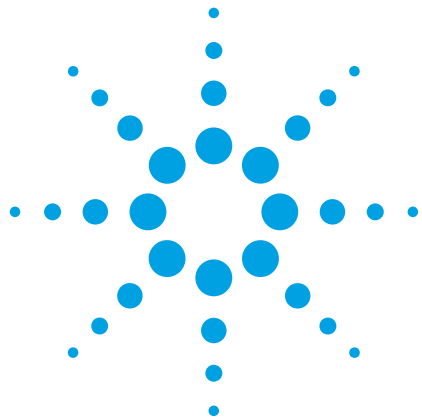




# ICP-MS を用いた 潤滑油中無機不純物の分析

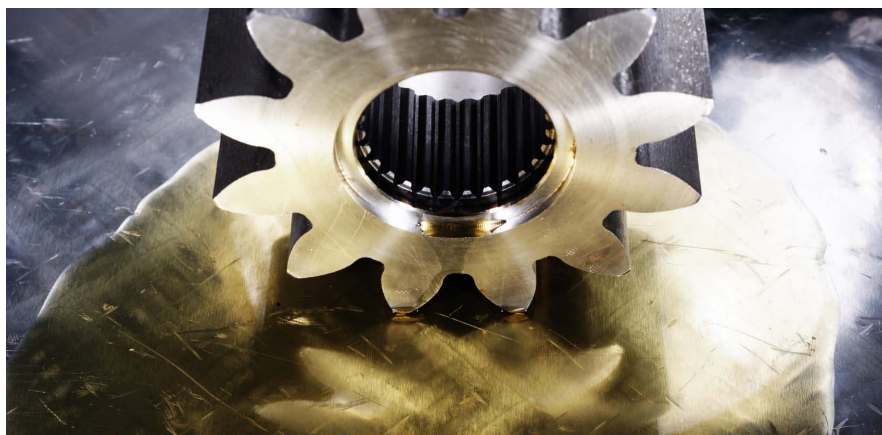
## アプリケーションノート

エネルギーと燃料

### 著者

高橋 純一、笠原 慧

アジレント・テクノロジー株式会社



### はじめに

石油化学製品中の金属分析に用いられる手法は、主に原子吸光光度法 (AAS) や蛍光 X 線分光法 (XRF)、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-OES) です (参考文献 1)。これらの手法では、一般的なアプリケーションで製品中の重要な金属に対して十分な検出限界を得ることができるため、ICP-MS のような新しい技術を用いてのメソッド改良はあまり重要視されていませんでした。1991 年～2005 年まで ASTM で定められている分析メソッドは AAS (参考文献 2、3、4) および ICP-OES (参考文献 5、6) です。この期間に発表された論文は、主に AAS や ICP-OES を用いた乳化作用 (参考文献 7)、溶媒抽出 (参考文献 8) など、サンプル前処理に関するものが主たるものでした。ICP-MS の高感度機能や、あらゆる産業で採用されている事実に関わらず、石油化学産業において ICP-MS はルーチン作業に用いられてこなかった理由は、石油製品と精製現場においては、ICP-MS ほどの高感度な分析装置が必要とされていなかったからです。



Agilent Technologies

また、超微量分析に用いられる高純度の有機試薬を購入することができなかった、という理由もあります。例えば、油の分析における金属標準物質を製造している会社はごく限られています。72 元素を ICP-MS で定量できるのにも関わらず、市販の有機試薬に含まれているのは 30 元素ほどです。これは ICP-OES での分析には十分な元素数です。

検出モードに関わらず、石油ベースのサンプルは ICP 装置にとって困難なものです。揮発性の有機溶媒を導入する際、プラズマを維持するのは非常に困難です。ICP 分析では、液体サンプルはネブライザによりエアロゾルに変換されます。このとき、冷却されたスプレーチャンバーを用いた場合でも、大量の溶剤蒸気が ICP のトーチに移送されます。トーチのチューブから出るサンプルのエアロゾルの小滴および粒子はプラズマの中央を通ります。しかし、高温のアルゴンプラズマは低温の有機蒸気より高い粘度を有するため、有機蒸気が通り抜けできません。キャリアガスの線速度がプラズマを貫通するのに十分高くなければプラズマは蒸気に囲まれ、結果として電磁結合がロードコイルと ICP の間で切り払われてしまいます。1.0 mm などより小さい内径のインジェクターを用いると気体の線速度が増し、サンプルエアロゾルがプラズマ内で押されて有機溶媒の導入が可能になりますが、感度は液体サンプルを用いた通常のインジェクターに比べおよそ 30 % 低減されてしまいます。ICP-MS 分析において、有機サンプル中の高濃度炭素マトリクスはサンプリングコーンやトーチに煤の沈殿物を残します。この沈殿を防ぐため、ICP-MS にてキャリアガスとして  $O_2$  ガスを加えることによりプラズマ内の炭素を分解できます。 $O_2$  の存在下で ICP を点火するには、ロバストな RF ジェネレータが必要です。ICP-MS を用いた石油サンプルの分析ではこれらの問題を解決しなければなりません。

Agilent 7700 シリーズ ICP-MS に搭載されている周波数マッチング型 RF ジェネレータは十分ロバストであるため、ほぼすべての有機溶媒において 1.5 mm のインジェクタートーチを使用することができます。さらに、酸素の存在下において有機溶媒を導入したままの ICP の点火が可能です。本資料では、Agilent 7700x ICP-MS を用いた潤滑油の分析をご紹介します。

## 実験方法

### 装置

Agilent 7700x ICP-MS には、標準装備であるガラス製同軸ネブライザ、石英スプレーチャンバー、コネクター管を用いました。サンプル吸引は内径 0.25 mm、70 cm のサンプルキャピラリー管を用いて自吸で行いました。装置の耐溶剤ペリスタルティックポンプをスプレーチャンバーの廃液排出に用いました。 $O_2$  ガスを導入することにより反応性が高まりニッケル製のコーンは劣化してしまうため、白金製のサンプリングコーンとスキマーコーンを用いました。Agilent I-AS オートサンプラーを用いてサンプル導入を自動化しました。

### 標準およびサンプル

すべての金属標準液は Conostan Oil Analysis Standards 社のものより調製しました。21 種類の金属元素 100 ppm を含む Conostans S-21 混合標準物質を原液とし、希釈することにより各元素を同じ濃度で含む溶液を調製しました。この溶液は微量および超微量分析において非常に便利ですが、ある元素の濃度が他のものよりはるかに高い場合は調整が必要です。少量および超微量元素を同時に定量する場合は、単元素標準溶液を S-21 に混合しました。なお、イットリウムの標準溶液をブランク油に加えて内部標準溶液としました。分析グレードの 0-キシレ

ンおよびケロシン (関東化学、日本) を希釈オイルサンプルのブランク溶液として用いました。潤滑油サンプルは様々なサプライヤーより購入しました。

## 手順

プラズマを点火する際は、イソプロピルアルコール (IPA) を吸引させました。SPEX 混合無機標準物質を IPA で希釈して調製した 1 ppb チューニング溶液をプラズマおよびイオンレンズパラメータの最適化に用いました。主な動作パラメータを表 1 に示します。ほぼすべてのレンズパラメータは装置のオートチューン機能にて最適化しました。水素リアクションおよびヘリウムコリジョンモードを用い、セルガスおよび流量以外のパラメータはすべての同一のものをを用いました。

表 1. ICP-MS 動作条件

| モード  |                   |        | H <sub>2</sub> | He   | LoHe |
|------|-------------------|--------|----------------|------|------|
|      | 安定時間              | 秒      | 5              | 30   | 30   |
| プラズマ |                   |        |                |      |      |
|      | RF 出力             | W      |                | 1600 |      |
|      | サンプリング深さ          | mm     |                | 8    |      |
|      | キャリアガス            | L/min  |                | 0.6* |      |
|      | メークアップガス          | L/min  |                | 0    |      |
|      | オプションガス**         | L/min  |                | 0.4  |      |
|      | スプレーチャンバ温度        | °C     |                | -5   |      |
| レンズ  |                   |        |                |      |      |
|      | 引出し 1             | V      |                | 0    |      |
|      | 引出し 2             | V      |                | -135 |      |
|      | セル入射              | V      |                | -30  |      |
|      | セル出射              | V      |                | -60  |      |
|      | オクタポールバイアス        | V      |                | -20  |      |
|      | Q ポールバイアス         | V      |                | -16  |      |
| セルガス |                   |        |                |      |      |
|      | H <sub>2</sub> 流量 | mL/min | 7              | 0    | 0    |
|      | He 流量             | mL/min | 0              | 5    | 4    |

\* ケロシンは 70 µL/min で自吸

\*\* 20 % 酸素と 80 % アルゴンのバランスガスを使用

オイルサンプルをおよそ 2 g 採取し、正確に秤量しケロシンに溶解しました (w/w)。最終的な希釈倍率は 100 またはそれ以下でした。サンプルは 300 ppb イットリウムを内部標準として用い外部検量線法にて分析しました。分析前にイットリウムをすべての溶液に手動で加えました (w/w)。表 2 に検量線用標準液の濃度の一例を示します。

表 2. 検量線用標準溶液のターゲット濃度

|    | 単位  | CALBLK | CALSTD1 | CALSTD2 | CALSTD3 | CALSTD4 |
|----|-----|--------|---------|---------|---------|---------|
| Na | ppm | 0      | 0.005   | 0.02    | 0.1     | 0.5     |
| Mg | ppm | 0      | 0.5     | 2       | 10      | 50      |
| P  | ppm | 0      | 0.5     | 2       | 10      | 50      |
| Ca | ppm | 0      | 2       | 8       | 40      | 200     |
| Zn | ppm | 0      | 0.5     | 2       | 10      | 50      |
| Mo | ppm | 0      | 0.1     | 0.4     | 2       | 10      |
| Al | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Fe | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Cd | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Ti | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| V  | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Cr | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Mn | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Ni | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Cu | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Ag | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Sn | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Ba | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |
| Pb | ppb | 0      | 0.2     | 0.8     | 4       | 20      |

結果と考察

希釈溶液の選択

キシレンはオイルサンプルの希釈溶液としてよく用いられ、特に原油サンプルはキシレンによく溶解します。しかし、1 ppb など低濃度の金属標準物質の安定性を考慮すると、キシレンは必ずしも希釈溶液として最適な選択肢ではありません。そこで、NIST SRM 1848 の分析を行い、低微量元素の不純物レベルで利用可能かどうかをケロシンおよびキシレンで比較しました。表 3 の定量結果で大きな違いは見られず、本実験によりケロシンを潤滑油の希釈溶液として採用しました。

表 3. NIST 1848 潤滑油標準物質 (Lubricating Oil Additive Package) の分析結果

|        | ケロシン | キシレン | 認証値 % (不確かさ)  |
|--------|------|------|---------------|
| カルシウム  | 0.36 | 0.36 | 0.359 (0.011) |
| マグネシウム | 0.78 | 0.83 | 0.821 (0.038) |
| リン     | 0.78 | 0.88 | 0.788 (0.028) |
| 亜鉛     | 0.87 | 0.93 | 0.873 (0.022) |

検出限界 (DL) およびバックグラウンド相当濃度 (BEC)

表 4 に検量線の DL および BEC を示します。予想通り、ICP-MS を用いると ICP-OES に比較して DL や BEC が 1~2 桁優れていることが分かりました。希釈溶液に存在する元素の不純物を考慮しても、この値は最良のものとなりました。分析手順を簡略化するため、市販の試薬の更なる精製は行いませんでした。

表 4. ケロシン中元素の DL および BEC

|    | m/z | モード            | DL (ppb) | BEC (ppb) |
|----|-----|----------------|----------|-----------|
| B  | 10  | H <sub>2</sub> | 0.85     | 2.1       |
| Na | 23  | H <sub>2</sub> | 0.41     | 2.8       |
| Mg | 24  | H <sub>2</sub> | 0.59     | 0.66      |
| Al | 27  | LoHe           | 0.096    | 0.092     |
| P  | 31  | He             | 58       | 95        |
| Ca | 40  | H <sub>2</sub> | 0.42     | 0.68      |
| Ca | 44  | H <sub>2</sub> | 0.63     | 0.60      |
| Ti | 49  | LoHe           | 0.14     | 0.036     |
| V  | 51  | He             | 0.013    | 0.004     |
| Cr | 52  | H <sub>2</sub> | 0.045    | 0.016     |
| Fe | 54  | H <sub>2</sub> | 0.11     | 0.078     |
| Mn | 55  | He             | 0.031    | 0.008     |
| Ni | 60  | He             | 0.045    | 0.037     |
| Cu | 63  | He             | 0.06     | 0.17      |
| Zn | 66  | He             | 0.12     | 0.14      |
| Zn | 67  | He             | 0.47     | 0.20      |
| Mo | 95  | He             | 0.087    | 0.11      |
| Mo | 97  | He             | 0.049    | 0.096     |
| Ag | 107 | He             | 0.012    | 0.01      |
| Cd | 114 | He             | 0.015    | 0.008     |
| Sn | 118 | He             | 0.064    | 0.062     |
| Ba | 137 | H <sub>2</sub> | 0.018    | 0.008     |
| Pb | 208 | He             | 0.015    | 0.03      |

### 回収試験

対象となる分析メソッドを評価するため、添加回収試験を行いました。一部合成のオイルサンプルを希釈し、標準を添加しました。結果を表 5 に示します。P および Ca の回収率は、無添加のものとは比べ、低濃度の添加標準から影響を受けました。

表 5. 添加回収試験

|    | 添加された濃度 | 測定値   |      | 回収率 (%) |
|----|---------|-------|------|---------|
|    |         | 無添加   | 添加   |         |
| B  | 50 ppb  | 4.3   | 47   | 85      |
| Na | 0.1 ppm | 0.023 | 0.12 | 99      |
| Mg | 10 ppm  | 0.11  | 10   | 101     |
| Al | 4 ppb   | 17    | 21   | 107     |
| P  | 10 ppm  | 25    | 36   | 116     |
| Ca | 10 ppm  | 32    | 44   | 121     |
| Ti | 4 ppb   | 4.9   | 8.7  | 97      |
| V  | 4 ppb   | 1.9   | 5.8  | 96      |
| Cr | 4 ppb   | 0.64  | 5.6  | 123     |
| Mn | 4 ppb   | 4.4   | 8.8  | 108     |
| Fe | 4 ppb   | 1.9   | 6    | 103     |
| Ni | 4 ppb   | 1.2   | 5.5  | 107     |
| Cu | 4 ppb   | 0.098 | 4.5  | 109     |
| Zn | 10 ppm  | 29    | 39   | 101     |
| Mo | 2 ppm   | 3.3   | 5.4  | 108     |
| Ag | 4 ppb   | 0.029 | 4.6  | 113     |
| Cd | 4 ppb   | 3.2   | 7.5  | 107     |
| Sn | 4 ppb   | 0     | 3.9  | 101     |
| Ba | 4 ppb   | 0.97  | 5.4  | 111     |
| Pb | 4 ppb   | 7.2   | 11   | 99      |

### 市販の潤滑油の分析

フルマスペクトルの解析より、元素間の濃度差は様々であることが分かりました。いくつかの元素の濃度は高く、顕著に低いものもありました。検量線は、希釈倍数 100 で十分であると判断しました。少量および微量元素の分析結果は表 6 に、超微量元素の結果は表 7 に示します。

### 長期的な安定性

19 元素を添加したオイルサンプルを 5 時間分析し、長期安定性を確認しました。ここでは、最も難しいケースである 10 倍希釈のオイルサンプル (一部合成油) を用いました。100 ppb S-21 をサンプルに添加し、スパイクした濃度をモニターしました。規格化された濃度と RSD% を図 1 に示します。非常に低い希釈倍率 (高マトリクスレベル) を考慮すると、良好な安定性となりました。

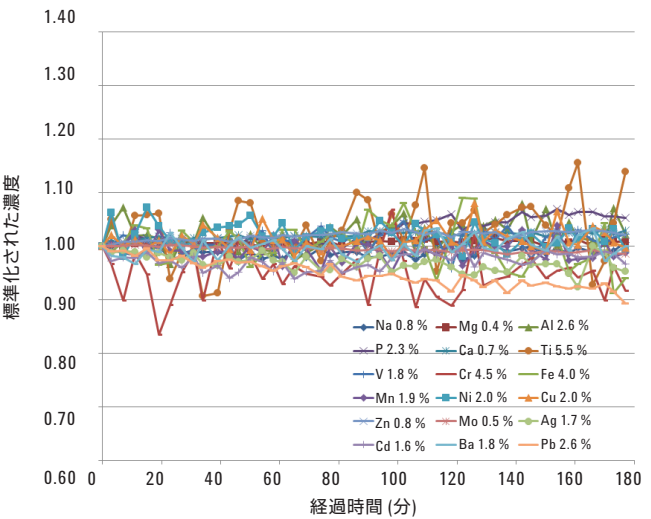


図 1. 10 倍希釈されたオイルサンプルに添加された元素の長期安定性

表 6. 市販の潤滑油中の少量および微量元素の濃度 (mg/kg、ppm)

|   |        | <sup>23</sup> Na | <sup>24</sup> Mg | <sup>27</sup> Al | <sup>31</sup> P | <sup>44</sup> Ca | <sup>54</sup> Fe | <sup>66</sup> Zn | <sup>97</sup> Mo | <sup>114</sup> Cd |
|---|--------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| A | 鉱油     | 1.4              | 11               | 0.75             | 1100            | 3000             | 0.23             | 1100             | 110              | 0.096             |
| B | 鉱油     | 2.6              | 20               | 1.1              | 1900            | 5100             | 0.42             | 1700             | 200              | 0.17              |
| C | 鉱油     | 1.9              | 18               | 1.1              | 1100            | 2900             | 0.33             | 1100             | 960              | 0.78              |
| D | 一部合成溶液 | 0.21             | 2                | 0.11             | 5.4             | 360              | 0.042            | 13               | 1.3              | 0.0013            |
| E | 一部合成溶液 | 0.51             | 1800             | 0.6              | 1800            | 1200             | 0.33             | 1900             | 2.1              | 0.0048            |
| F | 鉱油     | 2.2              | 30               | 0.14             | 690             | 1600             | 0.16             | 750              | 0.11             | 0.0051            |
| G | 鉱油     | 9                | 1100             | 1.6              | 1300            | 1400             | 0.84             | 1400             | 0.051            | 0.022             |
| H | 鉱油     | 2.3              | 7.8              | 0.39             | 780             | 2000             | 0.2              | 870              | 230              | 0.19              |
| I | 一部合成溶液 | 0.99             | 13               | 0.22             | 780             | 2200             | 0.17             | 840              | 78               | 0.069             |
| J | 鉱油     | 0.13             | 8.4              | 0.69             | 780             | 2100             | 0.09             | 870              | 81               | 0.075             |
| K | 合成溶液   | 0.96             | 9                | 0.29             | 750             | 2100             | 0.16             | 810              | 78               | 0.075             |
| L | 一部合成溶液 | 0.9              | 3.6              | 0.54             | 810             | 1100             | 0.16             | 990              | 110              | 0.11              |
| M | 鉱油     | 0.69             | 720              | 0.48             | 780             | 1200             | 0.21             | 870              | 81               | 0.075             |
| N | 一部合成溶液 | 0.99             | 8.4              | 0.39             | 780             | 2200             | 0.17             | 840              | 81               | 0.072             |
| O | 一部合成溶液 | 0.96             | 7.5              | 0.39             | 720             | 2100             | 0.15             | 780              | 78               | 0.069             |

表 7. 市販の潤滑油中の超微量元素の濃度 (µg/kg、ppb)

|   |        | <sup>49</sup> Ti | <sup>51</sup> V | <sup>52</sup> Cr | <sup>55</sup> Mn | <sup>60</sup> Ni | <sup>63</sup> Cu | <sup>107</sup> Ag | <sup>118</sup> Sn | <sup>137</sup> Ba | <sup>208</sup> Pb |
|---|--------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| A | 鉱油     | 39               | 63              | 51               | 130              | 29               | 5.1              | n.d.              | 5.1               | 11                | 19                |
| B | 鉱油     | 51               | 100             | 66               | 210              | 45               | 9.3              | n.d.              | 5.1               | 20                | 30                |
| C | 鉱油     | 81               | 54              | 21               | 75               | 26               | 6                | 0.45              | 7.5               | 10                | 19                |
| D | 一部合成溶液 | 8.7              | 5.7             | 2.6              | 12               | 2.7              | n.d.             | n.d.              | n.d.              | 1.5               | 4.5               |
| E | 一部合成溶液 | 220              | 51              | 45               | 170              | 150              | 6.3              | 0.81              | n.d.              | 17                | 33                |
| F | 鉱油     | 45               | 17              | 16               | 66               | 36               | 45               | 1.1               | 2.5               | 6600              | 75                |
| G | 鉱油     | 84               | 120             | 48               | 570              | 90               | 20               | 1.7               | 6.6               | 9.9               | 99                |
| H | 鉱油     | 27               | 9.3             | 33               | 93               | 54               | 8.7              | n.d.              | 3.9               | 17                | 20                |
| I | 一部合成溶液 | 120              | 12              | 29               | 87               | 21               | 3.6              | n.d.              | 1.8               | 9.6               | 14                |
| J | 鉱油     | 39               | 19              | 17               | 60               | 39               | 6                | n.d.              | n.d.              | 11                | 14                |
| K | 合成溶液   | 480              | 8.7             | 27               | 87               | 17               | 3.6              | n.d.              | n.d.              | 8.4               | 14                |
| L | 一部合成溶液 | 150              | 63              | 20               | 63               | 36               | 3.9              | n.d.              | n.d.              | 33                | 240               |
| M | 鉱油     | 39               | 42              | 20               | 81               | 24               | 3                | n.d.              | 33                | 4.2               | 9                 |
| N | 一部合成溶液 | 24               | 39              | 30               | 87               | 21               | 2.7              | n.d.              | n.d.              | 10                | 11                |
| O | 一部合成溶液 | 21               | 33              | 33               | 84               | 23               | 3                | n.d.              | n.d.              | 7.2               | 9.3               |

## 結論

ICP-MS を潤滑油中の金属分析に用いることにより、ICP-OES と比べ、検出できる元素の濃度範囲が、0.5 ppb から 5000 ppm に広がることが分かりました。ロバスト性や安定性、感度の観点から、ICP-MS は ICP-OES や AAS より優れた性能を提供することが分かりました。

## 参考文献

1. J. R. de Souza, E. F. dos Santos, C. B. Duyck and T. D. Saint' Pierre, *Spectrochim.Acta*, Part B, 66, 368-372 (2011)
2. ASTM D3237-12, Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy, originally approved in 1973, currently approved in 2012.
3. ASTM D4628-05, Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry, originally approved in 1986, currently approved in 2011.
4. ASTM D5863-00a, Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, originally approved in 1995, currently approved in 2011.
5. ASTM D5185-09, Standard Test Method for Determination of Additive elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils, originally approved in 1991, currently approved in 2009.
6. ASTM D7111-11, Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels, approved in 2005.
7. D. M. Brum, C. F. Lima, N. F. Robaina, T. C. O. Fonseca and R. J. Cassella, *Spectrochim.Acta*, Part B, 66, 338-344 (2011)
8. M. Rahmani and M. Kaykhaii, *Microchim.Acta*, 174, 413-419 (2011)

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Published October 16, 2013

Publication number:5991-3263JAJP



**Agilent Technologies**