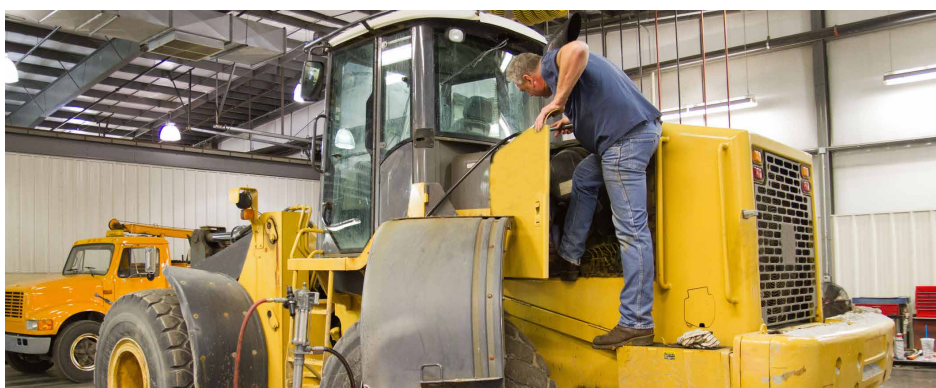


使用済み潤滑油の多元素分析

ASTM D5185-18 に準拠したオイル分析における
Agilent Easy-fit フルデマンタブル ICP-OES トーチの評価



著者

Alejandro Amorin
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

潤滑油と油圧オイルの元素分析は、予測/予防保全および傾向分析において重要です。分析で得られるデータは、エンジン、トランスミッション、タービン、または他の重要な装置の損傷によって生じる費用やダウンタイムを回避するのに役立ちます。潤滑油の製造では、分析技術者が日常的にベースオイルや潤滑油の金属含有量、および添加剤混合の均一性を評価しています。

標準メソッド ASTM D5185-18 は、使用済みおよび未使用の潤滑油とベースオイルに含まれる 22 元素を迅速に測定するために、世界中のオイル試験（トライボロジー）ラボで使用されている標準分析法です。このメソッドでは、誘導結合プラズマ原子発光分析法（ICP-AES）を使用して、添加元素、磨耗金属、および汚染物質を測定します。このメソッドを使用する多くのラボでは、1 日に数百のサンプルを処理するため、高いサンプルスループットが極めて重要になります。炭素堆積物によって引き起こされる、ICP トーチ内のインジェクタの詰まりによる装置のダウンタイムは、ハイスループットトライボロジーラボが直面する大きな課題です。トーチをクリーニングするには、装置から取り外さなければなりません。堆積物は通常、高温 (> 600 °C) のマッフル炉で石英部品を焼くか、携帯型のプロトーチを使用してインジェクタを「燃やす」ことによって除去します。別の課題として、誘導コイルに近い外部チューブ周辺で、トーチの外部チューブに早期に亀裂が発生する可能性が挙げられます。影響を受ける外部チューブ（またはトーチ全体）は、物理的構造が損傷した場合、交換する必要があります。

アジレントは、Agilent 5100 または 5110、および 5800 または 5900 ICP-OES 用に、Easy-fit フルデマンタブルトーチを開発しました (図 1)。フルデマンタブルトーチは、ラボのワークフローの改善、装置のダウンタイムの低減、ランニングコストの削減を目的に設計されています。トーチの石英製部品はすべて、メンテナンスのため、またはアプリケーションを切り替え時のインジェクタの変更のために、簡単に取り外すことができます。道具は必要ありません。またアジレントは、有機溶媒で調製されたサンプルを分析する際のトーチの堅牢性を向上させる、Agilent セミデマンタブルトーチおよびフルデマンタブルトーチ用の外部石英チューブセットを開発しました。新しいトーチと外部石英チューブセットは、お客様のラボで広くテストされ、ご好評をいただいています。この新製品を使用した分析技術者は、セラミック製外部チューブ付きトーチなどの他の製品を使用した場合と比べて、費用効果が高く使いやすいと感じています。



図 1. 5100 または 5110、および 5800 または 5900 ICP-OES 用 Agilent Easy-fit フルデマンタブルトーチ、有機溶媒用の外側石英チューブセット付き

本研究では、Agilent 5110 ラディアルビュー (RV) ICP-OES を使用して、さまざまな使用済み潤滑油と油圧オイルのサンプルを分析しました。装置には、Easy-fit フルデマンタブルトーチと有機サンプル用の外部チューブセットを装着しました。

実験方法

すべての測定には、Agilent 5110 RV ICP-OES と SPS 4 オートサンブラを組み合わせたシステムを使用しました。標準のサンプル導入システムと、有機溶媒用の石英製外部チューブセットおよび取り外し可能な内径 1.4 mm の石英インジェクタ (部品番号 G8020-68002) を備えた Easy-fit フルデマンタブル RV トーチを使用しました。機器のメソッドパラメータと分析対象元素の設定を表 1 に示します。

表 1. 5110 RV ICP-OES およびメソッドパラメータ

パラメータ	設定値	
RF 出力 (kW)	1.30	
プラズマガス流量 (L/min)	12.0	
補助ガス流量 (L/min)	1.40	
トーチ	Easy-fit フルデマンタブルトーチ	
外部チューブセット	有機溶媒用石英製 RV 外部チューブセット	
インジェクタ	石英製 内径 1.4 mm、テーパード	
測光モード	ラディアル	
測光高さ (mm)	7	
ネブライザ	SeaSpray U- シリーズガラス製同軸ネブライザ	
スプレーチャンバ	ガラス製ダブルパス	
取り込み時間 (秒)	12	
安定化時間 (秒)	25	
リンス時間 (秒)	45	
ペリスタルティックポンプチューブ	サンプル	PVC 白/白
	廃液	PVC 青/青
	内部標準	PVC 黒/黒

標準溶液とサンプルの調製

3 種類の多元素標準を、Agilent 500 µg/g A-21 + K 有機金属摩耗金属標準 (部品番号 5190-8712) の段階希釈によって 5、10、および 50 ppm に調製しました。異なる濃度の P、Ca、Zn、および Mg を含むさらに 3 種類の高濃度多元素標準を、それぞれの Agilent 5000 µg/g 単一元素標準から調製しました。アジレントの有機金属油標準はすべて、75 cSt の炭化水素油で調製されています。

すべての標準およびサンプルは、重量-重量ベースで調製しました。粘度を一定とするために、必要に応じて 75 cSt のベース鉱物油（部品番号 5190-8715）を加え、総油濃度を 10 % w/w にしました。キャリブレーションブランクは、75 cSt のベース鉱物油を希釈して調製しました。すべてのブランク、標準、およびオイルサンプルの調製の希釈剤として、Agilent A-Solv ICP（ケロシンタイプの留出物）溶媒（部品番号 5190-8717）を使用しました。

米国国立標準技術研究所（NIST）の SRM 1085c 潤滑油中磨耗金属（米国メリーランド州ゲイザーズバーグ）を分析して、このメソッドを検証しました。SRM は、A-Solv ICP 溶媒を使用して 10 重量倍に希釈しました。

波長の選択とバックグラウンド補正

表 2 に、分析用に選択された発光線を、各発光線に使用されたバックグラウンド補正方法とともに示します。ASTM D5185-18 には、D5185-18 に含まれていないカドミウムとスズを除いて、すべての波長が提示されています。硫黄は SRM に存在しなかったため、本研究では測定されませんでした。選択した波長は、スペクトル干渉が最小となり、広いダイナミックレンジが得られるため、時間のかかるサンプル希釈や再分析の必要性がなくなります。炭化水素油中の 25 mg/kg コバルトの内部標準（ISTD）は、A-Solv 溶媒を使用して重量-重量ベースで、Agilent 5000 µg/g 有機金属油 ISTD（部品番号 5190-8714）を希釈することにより調製しました。ISTD は、Y-コネクタを使用して噴霧する前にサンプルにオンラインで分配しました。

表 2 の相関係数に示されているように、選択したすべての波長に対して、線形性の優れたキャリブレーション結果が得られました。5110 ICP-OES は 1 回の分析で、添加物充填剤から低濃度の磨耗金属および高濃度元素を正確に検出できます。ICP-OES 用の Agilent ICP Expert ソフトウェアを使用すると、同じ元素の複数の波長を同時にモニターして測定範囲を拡大できます。MultiCal 機能を使用すると、低い検出限界が実現できました。線形ダイナミックレンジを高濃度に拡張することもできました。図 2 は、最大 220 mg/kg（ppm）の Zn 206.200 nm の検量線を示しています。相関係数は 0.99994 で、各キャリブレーションポイントのキャリブレーション誤差は 3 % 以下でした。

表 2. 線選択とキャリブレーションデータ。内部標準には Co 230.786 nm を使用しました。

元素と波長 (nm)	検量線タイプ	バックグラウンド補正	相関係数 (R)	キャリブレーション範囲 (mg/kg)
Ag 328.068	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Al 308.215	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
B 249.678	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Ba 493.408	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Ca 422.673	線形	フィッティング	0.9997	0 ~ 380
Cd 228.802	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Cr 267.716	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Cu 324.754	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Fe 259.940	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
K 766.491	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Mg 285.213	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 120
Mn 293.305	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Mo 202.032	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Na 589.592	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Ni 231.604	線形	オフピーク右	1.0000	0 ~ 50
P 178.222	線形	フィッティング	0.9997	0 ~ 160
Pb 220.353	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Si 288.158	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Sn 283.998	線形	フィッティング	0.9999	0 ~ 50
Ti 334.941	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
V 310.229	線形	フィッティング	1.0000	0 ~ 50
Zn 206.200	線形	フィッティング	0.9994	0 ~ 220

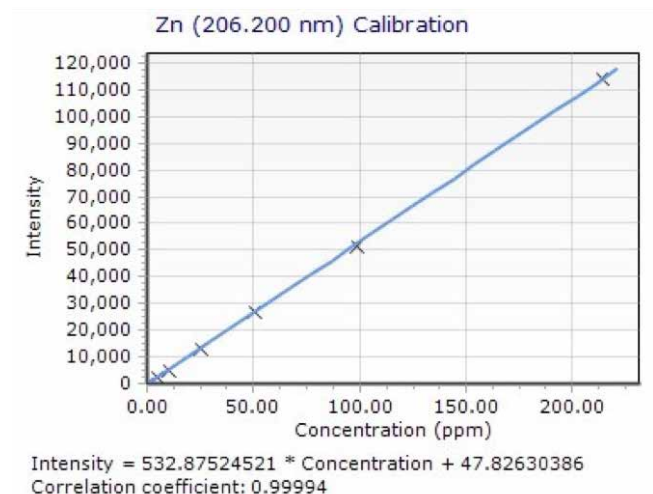


図 2. 206.200 nm 発光線を使用した Zn のキャリブレーショングラフ

結果と考察

SRM の回収率

磨耗金属オイル SRM で測定された 22 の元素の回収率は、すべて±10%以内でした（表 3）。この結果は、SRM の 2 つのサンプルから別々に調製したサンプルの 5 つの分析結果を平均して決定したものです。測定は、3 週間の間を空けて合計 2 回、それぞれ 1 日かけて実施しました。結果の相対標準偏差は 3% 未満でした。

表 3. 潤滑油 SRM 中の NIST 1085c 磨耗金属で測定された元素の測定回収率の平均。n = 10

元素	認定濃度 (mg/kg)	平均測定濃度 (mg/kg)	回収率 (%)
Ag	298	301	101
Al	292	309	106
B	304	301	99
Ba	306	306	100
Ca	299	318	106
Cd	301	309	103
Cr	302	310	103
Cu	302	316	105
Fe	301	314	104
K	301	325	108
Mg	300	298	99
Mn	299	303	101
Mo	299	305	102
Na	300	306	102
Ni	306	310	101
P	304	304	100
Pb	303	314	104
Si	293	306	104
Sn	298	305	102
Ti	300	311	104
V	285	303	106
Zn	285	284	99

添加回収率

メソッドの堅牢性を評価するために、さまざまな種類と粘度の使用済みオイルサンプルを取得しました。使用済みの各オイルサンプル (2 g) に、既知量の有機金属オイル標準を添加しました。磨耗金属元素は低濃度でスパイクし、Ca、Mg、P、および Zn は高濃度でスパイクしました。ベース鉱物油 (75 cSt) を、総油濃度が 10%w/w になるように添加しました。A-Solv 溶媒を使用してサンプルを 40 g に希釈しました。

異なるすべてのオイルサンプル種類のすべての元素で、優れたスパイク回収率が得られました（表 4～6）。オイルサンプルの粘度が異なるにもかかわらず、すべての元素の回収率は期待値の±10%以内です。

表 4. 使用済みディーゼルエンジンオイル SAE 15W-40 のサンプル添加濃度と添加回収率

元素	エンジンオイル (mg/kg)	添加エンジンオイル (mg/kg)	添加濃度測定値 (mg/kg)	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)
Ag	0.002	4.770	4.769	5.11	93
Al	0.077	4.726	4.650	5.11	91
B	1.061	6.031	4.970	5.11	97
Ba	0.007	4.786	4.779	5.15	93
Ca	124.1	137.5	13.46	14.97	90
Cd	0.000	5.508	5.509	5.11	108
Cr	0.023	5.317	5.294	5.11	104
Cu	0.227	4.848	4.621	5.11	90
Fe	0.662	5.800	5.138	5.12	100
K	0.012	4.761	4.749	5.11	93
Mg	0.607	15.08	14.47	15.18	95
Mn	0.018	5.222	5.205	5.11	102
Mo	1.611	6.823	5.212	5.11	102
Na	0.083	4.781	4.697	5.12	92
Ni	0.030	5.423	5.393	5.11	106
P	51.45	66.52	15.07	14.69	103
Pb	0.126	5.538	5.412	5.11	106
Si	0.217	5.045	4.829	5.13	94
Sn	0.040	5.031	4.991	5.11	98
Ti	0.004	5.032	5.029	5.11	98
V	0.003	5.045	5.042	5.11	99
Zn	62.04	77.99	15.95	14.97	107

表 5. 使用済み油圧オイル SAE 10W のサンプルの添加濃度と添加回収率

元素	油圧オイル (mg/kg)	添加油圧オイル (mg/kg)	添加濃度測定値 (mg/kg)	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)
Ag	0.043	5.301	5.257	5.26	100
Al	0.168	5.363	5.195	5.26	99
B	0.086	5.359	5.273	5.26	100
Ba	0.022	5.325	5.302	5.30	100
Ca	9.196	24.33	15.14	14.48	105
Cd	0.001	5.266	5.266	5.26	100
Cr	0.041	5.318	5.277	5.26	100
Cu	0.291	5.526	5.236	5.26	100
Fe	0.640	5.925	5.285	5.27	100
K	0.040	5.401	5.361	5.26	102
Mg	0.252	15.20	14.95	14.68	102
Mn	0.015	5.285	5.270	5.26	100
Mo	0.046	5.309	5.263	5.26	100
Na	0.106	5.555	5.449	5.38	101
Ni	0.006	5.266	5.260	5.26	100
P	26.01	40.66	14.65	14.21	103
Pb	0.163	5.283	5.120	5.26	97
Si	0.377	5.611	5.233	5.27	99
Sn	0.025	5.259	5.234	5.26	100
Ti	0.013	5.324	5.312	5.26	101
V	0.008	5.289	5.281	5.26	100
Zn	27.57	42.54	14.97	14.00	107

メソッド検出限界 (MDL)

メソッド検出限界 (MDL) は、フルキャリブレーションを実行した後、サンプルブランクを 10 回繰り返し分析することによって決定しました。MDL は、各元素の濃度測定値の平均標準偏差の 3 倍として定義されます。すべての MDL は 0.5 mg/kg をはるかに下回っていたため、低濃度の磨耗金属の検出とモニタリングが可能です (表 7)。

この分析に関する定量下限 (LOQ) は、測定濃度の標準偏差を 10 倍したものに希釈係数 (10 x) をかけた値として推定しました。

長期安定性

装置の安定性を確認するために、使用済みオイルサンプルを 10 回測定するごとに、5 mg/kg の有機金属キャリブレーション標準を 10 時間にわたって分析しました。再校正や再検量は行いませんでした。図 3 に示すように、優れた長期安定性が 10 時間にわたって達成されました。測定値はすべて期待値の ±10 % 以内で、精度は 3 %RSD よりも優れていました。

表 6. 使用済みディファレンシャルオイル SAE 85W-140 のサンプルへの添加濃度と添加回収率

元素	ディファレンシャルオイル (mg/kg)	添加ディファレンシャルオイル (mg/kg)	添加濃度測定値 (mg/kg)	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)
Ag	0.003	4.978	4.975	5.03	99
Al	0.105	5.053	4.947	5.03	98
B	0.160	5.254	5.094	5.03	101
Ba	0.002	5.030	5.028	5.08	99
Ca	201.3	216.9	15.50	14.49	107
Cd	0.000	5.053	5.053	5.03	100
Cr	0.015	5.045	5.030	5.03	100
Cu	0.727	5.589	4.862	5.03	97
Fe	1.186	6.223	5.037	5.05	100
K	0.020	5.071	5.050	5.03	100
Mg	0.861	15.771	14.911	14.69	101
Mn	0.027	5.051	5.024	5.03	100
Mo	0.019	5.038	5.020	5.03	100
Na	0.074	5.326	5.252	5.16	102
Ni	0.000	5.063	5.063	5.03	101
P	47.24	62.02	14.78	14.22	104
Pb	0.181	5.064	4.883	5.03	97
Si	0.894	5.882	4.988	5.05	99
Sn	0.053	5.056	5.003	5.03	99
Ti	0.006	5.022	5.016	5.03	100
V	0.010	5.042	5.032	5.03	100
Zn	52.68	68.19	15.51	14.49	107

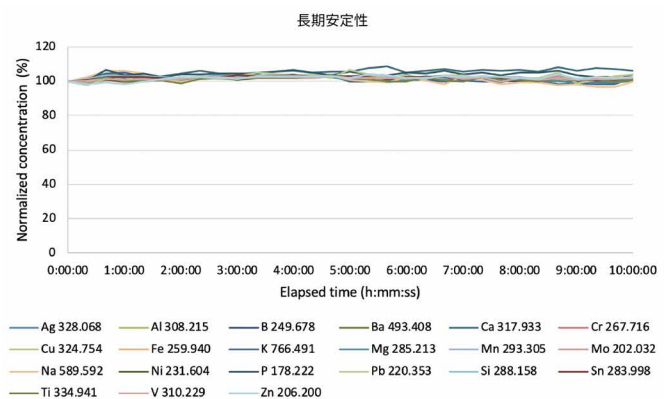


図 3. 長期安定性：10 時間のシーケンスで分析された 5mg/kg の有機金属標準溶液の回収率

表 7. メソッド検出限界と推定定量下限

元素と波長 (nm)	MDL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Ag 328.068	0.0013	0.045
Al 308.215	0.012	0.40
B 249.678	0.0056	0.19
Ba 493.408	0.00012	0.0041
Ca 422.673	0.0032	0.11
Cd 228.802	0.0054	0.18
Cr 267.716	0.0038	0.13
Cu 324.754	0.0021	0.069
Fe 259.940	0.008	0.27
K 766.491	0.042	1.4
Mg 285.213	0.0019	0.063
Mn 293.305	0.0029	0.098
Mo 202.032	0.012	0.40
Na 589.592	0.016	0.52
Ni 231.604	0.025	0.84
P 178.222	0.14	4.8
Pb 220.353	0.11	3.6
Si 288.158	0.013	0.45
Sn 283.998	0.036	1.2
Ti 334.941	0.00072	0.024
V 310.229	0.0044	0.15
Zn 206.200	0.017	0.56

結論

Easy-fit フルデマンタブルトーチを装着した Agilent 5110 RV ICP-OES は、ASTM D5185-18 に準拠した未使用および使用済みの潤滑油と油圧オイルの高速多元素分析に最適な構成です。潤滑油 SRM の NIST 磨耗金属に存在するすべての元素に関して、優れた回収率が得られました。

長期安定性テストでは、サンプル導入システムおよび Easy-fit フルデマンタブルトーチの堅牢性と安定性が示されました。磨耗金属オイルサンプルを 10 時間連続して分析しましたが、正確度や精度が損なわれることはありませんでした。取り外し可能な石英インジェクタは、長時間にわたる分析において詰まりの兆候を示すことはありませんでした。また、トーチの外部チューブは分析中に損傷を受けることはありませんでした。

添加回収試験では、5100 の Vista チップ II 検出器のダイナミックレンジの優れた性能が発揮されました。さまざまな種類の使用済みオイルサンプルに添加した低 mg/kg ~ 数百 mg/kg の範囲の成分で、優れた回収率が達成されました。このアプリケーションにおいて、最大 8 桁の広いダイナミックレンジを持つことは重要なことです。これにより、単一のサンプル前処理メソッドを使用して調製されたオイル中の低濃度の磨耗金属と高濃度の添加元素を 1 回の読み取りで分析できます。

参考文献

1. ASTM D5185-18 Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org/Standards/D5185.htm

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019

Printed in Japan, November 12, 2019

5994-1533JAJP