

마이크로파 분해장치와 유도결합 플라즈마 원자방출분광법을 이용한 윤활유 시료 중 S, P 및 Zn의 동시 분석

조성일 · 임현성 · 이석근*

한국화학연구원 분석실
(2001. 6. 25 접수)

Simultaneous Determination of Sulfur, Phosphorus, and Zinc in Lubricating Oils by Microwave Digestion System and ICP-AES

Sung-Il Cho and Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology
P. O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-606, Korea
(Received June 25, 2001)

요 약 : 마이크로파 분해법과 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)을 이용하여 윤활유내의 S, P와 Zn의 분석을 하였다. 윤활유는 질산 또는 질산-과산화수소의 혼합산을 분해용액으로 하여 밀폐형 마이크로파 분해장치로 분해시켰다. 기존의 분해방법과 비교하여 펄스 방식에 의해 작동되어지는 단계적인 가열 프로그램은 윤활유 매질을 안전하게 분해하는데 3~4배 빠르고 효율적이었다. 제의된 분해방법은 검출된 원소들에 대해 3% 미만의 상대표준편차(RSD)를 보여주었다.

Abstract : For the analysis of S, P and Zn in lubricating oil, microwave digestion method was studied by using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-AES). Lubricating oil was completely decomposed with nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide using an closed microwave digestion system. Digestions are completed within 50 min, a factor of at least 3~4 times faster than for the conventional digestion. A gradual heating program operated by the pulsed mode was found suitable for decomposing the lubricating oil matrix safely. The proposed method of digestion gave relative standard deviations(RSD) less than 3% for the elements determined.

Key words : lubricating oil, microwave digestion, ICP-AES

1. 서 론

시료의 전처리과정은 복잡하고 다양한 매질 중에서 원하는 성분을 분석하는데 있어 방해되는 원인을 제거하기 위한 가장 중요한 단계가 된다.^{1,2} 원소분석을 위한 일반적인 분해방법은 대기압하에서 고농도의 산을

시료에 첨가하여 열판에서 고온으로 가열하는 습식법과 시료를 연소시킨 후 산으로 금속성분을 추출하는 건식회화법, 그리고 특별한 경우, 알칼리 용융법, 가압산분해법 등이 쓰이고 있다. 그러나 이러한 전통적인 전처리 방법들은 정밀하고 정확하며 또한 재현성 있는 결과를 얻기 위해서는 많은 시간과 에너지를 소비시키며, 다량의 산의 사용 및 외부로부터의 오염이나 휘발성 원소의 손실을 유발시킬 가능성을 내포하고 있다.³

1975년 Abu Samra에 의해 처음 마이크로파를 이용

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-860-7710, Fax : +82+(0)42-860-7704
E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

하여 시료를 분해하는 새로운 전처리 방법이 소개된 이후로^{4,5}, 1985년부터 활발하게 연구되어 다양한 시료에 적용되고 있으며 폭넓은 분야에 그 응용성이 높아지고 있다.⁶⁻¹¹ 마이크로파 분해법의 장점은 빠른 분해시간, 높은 효율, 외부로부터의 오염배제 그리고 상대적으로 적은 비용 등 많은 장점을 갖고 있으며, 특히 정확성과 재현성 면에서 우수한 결과를 나타내고 있다. 그러나 마이크로파 분해법에서도 밀폐형 용기의 경우, 시료량의 범위가 0.1~0.5g으로 한정되어 있고, 고온 고압에 의한 폭발위험성 등의 문제점을 안고 있다.

여러 가지 전처리 방법의 적용은 시료의 내용에 따라 달라지며, 특히 액체 윤활유의 경우, 내연기관에 대한 윤활작용을 증가시키는 기능을 가진 물질로 고온 고압에서도 안정한 화합물이다. 또한 윤활유 자체의 산화를 극소화시키기 위해 산화방지제를 첨가하게 되며 이러한 산화방지제의 성분으로는 주로 S, P의 화합물이 주종을 이루고 최근에는 Zn 성분을 포함한 zinc dialkyldithio phosphate [Zn-alkyl DTP]가 널리 사용되고 있다.¹² 그리고 이러한 성분들 즉, Zn, S, P의 함량 비율은 주 기능인 산화방지와 부식방지 및 마모방지의 성능에 영향을 미치게 된다. 따라서 S, P, Zn의 정확한 분석 결과는 윤활유의 성능을 향상시킬 수 있는 중요한 자료로써 이에 대한 필요성이 요구되고 있다. 윤활유 내에서 S나 P 그리고 기타 무기금속 원소를 정량하기 위한 방법은 기존의 ASTM method¹³⁻¹⁵와 전처리 방법을 응용한 것으로 산소와 함께 순간적으로 시료를 연소시킨 후 알칼리용액에 흡수시켜 분석하는 oxygen bomb method^{16,17}가 널리 이용되고 있다. 이러한 분석방법들은 여러단계를 거치므로 복잡하여 오차를 범할 소지가 크며 시간이 많이 소요되는 등 많은 단점을 갖고 있다. 그리고 전처리 과정을 통해 분해된 시료에서 분석대상원소들을 검출하기 위해서는 각 분석대상원소에 따라 적합한 측정방법을 적용하여 각각의 원소를 검출해야하는 번거로움이 존재한다.

따라서 본 연구에서는 고온 고압하에서 안정한 화합물인 윤활유 시료에 대해 앞에서 언급한 여러 분석방법의 단점을 보완하고 보다 정확성과 재현성 있는 결과를 얻기 위해서 마이크로파 분해법을 적용하였으며, 다원소분석을 위해 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)을 이용하여 분석대상원소를 동시에 분석하였다.

2. 실험

2.1. 기기

본 실험에 사용된 microwave digestion oven은 미국 Questron사의 제품(모델:QLAB 6000)이며 유도결합플라즈마 원자방출분광기는 프랑스 Jobin Yvon사의 제품으로 단색화 장치(모델:JY Ultima C) 및 30개의 원소를 동시 분석할 수 있는 다색화장치를 갖추고 있다. 본 기기의 작동조건 및 분석원소의 측정파장은 Table 1에 요약하여 나타내었다.

Table 1. Optimized ICP-AES instrumental operating conditions

Instrument	Jobin-Yvon Ultima C
R.F. frequency	40.68MHz
Operating power	1000W
Plasma gas flow rate	11 L/min
Auxiliary gas flow rate	----
Torch type	Demountable torch
Nebulizer type	Glass concentric nebulizer
Spray chamber	Cyclonic spray chamber
Nebulizer pressure	2.84 bar
Sample flow rate	1 L/min
Pump speed	20 rpm
Pressure of the manometer of argon	6 bar
Monochromator conditions	
Grating	2400grooves/mm Double order
Entrance slit	20 μ m
Exit slit	15 μ m
Focal length	1000 mm
Nitrogen purge	2 bar, 3.5 L/min
Spectral lines	
Sulfur	180.676 nm (nitrogen purge)
Phosphorus	177.440 nm (nitrogen purge)
Zinc	213.856 nm

2.2. 시약 및 시료

실험에 사용된 질산(69.0~71.0%, electronic grade)과 과산화수소(30.0~32.0% electronic grade)는 동우화인켄

사의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 검정곡선 작성을 위한 표준용액은 SPEX사의 분광분석용 표준용액(1 mg/L)을 희석하여 사용하였다. 오일 시료는 현재 사용되고 있는 외국 오일회사의 제품 3종 (Lubrizol 677A, The Lubrizol Corporation, industrial oils; Oronite OLOA 260, Chevron Chemical Company, industrial oil; Hitec 7169, Ethyl Corporation, industrial oils)을 이용하였으며, 실험에 사용된 모든 증류수는 specific resistance가 $18.2\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 이상의 Millipore Milli-Q system을 통과한 2차 증류수를 사용하였다.

2.3. 실험 과정

본 실험에서는 여러 제어방식 중 온도에 따른 시간과 압력을 나타낼 수 있는 온도 되먹임 제어방식(temperature feedback control)을 사용하여 프로그램 상의 단계별로 주어진 온도까지 정해진 시간 동안 가열하여 서서히 온도를 상승시켜 분해하는 방식을 선택하였다. 실험 과정은 우선 전처리 과정 중 용기내의 압력과 온도 그리고 출력을 모니터링할 수 있는 제어용기와 시료를 넣는 PTFE (polytetrafluoroethylene) 재질의 밀폐형 용기 3개를 이용하여 각각 질산 5 mL와 오일시료 약 0.1g을 넣고 MDS (microwave digestion system) method 190T(190°C까지 온도를 여러 단계를 거쳐 서서히 상승시키는 MDS의 분해 프로그램)를 이용하여 단계별로 온도를 상승시켰다. Table 2에 나타낸 프로그램을 살펴보면,

단계 1 : 500W의 출력으로 10분 동안 가열하여 140°C까지 온도를 상승시키고, 140°C에서 5분간 유지한다.

단계 2 : 750W의 출력으로 10분 동안 가열하여 180°C까지 온도를 상승시키고, 180°C에서 20분간 유지한다.

단계 3 : 900W의 출력으로 5분 동안 가열하여 190°C까지 온도를 상승시키고, 190°C에서 5분간 유지한다.

단계 4 : 출력을 정지시키고 10분 동안 냉각한다.

Table 2. Microwave program for used lubricating oils

Step	Type	Temp.	Power	Ramp	Dwell	T-limit	P-limit
1	Time to temp.	140	500	10:00	05:00	150	450
2	Time to temp.	180	750	10:00	20:00	190	450
3	Time to temp.	190	900	05:00	05:00	200	450
4	Cooling time	—	—	—	10.00	—	—

냉각단계가 끝나면 프로그램이 정지하며 밀폐형 용기를 꺼내어 냉각조 안에 넣고 약 1시간 동안 완전히 냉각시킨 후 200 mL의 부피 플라스크에 옮겼다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MDS에 의한 윤활유의 분해

유기물 분해에 사용되는 산의 경우, 습식분해법에서는 질산, 과염소산 그리고 과산화수소와 같은 산화력이 강한 산을 이용하거나 황산이나 염산과 혼합하여 사용하고 있다. 마이크로파 분해법에서도 밀폐형 용기를 사용하는 경우, 유기물 시료는 질산을 주로 사용하고 있으며 과염소산은 산화력과 반응속도가 매우 크게 증가함으로 폭발위험성에 따른 사용을 배제하고 있다.

본 연구에서는 질산(method 1)과 질산-과산화수소(method 2)의 혼합산을 이용하여 윤활유 시료의 분해 효율을 검토하였으며, 그에 따른 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 도시한 시간에 따른 온도와 압력의 그래프를 살펴보면 온도영역에서 0~180°C 부분과 180~190°C 부분으로 나누어 특징적인 결과를 알 수 있는데, 첫 번째 0~180°C 영역에서는 질산만 사용한 method 1 경우, 3종의 윤활유 시료에서 120°C까지는 압력이 증가하지 않고 120~140°C 사이를 분기점으로 하여 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 질산의 끓는점이 120°C이므로 끓는점 이상에서 유기물 시료와 빠르게 반응하고 있기 때문이며, 이와 반대로 질산과 과산화수소의 혼합산을 사용한 method 2의 경우 압력이 처음부터 서서히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 질산과 함께 산화력을 증가시키는 촉진제로 과산화수소를 첨가하여 낮은 온도에서부터 시료가 분해되어 압력이 증가하는 것으로 판단된다. 과산화수소의 특징은 그 자체 홀로 사용되어도 많은 유기물과 폭발적으로 반응하며, 특히 그 농도가 높을수록 효과적이어서 보통 사용하는 30%의 농도에서 최근에는 50%인 것도 사용되고 있다. 그리고 다른 산과 혼합하여 사용할 경우, 산도의 증가에 따른 산화력이 증가하여 유기물의 분해에 효과적이며, 대표적인 예로 황산과 결합하여 매우 강한 산화력 갖는 monoperoxo-sulfuric acid(H_2SO_5)을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁸

두번째 영역인 180~190°C 부분은 유기물과 격렬한 반응이 일어나는 부분으로 method 1의 경우 모든 시

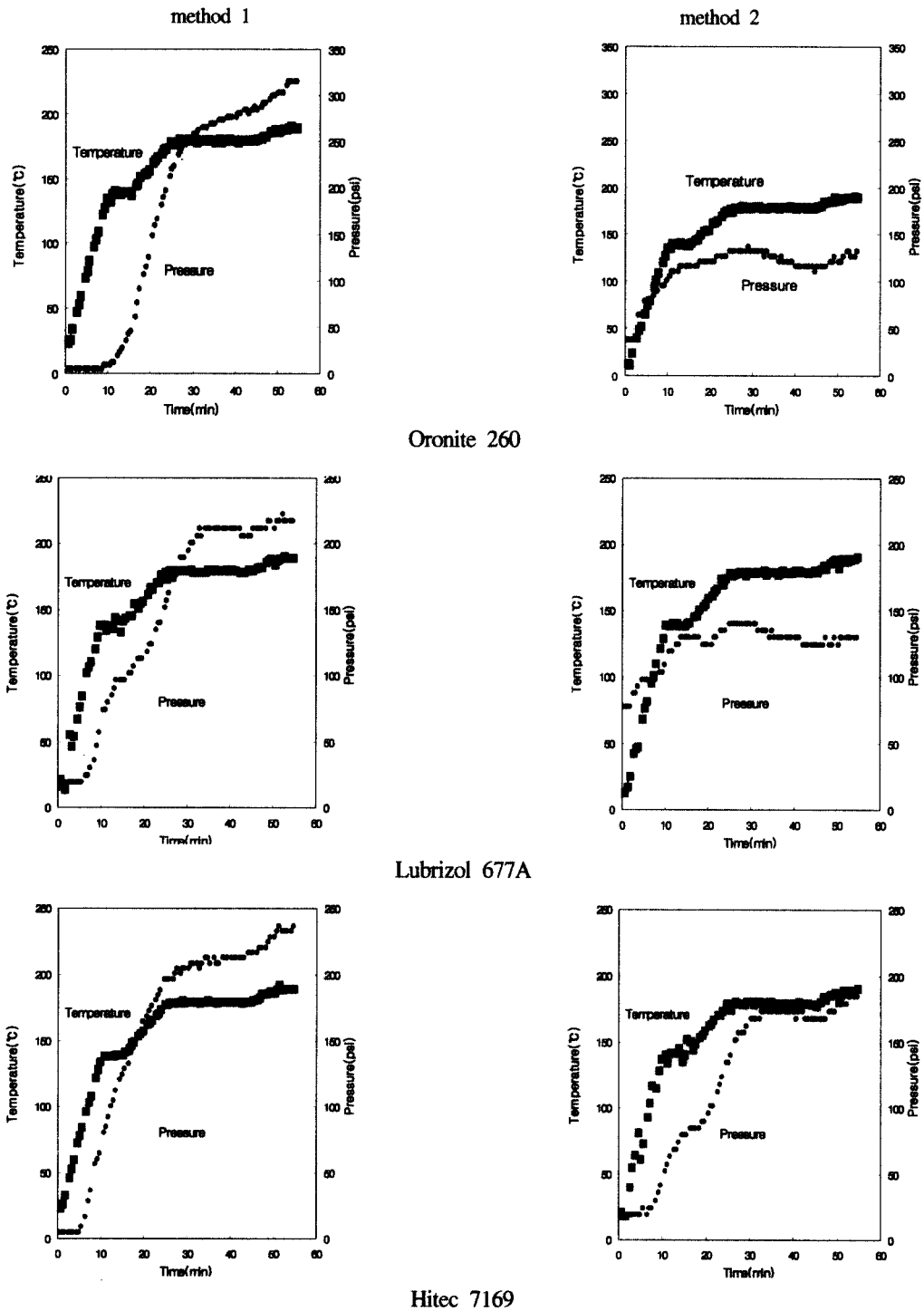


Fig 1. Temperature and pressure profile for total digestion of an lubricating oil sample(method 1 : HNO₃, method 2 : HNO₃ + H₂O₂).

료에서 압력이 계속 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 질산의 경우, 180°C 이상에서 시료의 종류와 그 양에 따라 차이는 있지만 aromatic을 제외한 대부분의 유기 분자 결합을 10분 이내로 산화시키는 것으로 알려져 있어 지속적인 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.^{19,20} Method 2의 경우, 압력이 180°C에서 20분 동안 유지되는 동안 점차로 감소하는 현상과 190°C에서 5분간 유지되는 동안은 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다음과 같은 이유로 판단되어진다. 밀폐형용기 내의 압력은 시료가 분해하면서 생성되는 기체에 의한 압력과 사용되는 산에 의해 생성되는 압력의 합으로 정의할 수 있으며, 반응과정에서 압력이 떨어지는 현상에 대한 주된 요인은 온도가 내려가거나 온도가 일정하더라도 한정된 용기의 부피에 의해 더 이상 상승하지 못하고 오히려 생성기체가 액체상으로 흡수되어 전체적인 압력이 감소하는 경우도 있다. 그리고 용기의 부피와 무관하게 마이크로파 출력의 정지로 분해반응이 감소하면서 온도의 감소율보다 압력의 감소율이 크게 작용하여 온도가 유지되면서 압력이 감소하는 현상을 보이기도 한다. 따라서 윤활유 시료가 마이크로파 분해 장치의 밀폐형용기 안에서 산과 함께 분해 반응을 일으킬 경우, 고온 고압의 조건에서 이 반응은 매우 강한 발열반응을 일으키게 되며, 질산-과산화수소와 같은 혼합산을 사용할 경우, 140°C 이상에서 매우 빠르게 분해반응이 진행되어 용기내의 온도를 급격히 상승시킨다. 그러나 180°C에서 20분간 온도를 상승시키지 않고 유지해야함으로 이 과정에서는 마이크로파 출력이 일정 기간 동안 정지되었다가 다시 출력되는 과정을 반복하게 되며 이러한 과정을 통해 온도를 180°C로 유지하게 된다. 그러므로 이 영역에서는 마이크로파 출력이 정지되는 동안 분해반응의 효율이 떨어져 압력은 감소하는 경향이 나타난 것으로 이해된다.

마이크로파 분해장치를 이용한 미지시료의 처리에 있어서, 최적화된 조건을 찾는 것이 중요하며, 이러한 조건에 영향을 주는 요소로는 시료의 양, 마이크로파 출력, 분해에 사용되는 산 그리고 적합한 분해온도 등 여러 요소가 있으나 그 중에서 가장 중요한 것은 적당한 시료양에 대한 분해 온도를 선정하는 일이다. 본 연구에서 이용된 산의 종류에 따른 두가지 방법 모두 윤활유 시료를 190°C까지 가열하였을 경우 완전히 분해되는 것을 알 수 있으며 이러한 조건에서 다른 오

일류의 시료도 서서히 가열할 경우 대체적으로 분해가 가능할 것으로 예상된다.

3.2 ICP-AES에 의한 S, P, Zn 분석

ICP-AES의해 sulfur와 phosphorus를 정량할때 180.676nm와 177.440nm의 방출선인 진공차외선영역의 분석선으로 측정해야 함으로 질소를 방출광이 통과하는 광경로(optical path)부분과 단색화장치에 채워짐으로써 분광간섭의 영향을 제거하였다. 윤활유 시료에 대한 분석결과는 산의 종류에 따른 전처리 방법(method 1, method 2)과 3종의 윤활유 시료에 대해 각각 3개씩 시료를 취하여 그 결과를 오일회사에서 제공된 인증값과 비교 검토하였으며 결과는 Table 3에 나타내었다. Table. 4는 종합적으로 각 시료에 대한 S, P, Zn의 평균값과 표준편차를 나타내었다. 먼저 재현성 측면을 살펴보면 각각 method 1과 method 2에 대해 평균적인 상대표준편차(RSD)값은 S의 경우, 1.09%; 1.19%이고 P와 Zn의 경우 각각 0.83%; 0.85%, 0.80%; 0.74%의 값을 얻었다. 전체적으로 3% 미만의 비교적 우수한 정밀도를 나타내었다. 정확성은 오일회사에서 제공한 인증값과 비교하여 4%미만의 오차를 나타내었다. 회수율 검사는 메탄올 2mL를 이용하여 윤활유 시료를 용해시킨 후 표준용액을 첨가하여 균일한 상태에서 전처리 하였으며, 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 밀폐형 용기를 사용하였고 회수율은 100~102%의 결과를 보였다.

Table 3. Certified and experimental mean (RSD) values for S, P and Zn in lubricating oils. Measurement performed by ICP-AES with method 1(reagent added, HNO₃) or method 2(reagent added, HNO₃ + H₂O₂). The values shown are the mean of five determinations

Method 1 results

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	98.1	93.8	97.3	87.3	84.8	84.6	30.9	34.8	36.7
(RSD)	(0.17)	(1.40)	(0.69)	(1.20)	(0.26)	(2.00)	(1.40)	(1.5)	(1.20)
Conc. %	17.8	17.9	18.1	17.3	16.9	16.8	5.83	5.90	6.10
Certified value	17.8 ~ 18.2			17.1			5.93		

Phosphorus

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	47.8	46.4	47.2	42.3	41.0	41.7	15.2	16.6	2.76
(RSD)	(1.20)	(1.70)	(0.22)	(0.40)	(0.85)	(0.33)	(0.25)	(1.90)	(0.66)
Conc. %	8.70	8.84	8.79	8.37	8.20	8.26	2.87	2.82	2.76
Certified value	8.3 ~ 8.7			8.2			2.85		

Zinc

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	51.7	50.4	50.6	46.5	45.6	45.3	16.0	17.4	16.3
(RSD)	(0.72)	(0.19)	(0.39)	(2.30)	(0.19)	(0.60)	(0.41)	(1.50)	(0.87)
Conc. %	9.63	9.61	9.43	9.20	9.12	8.97	3.02	2.95	2.88
Certified value	8.85 ~ 9.65			9.00			3.15		

Method 2 results

Sulfur

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	90.1	93.2	94.4	84.7	90.7	78.0	25.8	33.5	33.1
(RSD)	(0.92)	(2.00)	(0.87)	(1.70)	(1.40)	(1.10)	(1.10)	(0.82)	(0.77)
Conc. %	17.0	17.8	17.4	16.4	16.6	16.5	5.50	6.25	6.17
Certified value	17.8 ~ 18.2			17.1			5.93		

Phosphorus

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	46.5	44.0	46.4	42.8	45.6	38.8	13.9	15.7	15.3
(RSD)	(1.80)	(0.86)	(0.69)	(0.43)	(0.37)	(0.52)	(0.76)	(1.70)	(0.49)
Conc. %	8.42	8.40	8.55	8.30	8.26	8.22	2.94	2.93	2.85
Certified value	8.3 ~ 8.7			8.2			2.85		

Zinc

Sample	Lubrizol 677A			Hitec 7169			Oronite 260		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Conc.	51.1	50.7	52.4	46.4	49.9	42.4	15.0	17.2	17.2
(RSD)	(0.51)	(0.21)	(1.30)	(0.43)	(1.00)	(1.60)	(1.60)	(0.70)	(0.46)
Conc. %	9.67	9.68	9.65	9.00	9.11	3.17	3.17	3.21	3.21
Certified value	8.85 ~ 9.65			9.00			3.15		

Table 4. Mean values and standard deviations for sulfur, phosphorus and zinc content(%) in lubricating oils as determined by ICP-AES following two different digestions

Sample	Method	Sulfur	Phosphorus	Zinc
Lubrizol 677A	method 1	17.9±0.15	8.78±0.07	9.56±0.11
	method 2	17.4±0.40	8.46±0.08	9.67±0.02
	certified values	17.8~18.2	8.3~8.7	8.85~9.65
Hitec 7169	method 1	17.0±0.26	8.28±0.09	9.10±0.12
	method 2	16.5±0.10	8.26±0.04	9.03±0.07
	certified values	17.1	8.2	9.0
Oronite 260	method 1	5.94±0.14	2.82±0.06	2.95±0.17
	method 2	5.97±0.41	2.91±0.05	3.20±0.02
	certified values	5.93	2.85	3.15

Table 5. Recovery of S, P and Zn added to reconstituted Lubrizol 677A. The sample was digested by method 1 and method 2 and measured by ICP-AES. Each result is the mean of five determinations

Element	Method	Certified values (mg/L)	Amount added (mg/L)	Total calculated (mg/L)	Amount found (mg/L)	Recovery (%)
Sulfur	method 1	39.5±1.0	10	49.5±1.0	50.3±0.3	100
	method 2	44.4±1.0	10	54.4±1.0	55.5±0.4	100
Phosphorus	method 1	81.8±2.8	10	91.8±2.8	91.7±0.8	102
	method 2	92.0±2.8	10	102±2.8	102±0.5	102
Zinc	method 1	43.0±2.0	25	68.0±2.0	69.3±0.7	102
	method 2	48.0±2.0	25	73.0±1.0	74.2±0.3	102

4. 결 론

상업용 엔진 윤활유 시료를 마이크로파 분해장치를 이용하여 단시간에 분해한 다음 S, P 그리고 Zn을 동시에 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 산의 종류에 따른 분해효율의 검토에서는 두 방법 모두 50분 이내에 윤활유 시료가 완전히 분해되었으며, 질산과 과산화수소를 사용한 방법에서 낮은 압력을 나타내었다. 각각의 윤활유 시료에 대한 측정 결과는 다른 분석방법과 비교하여 우수한 정확성과 재현성을 보였으며, 이러한 마이크로파 분해법을 이용한 빠른 전처리 방법

은 다른 여러 종류의 오일 시료나 다량의 지방 성분을 함유하고 있는 시료에 적용할 수 있으며, 다른 분석법의 시료 전처리 방법으로도 그 응용성이 높다고 판단된다.

참고문헌

1. Blake, C. J., *Sci. Tech. Surv.*, 122(1980).
2. Z. Sulcek and P. Povondra, "Methods of Decomposition in Inorganic Analysis" CRC Press, Boca Raton, FL. 1989.
3. H. M. Kingston and L. B. Jassie, "Introduction to Microwave Sample Preparation, Theory and Practice" American Chemical Society, Washington, DC, 1988.
4. A. Abu-Samra, J. S. Morris and S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.* **47**, 1475(1975).
5. A. Abu-Samra, J. S. Morris and S. R. Koirtyohann, *Trace Subst. Environ. Health*, **9**, 297-301(1975).
6. K. Ganzler, A. Salgo and K. Ualko, *J. Chromatogr.*, **371**, 299(1986).
7. B. Charles and J. R. Rhoades, *J. Anal. Spectrom.*, **11**, 751(1996).
8. C. Y. Zhou, M. K. Wong, L. L. Koh and Y. C. Wee, *Anal. Science.*, **12**, 471(1996).
9. M. A. de la Fuente and M. Juarez., *Analyst*, **120**, 107(1995).
10. C. Y. Zhou, M. K. Wong and L. L. Koh, *J. Anal. Spectrom.*, **11**, 585(1986).
11. S. L. Jeng and C. P. Yang, *Poultry Science*, **74**, 187(1995).
12. R. Larson and C. S. Scanley, *Sci. Lub.*, **10**, 12(1958).
13. ASTM Method D516-82, "Standard Test Methods for SULFATE ION IN WATER", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1985.
14. ASTM Method D515-82, "Standard Test Methods for PHOSPHORUS ION IN WATER", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1985.
15. ASTM Method D1091-81, "Standard Test Methods for PHOSPHORUS IN LUBRICATING OILS AND ADDITIVES", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1985.
16. R. K. Siegfriedt, J. S. Wiberley and R. W. Moore, *Anal. Chem.* **23**, 1008(1951).
17. H. Buss, H. W. Kohlschutter and M. Preiss, *Z. Anal. Chem.*, **214**(2), 106(1965).
18. R. Bock, "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", 1st Ed., John Wiley and Sons, New York, 1979.
19. K. W. Pratt, H. M. Kingston, W. A. MacCrehen and W. F. Koch, *Anal. Chem.*, **60**, 2024-2027 (1988).
20. M. Würfels, E. Jackwerth and M. Stöppler, *Anal. Chim. Acta.*, **226**, 1-41(1989).