



キーワード

プロセス監視および品質管理のためのパッケージ添加剤および未使用潤滑油中の元素組成の信頼性の高い効率的な分析

概要

高分解能 ICP-OES による、有機溶媒希釈した潤滑油と添加剤の組成と品質に関連する元素の、干渉のない正確な分析

高分解能 ICP-OES による ASTM D4951 に準拠した潤滑油中の添加元素の分析

はじめに

潤滑油は機械を動かす上でとても重要な役割を果たしています。バリウム、ホウ素、カルシウム、銅、マグネシウム、モリブデン、リン、硫黄、亜鉛などの元素は、潤滑油の添加剤として使用され、耐摩耗性、防錆性、酸化防止性、摩擦防止性などの潤滑能力や特性を向上させます。これらの元素の量は、潤滑剤の作用に大きく影響します。そのため、迅速かつ正確な分析は、潤滑油の製造において極めて重要です。

元素分析は、一般的に蛍光 X 線分析法、原子吸光分析法 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) によって行われます。

ICP-OES は迅速な多元素分析が可能で、感度が高く、広いリニアダイナミックレンジを持っているため、元素分析には最適な分析装置です。この優れた性能は、ICP-OES が ASTM D4951 における新しいオイル試験とパッケージ添加剤分析に推奨される技術であることを意味します。しかし、高粘度やマトリックスの複雑さといった潤滑油の特性が ICP-OES 分析での課題です。

これらの課題は、粘性の低い溶媒でサンプルを希釈し、適切なサンプル導入システムを採用することで回避できますが、検出限界は悪くなります。有機溶媒による負荷が高まると、プラズマが不安定になり、消えてしまう可能性があります。炭素の燃焼が不十分だとトーチインジェクターにすすが形成されるため、緊急のメンテナンスが必要となり、ダウンタイムが発生します。スペクトル干渉はベースラインフィッティングに大きな影響を及ぼし、その結果、正確さを低下させ、また検出限界を悪くする可能性があります。このため、ICP-OES によるオイル分析には、優れたプラズマ性能、スペクトル分解能、感度を備えた装置が必要です。アナリティクイエナの PlasmaQuant 9100 Elite は、堅牢なプラズマ、優れた分離能、卓越した感度を特長とし、経済的なオイル評価に最適です。

これらの優れた分析能力は、4つの主要コンポーネントからもたらされます。頑丈な4重管誘導コイルを備えたフリーランニング高周波ジェネレーターは、潤滑油サンプルに信頼性の高いプラズマ性能を提供します。堅牢なプラズマは、

高濃度の有機サンプルを容易に導入でき、長期安定性を提供します。

高分解能光学系と CCD（電荷結合素子）検出器により、優れたスペクトル分解能を実現しており、十分に分離された分析線による干渉のない分析が可能です。CCD 検出器は分析波長とバックグラウンドの強度を同時に測定するため、バックグラウンドの自動補正が可能です。垂直プラズマ形状の V シャトルトーチは、すすの発生やメモリーの影響が測定の問題にならないことを意味します。通常の分析では、V シャトルトーチの設計によってメンテナンスが容易になり、装置のダウンタイムと消耗品コストが低減されます。

さらなる利点としては、デュアルビュープラスプラズマ測光により、高濃度の元素分析でも光学的飽和に陥ることなく、ASTM D4951 の推奨波長を使用できるため、オイル分析の簡便性が大幅に向上することです。さらに、微量元素や主成分元素を 1 回のサンプル分析で定量できる場合が

多く、手間のかかるサンプル前処理の必要性を減らすことができます。

このアプリケーションノートでは、ASTM D4951 に準拠した潤滑油の分析を紹介します。ASTM D4951 は、“誘導結合プラズマ原子発光分光法による潤滑油中の添加剤元素の添加元素定量”^[1] の標準試験法です。この試験法には 9 つの要素が含まれており、パッケージ添加剤や未使用の潤滑油が元素組成に関する要件を満たしているかどうかを確認するために使用することができます。

サンプルと分析条件

サンプルと試薬

ギアオイル、エンジンオイル、および幅広い粘度範囲の 3 種類の潤滑油添加剤について元素分析を行いました。標準試料およびサンプル調製には以下の試薬を使用しました：CONOSTAN® S21+K 多元素オイル分析用標準試薬 885 mg/kg (SCP Science)、1000 mg/kg 硫黄オイル分析用標準試薬 (SCP Science)、1000 mg/kg イットリウムオイル分析用標準試薬 (SCP Science)、20 および 75 cSt ブランクオイル (SCP Science)、ケロシン (Fisher Scientific)。

サンプルと標準の前処理

サンプル前処理は容易で、分析対象に対して一貫性があり、サンプルの粘度を下げ、干渉の可能性を低減するような方法で行いました。イットリウムを内標準元素として使用しました。イットリウム標準溶液は、最終濃度が 2 mg/kg になるようにケロシンで希釈しました。このイットリウム溶液を各サンプルおよび検量線用標準の希釈液として使用しました。サンプルと検量線用標準との粘度差を小さくするため、必要に応じて 75cSt のブランクオイルを加え、最終的に 5 重量%のオイルを含む溶液としました。D4951 によると、希釈液中のサンプル質量%は一定でなければならず、1%～5%の範囲でなければなりません。パッケージ添加剤に

含まれる元素濃度は、最終的な潤滑油に比べて非常に高いのが一般的であるため、希釈液を添加する前に必要に応じて 20 cSt ブランクオイルで重量法による 10 倍希釈を行いました。

検量線用ブランクは、イットリウム溶液で 75 cSt ブランクオイルを希釈しました。各検量線用標準は、必要な濃度になるようにストックスタンダードを重量法で希釈調製しました。多元素金属標準試薬は金属スルホン酸塩から作製されているため、1000mg/kg の硫黄オイル分析用標準とは別々に標準溶液を調製しました。

検量線

ブランクと 40mg/kg の多元素と硫黄のワーキングスタンダード溶液を用いた 2 点検量線を作製し、試料とチェック標準物質を分析しました。D4951 に従い、すべての元素において検量線の直線範囲は、選択したワーキングスタンダードより低濃度および高濃度、これらの中間濃度の標準溶液の測定を行い、一度確認する必要があります。これらの標準濃度を表 1 に示します。

表 1: 直線検量線範囲を決定するための検量線標準(mg/kg)

元素	濃度									
	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8	Std. 9	Std. 10
S	1	5	10	25	50					
B, Ba, Ca, Cu, Mg, Mo, P, Zn						1	5	10	25	50

装置設定

分析には、PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES と、有機サンプル導入キットを使用しました。サンプル分析前に必要なウォームアップ時間はわずか 10 分でした。プラズマには酸素を添加しませんでした。サンプルの均一性を確保するために、Teledyne CETAC Oils 7400 ホモジナイジングデュアルマトリックスオートサンプラーを使用しました。装置パラメーターを表 2 に示します。

表 2: 測定条件

パラメーター	設定
パワー	1350 W
プラズマガス	14 L/min
補助ガス	1.5 L/min
ネブライザーガス	0.4 mL/min
ネブライザー	コンセントリック, 1.0 mL/min, ほうけい酸ガラス
スプレーチャンバー	ディップチューブ付きスプレーチャンバー 50 mL, ほうけい酸ガラス
アウター/インナーチューブ	石英/石英
インジェクター	石英, 内径: 1 mm
ポンプチューブ	ハイトン (黒, 黒)
サンプルポンプ流量	1 mL/min
ファストモード	2 mL/min
遅延時間	60 s
洗浄時間	60 s
トーチ位置*	-2 mm

* インジェクターとコイルの間隔を広げることで、インジェクター先端部への炭素の堆積を抑制

メソッドパラメーター

ASTM 規格では、分析波長を標準として推奨しています。スペクトル分解能に優れたアナリティクイエナの PlasmaQuant 9100 Elite を使用すれば、干渉の問題なく各波長を選択できます。アナリティクイエナの ASpect PQ ソフトウェアの自動バックグラウンド補正 (ABC) 機能をデータ解析に利用しました。ABC 機能は、サンプル分析中、全スペクトルバックグラウンドに対して自動的にベースラインを設定します。ASTM D4951 に準拠した分析のメソッドパラメータを表 3 に示します。

表 3: メソッドパラメーター

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	繰り返し回数	積分時間[s]	測定パラメーター		
						ピクセル数	ベースライン補正	補正
Y	371.030	axial/radial	peak	3	1	3	ABC*	-
B	249.678	axial	peak	3	1	3	ABC	Y
Ba	233.527	radial	peak	3	1	3	ABC	Y
Ca	315.887	attenuated axial	peak	3	1	3	ABC	Y
Cu	324.754	radial	peak	3	1	3	ABC	Y
Mg	285.213	radial	peak	3	1	3	ABC	Y

表 3: メソッドパラメーター (続き)

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	繰り返し回数	積分時間[s]	測定パラメーター		
						ピクセル数	ベースライン補正	補正
Mo	202.030	axial	peak	3	1	3	ABC	Y
P	213.618	axial	peak	3	1	3	ABC	Y
S	180.672	axial	peak	3	1	3	ABC	Y
Zn	213.856	radial	peak	3	1	3	ABC	Y

* 自動ベースライン補正

結果と考察

すべての元素で相関係数が 0.9999 以上の直線検量線が得られました。検量線を、決定係数 (R^2_{adj}) とともに図 1 に示します。ASTM D4951 では、ほとんどの元素について、低 mg/kg 範囲での検出が十分であると考えられます。

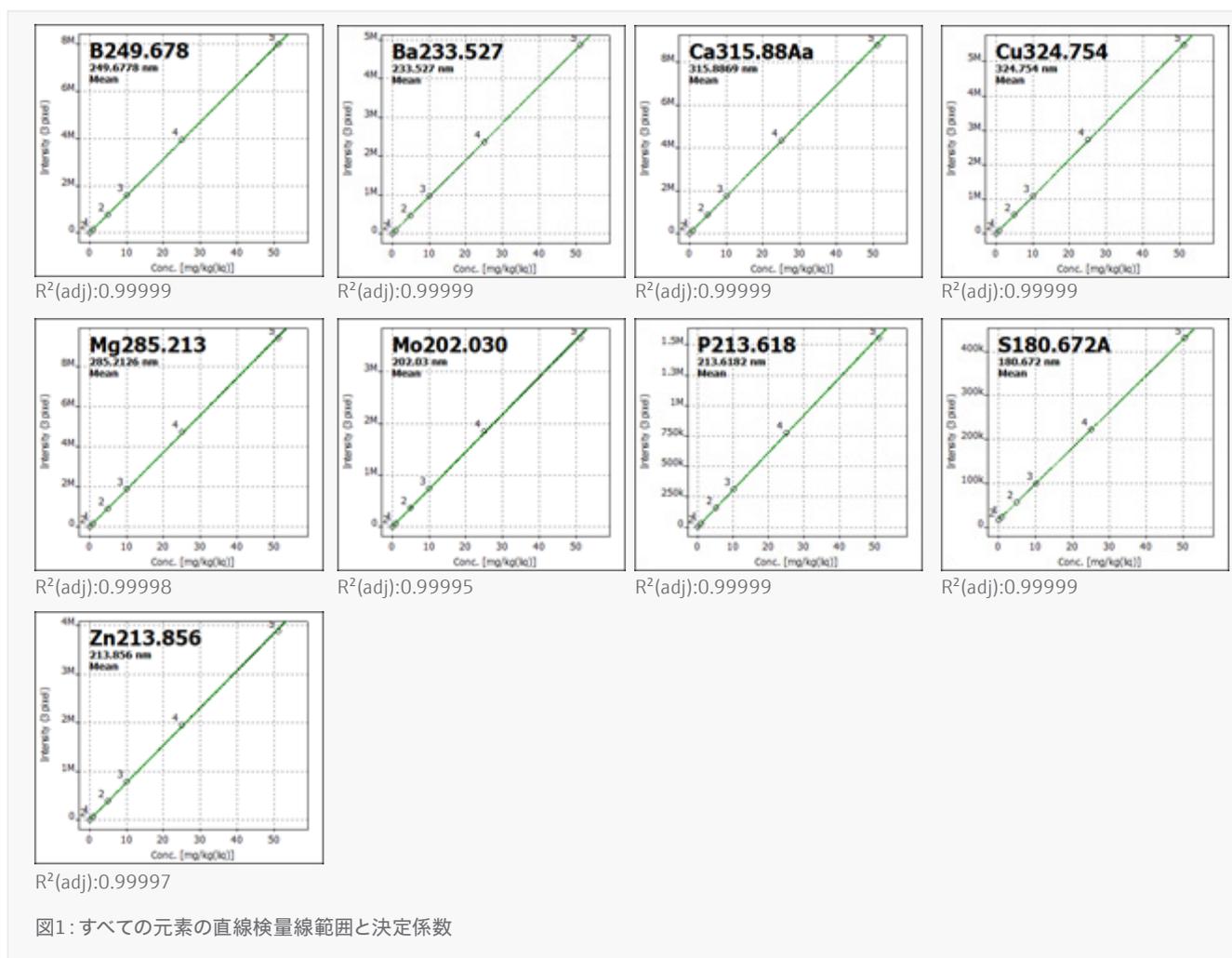


表 4 に、2 種類の未使用オイルサンプルと 3 種類の潤滑油添加剤の分析結果、および方法検出限界 (MDL) を示します。装置検出限界 (IDL) は、検量線用ブランクの 11 回の測定における標準偏差の 3 倍を用いて算出しました。装置検出限界とサンプル調製からなる MDL は、すべて $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲でした。各サンプルの 3 回分析値から算出した相対標準偏差 (RSD) は、2% 未満でした。

表4: 潤滑油とパッケージ添加剤の分析結果、および方法検出限界 (MDL)

元素	MDL [mg/kg]	濃度 [mg/kg]				
		ギアオイル	エンジンオイル	添加剤 1	添加剤 2	添加剤 3
B	0.034	2.25	274	173	2387	873
Ba	0.006	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0.118
Ca	0.028	<MDL	1134	1348	22010	11330
Cu	0.036	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Mg	0.016	0.06	12.6	626	107	2681
Mo	0.024	<MDL	513	17.6	777	444
P	0.080	2478	488	750	7946	6826
S	0.090	<MDL	1721	2797	28130	18100
Zn	0.016	0.05	553	819	8960	7914

一貫性のある正確な結果を得るため、また再校正やサンプルの再分析の必要性を減らすため、ICP-OES システムは長期安定性に優れていなければなりません。長期安定性は、5つのサンプルのバッチ後に品質管理基準を測定することによってテストしました。分析シーケンスを10回繰り返して、50サンプルのデータが得られました。それぞれの測定間で再校正は行いませんでした。

すべての元素について、品質管理基準の回収率は、D4951で要求される期待値の $\pm 5\%$ 以内でした(図2)。分析中、すすの発生やカーボンの堆積は見られませんでした。プラズマに酸素を添加することなく、優れた長期安定性が達成され、PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES が日常的なオイル分析に理想的であることが示されました。これらの結果は、この装置がプラズマと信号の安定性に優れ、日常的なオイル分析に容易に使用できることを示しています。

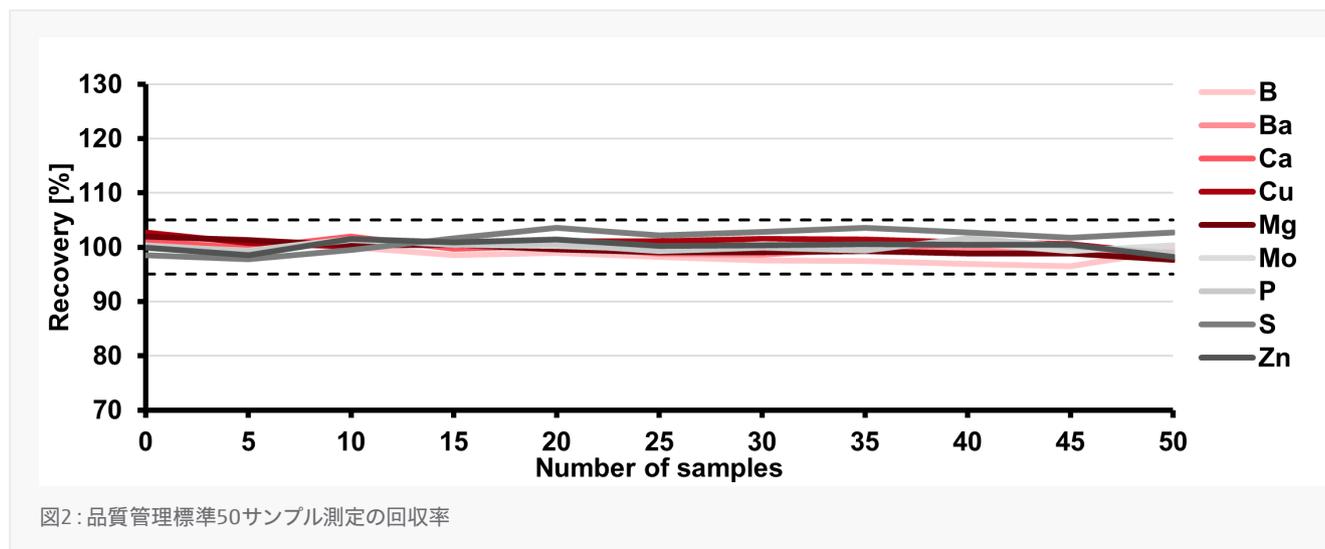


図2: 品質管理標準50サンプル測定の回収率

結論

アナリティクイエナの PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES は、潤滑油分析において卓越した精度と正確性を実証しました。この分析装置は、ASTM D4951 の要件を容易に満たすことができます。堅牢なプラズマと高いマトリックス耐性により、PlasmaQuant 9100 Elite はルーチンのオイル分析に理想的な装置となっています。独自のVシャトルーチは、カーボン析出を最小限に抑えるため、メンテナンスを最小限に抑えることができます。要約すると、アナリティクイエナの PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES は、潤滑油を正確、効率的、迅速に評価するための優れた装置です。



参考資料

- [1] ASTM D4951-14(2019), Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

この文書は、発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書より優先されることがあります。