

## 研究論文

# 蛍光 X 線分析法による 潤滑油中無機成分の定量法に関する研究

松本望\*<sup>1</sup>、杉本賢一\*<sup>2</sup>

## Quantitative Evaluation of Inorganic Elements in Lubricants by X-ray Fluorescence Analysis

Nozomi MATSUMOTO\*<sup>1</sup>, Kenichi SUGIMOTO\*<sup>2</sup>Industrial Research Center\*<sup>1\*2</sup>

蛍光 X 線分析法を用いて、潤滑油に含まれる無機成分の定量分析の検討を行った。蛍光 X 線分析法によって得られた蛍光 X 線の強度に対して、元素ごとに適した補正を行うことで、これまでに報告されている研究よりも幅広い濃度範囲で良好な検量線を得ることができた。作成した検量線を用いて濃度が既知である潤滑油の定量を行ったところ、良好な結果を得ることができた。

### 1. はじめに

潤滑油は使用目的によって、酸化防止剤や防錆剤、極圧剤などの無機成分を溶解した添加剤をベースオイルに適量調合することで作製されている。潤滑油の品質管理や潤滑油の製品開発を目的に、潤滑油中の無機成分の定量分析が行われている。従来、定量精度の良さから、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法が用いられている。しかし、この方法では灰化処理や酸分解といった前処理が必要となり、多くの時間と労力を要する。したがって、ICP 発光分析法に代わる分析時間の短縮が可能な分析手法として、蛍光 X 線分析法が期待されている<sup>1)</sup>。

蛍光 X 線分析法は、試料に X 線を照射し、試料を構成する各元素から発生する蛍光 X 線を用いて元素の定性分析や定量分析を行う方法である。また、蛍光 X 線分析法は非破壊分析であるため、迅速性や再現性に優れており、工業分野で幅広く利用されている。しかし、C、H、O といった軽元素を主成分とする潤滑油は、試料の組成の違いによる蛍光 X 線強度への影響が大きく、蛍光 X 線分析法による無機成分の定量が困難である。

これまで、試料の組成の違いによる蛍光 X 線強度の影響に関する研究が報告されているが、検量線の濃度範囲が狭いことが明らかとなっている<sup>2) 3)</sup>。潤滑油は、使用目的によって、潤滑油中の無機成分の含有量は大きく異なっている。そのため、既報<sup>2) 3)</sup>の濃度範囲では、潤滑油を希釈して測定するか、潤滑油の種類によって検量線を作成することが必要となる。そこで、本研究では蛍光 X 線分析法で作成する検量線の濃度範囲を広げ、一つの

検量線で多種多様な潤滑油の定量分析を行うことができるか検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 標準試料の作製

標準試料の作製には、アリアル系ベースオイルと無機成分が溶解した 7 種類のオイル (P、S、Cl、Ca、Zn、Mo、Ba 無機系添加剤) を用いた。使用したオイルの無機成分の含有量が不明であったため、ICP 発光分析法で定量分析を行った。前処理として、オイル 0.20g (Ba 系添加剤のみ 0.02g) に硝酸 8ml 加え、アナリティクイエナ社製マイクロウェーブ試料分解装置 TOPwave を用いて 230℃において 30 分間の処理を行った。処理後、Mo 系添加剤のみ白色沈殿が生じたため、アンモニア水溶液 10ml 加え、完全溶解した。その後、サーモフィッシュャーサイエンティフィック (株) 社製 ICP 発光分析装置 iCAP 6500Duo を用いてオイル中の無機成分の定量分析を行った。定量したオイルを調合し、標準試料 No.0~6 を作製した。

#### 2.2 蛍光 X 線分析法

蛍光 X 線分析はリガク社製波長分散型蛍光 X 線分析装置 (WDX) ZSX PrimusII を使用した。各元素の測定条件を表 1 に示す。管電圧は 50kV、管電流は 30~80mA、ヘリウム雰囲気下で測定を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 標準試料

\*1 産業技術センター 化学材料室 (現尾張繊維技術センター 機能加工室) \*2 産業技術センター 化学材料室 (現防災局消防保安課 産業保安室)

表 1 測定条件

元素	スペクトル	2θ (deg)			測定時間 (s)		分光結晶	検出器 <sup>†</sup>	
		ピーク	-バッグ	+バッグ	ピーク	バッグ			
定量 元素	P	Kα	141.210	-	143.650	20	10	GeC	PC
	S	Kα	110.830	109.100	-	20	10	GeC	PC
	Cl	Kα	92.880	91.100	94.200	20	10	GeC	PC
	Ca	Kα	113.120	-	115.000	20	10	LiF(200)	PC
	Zn	Kα	41.780	41.100	42.500	20	10	LiF(200)	SC
	Mo	Kα	20.320	19.840	21.160	20	10	LiF(200)	SC
	Ba	Lα	87.130	88.500	86.000	20	10	LiF(200)	SC
内標準 元素	Rh	KαC	18.360	-	-	20	-	LiF(200)	SC
	Cu	BG	47.030	-	-	20	-	LiF(200)	SC

<sup>†</sup> PC:proportional counter, SC:scintillation counter

表 2 標準試料中の各元素の含有量 (単位:wt%)

標準試料 No	P	S	Cl	Ca	Zn	Mo	Ba
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.17	0.70	15.57	0.09	0.09	0.48	0.02
2	0.90	1.52	4.22	1.01	0.19	0.20	0.48
3	0.44	6.22	8.45	2.05	0.48	0.02	0.10
4	3.05	3.19	2.03	0.20	0.95	0.05	0.19
5	1.76	9.23	1.01	0.51	1.92	0.10	0.05
6	1.26	4.18	6.50	0.77	0.72	0.18	0.17

作製した標準試料 No.0~6 中の各元素の含有量を表 2 に示す。既報<sup>2) 3)</sup>よりも、濃度範囲を広く持つ標準試料を作製した。

### 3.2 検量線の作成

#### 3.2.1 内標準補正

バックグラウンド補正を行った Mo-Kα線の蛍光 X線強度を含有量に対してプロットしたが、線形関係は得られなかった(図 1)。その理由として、試料中での入射 X線と蛍光 X線の減衰率が試料の組成の影響を受けることが考えられる。図 2 に Mo が 0.20wt%、P、S、Cl、Ca、Zn、Ba の 6 元素が合計 5.4wt%を含有した潤滑油①と Mo が 0.54wt%、P、S、Cl、Ca、Zn、Ba の 6 元素が合計 22.9wt%を含有した潤滑油②の Mo-Kα線の蛍光 X線強度を WDX で測定した結果を示す。潤滑油②は無機成分を多く含むため、入射 X線と蛍光 X線の減衰が大きく、分析深さが浅くなり、Mo の含有量が少ない潤滑油①とほぼ同じ蛍光 X線強度が得られたと考えられる。このよ

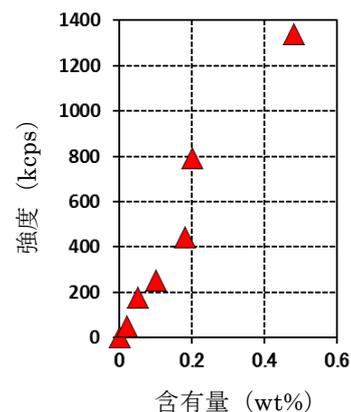
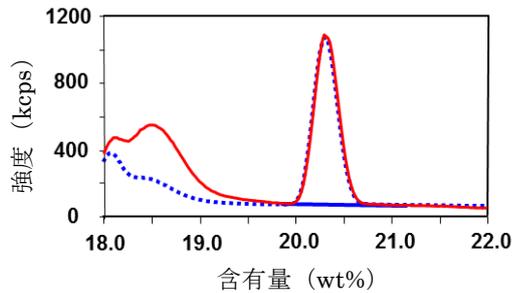


図 1 Mo-Kα線の内標準補正前プロット

うに、試料の組成で分析深さが異なるため、図 1 のように線形関係が得られなかったと考えられる。分析深さを補正する方法の一つとして内標準補正法<sup>4)</sup>がある。内標準補正法とは、定量元素の蛍光 X線強度と、補正を目的

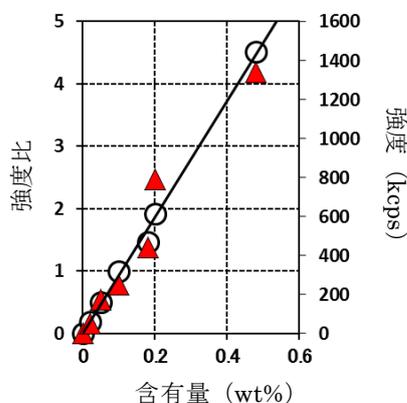


— : 潤滑油① (Mo 0.20wt% 他無機成分 5.4wt%)  
 ..... : 潤滑油② (Mo 0.54wt% 他無機成分 22.9wt%)

図2 Mo-K $\alpha$ 線の蛍光X線強度

とする内標準元素の蛍光X線強度との比を用いて検量線を作成することで、分析深さを補正する方法である。オイル中の成分分析の内標準補正には、X線源の材料であるRhのK $\alpha$ コンプトン散乱線(Rh-K $\alpha$ C線)とCuのK $\alpha$ 線バックグラウンド(Cu-K $\alpha$ BG線)の蛍光X線強度を使用する方法などが報告されている<sup>2) 3)</sup>。本研究では元素ごとに内標準補正の検討を行う必要があるか検討し、必要な場合は、Rh-K $\alpha$ C線かCu-K $\alpha$ BG線の蛍光X線強度を用いるか検討した。

P-K $\alpha$ 線、Cl-K $\alpha$ 線は内標準補正を行わない方が良好な線形関係(基準検量線)が得られた。この2元素は軽元素であり、発生した蛍光X線のエネルギーが弱いため、試料自体に吸収されやすい<sup>5)</sup>。そのため検出された蛍光X線は試料の表面近くに限られ、内標準補正を行う必要がなかったと考えられる。S-K $\alpha$ 線とCa-K $\alpha$ 線、Ba-L $\alpha$ 線はCu-K $\alpha$ BG線、Zn-K $\alpha$ 線とMo-K $\alpha$ 線はRh-K $\alpha$ C線を用いて内標準補正を行うことで、良好な線形関係(基準検量線)が得られた。Mo-K $\alpha$ 線の蛍光X線強度をRh-K $\alpha$ C線の蛍光X線強度で内標準補正を行った結果を図3に示す。ほぼ線形関係が得られ、内標準補正により分析深さの異なりを補正することができたと考えられる。



▲ = 内標準補正前 ○ = 内標準補正後

図3 Mo-K $\alpha$ 線の内標準補正後プロット

### 3.2.2 共存元素補正

試料内で発生した蛍光X線は、共存元素による吸収を受けると同時に、共存元素の蛍光X線によって2次的に励起される<sup>4)</sup>。この吸収効果と励起効果は試料の組成によって異なるため、分析深さの異なりを補正した後に、さらに試料中の共存元素による影響を補正する必要がある。共存元素による影響は基準検量線に共存元素補正項を加えた式を用いて補正することができる。

共存元素補正式は数種類あるが、本研究では、主成分が軽元素である試料中の重元素の定量に適したde Jongh法の補正式を採用した<sup>4) 6)</sup>。内標準補正を行っていないP-K $\alpha$ 線とCl-K $\alpha$ 線は式①を用い、内標準補正を行ったS-K $\alpha$ 線、Ca-K $\alpha$ 線、Ba-L $\alpha$ 線、Zn-K $\alpha$ 線、Mo-K $\alpha$ 線は式②を用いて共存元素補正を行った。

$$W_i = (AI_i + B)(1 + \sum d_j \cdot W_j) \quad \cdots \text{式①}$$

i: 定量元素 j: 共存元素

Base: 基元素 (CH<sub>2</sub>) j ≠ Base

W<sub>i</sub>: 定量元素の補正後の定量値

AI<sub>i</sub>+B: 基準検量線

I<sub>i</sub>: 定量元素の蛍光X線強度

d<sub>j</sub>: 定量元素に対する共存元素の吸収励起補正係数

W<sub>j</sub>: 共存元素の標準値または定量値

$$W_i = (AI_{iR} + B)(1 + \sum d_j \cdot W_j) \quad \cdots \text{式②}$$

i: 定量元素 j: 共存元素

Base: 基元素 (CH<sub>2</sub>) j ≠ Base

W<sub>i</sub>: 定量元素の補正後の定量値

AI<sub>iR</sub>+B: 基準検量線

I<sub>iR</sub> = I<sub>i</sub> / I<sub>j</sub>

I<sub>iR</sub>: 強度比

I<sub>i</sub>: 定量元素の蛍光X線強度

I<sub>j</sub>: 内標準元素の蛍光X線強度

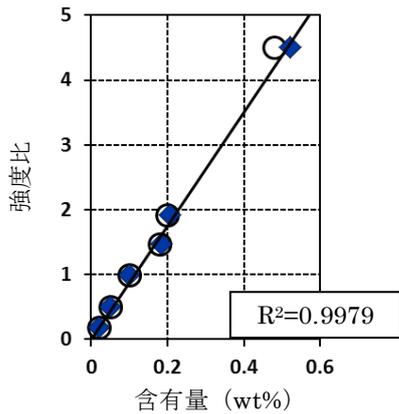
d<sub>j</sub>: 定量元素に対する共存元素の吸収励起補正係数

W<sub>j</sub>: 共存元素の標準値または定量値

図3のMo-K $\alpha$ 線の強度比に対して共存元素補正を行った結果を図4に示す。補正により相関係数(R<sup>2</sup>) 0.9979の検量線が得られた。他の6元素においても同様に共存元素補正を行い、検量線を作成した結果を図5に示す。

### 3.3 定量分析

作成した検量線を用いて濃度が既知である潤滑油の定量分析を行った結果を表3に示す。全ての測定元素について、実測値と含有量とがほぼ一致しており、良好な定量結果を得ることができた。



○=共存元素補正前 ◆=共存元素補正後

図4 Mo-Kα線の共存元素補正後プロット

表3 定量分析結果 (単位:wt%)

	P	S	Cl	Ca	Zn	Mo	Ba
実測値	0.85	1.4	2.0	1.1	0.19	0.21	0.05
含有量	0.86	1.4	2.0	0.98	0.18	0.20	0.05

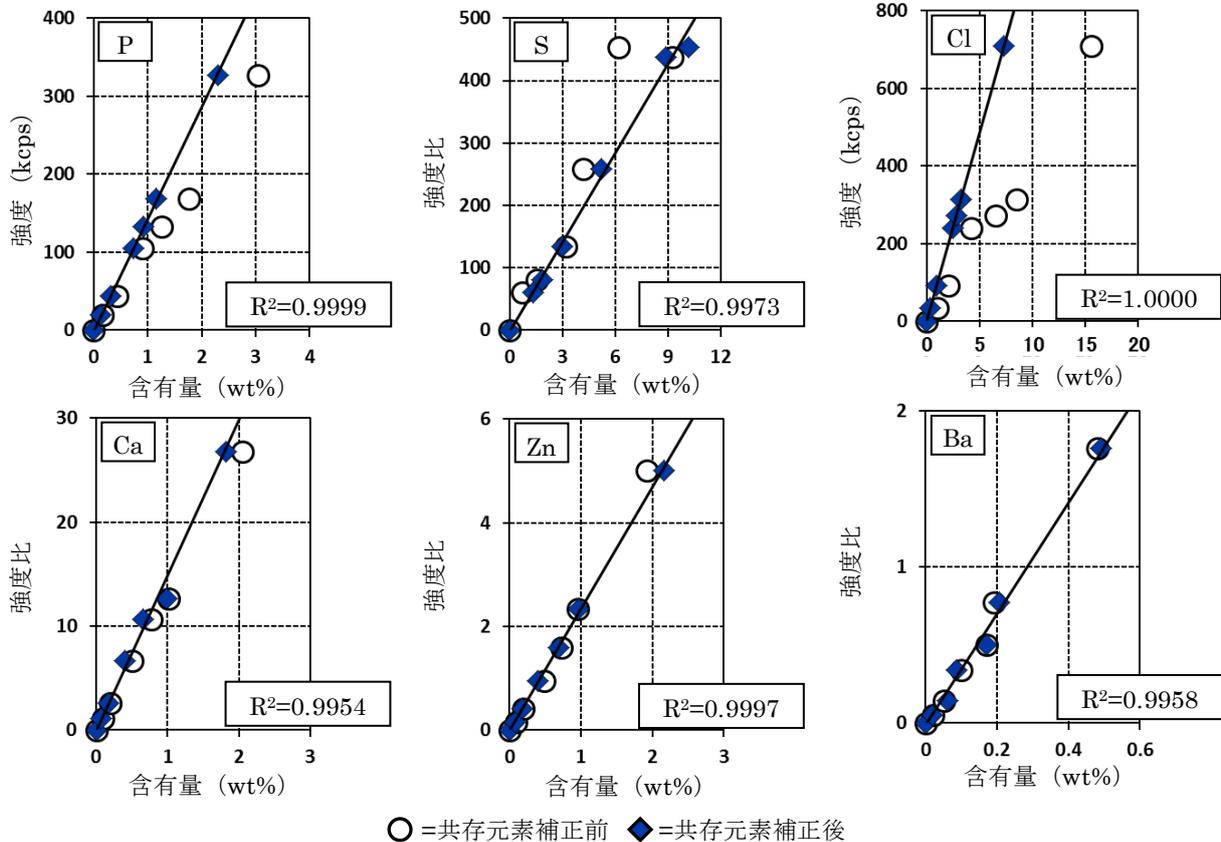
#### 4. 結び

本研究では、ベースオイルと無機系添加剤に含まれる無機成分をICP発光分析法によって定量し、濃度範

囲が広い潤滑油の標準試料を作製した。作製した標準試料をWDXで測定し、元素ごとに補正方法の検討を行うことで、 $R^2$ が0.9954~1.0000の検量線を得ることができた。作成した検量線を用いて濃度が既知である潤滑油の定量を行ったところ、良好な定量結果を得た。潤滑油は多種多様であるため、本研究で用いたオイル以外でも有効な方法であるか検討を行う必要がある。

#### 文献

- 1) 社団法人潤滑油協会：潤滑油製造業近代化補助事業報告書(2013)
- 2) 古川満彦, 柳ヶ瀬健次郎: X線工業分析, **2**, 132-138 (1965)
- 3) 森川敦史, 川久航介, 渡邊健二, 山田康治郎, 片岡由行: X線分析の進歩, **45**, 217-226(2014)
- 4) 中井泉(編), 日本分析化学会 X線分析研究懇談会(監修): 蛍光 X線分析の実際, P242(2005), 朝倉書店
- 5) 田中茂, 岡森克高, 橋本芳一, 佐藤宗一: 分析化学, **39**, 107-112(1990)
- 6) 土屋信高, 長谷中利昭: 岩手大学教育学部研究年報, **55**, 89-110(1995)



○=共存元素補正前 ◆=共存元素補正後

図5 各元素の補正後プロット