

タービンオイル中の水分の オンサイト FTIR 定量分析

アプリケーションノート

著者

Frank Higgins

Agilent Technologies,
Connecticut, USA



概要

Agilent 5500t FTIR 分光光度計は、コンパクトで使いやすく、手頃な価格のシステムで、タービンのような高価な設備をリアルタイムでオンサイト分析できます。

5500t FTIR 分光光度計を用いて、酸化、添加剤消費および潤滑油中の水分レベルのような主要なパラメータを監視することができます。このアプリケーションノートでは、Agilent 5500t FTIR が、従来型の Karl Fischer 技術に付随する問題がなく、タービンオイル中の水分レベルを測定できる感度、正確さおよび精度があることを実証します。



Agilent Technologies

タービンオイル中の水分

測定を行うための重要なパラメータ

タービンオイル中の水分量は、装置の性能と寿命に重要です。タービンオイル中に混入した過剰な量の水分は、一般的には、水分の存在により生じた物理特性の変化により、タービンユニットの早期故障を引き起こします。水分の存在によって影響を受けるオイルの物理特性には、粘性（流れに対するオイルの抵抗）、固有の重力（水の密度に対するオイルの密度）、および表面張力（液体の表面分子間の粘性）が含まれています。これらの特性のすべては、コート、潤滑、および機械的な隙間の保護を行うオイルの性能に重要です。加えて、タービンオイル中の水分は、添加剤の消耗を促進します。また、酸化、ニトロ化およびワニス形成のような化学的劣化過程の原因になります。

求められるオンサイト分析

サンプルを採取した後で、迅速にオンサイトで水分を測定できる能力は、正確な水分レベルの結果を得る上で、大変役に立ちます。オフサイトでのオイル中の水分微量分析は、サンプルの保管、輸送あるいは、発送による水分濃度の変動の影響を受けます。さらに、タービンオイルは、オイルから分離される微小の水滴を生じる解乳化添加剤を含んでいるため、容器の底部と側面で濃縮します。この解乳化の作用が生じるまで時間がかかり、分析測定結果に大きな変動が生じます。また、オイルサンプルは、使用されるサンプル容器の種類に影響を受け、水分を吸収したり、失ったりします。

タービンオイル中の水分の測定

Karl Fischer (KF) 製の電量滴定装置は、タービンオイル中の水分の量を測定するために、一般的に使用されています。Karl Fischer は、オンサイト分析について、いくつか実用面で難点があります。それは、複雑なサンプル前処理、有害で高価な化学薬品の使用および分析にかかる時間などの問題です。しかしながら、KF 分析は、正確で精度のある結果が得られることから、オイル中の水分を分析するための「ゴールドスタンダード」メソッドと見なされています。

FTIR 分光分析は、Karl Fischer (KF) 製の電量滴定装置での水分測定に付随した多くの問題点を取り除きます。分光メソッドは、KF 測定よりも短い時間で行うことができ、試薬を必要としません。また、5500t 装置のような丈夫で簡便な FTIR システムが用いられる場合には、FTIR がオンサイト分析に適したものになります。Karl Fischer 製の電量滴定装置では、適切にコンディションされ、一晚、平衡にされた装置を用いて、分析に約 10 分から 15 分が必要です。KF 分析では、滴定装置にオイルを注入する前後に、精密天秤を用い、注意深くオイルの重量を測定しなければなりません。続けて行われる分析では、KF 装置を、再度、平衡するため、さらに約 5 分から 10 分がかかります。FTIR 分析にかかる時間は約 2 分です。ティッシュペーパーで簡単にクリーニングを行った後で、次のサンプル分析をただちに行うことができます。

このアプリケーションノートでは、5500t FTIR を用いた FTIR 分光分析が、タービンオイル中の水分測定に必要な分析領域内において、Karl Fischer と同様の正確さと精度であることを実例で示します。5500t を用いて、タービンオイル中の水分分析のために、2 つの FTIR メソッドを開発し、キャリブレーションを行い、ゴールドスタンダードの Karl Fischer 法と比較しました。

タービンオイル中の水分 – FTIR メソッド

使用済みのタービンオイル (C&C Oil Co.) を、最高の水分スタンダードを作成するために、水で均質化し、70 °C で、一晚、エージングしました。このスタンダードを使用済みの混合オイルの種々の量で希釈しました。混合オイルには、4 ヶ月点検のオイルおよび暗い琥珀色の劣化したオイルが含まれています。これらの希釈には、どれくらい「現状」のオイルが加えられたかに基づいて、水の量を決めました。サンプルをよく混合し、水の濃度を測定する Karl Fischer (KF) 製の電量滴定装置 (Metrohm 756 KF 電量計) で分析する前に約 1 時間、平衡にしました。5500t FTIR 分光光度計を用いて、赤外スペクトルを取り込む前に、サンプルを KF で 2 回繰り返して測定しました。準備したスタンダードについての水分の濃度は、22 ppm から 3720 ppm の範囲でした。最小二乗線形回帰の残差を得るため、各々のスタンダードサンプルについての水分の IR 吸光度測定を、相当する KF 水分データに対してプロットしました。オイル中の水分の定量予測値についての回帰モデルを開発するため、部分最小二乗を用いて、IR スペクトルも分析しました。

キャリブレーションの結果

5500t FTIR の測定結果と Karl Fischer の水分のデータの間で、IR 分析とキャリブレーションモデルは、大変良好な相関を示しています。5500t 分光光度計を用いて、オイル中の水分を定量測定するために、2 つの異なるメソッドを開発しました。一番目は、ベールの法則に従った簡単な従来型の IR 吸光度モデルであり、O-H 伸縮領域として知られている水分が強く吸収する IR スペクトルの領域を用いています。二番目のメソッドは、部分最小二乗 (PLS) ケモメトリクスモデルを用いた IR スペクトルの複数領域を使用しており、ノイズ、ベースライン変動および他の干渉要素の影響を減らします。

ベールの法則のモデル

一番目のメソッドでは、ピーク面積測定法により、オイル中で約 30 ppm の水の検出下限を得ることができます (図 1)。7 ppm から 270 ppm の範囲で KF 水の 15 サンプルの IR スペクトルが、ベール法則に従った線形キャリブレーションカーブを作成するために用いられました (図 2)。

図 1 で最も弱い水分の吸光度は、水分が 30 ppm (赤) ある新しいタービンオイルで、一番強い水の吸光度は、1460 ppm の KF 水で、青で示されています。相関係数が $R^2=0.977$ であり、バリデーションの標準誤差 (SEV) が ~40 ppm のキャリブレーションプロットを図 2 に示します (20~270 ppm 範囲)。キャリブレーションに対して、高濃度の水分スタンダードを追加することで、相関係数が、 $R^2=0.996$ に改善します。

それゆえ、このキャリブレーションは、低水分濃度 (<500 ppm) に合わせて最適化されます。しかし、必要ならば、500 ppm 以上の高い水分レベルに対しても正確に予測できます。

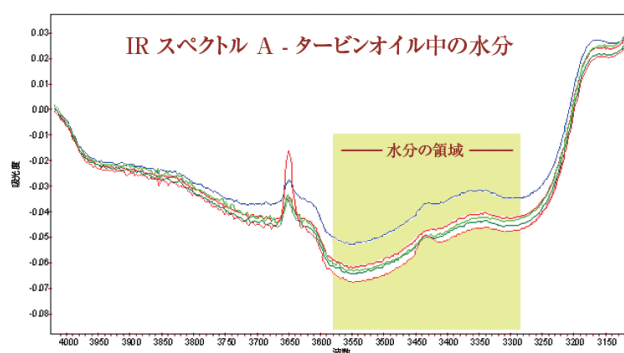


図 1. タービンオイルの IR スペクトルと拡張された水分の吸光度領域の重ね合わせ。最下位から最上位までの水分濃度値は、30 ppm (赤)、80 ppm (濃緑)、217 ppm (薄緑)、533 ppm (赤)、1460 ppm (青)

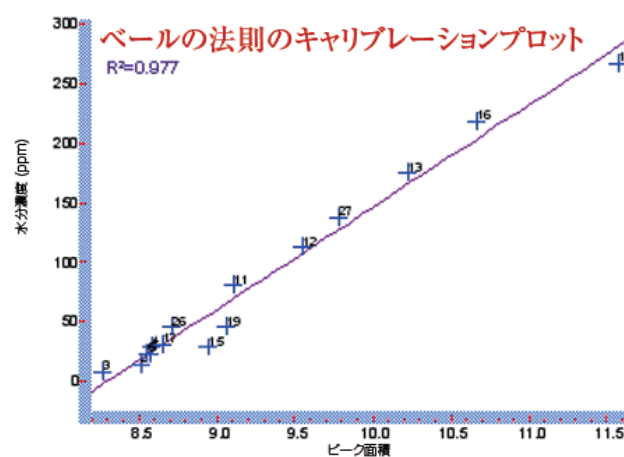


図 2. ベールの法則のピーク面積法を用いたタービンオイル中の水分のピーク吸光度面積に対する KF 水分値 (ppm) のキャリブレーションプロット

PLS モデル

PLS ケモメトリクスモデルでは、上述した従来型のベールの法則を用いた IR 吸光度メソッドより堅牢で正確なモデルを開発するために、最新の計算を用いています。オイル中の水分についての PLS とベールの法則の両方の定量法は、100 ppm の範囲での区分を行うには十分です (すなわち <100 ppm、100~200 ppm、200~300 ppm など)。一方で、PLS 法は、30~1500 ppm の全範囲にわたって、非常に正確な KF 水分予測値を提供します。

オイル中の水分に対する PLS 法を開発するために、7 ppm から 1460 ppm の水分の範囲をカバーしている 23 のスタンダードを使用しました。その次に、IR スペクトルを記録し、KF メソッドによって水分レベルを測定しました。その 2 つの結果のセットについて、部分最小二乗と相関をとりました。実際の KF 値に対する予測値は、図 3 にプロットされています。相関係数は、 $R^2=0.990$ を示しています。

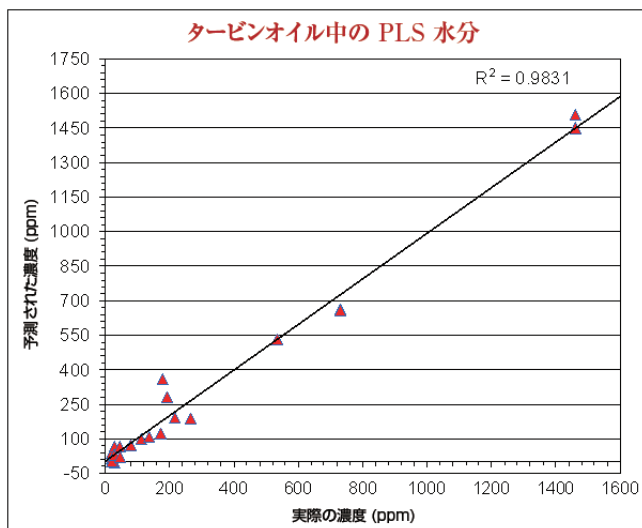


図3. Agilent 4500 シリーズ FTIR 分光光度計を用いた KF 値の実際プロットに対する PLS 予測値

予測

各々の FTIR メソッドを検証するため、15 の未知混合サンプルを水和タービンオイルとタービンオイルを混合することにより作成し、それらを KF (2 回繰り返し) と FTIR (3 回繰り返し) により測定しました。電量KF 性能を、100 ppm および1000 ppm の NIST リファレンススタンダードを用いて検証しました。タービンオイル中の水分の不均一の性質により、品質データを得るためには、混合することが重要であることがわかりました。環境と実験の要因から、KF の 2 回の繰り返し測定では、通常、30~60 ppm で変動し、100~1000 ppm の範囲で順次に測定されます。FTIR 水分予測は、同じサンプルについての繰り返し測定値が、同様な変動を示しました。KF と FTIR による繰り返し測定結果が、表 1 で比較されています。KF 測定値は、両方の FTIR メソッドで観測された値と良く一致しています。しかしながら、

PLS 予測値は、100~1500 ppm の範囲で、統計的により良くなっています。PLS 予測の平均値と KF データの平均値の間の標準偏差は、一つのサンプル (#11) を除いては、すべて 30 ppm 以下になっています (0~700 ppm 範囲)。ベールの法則のメソッドによる予測値は、0~100 ppm の範囲で良く一致しており、水分濃度を <100 ppm、100~200 ppm、200~500 ppm、500+ ppm の範囲に区分するには十分です。

バリデーション サンプル	ベールの法則 (ppm 水)	PLS (ppm 水*)	KF (ppm 水)
タービンオイル 1	26.5	-	27.5
タービンオイル 2	160	194.6	199.7
タービンオイル 3	125.2	139	145.1
タービンオイル 4	15.1	-	12.4
タービンオイル 5	21	-	19.8
タービンオイル 6	63	64.5	40.8
タービンオイル 7	251.8	219.3	215.3
タービンオイル 8	117.9	70.3	111.1
タービンオイル 9	539.3	685.4	663.3
タービンオイル 10	350	300	246
タービンオイル 11	340.7	367.3	285.7
タービンオイル 12	251.8	244.4	206.5
タービンオイル 13	2979.3	3780.5	367.4
タービンオイル 14	1100.3	1375	1027.5
タービンオイル 15	1219.2	1541.9	1362.4

結論

Agilent 5500t FTIR 分光光度計が、タービン装置の信頼性のある運転に極めて重要なレベルで、オイル中の水分を測定できます。

重要なことは、現場で水分レベルを測定する FTIR の能力により、従来のオイル分析ラボに送られて分析されるサンプルに比べて、正確で再現性の高い結果を迅速に得られることです。サンプルが空気に接すると、低 ppm の水のレベルが、時間当たりで変化することを観測しました。サンプル容器が、一晩、開かれていた場合には、初めの 200 ppm が 100 ppm 以下になりました。これは、サンプル容器が最上部まで満たされておらず、水分が容器の上部の空間に蒸発する場合にも当てはまります。容器の半分に満たされたサンプルが分析ラボに送られてきた時には、誤差のレベルがどのようなものか想像できるでしょう。

Agilent 5500t FTIR 分光光度計は、必要とされる警告レベルで水分を検出することができます。システムは、水の濃度が 100 ppm に達した時に警告することができ、その後で、水の濃度が 200 ppm に達した場合は、臨界点警告を出します。アジレントの可搬型分光光度計は、水分の分析に加えて添加剤の消費を測定することができ、タービンオイル中の酸化とニトロ化の副生成物のレベルも測定することができます。



本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

www.agilent.com/chem/jp

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2007, 2011
Published May 1, 2011
Publication Number 5990-7806JAJP



Agilent Technologies