

技術報告

誘導結合プラズマ発光分析法による油中の微量元素の定量

藤松 喜久次, 飯野 武志*, 内田 弘®,
岩崎 廉, 小金 民造**, 俣野 陽一***

(1980年8月26日受理)

誘導結合プラズマ (ICP) を光源として、各種油試料中の微量元素を発光分析することを検討した。有機溶媒をプラズマに導入するために、市販の分析装置の試料導入部に二、三の改良を加えた後、最適分析条件を求めた。市販の配合試料をメチルイソブチルケトン (MIBK) で希釈したもの及び粉末有機金属試薬を溶解して基油を加えたものを検量線試料として検討した結果、いずれの場合も使用が可能であることが明らかとなった。適宜希釈した重油中のニッケルとバナジウム、食用油中のリンとケイ素が粘度の影響もなく高い正確度と精度で定量できた。使用潤滑油中の摩耗金属の定量は粗大なきょう雑物を多量に含む試料に関しては完全な回収率は得られなかったものの、原子吸光法及び回転電極法より再現性が良く、変化量を知る分析法としては有効な方法であると思われた。

1 緒 言

誘導結合高周波プラズマ (ICP) を光源とする発光分析では、試料を水溶液としてプラズマに導入することが多く、油試料などを有機溶媒で希釈して導入することは、主としてプラズマのインピーダンスを変化させ、マッチングの調整を困難にするなどの理由¹⁾で、二、三の例^{2)~4)}を除いてはあまり報告されていない。

しかし、油製品の製造過程における品質管理、機械の内部損傷を使用潤滑油中の微量金属量から診断するシステム⁵⁾などにおいては、油中の微量元素を迅速かつ高精度に定量する必要があり、試料を有機溶媒希釈液として ICP で定量できれば、分解時における試薬などに起因する汚染もなく、非常に有効と考えられる。

著者らは、市販の単元素型 ICP 発光分析装置を用いて油試料の分析条件を検討した結果、重油、食用油及び使用潤滑油中の微量元素を比較的容易に定量できたので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び操作条件

実験に用いた発光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ社製 CAP-500 型でその操作条件を Table 1 に示す。

Table 1 Operating conditions

Forward power	2.0 kW				
Reflected power	<5 W				
Coolant gas	Ar 19 l min ⁻¹				
Plasma gas	Ar 1.5 l min ⁻¹				
Carrier gas	Ar 0.8 l min ⁻¹				
Solution uptake	1.1 g min ⁻¹				
Viewing point	15 mm above work coil				
Integration time	10 s				
Analytical lines (nm)					
Al(I)	308.2	Cr(II)	267.7	Cu(I)	324.8
Fe(II)	259.9	Ni(II)	231.6	P(I)	213.6
Pb(II)	220.4	V(II)	310.2		

なお、Fig. 1 に改良した試料導入部を示す。特に、

(1) 油試料中の粗大なきょう雑物粒子によるクロスフローネブライザーの閉そくを防ぐため、ガラス毛細管の先端内径は約 0.3 mm とし、試料吸上用チューブの末端には一方を細く (内径約 0.1 mm) した毛細管フィルターを装着した。

* 東洋運搬機株式会社：茨城県竜ヶ崎 3

** 神奈川県工業試験所：神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

*** 日本ジャーレル・アッシュ株式会社：京都府京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

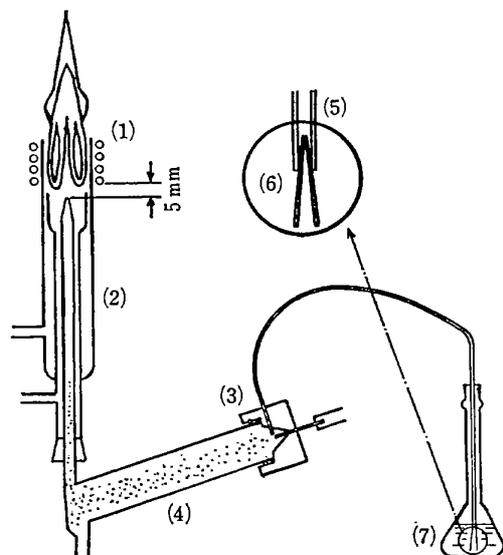


Fig. 1 Nebulization system and plasma torch

(1) Work coil; (2) Quartz-tube; (3) Cross-flow nebulizer; (4) Spray chamber; (5) Capillary tube; (6) Filter; (7) Sample

(2) 油試料溶液の導入を容易にするため、ネブライザーの試料側毛細管はサイフォン効果を考慮して上向きとし、ガラス管を固定している接着剤の劣化を防ぎ、更にネブライザー先端に試料溶液が滞留して不規則なゴースト信号が出るのを防ぐためにチャンパーは前方に傾斜させ、ドレイン管も前方に取り付けた。

2.2 分析試料、検量線試料の調製

油試料中の主として金属元素の定量に用いる検量線試料は多元素分析用に配合された試料 (Conostan, NSL, Jarrell-Ash) の外に比較的廉価な油溶性の原子吸光分析用粉末状試薬 (Eastman Kodak, 同仁化学研究所及び和光純薬工業) が市販されている。後者の調製は所定の溶剤 (*p*-キシレン, 2-エチルヘキサン酸など) で溶解し、これに粘度調整用として基油 (500 ニュートラル) を試料溶液粘度と同等になるように添加したものを MIBK で定容に希釈した (希釈率は約 10 倍とした)。

3 結果と考察

3.1 プラズマの点燈条件

有機溶媒の ICP への導入においては、水溶液の場合と比較して、二、三の点に考慮を払う必要がある。

石英トーチの加工は高精度が要求され、特に試料エアロゾルの先端孔の形状、二層の外周管との位置関係などは微妙で、入念な点燈試験を経たものが必要である。又、石英トーチの先端孔と誘導コイル最下段の間げきを小さ

くすると、先端孔付近にカーボン末が付着し、放電を維持することができない。著者らの検討結果では 5 mm 程度の間げきが適当であった。

高周波出力は大きいほうが安定で、1.6 kW 以上、できれば 2 kW 程度が好ましい。冷却ガスは出力の増加及びプラズマの安定化のために増量したほうが良く、最適流量はトーチの形状、加工精度によって異なるが、水溶液試料の場合より (2~4) l min⁻¹ 増加するのが適当と思われた。プラズマガス流量は、トーチ先端にカーボン末が付着するのを防ぐために 11 min⁻¹ 以上は必要である。又、プラズマ炎の下端が誘導コイルの最下段から約 2 mm 下がった位置が、長時間安定な放電を得るのに必要であった。

3.2 試料の希釈と標準比較試料の検討

ICP 法は原子吸光法と比較して試料粘度の影響を受けやすい⁶⁾。特に鉱油は揮発油から重油まで粘度差が大きく、吸引量と噴霧効率に与える影響は大きいと思われる。試料を適当な溶媒で希釈し、粘度を調整する必要がある。一般に油試料の希釈溶剤として MIBK³⁾、キシレン⁷⁾ が考えられるが、本実験では発光強度の比較的大きい MIBK を用いた。試料の希釈率は、含有元素量と定量限界、検量線試料との粘度の一致を考慮して定めればよいが、既報告⁸⁾ より、試料を 10 倍希釈すると試料間の粘度差が小さくなり、発光強度に及ぼす影響も小さくなることが確認されている。Table 2 に市販の配合品と粉末試薬に基油を加えて調製したものを 10 倍に希釈した試料に関して、各元素 (10 µg ml⁻¹) の相対発光強度を示す。かなりよい一致が示されており、どれを用いても同等と考えられたので、本実験では粉末試料を調製したものをを用いた。

なお、粘度調整に用いた基油中の金属含有量は、乾式

Table 2 Relative intensities for various standard reference samples

Element ^{a)}	Conostan ^{b)}	NSL ^{b)}	Jarrell Ash ^{b)}	Kodak ^{c)}	Dojin ^{c)}	Wako ^{c)}
Al	1.00	1.02	1.05	0.989	—	—
Cr	1.00	1.07	1.07	1.07	—	—
Cu	1.00	0.991	1.21	1.00	—	—
Fe	1.00	1.03	1.05	1.03	—	—
Ni	1.00	1.05	1.07	—	1.07	—
P	1.00	—	—	—	—	0.974
Pb	1.00	0.945	—	1.00	—	—
Si	1.00	1.02	—	1.00	—	—
V	1.00	1.06	0.97	1.00	1.00	—

a) Concentration : 10 µg ml⁻¹; b) Ten-fold dilution with MIBK; c) Dissolved in MIBK containing 10 w/v % base oil

灰化して分析した結果, アルミニウム $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$, クロム $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$, 銅 $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$, 鉄 $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$, ニッケル $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$, 鉛 $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下, ケイ素 $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$, バナジウム $0.16 \mu\text{g g}^{-1}$ であった.

2.4 重油分析

検討した分析条件で, 石油学会から市販されている重油ニッケル分, バナジウム分標準試料を分析した結果を 10 回分析における変動とともに Table 3 に示す. ニッケル, バナジウムとも推奨値とよく一致した. 2 試料の粘度差は, S 264 が 66.1 cSt (50°C), S 265 が 713.4 cSt (50°C) で, かなり大きい, 10 倍希釈すると定量値にほとんど影響しない. 重油以外の油試料の粘度差は, 比較的小さいので, 一定粘度の標準液で定量することが可能と思われる.

Table 3 Analytical results for standard heavy oils

Element	S 264 ^{a)} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	S 265 ^{b)} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
Ni	certified	2.6 ± 0.2	25 ± 1
	found ^{c)}	2.8 ± 0.2	26 ± 1
V	certified	8.8 ± 0.5	79 ± 2
	found	8.9 ± 0.4	80 ± 1

a) JPI, Lot No. 79ML001; b) JPI, Lot No. 79MH001; c) Ten determinations

2.5 食用油分析

市販食用油中のリンとケイ素の分析結果を Table 4 に示す. 高濃度のリンは 50 倍, 低濃度のリン及びケイ素は 5 倍に試料を希釈して分析に供した. リンについては, 試料を硫酸-硝酸による湿式分解後, モリブデンブルー吸光度法による定量も行った. 高濃度のリンでは両

Table 4 Determination of phosphorus and silicon in edible oil ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Element	Sample I ^{a)}		Sample II ^{b)}		Sample III ^{c)}	
	ICP	C. A. ^{d)}	ICP	C. A.	ICP	C. A.
P	656	649	0.62	—	0.97	—
Si	1.61	—	0.52	—	0.36	—

a) Mixture of corn and sesame oils; b) Mixture of soybean and rapeseed oils; c) Sesame oil; d) Molybdenum blue spectrophotometry after conventional chemical digestion

方法による分析値は良く一致したが, 低濃度のリンの場合は, 試料中に含まれている量よりも分解に用いた試薬からの混入量のほうがはるかに多く, 補正も困難であった.

両元素とも食用油の生産管理には欠かせない元素であるが, 従来の試料分解を伴う化学分析法では, 前記のような問題や感度不足のために, 低濃度レベルで分析できなかった. これに対し ICP は両元素とも比較的簡単に高感度で定量しうる, 管理分析法として極めて有効と考えられる.

2.6 使用潤滑油中の摩耗金属の定量

使用潤滑油中の摩耗金属の定量は機械の内部損傷を診断するうえで重要な指標となり, 従来より回転電極を用いたスパーク発光法 (RES) 及び有機溶媒希釈による原子吸光法が採用されている.

しかしながら両方法とも分析精度などかなり定量上の問題があるので, 今回 ICP による各種使用潤滑油中の摩耗金属の定量を検討した. Table 5 に鉄, 銅及びケイ素の分析結果について, 試料を MIBK 10 倍希釈による原子吸光法, 希釈なしの回転電極法及び乾式灰化後塩酸

Table 5 Analytical results for wear metals in used lubricating oils

Element	Analytical method ^{a)}	Sample I ^{b)} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sample II ^{c)} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sample III ^{d)}		Sample IV ^{e)}		Sample V ^{f)} ($\mu\text{g g}^{-1}$)
				($\mu\text{g g}^{-1}$)	(RSD, %)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(RSD, %)	
Fe	MIBK-ICP	69	6	34	(1.3)	218	(2.8)	67
	MIBK-AA	57	6	27	(6.3)	53	(3.7)	46
	RES	66	6	29	(5.2)	265	(4.0)	61
	Aq.-ICP	72	7	35	(1.2)	489	(2.3)	103
Cu	MIBK-ICP	3	3	17	(0.4)	16	(1.3)	60
	MIBK-AA	4	3	16	(1.8)	12	(3.6)	60
	RES	4	4	18	(8.1)	12	(3.6)	55
	Aq.-ICP	3	3	18	(0.6)	15	(2.9)	58
Si	MIBK-ICP	10	2	7	(3.4)	19	(2.6)	9
	MIBK-AA	6	1	3	(9.6)	15	(3.9)	8
	RES	7	0	3	(3.6)	13	(6.5)	7
	Aq.-ICP	9	1	7	(1.2)	20	(2.2)	10

a) MIBK-ICP: Diluted with MIBK and measured by ICP emission spectrometry, MIBK-AA: diluted with MIBK and measured by atomic absorption spectrometry, RES: directly measured by rotating electrode spark emission spectrometry, Aq.-ICP: dissolved in HCl after dry-ashing and measured by ICP emission spectrometry; b) Sample I: Engine system oil (Viscosity: 100 cSt at 40°C); c) Sample II: Hydraulic system oil (Viscosity: 32 cSt at 40°C); d) Sample III: Automatic transmission system oil (Viscosity: 38 cSt at 40°C); e) Sample IV: Axle system oil containing comparatively gross particles of wear metals (Viscosity: 198 cSt at 40°C); f) Sample V: Axle system oil containing comparatively minute particles of wear metals (Viscosity: 190 cSt at 40°C)

に溶解して ICP 分析したものと比較で示す。又、代表的な 2 試料については繰り返し分析精度も示す。

灰化処理を施した場合の分析値を基準に考えると、試料 IV 及び V (アクスル系統油) を除いて、ICP による分析値が最も良く一致している。原子吸光法による希釈分析は原子化が不十分と思われ、再現性も良くない。又回転電極を用いた発光分析値は、従来から指摘されているように精度に乏しい。

以上のように重油分析と同様、使用潤滑油の場合も、希釈による ICP 分析が簡便なうえに精度、正確度も良かった。

アクスル系統は他の潤滑系統のようにフィルター機構がなく、採取試料に粗大粒子を多く含んでいる。ところが本法は、このような試料中の粗大粒子に対して (1) 吸引しない、(2) 噴霧してもプラズマに導入されない、(3) 導入されても、プラズマを通過する時間内に、全量が原子化されるに十分なエネルギーが伝わらない、などの理由から回収率は低いと推定される。このことを確認するため、Table 5 で本法による鉄の回収率に差のあった試料 IV と V についてきょう雑物の粒径分布を調べた結果を Table 6 に示す。予想どおり鉄の回収率の低かった試料 IV は 13 μm 以上の粒子が多く含まれており、試料 V はそれ以下の粒子しか含まれていないことが判明した。このことから、本法では試料中の粒子直径が約 10 μm 以上になると回収率が激減するといえる。回転電極法はこのような試料に対して ICP 法より多少は高い回収率が得られるが 60 % 程度にすぎない。

Table 6 Size distribution of coexisting particles in Axle system oil (The number g^{-1})

Sample	Particle diameter (μm)				
	1.7~3.3	3.3~6.7	6.7~13.3	13.3~33.3	>33.3
IV	3925900	926042	104342	26085	0
V	456500	730040	27390	0	0

次に分析精度についてみると試料中の粒子径、分析元素にかかわらず、本法は回転電極法、原子吸光法をはるかにしのぐ高い分析精度を有しており、機械内部の損耗状態の診断のために変化量のみを必要とする場合には十分な方法といえる⁹⁾。

4 結 言

各種油試料を MIBK で希釈した後、単元素型 ICP 発光分析装置を用いて、微量元素を直接定量する方法を確立した。本法を重油、食用油及び使用潤滑油に適用し

たところ、いずれも従来法に比べ迅速かつ高精度、高正確度な結果が得られた。しかし使用潤滑油試料のうち、比較的粗大な鉄粒子などを含む試料油に対しては、なんらかの前処理を施さないと 100 % の回収率は望めない。しかし、使用潤滑油中の鉄濃度の変化量のみが必要とされる場合には、十分有効な分析法と考えられる。

文 献

- 1) 杉前昭好：日本分析化学会第 41 回分析化学討論会講演要旨集，p. 93 (1980)。
- 2) 大森良久，舛田哲也：島津科学器械 ニュース，**20** (2)，p. 11 (1979)。
- 3) V. A. Fassel, C. A. Peterson, F. N. Abercrombie, R. N. Kniseley : *Anal. Chem.*, **48**, 516 (1976)。
- 4) R. N. Merryfield, R. C. Loyd : *Anal. Chem.*, **51**, 1966 (1979)。
- 5) J. P. O'Hara, A. B. Sarkis, W. A. Kennedy : *SAE paper*, 730745 (1973)。
- 6) 内田 弘，松井 浩：分光研究，**27**, 110 (1978)。
- 7) A. F. Ward, L. Marciello : *Jarrell-Ash Plasma Newsletter*, **1** (4), 10 (1978)。
- 8) 不破敬一郎，原口紘彦編：“ICP 発光分析”，p. 162 (1980)，(南江堂)。
- 9) 藤松喜久次，飯野武志，黒沢 智，伊藤義典：日本潤滑学会第 24 期春季研究発表会予稿集，p. 29 (1980)。

☆

Determination of trace elements in oils by inductively coupled plasma emission spectrometry. Kikuji FUJIMATSU, Takeshi IINO*, Hiroshi UCHIDA, Kiyoshi IWASAKI, Tamizo KOGANE** and Yoichi MATANO*** (*Toyo Umpanki Co. Ltd., 3, Ryugasaki-shi, Ibaragi; **Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa; ***Nippon Jarrell-Ash Co. Ltd., 28, Shimotoba-Jyoshungamae-cho, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Rapid determination of trace elements in various types of oils diluted with an organic solvent is investigated by inductively coupled plasma emission spectrometry. The sample introduction system of the conventional typical torch was modified, and the optimum operating conditions for the introduction of the diluted oil samples were obtained. Either commercially available blended standard oils diluted with MIBK or organometallic reagents dissolved in MIBK containing the matrix oil could be used as the standard for the calibration. Nickel and vanadium in standard heavy oils were determined after 10-fold dilution with MIBK, and the results were in good agreement with the certified values. Trace phosphorus and silicon in edible oils could also be determined. The effect of sample viscosity on introduction rate into the plasma was negligible in this method. Although, the complete recovery of the elements was not obtained for lubricating oils containing gross particulates of wear metals, the precision was fairly better than that obtained in atomic absorption or

rotating electrode spark emission spectrometry. Thus, the proposed method is effective for the check of the concentration change of the specified element in used lubricating oils.

(Received Aug. 26, 1980)

Keyword phrases

determination of trace elements in oils; inductively coupled plasma; emission spectrometry.

大気中の極微量三硫化ジメチルのガスクロマトグラフ分析

星 加 安 之*

(1980年8月26日受理)

我が国の悪臭防止法では未規制である三硫化ジメチル（以下 DMTS と略記）の大気中極微量ガスクロマトグラフ分析法を検討した。大気試料は液体アルゴンを用いる低温濃縮法（以下低温法と略記）と Tenax-GC を用いる常温吸着濃縮法（以下常温法と略記）のいずれかの方法で濃縮される。濃縮試料は窒素キャリアーガスの流れの中で昇温して炎光光度型検出器（以下 FPD と略記）付きガスクロマトグラフに導入し分析した。分離カラム {25% 1,2,3-tris-2-cyanoethoxy propane (TCEP) on Shimalite, AW, DMCS, 60/80 メッシュ, 3m×3mm i. d., ガラス製} は 70°C, 窒素キャリアーガス流速 50 ml/min で操作した。その結果, 変動係数による繰り返し再現精度は低温法 12.0%, 常温法 6.0% であり, 常温法では約 400 l まで試料の濃縮が可能で, 88 時間まで吸着成分量の変化はなかった。両濃縮法とも検出限界は約 0.5 ng で, 試料量 1 l では約 0.1 ppb であり, 試料濃縮を含む 1 試料当たりの分析時間は約 80 分であった。

又, 本法を二, 三の実際の悪臭発生源大気中の DMTS の分析に応用した。

1 緒 言

現在, 我が国では比較的沸点（低分子量）の 4 種の硫黄化合物が悪臭防止法¹⁾により規制（現在の規制対象物質は全部で 8 成分）されている。物質濃度と調香師のきゅう覚応答との関係を求めた実験結果から, これらのきゅう覚認知いき値は Table 1 に示したようにメチルメルカプタンが最小であることが明らかにされている²⁾。

一方, 我が国では未規制であるが Table 1 に示したようにきゅう覚認知いき値の低い三硫化物の存在することが既に報告されている³⁾。これらの値は二硫化ジメチル（以下 DMDS と略記）, 硫化水素, 硫化ジメチルよりも低く, ほぼメチルメルカプタンに相当する濃度レベルであり, 極めて重要であると考えられる。しかし, 我が国の主要悪臭発生源からの高沸点硫黄化合物（三硫化物を含む）に関する報告は極めて少なく, それらの実態はほとんど不明である。

Table 1 Odor recognition threshold concentrations (in ppb) of six sulfur compounds

	I ²⁾	II ³⁾
Hydrogen sulfide	6.0	4.5
Methyl mercaptan	0.7	0.99
Dimethyl sulfide	2.0	2.5
Dimethyl disulfide (DMDS)	2.8, 4.6	7.6
Dimethyl trisulfide (DMTS)		1.4
Diethyl trisulfide (DETS)		0.85

最近著者らは, 法規制の 4 物質を多くの悪臭発生源においてルーチン分析していると保持時間が遅く, 高濃度時には著大なゴーストピークの原因となる硫黄化合物の存在をしばしば経験した。すなわち, TCEP カラムと FPD を用いた告示法⁴⁾でのルーチン分析において, DMDS の保持時間を 1.00 とした場合の相対保持時間 4.2~4.8 に出現するピークである。

Groenen ら⁵⁾はたばこの煙中の 37 の硫黄化合物の分析を TCEP カラム (25% TCEP on Chromosorb W-AW, 60/80 メッシュ, 5.5 m×3 mm i. d., ガラス製, 窒

* 愛知県公害調査センター：愛知県名古屋市北区辻町流 7-6