贡献。

这样，校正干扰系数 K_{ia} 可按公式(3)得到：

$$K_{ia} = H_i/H_a = I_i/(c_i \cdot H_a) \quad \dots\dots\dots(3)$$

6.2.3.3 用仪器分析高纯贮备溶液得出 I_i/H_a ，当分析溶液中含有浓度为 c_i 的干扰元素时，便会产生浓度误差。用 c_i 去除 I_i/H_a ，得出无量纲的校正系数 K_{ia} ，再应用这些校正系数：

$$c_a(\text{近似}) = (I_a + I_i)/H_a \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$c_a(\text{近似}) = c_a + I_i/H_a \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$c_a = c_a(\text{近似}) - I_i/H_a \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$c_a = c_a(\text{近似}) - K_{ia} \cdot c_i \quad \dots\dots\dots(7)$$

对于干扰元素多于一种时，按公式(8)计算：

$$c_a = c_a(\text{近似}) - K_{ia} \cdot c_i - K_{ia} \cdot c_2 - \dots \quad \dots\dots\dots(8)$$

6.2.3.4 对于元素 i ，如果采用离峰背景校正，干扰系数可能为负值。即当干扰线处在背景校正波长而不是在峰值时， K_{ia} 为负值。

6.3 粘度影响：由于试样和标准溶液的粘度不同，会引起进样速率的不同。这些差别对分析准确度会带来不利影响，但如将试样溶液用蠕动泵送进雾化器或使用内标法、或两者并用，就能使该影响减少。当有严重的粘度影响时，在维持相同的内标浓度条件下，使试样稀释倍数也可由 10 倍提高到 20 倍。

6.4 试样颗粒度影响：试样中较大的颗粒易引起雾化器堵塞，使测量结果偏低。本标准推荐使用巴宾顿型雾化器可使此影响减少到最低限度。当颗粒度超过一定的限度(大于几个微米)时，会使进样系统试样溶液的传送受到一定的影响而导致测量结果偏低。

7 仪器设备

7.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)：只要具有石英炬管的 ICP 仪器和高频发生器

GB/T 17476—1998

(RF-Generator)能形成等离子体的分光光度计(无论顺序扫描或同时测定)均可使用。表1中列出了测定使用过的润滑油中各种元素的测定波长。对于硫的分析,分光光度计波长范围必须具备180 nm可操作的波长。

表1 测定元素和建议波长¹⁾

元素	波长, nm				
Al	308.22	396.15	309.27		
Ba	233.53	455.40	493.41		
B	249.77				
Ca	315.89	317.93	364.44	422.67	
Cr	205.55	267.72			
Cu	324.75				
Fe	259.94	238.20			
Pb	220.35				
Mg	279.08	279.55	285.21		
Mn	257.61	293.31	293.93		
Mo	202.03	281.62			
Ni	231.60	277.02	221.65		
P	177.51	178.29	213.62	214.91	253.40
K	766.49				
Na	589.59				
Si	288.16	251.61			
Ag	328.07				
S	180.73	182.04	182.62		
Sn	189.99	242.95			
Ti	337.28	350.50	334.94		
V	292.40	309.31	310.23	311.07	
Zn	202.55	206.20	313.86	334.58	481.05

1) 这些波长仅为建议,并不代表全部可能的选择。

7.2 雾化器:推荐使用耐高盐雾化器——巴宾顿型雾化器,因为该雾化器能减少进样堵塞的可能性和使气溶胶颗粒度的影响减少到最低限度。

7.3 蠕动泵(推荐使用):为了提供稳定的进样操作,尽量推荐使用蠕动泵进样,泵速范围为0.5~3 mL/min。

7.4 蠕动泵进样管:蠕动泵进样管的使用性能必须确保与有机溶剂(稀释剂)接触至少6 h而不变。合成橡胶管(Viton tubing)通常是用于烃类溶剂,聚氯乙烯管适用于甲基异丁基酮(MIBK)溶剂。

7.5 试样溶液容器:30~120 mL带螺旋盖的塑料瓶。

7.6 溶剂分配器(可选用):它能准确提供10倍试样质量的稀释溶剂量。

7.7 超声波均化器(推荐):浴型或管型超声波均化器为均化样品用。

7.8 涡旋搅拌器:是用来涡旋搅拌样品,它可代替使用超声波均化样品的作用。

7.9 天平:感量为0.001 g。

8 试剂和材料

8.1 试剂纯度:在全部试验中,采用分析纯试剂。如果经过验证,其他级别的试剂若能达到足够的纯度而不影响测定的准确度,则也可使用。

8.2 基础油:不含被分析元素的润滑油基础油或白油(轻质油品),其室温下粘度尽可能接近于被分析样品的粘度。

注:因润滑油基础油含硫,为了测定硫含量,制备标准溶液时推荐使用白油作基础油。

8.3 内标:当选用油溶性内标物时,要求选择油溶性的钙、钴或钇作内标元素。

8.4 有机金属标准物:多元素标准物的每个元素浓度为0.050 0%(m/m),由单元素配制成混合标准溶液。当制备多元素混合标准物时,要确保达到足够的均匀性。

GB/T 17476—1998

注

- 1 多元素标准物的制备,本标准推荐使用美国标准油 Conostan S-21。其标准油中含有铁、镍、铜、钒、钠、铅、钙、镁、锌、钡、铝、铬、锰、钼、硅、锡、钛、镉、磷、硼和银 21 个元素,Conostan S—21 标准油可由 Conostan Division Continental Oil Co., Ponca. City, Oklahoma, USA 提供。
- 2 有机金属混合标准物大多由含硫化物制备而得,故它含硫,但为了硫的测定,因此要求一个单个硫标准物是必要的。
- 3 对用石油添加剂制备的二级标准物,若按本标准多次重复试验表明,这些标准物的采用不影响分析结果的准确性时,也可以代替上述标准物的使用。

8.5 硫标准物

8.5.1 用白油稀释 NIST SRM1622C 来制备硫的标准溶液。如果用金属硫化物制备硫的标准溶液,要按 SH/T 0172 试验方法分析硫化物。

8.5.2 为了制备硫的标准溶液,也可使用国家二级标准物质——二苄基二硫($C_6H_5CH_2$)₂S₂,纯度 99.99%(*m/m*)。

8.6 钾标准物:Conostan K 含钾标准油样浓度 0.050 0%(*m/m*)。

8.7 稀释溶剂:混合二甲苯、邻二甲苯、煤油、石油溶剂(溶剂油)、四氢萘、十氢萘或甲基异丁基酮(MIBK),若它们不含被测定组分时,都是符合要求的稀释溶剂。

9 内标溶液的制备(可选择)

9.1 内标法要求试样溶液要具有相同的内标元素浓度,并在原始样品中没有内标元素的存在。由于样品物理性质不同而引起各种样品导入效应变化而产生分析结果的差异,可通过内标元素在试样中发射强度的变化而加以校正。

9.2 内标溶液:称量 20 g 浓度为 0.500%(*m/m*)的钙、钴或钇(或其他适合的内标金属元素)的有机金属化合物放于 1 L 容量瓶内,以溶剂稀释到刻度,要求至少每周制备一次新溶液,再把该溶液配到试样溶液中,虽然其内标浓度不要求为 100 μg/mL,然而,该内标元素浓度应当至少是其检测限的 100 倍。

10 取样及样品处理

10.1 取样:按照 GB/T 4756 的标准要求取样。

10.2 样品处理:对于使用过的润滑油样品,称量前必须对样品充分均化;对于粘稠油样,首先要将样品加热到 60℃,然后再进行样品的均化和取样称量。

11 试样溶液及标准溶液的制备

11.1 空白溶液:用稀释溶剂将润滑油基础油或白油稀释 10 倍(*m/m*)。

11.2 工作标准溶液的制备(10 μg/mL)^{1]}

11.2.1 绝对浓度配制法:称量一份浓度为 0.050 0%(*m/m*)的多元素标准物 2 g,放入能容纳 113.4 g (4OZ)玻璃瓶中,加入 8 g 基础油后以 90 g 稀释溶剂稀释之,再根据使用过润滑油试样中添加剂元素、磨损金属和污染物浓度的高低制备不同浓度的工作标准溶液。

11.2.2 相对浓度配制法:称量一份浓度为 100 μg/g 的多元素标准油(Conostan S-21)2 g 于 250 mL 细口塑料瓶中,加入 18 g 基础油,经充分均化后以 200 g 稀释溶剂稀释[油:溶剂=1:10(*m/m*)],再根据使用过润滑油试样中添加剂元素、磨损金属和污染物浓度的高低,制备不同浓度的工作标准溶液。

11.3 标准油系列的制备:按照有机金属混合标准油中各元素的金属浓度,分别用基础油稀释各个不同质量的混合标准油,而得到不同浓度的标准油系列,使被测样品中各种元素浓度落在标准工作曲线的线

采用说明:

- 1] ASTM D5185—95 采用绝对标准浓度法配制工作标准溶液;本标准增加了采用相对标准浓度法配制工作标准溶液,其测量结果与绝对标准浓度配制法一致。

GB/T 17476—1998

性范围内。为了测定硫含量,硫标准要用不含硫的白油进行稀释。

11.4 有机金属标准试验溶液的制备:准确称量标准系列油于各个塑料瓶中,分别用二甲苯作稀释溶剂,以油:溶剂=1:10(m/m)的稀释比进行稀释,并充分摇匀后密封保存。

11.5 试样溶液制备:对于每个样品分别称量两份经过充分均化后的润滑油样品,置于适当的容器内,各加入适合的稀释溶剂(推荐用二甲苯),以试样:溶剂=1:10(m/m)的稀释比进行稀释,并充分摇匀后密封保存。

11.6 含内标元素标准溶液和试样溶液制备:如果要选择用内标测定,则需将内标元素加到工作标准溶液和试样溶液中,在用溶剂稀释后,核对工作标准溶液和试样溶液的浓度,确保工作标准溶液或试样溶液浓度是10%(m/m),另一方面要使内标能溶于稀释液中。加入内标溶液时,虽然其内标元素浓度不要求太高,但该内标元素浓度应当至少是其检测限的100倍。

12 仪器准备

12.1 仪器条件:由于各种仪器及 ICP 激发源之间设备的差异及各种分光光度计选择分析波长的不同,故不能给出详细的(统一固定的)仪器操作条件。请参考各仪器手册中给出的用有机溶剂进样的操作条件,建立其选择使用稀释溶剂测定的仪器操作条件。

12.2 进样系统

12.2.1 雾化器:巴宾顿型雾化器与同心雾化器相比,是一种耐高盐、防堵塞的雾化器。它将流动的液体通过一个小气孔,由高速气流作用而形成试样溶液气溶胶送入 ICP 炬管,使用前必须安装得当,要防止试样溶液泄漏。废液的排除要通畅,并有环型液封,才能保持等离子炬焰的稳定性。

12.2.2 蠕动泵:如果需要用蠕动泵时,每次启动前先检查泵进样管,必要时进行更换;检查溶液提取率并将其调节到所需要的进样速率。

12.3 ICP 激发源:在试样分析前至少 30 min 就要点燃等离子体,经过预热周期后喷雾稀释溶剂,并检查炬管点燃炬焰后是否积炭,一旦发现有机溶液直接进样时,高频发生器所选择的功率比测定水溶液时的功率要大。为了防止炬管积炭,相应的等离子气和冷却气流量也要选择适当(比水溶液要高)。由于巴宾顿型雾化器雾化效率较高,为了控制进样速度,将载气流量也要适当的降低(某些仪器制造者推荐较长的预热周期,以便使标准曲线斜率的变化减少到最小)。

12.4 波长轮廓扫描:按各种仪器操作说明书进行波长扫描校对。

12.5 操作参数选择:建立适当的仪器操作工作条件,以便能测量所希望的元素。这些参数包括:元素、波长、背景校正(可选择)、元素干扰系数(可选择)、积分时间及内标校正(可选择)。每次测量要求多次积分,其积分时间一般 5~10 s,积分次数 4~10 次。

13 校准

13.1 一旦使用仪器测量,必须建立测量线性范围。通过运行空白溶液和标准系列溶液,建立各元素的标准曲线,使试样溶液的测量浓度必须落在各标准曲线的线性范围内。

13.2 收集校正因子:在每组样品开始分析时,首先要进行空白溶液和工作标准溶液两点的校对。通过建立的校正因子(计算机程序进行)来校对被测的每个元素是否处于标准状态。当用校对标准测量所得结果对于所有欲测元素浓度在所希望浓度 5% 误差范围内时,则可进行试验样品分析。否则需要对仪器进行校正,每分析 5 个试样,要用标准溶液重复进行这一校正步骤。

13.3 工作标准溶液与内标:如果试样分析要选择带内标元素的测量,则按 13.2 所述校正仪器的步骤,分别测定标准和内标的发射强度,按公式(9)计算试样中每个元素 e 的强度比 $I(Re)$:

$$I(Re) = [I(e) - I(Be)]/I(is) \dots\dots\dots(9)$$

式中: $I(e)$ ——为元素 e 的强度;

$I(Be)$ ——为元素 e 的空白强度;

GB/T 17476—1998

$I(is)$ ——为内标元素的强度。

13.4 由强度比计算校正因子,再由校正因子对各元素的测量结果进行校正。内标化测定的另一种方法是按仪器说明,通过计算机所提供的计算机程序进行内标化。

14 试验步骤与计算

14.1 试样分析:按照校对标准的条件(即相同的积分时间、背景校正及等离子体维持的条件),以相同的方式测定试样溶液。每当进入试样溶液测量前,要喷雾稀释溶剂 60 s,按照稀释因子计算试样中测定元素的浓度。结果浓度的计算用手动法或计算机法都是有效的。

14.2 质量控制及分析结果核对:每分析 5 个样品后,用标准溶液校对一次。如果所得结果超出所希望的浓度的 5%时,为了确保结果的准确性,需对仪器进行再校正,对试样重新进行分析。

14.3 内标化法试样分析:若分析试样溶液带内标元素时,其结果计算按 13.3 中公式计算,由每个元素的强度比再计算出被测定元素浓度,或由计算机内标化法程序直接由计算机计算出所测元素的浓度。

15 报告

对于钙、镁、锌、钡、磷和硫的分析结果报至三位有效数字,单位为 $\mu\text{g/g}$;对于铝、硼、铬、铜、铁、铅、锰、钼、镍、钾、钠、硅、银、锡、钛和钒的结果报至两位有效数字,单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

16 精密度及偏差

本标准的精密度是通过各分析实验室间统计分析结果而确定的。标准中规定采用二甲苯或煤油作稀释溶剂。某些实验室选用巴宾顿型雾化器和蠕动泵进样系统,并进行了背景校正,按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

16.1 重复性:用同一仪器设备,对同一样品,重复测定得到的两个结果之差不应大于表 2 和表 3 的数值。

表 2 重复性

元素	浓度范围, $\mu\text{g/g}$	重复性, $\mu\text{g/g}^{1)}$
Al	6~40	$0.71X^{0.41}$
Ba	0.5~4	$0.24X^{0.66}$
B	4~30	$0.26X$
Ca	40~9 000	$0.0020X^{1.4}$
Cr	1~40	$0.17X^{0.75}$
Cu	2~160	$0.12X^{0.91}$
Fe	2~140	$0.13X^{0.80}$
Pb	10~160	$1.6X^{0.32}$
Mg	5~1 700	$0.16X^{0.86}$
Mn	5~700	$0.010X^{1.3}$
Mo	5~200	$0.29X^{0.70}$
Ni	5~40	$0.52X^{0.49}$
P	10~1 000	$1.3X^{0.58}$
K	40~1 200	$3.8X^{0.33}$
Si	8~50	$1.3X^{0.26}$
Ag	0.5~50	$0.15X^{0.83}$
Na	7~70	$0.49X^{0.66}$
S	900~6 000	$0.49X^{0.81}$
Sn	10~40	$2.4X^{0.17}$
Ti	5~40	$0.54X^{0.37}$
V	1~50	$0.061X$
Zn	60~1 600	$0.15X^{0.88}$

1) X = 平均浓度, $\mu\text{g/g}$

GB/T 17476—1998

表 3 由选择浓度计算重复性

元素	浓 度, $\mu\text{g/g}$			
	1	10	100	1 000
Al	—	1.8	—	—
Ba	—	—	—	—
B	—	2.6	—	—
Ca	—	—	1	32
Cr	0.2	1.0	—	—
Cu	—	1.0	8	—
Fe	—	0.8	5	—
Pb	—	3.3	7	—
Mg	—	1.2	8	61
Mn	—	0.2	4	—
Mo	—	1.5	7	—
Ni	—	1.6	—	—
P	—	4.9	19	71
K	—	—	17	37
Si	—	2.4	—	—
Ag	0.2	1.0	—	—
Na	—	2.2	—	—
S	—	—	—	130
Sn	—	3.5	—	—
Ti	—	1.3	—	—
V	0.1	0.6	—	—
Zn	—	—	8	65

16.2 再现性:由不同的实验室,对相同的样品,各自所取得的两个独立结果之差不应大于表 4 和表 5 的数值。

表 4 再现性

元素	浓度范围, $\mu\text{g/g}$	再现性, $\mu\text{g/g}^{1)}$
Al	6~40	$3.8X^{0.26}$
Ba	0.5~4	$0.59X^{0.92}$
B	4~30	$13X^{0.01}$
Ca	40~9 000	$0.015X^{1.3}$
Cr	1~40	$0.81X^{0.61}$
Cu	2~160	$0.24X$
Fe	2~140	$0.52X^{0.80}$
Pb	10~160	$3.0X^{0.36}$
Mg	5~1 700	$0.72X^{0.77}$
Mn	5~700	$0.13X^{1.2}$
Mo	5~200	$0.64X^{0.71}$
Ni	5~40	$1.5X^{0.50}$
P	10~1 000	$4.3X^{0.50}$
K	40~1 200	$6.6X^{0.29}$
Si	8~50	$2.9X^{0.39}$
Ag	5~50	$0.35X$
Na	7~70	$1.1X^{0.71}$
S	900~6 000	$1.2X^{0.75}$
Sn	10~40	$2.1X^{0.62}$
Ti	5~40	$2.5X^{0.47}$
V	1~50	$0.28X^{1.1}$
Zn	60~1 600	$0.083X^{1.1}$

1) X =平均浓度, $\mu\text{g/g}$

GB/T 17476—1998

表 5 由选择浓度计算再现性

元素	浓 度, $\mu\text{g/g}$			
	1	10	100	1 000
Al	—	6.8	—	—
Ba	0.6	—	—	—
B	—	1.3	—	—
Ca	—	—	6	120
Cr	0.8	3.3	—	—
Cu	—	2.4	24	—
Fe	—	3.3	21	—
Pb	—	6.9	16	—
Mg	—	4.2	25	150
Mn	—	2.1	33	—
Mo	—	3.3	17	—
Ni	—	4.7	—	—
P	—	14	43	140
K	—	—	25	49
Si	—	7.1	—	—
Ag	0.4	3.5	—	—
Na	—	5.6	—	—
S	—	—	—	210
Sn	—	8.8	—	—
Ti	—	7.4	—	—
V	0.3	3.5	—	—
Zn	—	—	13	170

16.3 偏差:通过分析被定量稀释的含油溶性金属油样而不是不能溶的颗粒物,计算测定结果偏差。当不存在其他元素明显干扰时,对铝、铬、铜、铁、铅、镁、钼、镍、硅、银、锡和钛所报告结果的平均值与其相应的期望值之差不会超过本标准的重复性。