

アドバンスドバルブシステムと Agilent 5110 ラディアルビュー ICP-OES による オイルサンプル中の金属測定の実産性の 向上

アプリケーションノート

石油化学

著者

Neli Drvodelic

Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

ICP-OES によるラディアル測光プラズマを使用したオイル中の金属測定は確立されたテクニックであり、特に、ASTM 標準試験手法 D5185-13 を導入しているラボでは定評があります。このメソッドでは、使用後と使用前の潤滑油およびベースオイル中の 22 種類の元素の高速測定用、使用後のオイル中の Fe、Cu、Al などの磨耗金属の高速スクリーニング用に ICP-OES を指定しています。機器の摩耗についての条件をモニタリングしたり、添加剤パッケージの混合効率を示したり、ベースオイルの金属含有量についての品質保証のために、分析者はこのテストを用います [1]。

Agilent 5110 ラディアルビュー (RV) ICP-OES は堅牢かつ高速な分析とランニングコストの低減を実現します。この実験では、5110 RV を Agilent SPS 4 オートサンブラおよび Agilent AVS 6 アドバンスドバルブシステムと組み合わせることにより、ワークフローを簡素化し、真度、精度、安定性、再現性を維持したまま生産性を飛躍的に向上することができました。サンプル分析時間が短縮されるため、1 サンプルあたりのアルゴン消費量が大幅に少なくなり、ハイスループット分析ラボの大幅なコスト削減につながります。



Agilent Technologies

実験方法

使用機器と測定条件

この分析には、Agilent 5110 RV ICP-OES を使用しました。この専用ラディアルビュー (RV) 構成は有機サンプルの分析に最適です。プラグ & プレイ型のトーチメカニズムにより、垂直配置トーチの位置が自動的に調整され、すべてのガスが接続されるので、迅速な分析開始が可能になると同時に、オペレータに依存することなくトーチローディングの再現性が確保されます。トーチへ入る 3 つのガスラインのマスフローコントローラとカラムコンパートメント光学系によって、図 2 の長期安定性プロットに見られるように、発光信号の長期安定性が容易に実現します。

困難なサンプルを分析するために、RF システムはプラズマ条件を高速で調整できる必要があります。5110 RV ICP-OES のフリーランニングのソリッドステート高周波 (SSRF) ジェネレータは、これらの困難に対応して、メタノールやガソリンなどの揮発性有機溶媒からケロシンなどの半揮発性有機溶媒までのさまざまな有機サンプルを処理できます。この利点は、プラズマガス流量を高くしなくても、水溶液に使用されるプラズマ条件と類似したプラズマ条件を有機溶媒にも使用できることです。さらに、A-Solv のようなケロシンベースの溶媒中で摩耗金属を分析する場合、補助ガスフローに Ar/O₂ を追加したり電子冷却スプレーチャンバを使用する必要はありません。

Agilent SPS 4 オートサンブラを用い 6 ポートのアドバンスドバルブシステム (AVS 6) と組み合わせて自動的にサンプルを供給しました [2]。AVS 6 では高速ポンプにより取り込みを最小に抑え、制御されたバブルインジェクションにより安定化および洗浄を支援して、有機溶媒サンプル分析のハイスループトおよび優れた分析性能を提供します。

AVS 6 では容積式ポンプを使用するため、真空ベースのポンプに比べるとメンテナンスがほとんど必要ありません。セットアップが容易で組み立ておよび分解がシンプルになるように設計され、困難なサンプルも処理できるように堅牢性があるため、オイル分析に最適です。

今回の分析ではサンプル導入システムとして半揮発性有機溶媒キットを用いました。このキットは、ガラス製同軸ネブライザ、内径 1.4 mm の RV トーチ、耐溶媒チューブ、ダブルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバで構成されています。

機器の使用条件を表 1a および表 1b に示しています。

すべての波長でフィッティングバックグラウンド補正を用い、各元素のオフピークバックグラウンド補正ポイントを求める必要性をなくすことによってメソッド開発を簡素化しました。

表 1a. Agilent 5110 RV ICP-OES と 6 ポート アドバンスドバルブシステム (AVS 6) のメソッドパラメータ

パラメータ	設定
読み取り時間 (秒)	2
繰り返し回数	2
サンプル取り込み遅延 (秒)	4.5
安定化時間 (秒)	6
洗浄時間 (秒)	2 (高速ポンプ: オフ)
ポンプスピード (rpm)	12
RF 出力 (kW)	1.30
補助ガス流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.65
AVS 6 の設定	
ループ容量 (mL)	0.25
ポンプレート: バルブ取り込み (mL/min)	36.0
ポンプレート: 注入 (mL/min)	10.0
バブルインジェクション時間 (秒)	2.5
リンス時間 (秒)	1.5

表 1b. Agilent 5110 RV ICP-OES メソッドパラメータ

パラメータ	設定
Ar/O ₂ 添加	不要
ネブライザ	ガラス同軸
スプレーチャンバ	ダブルパスサイクロニック
トーチ	内径 1.4 mm
サンプルポンプチューブ	白-白 SolvaFlex
廃液ポンプチューブ	灰色-灰色 SolventFlex
SPS 4 リンス溶液	Agilent A-Solv ICP 溶媒
バックグラウンド補正	フィッティング

表 2 に分析時に選択した波長を示します。波長は ASTM D5185 の推奨に従って選択しました。表 2 にはメソッド検出限界 (MDL) も示しています。MDL は分析中にブランク溶液を 10 回繰り返して測定した値の 3 シグマに基づいたもので、オリジナルサンプル中の MDL を求めるために 10 (サンプル希釈率) をかけた値です。

表 2. 分析で使用した波長。オリジナルサンプルのメソッド検出限界 (MDL) も示しています。

元素および輝線	MDL (mg/kg)	元素および輝線	MDL (mg/kg)
Ag 328.068	0.020	Mn 257.610	0.0035
Al 396.152	0.13	Mo 202.032	0.089
B 249.772	0.032	Ni 231.604	0.269
Ba 233.527	0.029	Na 588.995	0.456
Ca 422.673	0.068	P 213.618	0.479
Cd 226.502	0.021	Pb 220.353	0.601
Cr 267.716	0.042	Si 288.158	0.115
Cu 324.754	0.032	Sn 189.925	1.40
Fe 259.940	0.049	Ti 334.188	0.023
K 766.491	0.83	V 311.837	0.022
Mg 285.213	0.049	Zn 213.857	0.028

標準溶液とサンプル前処理

0、5、10、50、100 ppm の標準溶液は Agilent A-21+K 標準溶液を用いて調整しました。Agilent A-21+K 標準溶液は、22 種類の元素 (Ag、Al、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V、Zn) が 500 ppm でオイル中に含まれたものです。Ba、Zn (200 ppm) および Ca、Cu、Fe、Mg (250 ppm) の高濃度の標準溶液は、各元素が 5000 ppm で炭化水素油中に含まれた単元素標準溶液を調整したものです。これらの標準溶液は、粘度を一定にするためにベースオイル (75 cSt) を使用してマトリックス適合させ、Agilent A-Solv ICP 溶媒を使用して希釈して各溶液中の合計油濃度を 10 % (w/w) にしました。

使用後のエンジンオイルのサンプルは、分析用に A-Solv ICP 溶媒で 1:10 (w/w) に希釈しました。磨耗金属元素および添加剤の元素の回収率を検査するために、サンプルには異なる濃度の A-21+K をスパイク添加しました。分析対象のすべての元素を 25 ppm の低濃度でスパイク添加しました。P と Zn は 50 ppm で Ca は 130 ppm の高濃度でスパイク添加しました。標準溶液と同様に、サンプルもベース鉱物油でマトリックス適合させて、各溶液中の合計油濃度を 10 % (w/w) にしました。

結果と考察

すべての波長で相関係数が 0.999 以上の直線性に優れた検量線が得られました。つまり、5110 ICP-OES により、オイル中の低濃度の範囲 (mg/kg) の元素を検出でき、同時に高濃度の磨耗金属と添加剤を高い真度および精度でモニタリングできることが示されました。図 1 は、Ca 422.673 の 250 ppm までの検量線を示しています。相関係数は 0.9999 以上で、各キャリブレーションポイントでのキャリブレーション誤差は 3 % 未満です。検量線の優れた直線性により、キャリブレーション範囲を超える濃度も正確に測定でき、5110 RV ICP-OES が直線性のあるダイナミックレンジ (LDR) を持つことが示されています。広い LDR によりキャリブレーション標準溶液の数を減らすことも可能なため、サンプル分析にかかる時間を増やし、キャリブレーションにかかる時間を減らすことができます。



図 1. Ca 422.673 nm の 250 ppm までの検量線は、校正した範囲にわたり、相関係数 0.99995 の優れた直線性を示しています。

1 回の分析でオイルサンプル中のすべての元素を特定することができました。表 3 に、AVS 6 を搭載した 5110 RV ICP-OES を用いて得た添加回収率を示しています。すべての値が予想された値の 10 % 以内に収まっていました。サンプルあたりの分析時間は 22 秒であり、サンプル間での 2 秒の洗浄と 1 サンプルあたり 2 回の繰り返し読み取りが含まれます。サンプルあたりの合計アルゴン消費量は、わずか 7 L でした。

AVS 6 を搭載しない 5110 RV ICP-OES も用いて添加回収率を測定し、同様の回収率を得ることができました。しかし、分析時間は AVS 6 を搭載した場合のわずか 22 秒に対して 52 秒もかかること分かりました。AVS 6 を用いて節約できた時間で、サンプルスループットを 2 倍以上高め、かつアルゴンの消費量を半分減らすことができます。

表 3. Agilent 5110 ICP-OES による使用後のエンジンオイルに含まれるすべての元素の添加回収率。5110 は SPS 4 オートサンプラと AVS 6 を搭載。

元素および波長	測定したエンジンオイル (mg/L)	スパイク添加量 (mg/L)	測定したスパイク添加量 (mg/L)	添加回収率 (%)	元素および波長	測定したエンジンオイル (mg/L)	スパイク添加量 (mg/L)	測定したスパイク添加量 (mg/L)	添加回収率 (%)
Ag 328.068	0.004	24.95	24.23	97 %	Mn 257.610	0.023	24.95	24.40	98 %
Al 396.152	0.279	24.95	24.48	97 %	Mo 202.032	4.977	24.95	30.91	104 %
B 249.772	3.65	24.95	28.94	101 %	Ni 231.604	< MDL	24.95	26.48	106 %
Ba 233.527	0.041	24.95	24.73	99 %	Na 588.995	0.874	24.95	24.71	96 %
Ca 422.673	78.67	133.06	215.84	103 %	P 213.618	36.21	49.23	86.96	103 %
Cd 226.502	0.032	24.95	24.71	99 %	Pb 220.353	0.019	24.95	26.65	107 %
Cr 267.716	0.026	24.95	24.72	99 %	Si 288.158	0.235	24.95	25.77	102 %
Cu 324.754	0.147	24.95	24.20	96 %	Sn 189.925	0.126	24.95	26.16	104 %
Fe 259.940	0.413	24.95	26.02	103 %	Ti 334.188	0.006	24.95	26.16	105 %
K 766.491	0.054	24.95	23.97	96 %	V 311.837	0.001	24.95	24.47	98 %
Mg 285.213	0.364	24.95	24.96	99 %	Zn 213.857	41.22	49.23	88.41	96 %

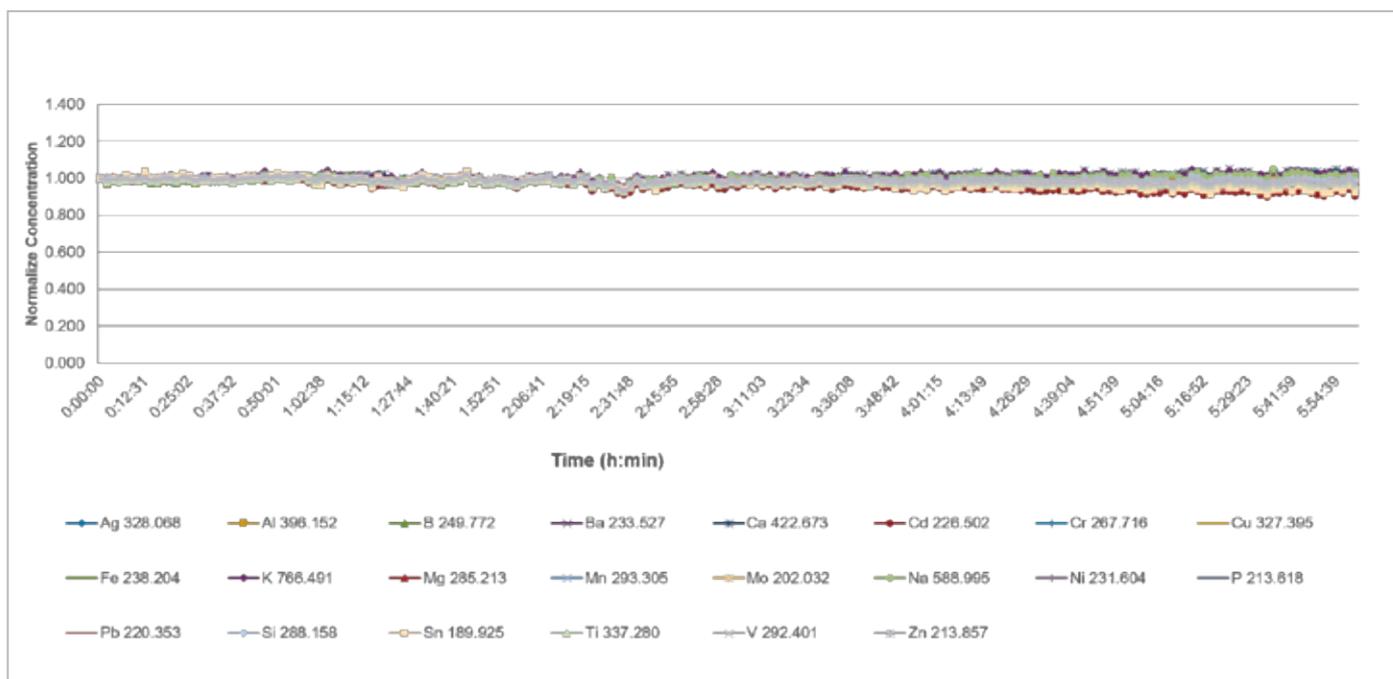


図 2. AVS 6 を搭載した 5110 RV ICP-OES を用いて測定した、使用後のオイルサンプル中のすべての元素についての 6 時間安定性プロット。

各サンプル間で2秒間洗浄し、5サンプルごとに使用後のエンジンオイルサンプルを測定する完全な分析シーケンスをセットアップして、6時間にわたって5110 RV ICP-OESの長期安定性を評価しました。全分析時間を通して、再キャリブレーションすることなく1000個のサンプルを分析しました。図2はすべての元素について安定性をプロットしたものです。

精度は1.1から2.7% RSDの間に分布し、最初の測定値からの濃度の偏差は10%未満でした。5110 RV ICP-OESの垂直方向のプラズマの堅牢で優れたサンプル処理能力およびアドバンスドバルブシステム (AVS 6) 使用時の機器の優れた精度が示されています。

結論

Agilent 5110 RV ICP-OESは、磨耗金属や添加剤について潤滑油の直接分析に従事するラボで広く使用されているASTM D5185メソッドに従ってオイルサンプル中の金属を測定するための最適な機器です。5110 RVは他のラディアルビューのICP-OESと比べると多くの利点を提供します。

- アドバンスドバルブシステム (AVS 6) の搭載により、真度、精度、安定性を維持したままで、サンプルあたり22秒のサンプル分析サイクル時間およびサンプルあたり7LのArの合計ガス消費量を実現
- AVS 6なしで5110 RV ICP-OESを使用した場合、52秒のサンプル分析サイクル時間
- AVS 6を使用した場合6時間にわたって3% RSD 未満の優れた長期安定性を実現

- 垂直プラズマと堅牢な27 MHz SSRFシステムが提供する、マトリックス処理能力と堅牢性
- 直観的なソフトウェアインタフェースとバルブシステムによる、日常の操作性とメソッド開発の簡素化
- プラグ & プレイ型のトーチなどのハードウェア機能が実現する、オペレータ間および機器間での優れたメソッド再現性
- AVS 6により性能を維持した状態で、サンプル取り込み時間、安定化時間、洗浄時間を短縮し生産性を向上

参考文献

1. ASTM D5185-13, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
2. Reduce costs and boost productivity with the AVS 6 or 7 port switching valve system. Agilent publication no. 5991-6863EN.

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp
カスタムコンタクトセンタ
0120-477-111
email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。
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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2016
Printed in Japan, May 1st 2016
5991-6849JAJP