

誘導結合プラズマ発光分光分析法における 油中微量元素定量法の検討

渡 部 宏 典^{*1}関 浩 子^{*2}笠 木 祥 弘^{*3}

【要 旨】

油中の微量元素分析は製造過程における品質管理、機械部品の保守管理あるいは潤滑油の疲労度の調査において重要である。本研究では誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析における迅速かつ精確な油剤の前処理法について検討を行った。潤滑油に鉄を加えた模擬試料に混酸を加えて、240℃で 60 分間マイクロ波加熱分解処理を行ったところ、97.6%の回収率が得られた。また、各油剤の分解条件については熱分解挙動から適切な分解温度を推定できる可能性が示唆された。

1 はじめに

油中微量元素分析は製造工程における品質管理、機械部品の保守管理あるいは潤滑油の疲労度の調査のために必要である。分析方法は石油学会が規定した誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法による方法が広く用いられているが¹⁾、この方法では油剤をそのまま分析することができないため、一般的には外部から徐々に加熱を行う湿式分解や乾式灰化といった前処理が必要となる。しかし、これらの方法は熱効率が悪く、試料を分解するのに長時間を要し、試料毎に異なる分解操作が必要とされる。

また、前処理が適切でない場合、目的元素の損失など、精確で迅速な測定が困難である²⁾。

そこで、本研究では従来法の乾式灰化・湿式分解と迅速かつ精確な油剤の前処理法として期待されるマイクロ波加熱分解について回収率及び分解時間を比較し、マイクロ波加熱分解の油中の微量

元素分析に対する分解条件について検討した。

2 実験方法

2. 1 試薬及び模擬試料の調製

模擬試料はパラフィン系の潤滑油 (ダフニーマルチウェイ C, 出光興産製) に純鉄粉 (スポンジ状, ナカライテスク製) を加え、100 μ g/g となるように調製したものを用いた。鉄以外の元素を対象とした模擬試料は同様の潤滑油にステンレス鋼粉末 (日本鉄鋼認証標準物質 JSS652) を加え調製した。また、潤滑油以外の油剤として、水溶性切削油、合成油グリースを用いた。

塩酸及び硝酸は有害金属測定用試薬 (ナカライテスク製) を用いた。検量線用溶液は原子吸光分析用標準液 (和光純薬工業製) を希釈・混合した。この際、標準溶液の希釈液が HNO_3 1mol/L となるように調製した。

2. 2 定量操作

2. 2. 1 乾式灰化

模擬試料 0.5g を秤り取り、磁性るつぽに入れ、500℃の電気炉 (KBF542N1, 光洋サーモシステム製) で灰化した。灰化後、磁性るつぽに塩酸 4mL、

* 1 基盤技術課 技師

* 2 基盤技術課 主任研究員

* 3 基盤技術課 主任

(現保健環境研究所)

硝酸 4mL を加え、砂浴上で 60 分間加熱分解した。放冷後、ろ紙 (No. 5C) を用いてろ過し、全量フラスコで 100mL に定容したものを ICP 発光分光分析により定量した。

2. 2. 2 常圧酸化分解 (湿式分解)

模擬試料 0.5g を秤り取り、コニカルビーカーに入れ、塩酸 4mL、硝酸 4mL を加え、砂浴上で 360 分間加熱分解した。放冷後、ろ紙 (No. 5C) を用いてろ過し、全量フラスコで 100mL に定容したものを ICP 発光分光分析により定量した。

2. 2. 3 マイクロ波加熱分解

模擬試料 0.5g を秤り取り、高压分解容器に入れ、塩酸 4mL、硝酸 4mL を加え、マイクロ波加熱分解装置で加熱分解した。放冷後、ろ紙 (No. 5C) を用いてろ過し、全量フラスコで 100mL に定容したものを ICP 発光分光分析により定量した。

2. 3 装置

2. 3. 1 マイクロ波加熱分解装置

マイクロ波加熱分解装置はマイルストーンゼネラル製 ETHOS1 に高压分解容器 HPV-100 を装着して用いた。内部容器は TMF 製で耐熱温度は 300°C である。加熱プログラムを図 1 に示す。

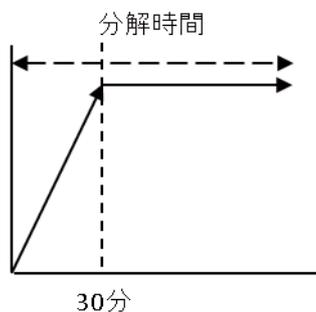


図 1 マイクロ波加熱分解プログラム

2. 3. 2 分析装置

分析に用いた ICP 発光分光分析装置はエスアイイナノテクノロジー社製 SPS3100T (24HV) UV で、その分析条件を表 1 に示す。

表 1 ICP 発光分光分析条件

プラズマ条件	高周波出力	12 kW
	コイル上観測高さ	12 mm
	プラズマガス流量	16 L/min
	補助ガス流量	0.44 L/min
	キャリアーガス流量	0.37 L/min
	ネブライザーの種類	コンセントリックネブライザー

3 結果及び考察

3. 1 前処理方法の選択

乾式灰化、湿式分解、マイクロ波加熱分解による潤滑油中の鉄回収率を図 2 に示す。各前処理の加熱分解時間は乾式灰化 120 分、湿式分解 360 分、マイクロ波加熱分解は 60 分である。乾式灰化、湿式分解、マイクロ波加熱分解における鉄回収率はそれぞれ 91.9%、96.4%、97.6% であり、試料前処理にマイクロ波加熱分解を行った場合が最も短時間で回収率が高い結果が得られた。

マイクロ波は遠赤外線よりも長い波長の電磁波であり (周波数 2.45GHz、波長 12.2cm)、湿式分解等の外部加熱法とは異なり、極性溶媒である塩酸や硝酸などの無機酸に吸収される³⁾。マイクロ波によって溶媒の分子が活性化したため、試料と酸との反応効率が向上したと考えられる。また、高温・高压条件下で分解を行うことで、酸の沸点以上に温度を上げることができたことも、他の前処理法より短時間で精確な分解が可能であったと考えられる。

乾式灰化は他の前処理方法と比較して鉄回収率が低い結果となったため、乾式灰化処理後の磁性るつぼ表面を走査電子顕微鏡 (JSM-7100F, 日本電子製) により観察及び分析を行った。その結果

を図3に示す。磁性るつぼ表面に鉄が残留しており、灰化残渣の回収が不完全であることが確認された。

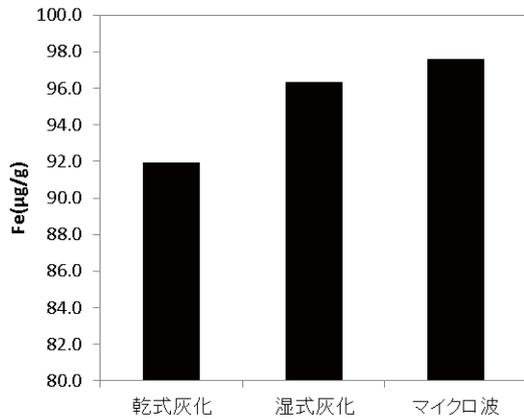


図2 前処理法による鉄回収率

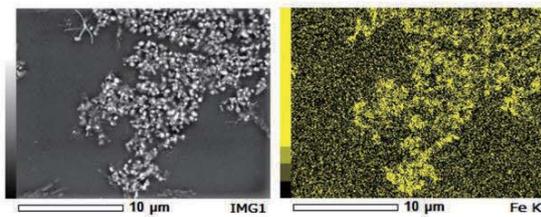


図3 乾式灰化処理後の磁性るつぼ表面

3.2 マイクロ波加熱分解条件の検討

各種前処理方法の検討結果から、マイクロ波加熱分解が最適であると判断し、マイクロ波加熱分解における潤滑油中の鉄回収率の操作パラメータの最適条件を検討した。操作パラメータは分解温度及び分解時間を設定した。その結果を図4に示す。分解時間の増加に伴い、鉄回収率は向上した。また、鉄回収率は分解温度の上昇とともに増加し、分解温度 240℃ のとき、30 分以上の分解で 95% 以上の回収率を示した。

これは表面張力の温度依存性に起因していると考えられる。物質の表面張力を γ 、モル体積を V_L 、温度を T 、臨界温度を T_c とすると、表面張力の温度依存性はエトベッシュの式 (1) で表され

る⁴⁾。

$$\gamma = \frac{1}{2} (T - T_c) \quad (1)$$

表面張力は温度が高くなると減少することを示しており、高温条件での分解は油剤の表面張力を低下させ、酸との接触頻度が増加したため、鉄回収率が増加したと考えられる。

さらに鉄以外の微量成分分析への適用として、日本鉄鋼認証標準物質のステンレス鋼 (SUS316) を最適条件により定量分析を行い、分析値と認証値とを比較した結果を図5に示す。各元素とも認証値と良好な一致を示し、マイクロ波加熱分解の鉄以外の微量元素に対する適用が確認された。

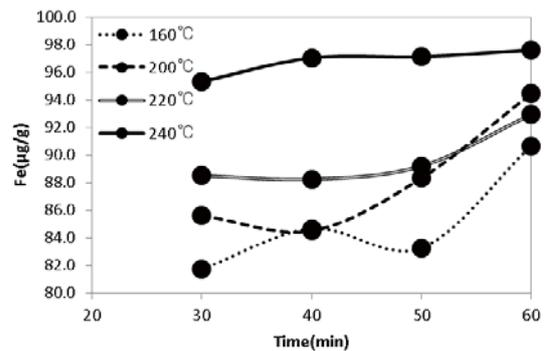


図4 各分解条件による鉄回収率

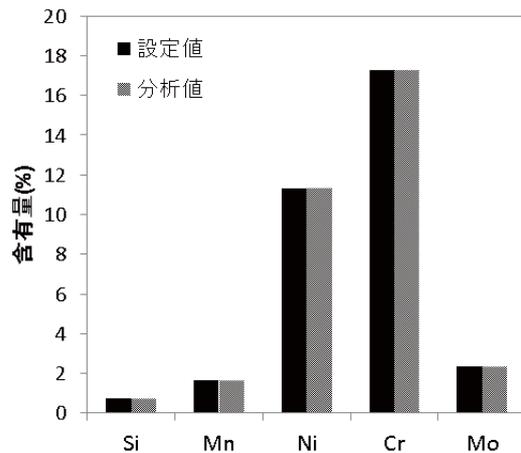


図5 ステンレス鋼中元素の回収率

3.3 油剤に応じた最適分解条件の決定

前項までは潤滑油を対象に前処理条件について検討を行ったが、製造過程における品質管理等においては潤滑油以外についても無機成分の定量が求められている。しかし、油剤によってマイクロ波加熱分解の最適分解条件が異なるため、熱分解挙動から切削油とグリースの適切な分解条件の推定の可能性について検討した。

各油剤の熱分解挙動を示差熱・熱重量測定装置(DTG-60H, 島津製作所製)により測定した。潤滑油の熱分析結果を図6に示す。前項では240°Cで潤滑油の分解を行うとき、最適条件であることが明らかとなった。最適分解温度である240°Cのときの重量減少は5%であったため、その他の油剤においても重量が5%減少したときが最適分解温度と仮定した。

次に、切削油とグリースの熱分析結果を図7、8に示す。切削油とグリースにおいて重量が5%減少したときの温度はそれぞれ140°C、260°Cであった。これらの分解温度で各油剤中の鉄回収率を検討した結果はそれぞれ97.5%、98.4%であり、熱分解挙動から潤滑油以外の油剤においても適切な分解温度を推定できることが示唆された。

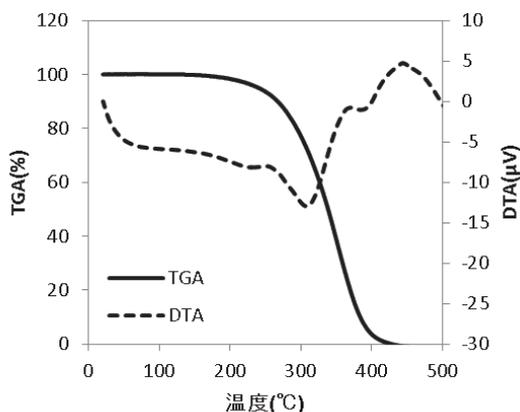


図6 潤滑油の示差熱・熱重量測定結果

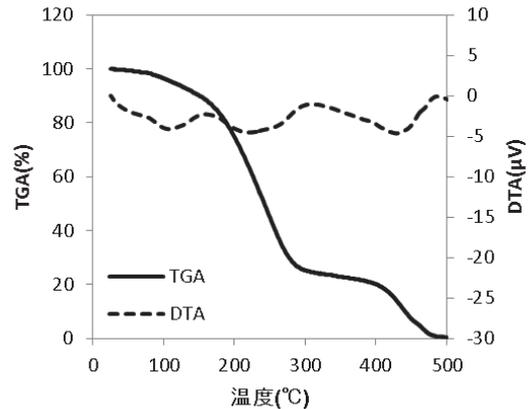


図7 切削油の示差熱・熱重量測定結果

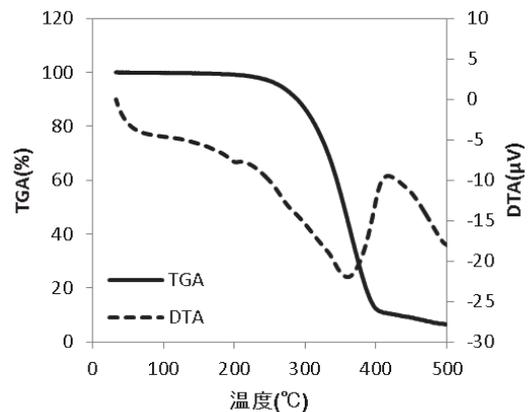


図8 グリースの示差熱・熱重量測定結果

4 まとめ

ICP発光分光分析における迅速かつ正確な油剤の前処理方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 潤滑油に鉄 100 μg/g を加えた模擬試料に対して、混酸 (HCl1 : HNO₃1) を加え、湿式灰化、乾式灰化、マイクロ波加熱分解を行った結果、マイクロ波加熱分解は処理時間が60分と迅速で、高い回収率が得られた。

2) 1) と同様の模擬試料に対して、マイクロ波加熱分解における加熱温度・時間のパラメータを検討したところ、240°Cで60分間処理を行ったとき、97.6%の回収率が得られた。また、日本鉄鋼認証標準物質 JSS652 (SUS316) の Si、Mn、Ni、

Cr、Mo に対して、同条件で分析を行った結果、対象元素すべて 98%以上の回収率が得られ、鉄以外の元素においても有用性を確認した。

3) 切削油とグリースについて示差熱・熱重量分析を行い、熱分解挙動を測定したところ、分解による重量減少が 5%となるときの温度が最適な分解温度となることが示唆された。

(参考文献)

- 1) JPI-5S-38-03 : 潤滑油—添加元素試験方法—誘導結合プラズマ発光分光分析法, 石油学会 (2003)
- 2) 赤羽勤子 : 無機超微量分析用試薬, ぶんせき, No. 7, p. 372 (2004)
- 3) 最新マイクロ波エネルギーと応用技術編集委員会 : マイクロ波エネルギーと応用技術, (株)産業技術サービスセンター, p. 583 (2014)
- 4) 高橋邦夫 : 表面張力と表面エネルギー, ぶれいず, vol. 38, No. 109, p. 52 (2004)