綜説と解説

石油工業における発光分光分析

原

明*

Emission Spectrographic Analysis in the Oil Industry

Akira HARA

(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1. 緒 言

石油工業、とくに精製と製品利用の部面において無機分析の必要はひん繁に起り、発光分光分析は活用段階に入つた。定性分析の目的のみに使用しても確かに重宝な分析手段ではあるが、定量分析にまで活用できるならば、実用価値としても倍加されることは事実である。しかしながら、いわゆる機器分析の一環というつもりで定量発光分光分析を行おうとするとき——とくに油や触媒を取扱おうとするとき——いかなる形式で試料を導入するか、いかなる励起光源を選び、いかなる標準試料を用いるか、あるいは元素のマトリックス効果抑制のために何を添加し、何を内標準に選定すべきか、等々分析者は予想外に厄介な問題に遭遇し、しかも一つの方法に限られた種類の試料のみにしか適用できないことを知つて、次第に本法の実用性に疑念を抱きはじめるに違いない。化学定量分析は結局湿式分析に頼るべきで、発光分光分析は定性分析に止めておくのが賢明なのではなからうかと。

われわれはこれに対する回答を得んとする目的で、石油工業の分野において試みられている分光分析の方法を実用上の観点から回顧してみた。そして終りにこの問題に対する愚見と今後の検討方向とについてつけ加えた。

2. 総 説

石油工業に関する機器分析で発光分光分析が引用されたしたのは大体 1944 年頃からのようである¹⁻³⁾。石油

の研究室で、油、スラッジ、グリースあるいはアルカリ、添加剤、金属などを必要に応じて定性、半定量あるいは定量する方法について Gulf Research の R.G. Russell⁴⁾ と Socony-Vacuum の H.K. Hughes ら⁵⁾が述べている。Gulf Oil の P.D. Foote⁶⁾ は採油、精製、製品使用開発の三部面における発光スペクトルについて概説し、ルーマニヤの N.S. Stirimin⁷⁾ は石油工業における発光・吸収・赤外・質量スペクトルに言及している。最近では、British Petroleum 社の H. Powell ら⁸⁾が石油の微量化学分析の傾向を論じている。A.J. Ham, J. Noar および J.R. Reynolds⁹⁾ は石油中の金属分析の直接法四種を比較しているが、この内の一人 J. Noar は Institute of Petroleum Review 誌上に Some Notes on the Uses of Emission Spectrography in the Petroleum Industry と題して分光分析の方法¹⁰⁾と石油分析¹¹⁾の二部作を載せている。これは多分に論評的な総説で、発光分光分析の特長を巧みに表現している。

また、石油工業のみに限つたことではないが、A.S.T. M. から 1920—1950 年の分光化学分析の文献索引¹²⁾が

- 4) R.G. Russell, *Anal. Chem.*, **20**, 296 (1948).
- 5) H.K. Hughes, J.W. Anderson, R.W. Murphy and J.B. Rather Jr., *Proc. Am. Petroleum Inst.* III, 29 M, 89: Discussion 102 (1949).
- 6) P.D. Foote, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 886 (1952).
- 7) N.S. Stirimin, *Petrol Si Gaze* **7**, 430 and 485 (1956).
- 8) H. Powell and W.H. Thomas, *J. Inst. Petrol.* **44**, 19 (1958).
- 9) A.J. Ham, J. Noar and J.R. Reynolds, *Analyst*, **77**, 766 (1952).
- 10) J. Noar, *Inst. Petrol. Rev.* **9**, 187 (1955).
- 11) *Ibid*, **9**, 209 (1955).
- 12) W.F. Meggers and B.F. Scribner, "Index to the Literature on Spectrochemical Analysis" Part I 1920—1939 Part II 1940—1945 Part III 1946—1950. Am. Soc. Testing Materials, Phil., Pa.

* 出光興産株式会社徳山製油所研究所

- 1) W.H. Naylor, *J. Inst. Petroleum*, **30**, 265 (1944).
- 2) F. Gill and R.R. Gordon, *Petroleum (London)* **8**, 186 and 212 (1945).
- 3) S.C. Fulton and J.J. Heigl, *Instruments* **20**, 35 (1947).

出版されていることは有益である。A.S.T.M. の発光分光分析法¹³⁾も漸次充実してきており、共通事項としては参考となる点が多いが、石油については燃料油中のナトリウムを蛍光光度計で分析する方法¹⁴⁾が Tentative となっているほか、ディーゼル車の使用潤滑油中の摩耗金属の定量法について種々の Suggested Method^{15~22)}が提示されている段階であり、これら諸法の審議や燃料油一般の分析法、各種触媒の分光分析法はまだ今後の問題である。

3. 原油、燃料油および添加剤

3.1 原油中の金属成分と精製工程

原油を点火燃焼し、更に電気炉などで炭素を除去すれば灰分が得られる。灰分収率は原油の産地によって異なり、メキシコ原油の 0.72% という高収率のものからベネズエラサンノークンの様に 0.0005% しかないものもあるが、大体 0.001% から 0.1% の間であることが普通である。

いま、わが国に輸入されている中東、南方、北米およびソ連原油の一部を選びこれらの灰分中の金属元素を示すと Table 1 の通りである。

灰の主成分は Na_2O か V_2O_5 かであることが大部分であるが、稀れに Fe_2O_3 や NiO , SiO_2 のこともある。灰を発光スペクトルで分析すると^{23~26)}、約 30 元素が検出される。大部分は Table 1 に含まれるが、特殊な元素としては、Au, Ag, As (オハイオ, 第1バクー) や、サンラファエル原油中の放射性 U など²⁷⁾がある。

原油はセッティングにより一応の塩水分を除いてから精製工程にまわされる。近代的な製油所では、この原油をデソルターにかけて更に塩分（主にナトリウム分）を除いてから常圧蒸留と減圧蒸留にかける。この際金属成分のほとんど全部は釜残中に残るから、金属元素分析の対照としては原油と残油 (residual oil) は同義とみなすことが出来る。

一部の V と Ni はボルフィリン錯塩として原油中に溶解し、真空蒸留軽油留分には、僅かながら混入して行

Table 1. 原油中の金属元素*

産 地	灰 収 率 (%)	検 出 元 素
ク ウ エ イ ト	0.018	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni P Pb Si Sr Ti V Zn
ア ラ ビ ア	—	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni P Pb Si Sn Sr Ti V Zn
イ ラ ン	0.005	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni P Si Sn Sr Ti V
イ ラ ク	—	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni P Pb Si Sn Sr Ti V Zn
セ リ ア	0.001	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni Pb Si Sn Sr Ti V Zn
ミ ナ ス	0.006	Al B Ba Ca Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni Pb Si Sn Ti V Zn
ヂ ュ リ ー	0.01	Al B Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni Pb Si Sn Sr Ti V Zn
コ ー リ ン ガ	0.002	Al B Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni Pb Si Sn Sr Ti V Zn
第 2 バ ク ー	0.006	Al Ba Ca Cr Cu Fe Mg Mn Mo Na Ni P Pb Si Sr Ti V Zn

* 3 Amp 交流アーク程度で簡便に検出されるもの。太字はこの全原油に存在する元素。

- 13) "Methods for emission spectrochemical analysis", Am. Soc. Testing Materials, Phil., Pa (1957).
- 14) ASTM D 1318-54 T, p. 749 (1958).
- 15) Methods for emission spectrochemical analysis, ASTM (Sampling) p. 428 (1957).
- 16) Ibid, (Ashing) p. 429 (1957).
- 17) Ibid, (Dish Coking) p. 434 (1957).
- 18) Ibid, (Electrode Coking) p. 439 (1957).
- 19) Ibid, (Rotating Disk Electrode) p. 443 (1957).
- 20) Ibid, (Rotating Platform Electrode) p. 448 (1957).
- 21) Ibid, (Rotating Disk with Quantometer) p. 454 (1957).
- 22) Ibid, (Ashing with Quantometer) p. 457 (1957).

くので、流動接触分解 (FCC) 装置の原料に用いるときにはこの留分中の金属が問題となる。また原油にヒ素化合物を含むとき、そのナフサ留分をプラットフォーム・プロセスの原料に用いるときにはやはり問題となる。

ガソリンには Pb のほかに Mn, P の添加剤を用いることもある。このようなときには、原油中の金属とは別

- 23) F. Heide, *Naturwissenschaften*, **26**, 693 (1938).
- 24) C.L. Guettel, *Petroleum World*, **42**, 60 (1945).
- 25) S. M. Katchenkov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **67**, 503 (1949).
- 26) Jadwiga Zotnicka, *Chem. Anal.*, **3**, 776 (1958).
- 27) E. Longobardi, N. Florentine and A. Mercader, *Anales asoc. quim. argentina*, **35**, 131 (1947).

に加鉛工程のチェックなどの意味で分析が必要となる。なお、後に述べる潤滑油留分も留出油であるから原油に含まれる金属の影響はまったくない。

3.2 原油、残油、留出油の分析

原油または燃料油を灰化することなく直接分光分析を行っている例としては、Humble Oil の Carlson および Gunn が、炭素電極を熱い試料油に浸漬して引上げて作る Quenched Electrode に 250 V, 10 A の直流アークを飛ばし、これに陰極層法を適用して 2-100 ppm の Fe, Ni, Cr, V, Ca, Na, Si, Al を最大誤差 24% で分析したもの²⁸⁾がある。また、同社の Karchmer および Gunn は同じく陰極層法で原油中の V, Ni, Al, Fe, Na, また Desalter charge 中の V, Ni, Al, Fe, Na, Cr, Si を、またナフサ中の Cu を分析している²⁹⁾。廻転ディスク電極法 (Rotating Disk Electrode Technique) で燃料油の分析を行ったのは Richfield Oil 社の Key と Hoggan³⁰⁾ である。廻転電極はグラファイトに炭酸リチウムを加えて作り、これに燃料油、内標準およびバッファの混入物を導入し高圧スパークをとばした。放電中アークスパーク・スタンドは不活性雰囲気にしておく。標準は、既知の燃料油に V-oleate, Ni-, Na-, Ca-2-ethylhexoate のナフサ溶液を加えて作る。バッファは Ba-2-ethylhexoate である。検出限界は V 2 ppm, Ni 10 ppm, Na 0.2 ppm, Ca 0.4 ppm であり、全所要時間 40 min であった。Table 2 および Table 3 にそれぞれ励起条件および重油の分析例を、また Fig. 1 に光源装置を示した。Table 3 の試料の金属含有量は中東重油などに比較すると Ni, Ca が多いが、化学分析

に比較して正確度も精度也大差ないから、本法は普通の燃料油の分析に実用化しうるのであろう。ただ、Ni の感度が低いこととディスクの製作が厄介であることが難点である。

銅でディスクを作つて原油、潤滑油などを分析することも最近試みられた³¹⁾。また、潤滑油の場合によく用いられる廻転プラットフォーム電極法 (Rotating Platform Electrode Technique) を燃料油に用い交流スパークを適用すると微量の Na までもよく分析出来るといわれる³²⁾。

Table 2. 励起・放電条件

装 置	ARL Precision Source Unit
C	0.007 μ F
L	360 μ H
I	8.5 Amp
強度調節用位置	1/5
透 過 度	100 %
格子シャッター	0.3
予 備 放 電	48 sec
露 出	12 sec
ディスク廻転速度	14 r.p.m.

燃料油の直接分析法は今後とも重要性を増すと考えられるが、しかし従来一般は灰化して行っている。灰化の方法としては、そのまま自然燃焼させ、後炉中で炭素を酸化除去する乾式法、硫酸 (硝酸) を使つて酸化する湿式法と、Ash aid を加えて灰化する Catalytic ashing とある。原油や残油の場合にも湿式灰化法³³⁾を用いる方

Table 3. Bunker C Fuel Oil の分析

	分 光 分 析 値				作 学 分 析 値			
	Ca	Na	Ni	V	Ca	Na	Ni	V
分 析 数	9	9	9	9	10	9	10	13
分析値平均 ppm	317	12.0	96	51	302	15.2	89	50.8
範 囲 ppm	290-340	10.7-13.5	91-102	48-54	287-316	13.2-17.6	85-92	48-53
標準偏差 ppm	16.9	0.88	3.16	1.94	8.05	1.38	2.26	1.39
標準偏差率 %	5.3	7.3	3.3	3.8	2.7	9.1	2.5	2.7
範 囲 %	16	23	11	12	9.6	29	7.9	9.8

28) M.T. Carlson and E.L. Gunn, *Anal. Chem.*, **22**, 1118 (1950).

29) J. H. Karchmer and E. L. Gunn, *ibid*, **24**, 1733 (1952).

30) C.W. Key and G.D. Hoggan, *ibid*, **25**, 1673 (1953).

31) Zofia Biernat and Mieczyslaw Solecki (Poland), *Biul. Inst. Naftowego*, **8**, 7, (1958).

32) R. S. Hullings, *Appl. Spectroscopy*, **12**, 139 (1958).

33) K. Nagashima and J. S. Machin, *Illinois State Geol. Survey Circ.* No. 235, p. 10 (1957).

Fig. 1. 回転電極光源装置

- A: Solution excitation apparatus, synchronous motor
 B: Brass electrode supporting shaft
 C: Sample boat
 D: Multiple-orifice argon inlet
 E: 0.125-inch nozzle argon inlet
 F: 3/16-inch rod electrode
 G: 1/2-inch graphite disk electrode
 H: Argon flowmeter

Fig. 2. 回転ディスク電極の改良装置

が金属の損失を防ぐ意味では無難である。しかし長時間を要するので、乾式灰化によっても大差ないという報告

もある^{34,35}。Nagashima ら³³ は原油試料を洗滌過した後、内標準として $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を加えて湿式灰化し、後、塩酸にとがして溶液の回転電極法でアークを用いている。この方法で、V, Ni を分析することにより米国イリノイス原油の同定確認が出来るという³⁶。Anderson³⁴ や Kanehann³⁵ の方法では磁性皿で 25-50 g 程度を燃やし、マッフル炉で 550-600°C 程度で灰化している。内標準は共に Ti を用い、分析線対も共に V I 2977.5 Å / Ti I 2956.1 Å であった。Kanehann は対数セクターを用いている。灰に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液を加えてよくこね、これを焼いてから炭酸リチウムとグラファイトを混じ、直流アーク³⁷または交流アーク³⁸を用いて分析する方法もある。Dyroff ら³⁸ は同時に化学分析も行っているが、例えば V の分光分析では標準偏差率が平均約 8.6% であり、原油、残油のみならず、feed stocks, fireside deposit, engine deposit などにも応用できるという。また石油コークス中のバナジウム 70-3700 ppm を Zeiss Q 24 で定量した例³⁹や、石炭の灰であるが Sb を内標準として As 25-400 ppm を分析したもの⁴⁰ 米国 25 種の原油灰⁴¹ ポーランド 32 種の原油灰⁴² など⁴³ の分析もある。

高度の緩衝剤を用いてマトリックス効果を相殺し、一般的な分光分析法としてこれらの原油灰やスラッジなどを分析例としたものもある。E. K. Jaycox⁴⁴ の方法は CuO と PbSO_4 をバッファー兼内標準とし 23 元素を最良 $\pm 10-15\%$ の正確度で分析し、A. J. Frisque⁴⁵ は GeO_2 と黒鉛を用い $\pm 25\%$ で Fe, Ni, V を分析、ま

- 34) J. W. Anderson and H. K. Hughes, *Anal. Chem.*, **23**, 1358 (1951).
 35) J. A. Kanehann, *ibid*, **27**, 1873 (1955).
 36) P. A. Witherspoon and K. Nagashima, *Illinois State Geol. Survey Circ.* No. 237, 16pp (1957).
 37) J. R. Weaver and R. R. Brattain, *Anal. Chem.*, **21**, 1038 (1949).
 38) G. V. Dyroff, J. Hansen and C. R. Hodgkins, *ibid*, **25**, 1898 (1953).
 39) C. Holsky and E. Scifos, *Petrol Si Gaze*, **8**, 142 (1957).
 40) R. H. Hall and H. L. Lovell, *Anal. Chem.*, **30**, 1665 (1958).
 41) M. C. K. Jones and R. L. Hardy, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2615 (1952).
 42) Zbigniew Gregorowicz, *Nafta (Poland)*, **12**, 273 (1956).
 43) A. C. Smith, *J. Appl. Chem. (London)*, **8**, 636 (1958).
 44) E. K. Jaycox, *Anal. Chem.*, **22**, 1115 (1950).
 45) A. J. Frisque, *ibid*, **29**, 1277 (1957).

た P.V. Mohan ら⁴⁶⁾は炭酸リチウムをバッファーとして 20 元素を 1/2-3/2 の正確度で分析している。

留出油中の V および Ni は揮発性であるから、この場合の灰化には注意を要する。灰化の際シリカ・アルミナなどの ash aid を入れて金属の散逸を防ぐ方法^{47,48)}がある。この場合の灰化温度は比較的高く 600-700°C を用いている。U.O.P. の Murray らの報告⁴⁷⁾では直流アークを用いて標準と比較し、廻転セクターを用いて分析した。正確度は 0.5-2 の因子内であるという。Esso の L.W. Gamble ら⁴⁹⁾は ashing と spectrographic aid として $Mg(NO_3)_2$ を加え、更に内標準として Co-naphthenate を混じ、また硫酸をも用いて灰化している。

湿式灰化の方法としては、試料と略々等容量の硫酸を加えるのが普通であるが^{50,51,118)}、この他硝酸で酸化する方法³⁷⁾もある。Esso の Hansen ら⁵²⁾は銅粉末をバッファー兼内標準とし、試料、グリセロール、硫酸を混じて 1000°F にて灰化した。光源は直流アーク $L=50 \mu H$, $C=62 \mu F$, $R=75 \Omega$, 300 V 3.2 A (マルチソース) を用い、V 3184.0 A, Ni 3414.8 A, Fe 3020.6 A の分析線を分光写真器と直読装置とによつて測定した。0.03-18.5 ppm の V および 0.5-3.1 ppm の Ni を 20-25 試料に対し 3/4-1/2 man-hr で分析している。

上記の Gamble らは、前報⁵³⁾において炭酸リチウムをバッファーとして FCC 張込油灰分の Fe, V, Ni, Na などを分析する方法を述べているが、ここでは灰化法のことには触れていないようである。その後で留出油の灰化法の重要性に気付いたものと思われる。

重油灰分中の Na 分析には炎光法が有効である¹⁴⁾。これは直接法ではないから、ベースオイルのタイプや粘度には全く関係なくなる。金属の干渉としては等重量の K, 5 倍量の Fe, 25 倍量の Ca までは影響ない。本法を

6 試料 9 研究室でテストした結果では、Repeatability* は存在量の 13-17%, Reproducibility* 29-38% であった。なお、原油中の Na を分析する場合には、灰化よりも水抽出して炎光測定する方が多くの原油についてははるかに簡便である⁵⁴⁾。

ガソリン中の四エチル鉛も炎光光度法で分析される^{55,56)}。Gilbert らの報告⁵⁶⁾によれば、4058 A を用い 4020 A のバックグランドで補正し、0.01 mg/Galon まで定量している。本法の特長は現在の ASTM 法^{57,58)}における抽出操作が不要であるため、分析所要時間が極めて短いことである。また、同様に短時間で分析できる X 線蛍光分析および X 線吸収分析に比較し、装置がさほど高価でないことである。他方、欠点としてはベンゼン溶液の炎光を用いるので引火に気をつけねばならないことと、ベースのガソリンのタイプに Pb の輝度が左右されるため、この補正法を考慮しておかなければならないことである。また最近新しく登場したメチルシクロペンタジェニル・マンガノトリカーボニルは四エチル鉛に追加して使用されるが、この Mn も炎光分析で Pb を求めるのと同じく 4033 A の分析線により定量される⁵⁹⁾。

ガソリンに添加された 5-75 mg/l の P はアルゴン雰囲気下の廻転ディスク電極法で分析出来るという⁶⁰⁾。この実験の光源部を Fig. 2 に示す。ディスクからの放熱をよくするためシャフトを二重にしている点と、多段式ノズルで試料液表面をアルゴンブローさせている点が従

* Repeatability (反復性)とは、或る研究室における一人の実験者の測定値の変動性の定量的尺度で、普通は短期間に同一装置を用いて行つた測定値について、有意差のない二つの値の最大の開きで、95% の probability level にあるもの。

Reproducibility (再現性)とは、二つの研究室で別の実験者が得た測定値の変動性の定量的尺度で、二つの測定値に有意差がないときの両者の最大の開きをいう。一つ一つの測定値を比べたものでよく、95% probability level の必要はない。

上の Repeatability と Reproducibility とを合せて、Variability (変動性)と総称する。

46) P.V. Mohan and D.L. Fry, *Appl. Spectroscopy*, **12**, 90 (1958).

47) M.J. Murray and H.A. Plagge, *Proc. Am. Petroleum Inst.* III 29 M 84 (1949).

48) J.E. McEvoy, T.H. Milliken and A.L. Juliard, *Anal. Chem.*, **27**, 1869 (1955).

49) L.W. Gamble and W.H. Jones, *ibid*, **27**, 1456 (1955).

50) O.I. Milner, J.R. Glass, J.P. Kirchmer, A.N. Yurick, *ibid*, **24**, 1728 (1952).

51) J.E. Barney II and G.P. Haight, Jr, *Anal. Chem.*, **27**, 1285 (1955).

52) J. Hansen and C.R. Hodgkins, *ibid*, **30**, 368 (1958).

53) L.W. Gamble and C.E. Kling, *Spectrochim. Acta*, **4**, 439 (1952).

54) K.G. Stoffer, *Oil Gas J.*, **56**, No. 2, 115; No. 6, 129 (1958).

55) W. Linne and H.D. Wülfken, *Erdöl und Kohle*, **10**, 757 (1957).

56) P.T. Gilbert, ASTM, Spec. Tech. Publ. No. 116, p. 77 (1951).

57) ASTM D 526-56, p. 267 (1958).

58) ASTM D 1269-58, p. 707 (1958).

59) W.S. Garland and A.K. Palmby, *Anal. Chem.*, **31**, 1798 (1959).

60) M.E. Griffing, C.T. Leacock, W.R. O'Neill, A.L. Rozek and G.W. Smith, *ibid*, **32**, 374 (1960).

来のものに変っている。普通は標準偏差 0.8 mg/l で 30 min で分析が可能であるが、Mn が共存するときに補正の必要があることと、ベース・ストックの影響はないが、揮発性の燐化合物のときには幾分低い値になるという。したがって添加された燐化合物のタイプが判つていときにはいいが、そうでないときには同じ報文で検討しているような比色法を採用しておく方が取あえずは無難であろう。

4. 潤滑油, 使用油および添加剤

潤滑油中の金属成分の分析には二つの意味がある。一つは新油の分析で、これは添加剤金属を知ることと、メーカーの立場におけるブレンディングのチェックということである。第二は使用油の分析、すなわち精製業者自体の問題というよりも Products development の分野の問題である。添加剤の金属は普通 Ba, Ca, P, Pb, Se, Si, Zn, K, Na, Li などである。使用油に含まれてくる摩耗金属は使用機械の材質に関係が深い、大部分の Fe の外、Ag, Al, B, Cu, Cr, Mg, Pb, Si, Sn, V などである。

4.1 新油の分析

新油の分析法として普通あげられるのは、Quenched Electrode 法, Porous Cup 法, Rotating Disk Electrode 法であり、この他灰化法も勿論使われる。

Quenched Electrode 法については燃料油の処でもちよつと触れたが、 $2" \times 0.25"$ 程度の炭素棒を赤熱しておき試料油中に浸漬するもので、引上げてから濾紙でふき、スパーク、高周波スパークあるいはマルチソースにて放電させる。本法は 1940 年 Calkins と White^{61, 62)} が提示してから直接法として注目をあび、Gulf の Clark, Standard Oil の Baldeschwieler, Ethyl 社の Gambrill, Atlantic Refining の Headington, Texas 社の Levin, Humble Oil の Powers, Socony Vacuum の Rather よりなる A.P.I. の分光分析委員会で協同研究課題として取上げられ、サンプリング、励起、黒度測定、標準化法、検量法などにつき検討され、実際の照合試験の結果 Ba の標準偏差率 6-15%, 正確度 9.3-29.4%, P の標準偏差率 2.9-7.9%, 正確度 6.2-19.9% という誤差で分析された⁶³⁾。

1949 年 C. Feldman が行つた溶液の Porous Cup 法⁶⁴⁾は Cup 形の炭素電極に溶液をつめ、炭素の対極との間に放電されるもので、放電による熱で試料溶液が多孔性な炭素電極の底を浸透し、放電帯に試料が供給される。これは石油の分析にも応用できるであろうと考えられたが、Gassman および O'Neill⁶⁵⁾ や Gambrill, Gassman および O'Neill⁶⁶⁾ により試みられた。本法は Ethyl 社の新油分析⁶⁷⁾に用いられており、また仕上油中の添加剤の 100-500 ppm の P を本法で分析した例⁶⁸⁾もある。

さて、以上の二法は新油のみにしか適用出来ないもので、応用範囲が限定されている。潤滑油の分析に用いられる諸法に影響する因子の関係を Table 4 に示す。× は影響する因子というだけの意味であつて、普通はその影響を可及的に小さくするような方法を選ぶのである。Quenched Electrode 法は粘度の影響は少いが、ベースオイル、添加剤の種類やタイプによつて左右されるので、ベースオイルや添加剤を知っているメーカーだけが用い得る。Porous Cup 法はベースオイルと添加剤の種類の影響が少いので、粘度を整えれば新油の一般法とはなる。しかし、この場合の再現性は電極の Floor thickness に大きく左右されることに注意しなければならない。Quenched Electrode 法も、Porous Cup 法も共に油の炭素中への浸透を利用する所為か、実験的にも使用油の分析には用い得ない。Porous Cup 法では 1 ミクロン以上の粒子は普通通さないとされる。

Table 4. 各 因 子 の 影 響

方 法	ベース オイル	添加剤 タイプ	粘 度	そ の 他
Quenched Electrode	×	×	○	電極の底の 厚みが最も 響く
Porous Cup	○	○	×	
Rotating Disk	○	△	○×	
Rotating Platform	×	△	○	
Flame	×	△	×	
Ashing	○	○△	○	

○ 影響せず, △ 普通は影響せず, × 影響する, 二つあるのは報文による。

現在の処利点の最も多いのはやはり Rotating Disk

61) L.E. Calkins and M.M. White, *Natl. Petroleum News*, **38**, No. 27, R 519-30 (1940).

62) —, *Proc. Am. Petroleum Inst.*, **26**, (111), 80 (1946).

63) R.O. Clark et al., *Anal. Chem.*, **23**, 1348 (1951).

64) C. Feldman, *ibid*, **21**, 1041 (1949).

65) A.G. Gassman and W.R. O'Neill, *ibid*, **21**, 417 (1949).

66) C.W. Gambrill, A.G. Gassman and W.R. O'Neill, *ibid*, **23**, 1365 (1951).

67) EAM (Ethyl Analytical Methods) 23-54.

68) E.L. Gunn, *Anal. Chem.*, **26**, 1895 (1954).

Electrode 法^{66,69~74)}であろう。光源の装置は Fig. 1 のものと同じである。燃料油中の分析元素は V 10-300 ppm 程度であつた。潤滑油の場合には、Ba および Pb 100-25,000 ppm, Fe 10-3,000 ppm, P, Ca, Zn 100-2,000 ppm⁶⁶⁾ であつて大体 1 けた高い濃度である。このため潤滑油における廻転電極法の場合には、特に感度向上を考へてディスクに炭酸塩などを加える必要なく、すべてグラファイトのディスクを用いている。Ethyl 社の Gambrill らの報告⁶⁶⁾ によると、油試料を磁性的な燃焼ボートに入れて 15 rpm の廻転電極をつけ、45° のグラファイト対極と 3.175 mm のギャップをへだてて $C=4\ \mu F$, $L=100\ \mu H$, $R=5\ \Omega$ のマルチソースで放電する。装置は ARL の 2 m 格子分光器でスリット $50\ \mu$ で予備放電 60 sec, 露出 90 sec である。Pb 1-5% のときはスパークがよく、また上記の放電条件では 2 min 放電しても電極の温度上昇は $10^{\circ}C$ 以内で、分析線とバックグラウンドの比にほとんど変動がないという。また、ディスクの廻転速度はある程度速い方がよく、7.5-15 rpm がよい。雰囲気の問題については、上記 Gambill によると、空気または窒素ガスのジェットは電極を冷却する効果をもつもので、したがって、電極が加熱される条件においては有効であつて分析線とバックグラウンドの比が一定になるが、そうでない条件のもとでは大差がないという。しかし、Pagliassotti らの実験⁶⁹⁾ では P の定量に窒素雰囲気を使用して精度が 1/3 向上しており、これについて放電中油が酸化されないためであろうとしている。油が酸化燃焼すれば電極の温度は当然上昇してくるので、要するに油の着火を防止しながら一定温度に保つことは分析精度向上のためには必要な条件のように思われる。

この廻転ディスク電極法を Ca と Ba の分析法に採用している所もある。この場合の分析線対はそれぞれ Ca 3933.7/Co 3894.1 および Ba 4554.0/Li 4602.9 であり、炭酸ガス雰囲気中でスパークを用いている。分析元素が低濃度 5-60 ppm であることとディスクの廻転

速度も遅い (5 rpm) ということはいささか特異であるが、1 hr の操作で Repeatability は Ca, Ba 共に 3 ppm というので良好である。

Table 5. 新油分析における廻転ディスク電極法の誤差

元 素	精 度				誤 差
	Gambrill **(66)	Pagliass *(70)	Rappold **(75)	Key *(70)	Pagliass *(70)
P	6.2	3.3	1.4		4.3
Ba	10.3	2.8		5.0	2.3
Ca	11.3	4.0	2.7	4.1	4.0
Zn	8.7	4.1	1.5		3.4
Li				9.2	
Al					
Na			5.4	3.3	
平 均	9.1	3.5	2.8	5.0	3.5

* Average % deviation

** Coefficient of variation

Table 5 において Gambrill らの実験はかなり精度が落ちているが、これは主に内標準をバックグラウンドにしたためではなからうかと思われる。Pagliassotti ら⁷⁰⁾ は Mg-2-ethyl hexoate をバッファとし、Ni を内標準としており、Key ら⁷¹⁾ はグリースを分析する場合に 2-ethyl hexoic acid, Strontium 2-ethyl hexoate, Cobalt-2-ethyl hexoate に重質ナフサと醋酸アミルを混じて作ったグリース状稀釈剤を用いている。このときの内標準は Sr と Co である。この結果をみてもやはり内標準元素を用いた方がよいようである。また Fry⁷²⁾ によると、バッファとして Li-naphthenate, 内標準として Co-naphthenate を用い、光源としてはスパークより arc-like の方が分析線とバックグラウンドの比が大きくてよいと述べている。Repeatability は存在量の 8.7% であり、18ヶ月間実際分析を行つて来たという。

添加剤のメーカーである Oronite 社では、添加剤の製造管理、ブレンディング管理、装置故障および製品ディベロプメントのためにカントメーターを用いている⁷⁵⁾。試料に稀釈液を加えるが、この中に内標準として dibutyl tin dilaurate を入れておく。これを 5 rpm の廻転ディスク電極でスパークをとばす。カントメーターとしては、光電子増倍管からの電流をコンデンサーに蓄電したのち、このチャージを記録する方式のものであつた。精度は Table 5 の通りで、もつともすぐれているが、こ

75) W.A. Rappold and R.E. Ramsay, ASTM Spec. Tech. Publ. No. 214, p. 109 (1957).

69) J.P. Pagliassotti and F.W. Porsche, *ibid*, **23**, 198 (1951).

70) *Ibid*, **23**, 1820 (1951).

71) C.W. Key and G.D. Hoggan, *ibid*, **26**, 1900 (1954).

72) D.L. Fry, *Appl. Spectroscopy*, **10**, 65 (1956).

73) 岡田富夫, 中井重夫, 上妻常秀, *分析化学*, **5**, 203 (1956).

74) W.D. Perkins, J.R. Miller and J.H. Moser, *ASTM Spec. Tech. Publ. No. 214*, p. 132 (1957).

れは標準試料を作りやすいということと、写真測光でなくて光電記録式であるというためであろう。なお、装置は $70 \pm 2^\circ\text{F}$ の温度で相対湿度 55% の部屋に保管しているという。

潤滑油中の Ca, Ba, K, B の分析はまた炎光分析でも行われる⁷⁶⁻⁷⁸⁾。Table 4 によつてもわかるように、ベースオイルと粘度を考慮しなければならない。また Ca が P と結合している添加剤のときには、Ca の輝線が弱くなる。これ以外の P, Na, Zn, Pb および S は干渉しない。しかし、ベースオイルと粘度の因子についても、サンプルをベンゼンかベンゼンとイソプロピルアルコールとの混合液の大過剰でうすめるので、これらの影響は普通無視出来る程度となる。

新油に対しても使用油に対しても灰化法は用いられるが、Pb を含むときには損失をなくするため湿式灰化の必要がある。灰を水溶液としてからでも、アルカリ金属や Ca, Ba, Sr などは炎光分光分析を利用してよい。この場合には、陽イオンの相互干渉、塩の濃度、導入速度などが分析元素の輝度に如何に影響するかについてあらかじめ考慮が必要である。これらの点に関しては、最近次第に検討されはじめた⁷⁹⁻⁸⁷⁾。

4.2 使用油の分析

使用油中の摩耗金属の大部分はスラッジと共に油中に懸濁している。懸濁物と clarified oil と別々に測定するときには、炉過または遠心分離によつて分別⁸⁸⁾して行う。しかし普通は試料を加温、攪拌して一様にし、特別大きなもの以外は分離しないままで分析する。この場合に用いられる方法は灰化法、コークス化法、電極内の灰化・

コークス化法、廻転ディスク電極法および廻転プラットフォーム電極法である。

サンプリング法としては、使用油の場合は必ず $60 \pm 10^\circ\text{C}$ 程度に加温攪拌し、場合によつては 100 目篩のフルイで炉過して十分均一にする必要がある。また、実験操作中も固形物が沈積しないよう注意が必要である。

灰化はルツボに 20 g 程度の試料をとって行う。引火燃焼の後 538°C のマッフル炉で炭素除去することも燃料油の場合と同様である¹⁵⁾。普通は乾式灰化であるが、Pb などを主にするとき湿式灰化を用いることもある。このときには勿論酸に Fe や Pb を含まないことが必要である。

灰の分光分析法は常法でよい。標準は合成灰または分析ずみの試料を用いる。バッファーには大過剰の BaSO_4 と CaSO_4 とを用いる¹⁶⁾。40 V 7 A の直流アークまたは 5 kV 2 A の交流アークを光源とするとよい。I.P. の方法⁸⁹⁾によると、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ をフラックスとして試料をペレットとしたのち銅電極上で直流アークを飛ばしている。放電は 7 Amp 45 sec である。検量法としてはフラックスに用いた Fe の線との等強線対を用い、Mg, Mn, Pb, Sn, Si, W, Mo, Ni, Be, V, Ti, Ag, Co, Zn, Cr, Al, Ca, Ba, Sr を分析している。しかし、この方法だけでは Fe が求められないというのは不便である。Hodgkins ら⁹⁰⁾は常法で灰化し、 CaSO_4 とグラファイトを混じ、Co を内標準として 5 kV 2 A の交流アークで Cu 5-500 ppm の分析をした。化学分析との差 5.4%、標準偏差率 8.5% であった。また Gent ら⁹¹⁾は黒鉛と CuO とを混じて灰化し、直流アークで Ba, P, Pb, Zn を分析した。平均誤差は $\pm 10\%$ であった。

灰化法では、コークスから先に時間がかかるから、それを省略したコークス化法もある。試料に黒鉛とベンゼン溶液（バッファーと内標準のため Ba および Ni 化合物をベンゼンにとかしたもの）とを混ぜ、 590°C 以下で燃焼させてコークス状となったものに更にグラファイトを混じたり⁹²⁾、 BaCO_3 を混じたり¹⁷⁾して分析試料とする。この場合の標準は灰化法の場合とほぼ同じものに 9 倍の黒鉛をまぜて作っている。灰化法とコークス化法と

- 76) A.L. Conrad and W.C. Johnson, *Anal. Chem.*, **22**, 1530 (1950).
- 77) L. Moberg et al., ASTM Spec. Tech. Publ. No. 116, p. 92 (1951).
- 78) B.E. Buell, *Anal. Chem.*, **30**, 1514 (1958).
- 79) 石田良良, 炎光分光分析 (分光学会・分析化学会) p. 60 (1954).
- 80) 池田重良, *ibid.*, p. 69 (1954).
- 81) 石田良平, 分光研究, **4**, 3 (1956).
- 82) L. Manna, D.H. Strunk, S.L. Adams, *Anal. Chem.*, **29**, 1385 (1957).
- 83) H. Bode, H. Fabian, *Z. anal. Chem.*, **163**, 187 (1958).
- 84) W.H. Foster, Jr. and D.N. Hume, *Anal. Chem.*, **31**, 2028 (1959).
- 85) *Ibid.*, **31**, 2033 (1959).
- 86) M.R. Baker and B.L. Vallee, *ibid.*, **31**, 2036 (1959).
- 87) K. Fuwa, R.E. Thiers, B.L. Vallee and M.R. Baker, *ibid.*, **31**, 2039 (1959).
- 88) EAM (Ethyl Analytical Methods), 34-54.

- 89) IP (The Institute of Petroleum) 122/55 T, p. 544 (1958).
- 90) C.R. Hodgkins and J. Hansen, *Anal. Chem.*, **26**, 1759 (1954).
- 91) L.L. Gent, C.P. Miller and R.C. Pomatti, *ibid.*, **27**, 15 (1955).
- 92) R.F. Meeker and R.C. Pamatti, *ibid.*, **25**, 151 (1953).

Table 6. 灰化法とコークス化法の精度比較

元 素	灰 化 法		コークス化法	
	Relative Repeatability %	Relative Reproducibility %	Relative Repeatability %	Relative Reproducibility %
Al	70.1	282	23.9	47.2
B	54.1	300	23.5	74.6
Cr	30.3	254	24.7	34.3
Cu	38.0	233	22.1	35.0
Fe	34.6	228	18.9	62.8
Pb	49.4	229	19.7	96.0
Si	58.9	245	15.8	129.0
Ag	42.6	233	18.6	110.0

の精度の比較は Table 6 の通りである^{16,17)}。これを見ると、コークス化法はかなりの高精度であることが明らかであろう。

電極内で灰化する方法⁹³⁾もある。試料に Co-naphthenate の内標準を加えて灰化するが、マイクロバーナーで Fig. 3 の電極を加熱しておき、これに上記試料溶液を滴下してゆくのである。コークス化の後電極の円筒部を切り落して 5kV×2A の交流アーク、ギャップ 6 mm で放電させるのである。この方法は放電の安定化にはいいが、バッファーを用いていないので有機燐化合物を含むとき誤差を生じるという。電極をマイクロバーナーで加熱した場合には、条件が一定しにくいので電気加熱を用い

Fig. 3. Hansen の用いた電極

たのが Barney ら⁹⁴⁾である。この場合には灰にまでなりにくいので、いわばコークス化法である。また、Ca-naphthenate, monodioctyl acid orthophosphate および Linseed Oil の混合物をまぜている。本法はその後 A.S.T.M. の委員会で検討され、一部修正された。すなわち、添加物は無水の CaCl_2 , K-naphthenate, monodioctyl orthophosphate となつた。標準として鉄の懸濁液を用いるもの⁹³⁾もあるが、A.S.T.M. などは有機金属化合物を記載している。

さて、廻転ディスク電極法については新油の分析の際記述したが、これは使用油にも勿論使われる¹⁹⁾。A. S. T.M. の Suggested Method^{15~22)}によれば、光源は低圧、過制動、直流放電で arc-like の性格をもつものがよく、場合によつては高圧直流スパークで回転ギャップあるいは空気断続によるスパークも用いる。標準は有機金属化合物をブレンドして作るが、バッファーとして organophosphate としての 1,000 ppm の Ca を入れ、また Co 化合物を内標準のために入れている。

使用油の場合よく使われるいま一つの方法は廻転プラットフォーム電極法である^{20,95)}。電極の略図を Fig. 4 (b) に示す。光源は 2-6 Amp. のトリガー放電²⁰⁾、3.5 Amp. の直流アークあるいは交流スパーク⁹⁵⁾を用いる。プラットフォームの廻転速度は 10 rpm. 程度である。これは一種の電極上コークス化法であつて、343°C のホットプレート上にプラットフォーム電極をおき、表面を air blow しながら調製溶液 0.5 ml を滴下して表面を一樣に coat させる。本法の問題点は、標準試料の問題とホ

Fig. 4. 使用油分析における電極形状

93) J. Hansen, P. Skiba and C.R. Hodgkins, *ibid*, **23**, 1362 (1951).

94) J.E. Barney II. and W.A. Kimball, *ibid*, **24**, 1548 (1952).

95) J.J. Rozsa and L.B. Zeeb, *Petroleum Processing*, **8**, 1708 (1953).

ットプレートの温度維持の点であろう。標準と試料のベースオイルが違うときには、特にこの温度が問題である。

Table 7. 廻転ディスク法と廻転プラットフォーム法の精度比較

元素	Disk			Platform		
	σ_{τ} %	σ_{ω} %	σ_L %	σ_{τ} %	σ_{ω} %	σ_L %
Al	20.6	16.6	25.3	18.0	13.1	43.7
P	12.6	13.2	14.9	—	—	—
Cr	38.0	22.1	18.8	11.7	16.5	20.4
Cu	16.6	18.2	18.0	17.3	11.0	45.9
Fe	12.2	9.4	9.1	12.5	11.3	36.1
Pb	28.5	20.0	20.3	21.8	14.6	19.8
Si	21.9	17.6	23.9	49.5	18.4	50.7
Sn	—	—	—	14.3	11.5	85.9
Ag	22.3	16.9	21.7	15.7	10.0	58.0

σ_{τ} : Coefficient of variation %

σ_{ω} : Coefficient of variation for weekly averages %

σ_L : Coefficient of variation among laboratories %

A.S.T.M. の Suggested Method^{19,20)} から、廻転ディスク電極法と廻転プラットフォーム電極法の精度を引用して比較してみると Table 7 の通りとなる。Repeatability については両法に大差ないが、Reproducibility をみたとき、プラットフォーム法における Al, Cu, Fe, Si, Ag に問題があるようである。

直読式の分光計による方法も検討されている^{21,22)}。廻転ディスク電極法の場合まだ多くの実験データがないが精度は存在量の $\pm 10\%$ 程度であろうという。直読式にした場合灰化法の精度は著しく向上している。

以上の外、エンジンの潤滑管理に直接法を適用した例^{96,97)}や前記 Meeker らの方法を用いてエンジンの事故防止を管理する具体的な方法に関する報告⁹⁸⁾もある。鉄道関係の潤滑管理には米国ではすでに活潑に分光分析が応用されているようであり^{99,100)}、また日本においても最近国鉄で分光分析法を検討しはじめている¹⁰¹⁾。

最後に、各法における検出感度および特長を示す表を掲げる (Table 8 および Table 9)。

Table 8. 油中金属の検出感度, ppm

元素	分析線	励起ポテンシャル e.V.	Porous cup	Rot. Disk.	R.D. (Liバツフ)	Rot. Plat.
Co	2580.372	13.83		5	10	
Zn	3345.02	7.75	50	50	50	
Ca	3158.87	13.11	20	100	20	
Ca	3179.33	13.11		1		
P	2535.65	7.18	100	40	100	40
P	2554.9	7.1		100	200	
Ba	2335.27	11.2	200	100	40	10
Mg	2790.79	16.44	0.4	0.2	0.5	
Pb	2833.07	4.4	50	30	20	2.0
Cu	3247.54	3.89	2	1	1	0.1
Fe	2599.4	12.61	4	3	5	
Al	3082.15	4.00	5	2	10	0.1
Ni	2394.52	14.44	10	10		
Mn	2576.10	12.19	2	2		
Ag	3290.68	3.76		1.0	1.0	0.1
B	2497.724	4.94		2.0	2.0	1.0
Si	2881.59	5.06		2.0	2.0	0.5
Cr	2835.6	12.63		10.0	20.0	1.0

Table 9. 油の分光分析の特長

方 法	内標準	迅速性	検感度	マックス効果	反復性
Liquid Electrode Ashing or Coking		最も遅い	良好	?	優秀
Porous Cup bkg**	bkg	最も速い	良	甚大	良好
"	Co	極めて速い	良	あり	優秀
Rotating Disk bkg	bkg	極めて速い	良好	甚大	良好
"	Co	速い	良好	あり	優秀
"	Co (Li-buff)	極めて速い	良好	なし	優秀
Rotating Platform		極めて速い	優秀	わずか	優秀

* Background

5. 分解・改質触媒

ここでは F.C.C. 触媒と Platforming 触媒を中心に述べる。Unifining Process に用いるハイドロボン触媒は一般に金属の汚染にさほど敏感でないので省略する。F.C.C. 触媒は $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 、プラットフォーム触媒は Al_2O_3 を触媒または触媒のベースとしており、これらを使用するとき微量の不純金属成分で汚染されてくる。このとき含まれる数 10 ないし数 100 ppm の金属成分を定量する問題である。湿式の化学分析でこれを行う場合

- 96) K.R. Every, Soc. Chem. Ind. Victoria, **54**, 1180 (1954).
- 97) H. Luther, Erdöl und Kohle, **8**, 298 (1955).
- 98) R. E. Linnard, C. B. Threlkeld and R. T. Biades, Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., **79**, 709 (1957).
- 99) V.C. Barth, ASTM. Spec. Tech. Publ. No. 214, p. 140 (1957).
- 100) 金沢寿人 (国鉄工作局修車課) 米国鉄道で採用中のスペクトル分析 (昭和 3 年 12 月 2 日報告).
- 101) 金沢寿人, 橋 芳実, 遠山健次郎, 山口 昇, 分光研究, **7**, 32 (1958).

には分析元素を濃縮するのに大変な手間がかかる。これにひきかえ、分光分析を用いると分析元素の濃度の上からいっても最適であつて直接法の利点が生きてくる。

5.1 F.C.C. 触媒

触媒組成は、例えば合成触媒に低アルミナと高アルミナとあり、 Al_2O_3 と SiO_2 の比は例えば 13:87 と 25:75 である。これに付着する汚染金属の内、触媒活性を低下させる金属として普通 V, Ni, Fe, Cu, Na が問題となる。これらの実際の濃度範囲は大まかにみて¹⁰²⁾、それぞれ 40-1,600, 10-600, 1,000-14,000, 0.3-60, 70-3,200 ppm という程度である。

これに用いる分光分析法として最も普通のものは粉末アーク法であらう。従来粉末アーク法は高感度ではあるが、精度が劣るとされていた。しかしながら、励起の方法や光源における物理的諸現象を整理考察するとかなりの精度の向上も可能と思われる^{103, 104)}。

粉末アーク法をほとんどそのままの形で分解触媒に応用したのは Humble Oil の Gunn¹⁰⁵⁾ であつた。カップ形電極で直径および深さ 3 mm の穴をあけたものに調製試料をつめ、250 V 12 A の直流アークを用いた。ギャップは 7 mm である。分析線対は Cr 4254.3/W 4294.6, V 3184.0/Co 3405.1, Ni 3483.7/Co 3474.0, Ca 3179.3/Sr 3464.6, Fe 3407.5/Co 3405.1, Na 3302.3/Co 3405.1 で使用分光器は A.R.L. の 1.5 m 格子分光器であり、スリット 10 ミクロンである。この場合には放電中試料がはねることがあり、その場合にはやり直すという。三回の測定値を平均して結果とするが、標準偏差率は Fe 8%, Ca および Na 16%, Ni 12%, Cr および V 5% であつたという。Gunn は後報¹⁰⁶⁾ において直流アークにおける使用触媒中の V, Ni, Fe, Ca, Na および内標準の Co, Sr, W の発光特性をしらべ、V, Fe, Co, Na は 10 sec までに最強のスペクトルを示すが、Ca と Sr は 30 sec に極大値をもつことを示した。この場合の電極は Center-post 型で穴の深さ 6 mm ギャップ 3 mm であつて、前の実験条件とは異なるが、大体において直流アークにおける発光特性を示すと考えてよいであらう。

カップ型グラファイト電極に試料をつめ、銅の対極を

使用し交流アークを用いて Na のみを分析した方法¹⁰⁷⁾もある。中型プリズム分光器で Na 5890/Cu 5218 の線対を用いるという。また、主にベントナイトの様な天然触媒の Mg および Zr を直流アークで分析している例¹⁰⁸⁾もある。電極は Center-post 型で、300-340 V 10 A を用いている。Mg 2871/Cu 2769, Zr 3392.0/Co 3398.8 の線対を使用する。精度、正確度共に Mg 12%, Zr 6% 程度であつた。

試料に塩化アンモンを混じてアークをとばすと、短時間の内に試料が吹上げられ、アーク柱に導入される。これには一種の Center-post 型である Hasler の電極¹⁰⁹⁾を用いる。この High Velocity Stream Arc 法を分解触媒に応用したのは Shell Oil 社 Wood Liver Laboratories の R.A. Burdett と C. Jones¹¹⁰⁾ であつた。触媒と塩化アンモン等容量と黒鉛を混じて電極につめてアークをとばし。V 3184 A/Al 2568 A, Fe 2724 A/Al 2568 A, Fe 2724 A/Si 2532 A, Ni 3415 A/Si 2532 A, Cu 3274 A/Si 2532 A, Na 3302.3 A/Si 2532 A, Cr 4254 A/Si 2532 A の線対を用いて分析している。V の場合湿式分析（ポーログラフ法）との差 $\pm 1.4\%$ で良好な一致を示している。なお、この報文で同時に通常の直流アーク法もテストしているが、バックグラウンドとの比を用いているために良好な結果は得られていない。高融点粉末のアーク法では、放電中粉末がはねて電極から出てしまつたり、あるいはビーズを形成して完全なスペクトルが得にくくなる。この場合に用いた High Velocity Stream Arc 法は、普通の目的である Carrier distillation の抑制というよりもこのビーズ生成を防ぐのに役立つと思われる。しかしこの場合には、試料のアーク柱への導入が余りに短時間であるために発光が不安定になるということと、日常分析に塩化アンモンを多用すると光源部が汚れやすいという欠点がある。

以上の観点から考えて、触媒試料についての成型電極法はかなりよい方法と考えられる。D. Harmon ら¹¹¹⁾は 20,000 PSI の圧で直径 0.5"φ のペレットを作り、これを上極とし、下極はとがらした 0.25"φ のグラファイト棒を使用した。成型用のバインダーおよび電気の伝導度をもたせる意味で、試料には天然の黒鉛を使用している。

102) J. J. Blazek and F. H. Macke, *Petrol. Eng.*, **31**, C-21 (1959).

103) 中島篤之助, 発光分光分析の諸問題, pp. 11 (1955).

104) 酒井昭四郎, 化学技術, **3**, 77 (1959).

105) E. L. Gunn, *Anal. Chem.*, **21**, 599 (1949).

106) Ibid, **23**, 1354 (1951).

107) J. B. Marling, *ibid*, **20**, 299 (1948).

108) L. W. Gamble, *ibid*, **23**, 1817 (1951).

109) M. F. Hasler, *J. Opt. Soc. Am.*, **31**, 140 (1941).

110) R. A. Burdett and L. C. Jones, *Anal. Chem.*, **19**, 238 (1947).

111) D. Harmon and R. G. Russell, *ibid*, **23**, 125 (1951).

励起には高压スパークを用いている。分析線対は、Fe I 2970.1 A/Si I 2970.3 A, VII 3102.3/Si I 2970.3 A, Na I 3302.3 A/Si I 2970.3 A, Ni I 3414.7 A, Ni I 3414.7 A/Si 2970.3 A, Na I 5886.9 A/Li I 6707.8 A であり、標準偏差率で V 7.4%, Ni 9.1%, Fe 1.5% (化学分析 0.64%), Na 7.4% であった。

Weaver⁸⁷⁾ や Dyroff⁸⁸⁾ が油を分析した場合と同じように炭酸リチウムをバッファーとし、コバルトを内標準とするシリカ・アルミナ触媒の分析については Key と Hoggan¹¹²⁾ が行っている。この実験では、触媒を 1050°F 2 hr 焼いてからコバルト、炭酸リチウム、黒鉛を混じ、100,000 PSI の圧力で廻転ディスクを成型し、 $C = 0.007 \mu F$, $L = 360 \mu H$, $I_{R.F.} = 8 \text{ Amp.}$ の放電条件で励起し、V 3184.0 A/Co 3072.3 A, Ni 3461.7 A/Co 3417.2 A (Natural Clay), Ni 3619.4 A/Co 3419.3 A (Synthetic Clay) などを用いて分析している。この場合の標準偏差率をみると、例えば Synthetic Clay の Ni については分光分析 3.3%, 化学分析 (ジメチルグリオキシムによる比色) で 6.1%, Natural Clay 3 種の V については、分光分析 6.3%, 5.7%, 2.5% に対し、化学分析 13.0%, 2.1%, 9.0% となっており、大部分分光分析の精度が寧ろ化学分析を上廻っている。

触媒分析の場合も、標準試料の作製は重大な問題である。完全な湿式混合法¹⁰⁵⁾としては、新触媒を 539°C 4 hrs 焼いたものに、Na は NaCl または Na_2SO_4 , V は NH_4VO_3 , Fe, Ni, Cr, Ca は硝酸塩の形で水溶液としてねり、乾固してから更に 539°C 8 hrs 焼いて作る。Burdett ら¹¹⁰⁾は、使用触媒について Fe を o-phenanthroline による比色で、V を溶液中干渉物除去の後ポラログラフにより、Na を Na-zinc uranyl acetate として求め、これにより検量線を作り、Cu, Ni, Cr は新触媒の湿式混合により別に標準を作っている。Cu, Ni は金属を稀硝酸にとかし、Cr は $K_2Cr_2O_7$ を水にとかして使用している。Harmon および Russell の方法¹¹¹⁾は固体混合である。Fe, Na は 1.0%, V, Ni は 0.05% のものを作り、これを順次稀釈している。物理的な意味での混合は湿式法がよいだろうが、硝酸塩を焼いて酸化物とすると、V あたりが散逸しないような注意が必要であろう。

以上の発光分光分析で Na も求められるが、触媒の湿式分析の一環として、溶液中の Na を分析するには炎光光度法がよいだろう。American Cyanamid 社の方法¹¹³⁾

はこれである。 Al_2O_3 中の Na の炎光分析における Fe (III), Ca(II), Ti(II), Si(II), Al(III), Li(I) の干渉については検討されている¹¹⁴⁾。

5.2 プラットフォーミング触媒

プラットフォーミングの触媒は、アルミナをベースとし 0.3-0.6% の Pt と 0.1% のクロライドないしフロライドを含む。この場合の触媒毒はチャージ中の As と Pb である。As は使用原油に含まれる場合だけが問題となるが、微量でも存在すると (普通はナフサ中にほとんどないが 350 ppb 検出されている例もある) Pt と定量的に反応してしまうので必ず除去せねばならないとされる。また Cu, Na, Hg も有害といわれている。

改質触媒の分析法に関する資料はきわめて乏しい。触媒についての報告ではないが、チャージナフサの灰を KCl のバッファーと炭素粉末とを混じ、6Amp. のアークをとばし、As 2288.12 A/Background で分析した例¹¹⁵⁾がある。この場合には、灰化前にトリフェニール砒素を用いて標準とし、 $\pm 20\%$ の誤差内で分析出来たという。しかし、触媒自身の分析も左程困難なものではない。試料調製を工夫することにより、10% 程度の標準偏差率で Fe, As, Pb を分析することは可能である¹¹⁶⁾。またこの場合には、成型触媒なので、サンプリングの箇所による分析値のばらつきを考慮しておかなければならない。

6. 実用化の現状と方向

いま石油工業の金属成分分析について主なる 10 項目を選び、それについて実用価値の大きな方法を分類列挙したものが Table 10 である。

内容の詳細な説明は省略するが、概していえることは、(1) F.C.C. 触媒、プラットフォーミング触媒およびガソリンの分析は、現在でも分光分析の実用価値が大きい、ということと (2) 燃料油や、潤滑油の新油および使用油は、高性能の発光装置、光源、格子分光器などの機器設備の有無によつて事情が異なるが、設備があれば、分光分析による迅速定量法の方が実用上有利である、ということであろう。

これまでの具体例によつても、発光分光分析の特長は、定性分析と迅速定量という点にあることが明かである。したがって、石油灰分、スラッジ、デポジットなどは、万能の方法による多元素半定量法が有益である。石油類

112) C.W. Key and G.D. Hoggan, *Anal. Chem.* **24**, 1921 (1952).

113) American Cyanamid Company, Test Method for Synthetic Cracking Catalyst, p. 43.

114) L. Braicovich and M.F. Landi, *Met. ital.*, **49**, 465 (1957).

115) F. Wagner und R. Vitt, *Erdöl und Kohle*, **7**, 460 (1958).

116) 未発表 (出光社内報告 AR-6, Feb. 15, 1960).

Table 10. 石油工業における実用金属分析法

	試料	分析元素と分析法	
		発光分光分析	その他の方法
1	原油・ 燃料油	V 30 (直接・廻転ディスク) Ni 30 (") Ca 30 (") Na 30 (") 14 (灰分水溶液・炎光) 灰分発光分光分析 (注1)	V 117, 118 (燐タングステン酸比色) Ni 119 (ジメチル・グリオキシム比色) Na 120 (亜鉛ウラニル・アセテート法)
2	FCC 張 込油	灰分発光分光分析 (注1)	Fe 121 (2,2'-ジピリジル比色) V 121 (ジフェニル・ペンチジン比色) 122 (ボルフィリン錯塩吸収, 抽出) Ni 121 (ジメチル・グリオキシム比色)
3	プラット フォーマー 張込油	灰分発光分析 (注1)	Fe 123 (フェナンスロリン比色) As 124 (U.O.P.-グッツアイト法) 125 (Ag-DDTC 比色) Pb 126, 127 (ジチゾン比色) Hg 128 (ジチゾン比色)
4	ガソリン	Pb 56 (直接・炎光) Mn 59 (直接・炎光) P 60 (直接・廻転ディスク)	Pb 57 (抽出重量) 58 (抽出ポーラロ) Mn 129 P 130 (モリブドバナド燐酸比色) 131 (モリブデンブルー比色)
5	潤滑油 (新油)	Ba 70 (直接・廻転ディスク) 76 (直接・炎光) Ca 70 (直接・廻転ディスク) 76, 77 (直接・炎光) P 70 (直接・廻転ディスク) Zn 70 (直接・廻転ディスク) K 76 (直接・炎光) Li 76 (直接・炎光) B 78 (直接・炎光)	Ba 132, 88 (硫酸バリウム法) Ca 132, 133 (燐酸カルシウム法) P 134, 135 (モリブドバナド燐酸比色) 134 (ピロ燐酸水銀重量) 135, 136 (容量) Pb 138, 88, 137 (硫酸鉛重量) Si 132 (重量法) Zn 132 (酸化亜鉛重量法・ポーラログラフ法) 139 (オキシ亜鉛・など重量法) 139 (フェロシアン化カリ容量法) K 140 (過塩素酸カリ重量) Na 120 (亜鉛ウラニル・アセテート) Li 141 (比色)
		Fe 19 (直接・廻転ディスク) 95 (直接・廻転プラット・中型プリズム) Si 19 (廻転ディスク) 95 (廻転プラット・中型) Pb 19 (廻転ディスク)	Fe 138 (o-フェナンスロリン比色) 137 (チオグリコール酸比色) Si 132 (重量) Pb 138, 88, 137 (硫酸鉛重量)

6	使用潤滑油	<p>95 (廻転プラット・中型)</p> <p>Cr 19 (廻転ディスク)</p> <p>95 (廻転プラット・中型)</p> <p>Al 19 (廻転ディスク)</p> <p>95 (廻転プラット・中型)</p> <p>Cu 19 (廻転ディスク)</p> <p>95 (廻転プラット・中型)</p> <p>B 19 (廻転ディスク)</p> <p>95 (廻転プラット・中型)</p> <p>Ag 19 (廻転ディスク)</p>	<p>Cr 142 (ジフェニル・カルバジット比色)</p> <p>Al 132 (重量法)</p> <p>Cu 138, 137 (DDTC 比色)</p>
7	FCC 触媒	<p>Fe 105 (注 2) (粉末アーク)</p> <p>V 105 (")</p> <p>Ni 105 (")</p> <p>Cu</p> <p>Cr 105 (")</p> <p>Na 105 (")</p> <p>Ca 105 (")</p>	<p>Fe 143 (o-フェナンスロリン比色)</p> <p>V 145 (比色)</p> <p>Ni 144 (比色)</p> <p>Cu 146 (比色)</p> <p>Na 147 (ウラニル比色)</p>
8	プラットフォーミング触媒	<p>Fe 116 (粉末アーク)</p> <p>As 116 (")</p> <p>Pb 116 (")</p>	<p>Fe</p> <p>As 125</p> <p>Pb 148</p> <p>Cu 146 (比色)</p>
9	各種スラッジ・デボジット	<p>発光分光分析 (注 1)</p>	<p>Pb 149 (クロム酸鉛) 150</p> <p>(キレート) 151 (ポーラロ)</p> <p>Ba 152 (硫酸バリウム)</p> <p>Si 152 (シリケート類として)</p> <p>Cu 153 (チオ硫酸ソーダ容量)</p> <p>Fe 154 (重クロム酸カリ容量)</p> <p>その他</p> <p>Br, Cl 156</p> <p>SO₄ 156</p> <p>S 157, 158 (Ba 含むとき)</p> <p>PO₄ 159</p>
10	ボイラースケール, 腐食その他	<p>発光分光分析 (注 1)</p>	<p>各種テスト (注 3)</p>

太字は実用性大なるを示す。数字は文献番号。

注 1) 石油灰分, スラッジ, デボジットなどについては共通に考え, Jaycox⁴⁴⁾, Frisque⁴⁵⁾, あるいは Mohan ら⁴⁶⁾のように高度のバッファーを用いる普遍的な方法がよい。

2) FCC 触媒に対する Gunn の方法¹⁰⁵⁾は大体簡単でよいが, 分光用試料調製法を幾分改良すべきであろう。

3) 試料の種類が多いので一般的なことはいえないが, 多くの場合, 分光分析のほか灼熱減量, 硫黄, ハロゲンなどが必要である。

117) ASTM D 1548-58 T, p. 865 (1958).

118) Ibid, D 1548-59 T, p. 869 (1959).

119) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" p. 665 (1959).

120) Ibid, p. 821 (1959).

121) F.M. Wrightson, *Anal. Chem.*, **21**, 1543 (1949).

122) 原 明, 山崎秀男, 石油誌, **3**, 311 (1960).

123) E.B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 522 (1959).

124) UOP Method 296-58, p. 325 (1959).

の定量を目ざすときには、直接法かせいぜいコークス化法の範囲で迅速性に心がけるべきである。

また実際分析者の立場から気付いたネック 3 つを述べておこう。第一は先にも触れた分光分析装置の問題である。通覧し来った文献の大部分は格子分光器、マルチソース、直流高圧スパーク、気密光源装置、グラファイト廻転ディスクなどを使用しているが、我国の現状では設備や材料の関係でこれらの条件を再現することが困難で、実用価値として文献があまり利用出来ない。第二は標準試料の問題である。従来とかく軽視されがちである

が、調製法と調製品の検定法について一層の研究が必要であり、各種の規格品が市販されるようになることを希望したい。最後は光源部の問題である。粉末試料と油試料を分析しようとする度に光源部を組変えるのは厄介であり、光源部は組んだままで光学系を共通とするような方式が工夫されれば実益は大きい。

さて、結局発光スペクトルは実用的な定量分析法になるであろうか。このような疑問を起こさせないように、石油工業の問題についても分光分析法の規格化への努力が続けられなければならないであろう。

- 125) D. Liederman, J.E. Bowen and O.I. Milner, *Anal. Chem.*, **31**, 2052 (1959).
- 126) ASTM D 1368-58 T, p. 796 (1959).
- 127) UOP Method, 350-58, p. 455 (1959).
- 128) E.B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 621 (1959).
- 129) Ibid, p. 606 (1959).
- 130) EAM Serial No. OP 58/5 A-2 (1958).
- 131) UOP Method, 353-58, p. 473 (1959).
- 132) ASTM D 811-48, p. 330 (1959); D 1549-58 T, p. 874 (1959).
- 133) IP (The Institute of Petroleum), 111/49 T, p. 111 (1959).
- 134) ASTM D 1091-58 T, p. 564 (1959).
- 135) IP (The Institute of Petroleum), 148/58, p. 414 (1959).
- 136) IP (The Institute of Petroleum), 149/58, p. 424 (1959).
- 137) IP (The Institute of Petroleum), 120/48, p. 314 (1959).
- 138) ASTM D 810-59, p. 322 (1959).
- 139) IP (The Institute of Petroleum) 117/53 T, p. 755 (1959).
- 140) E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 733 (1959).
- 141) Ibid, p. 584 (1959).
- 142) Ibid, p. 388 (1959).
- 143) UOP Method 340-59 p. 431 (1959).
- 144) A. T. Blackwell and A. M. Daniel, *Anal. Chem.*, **28**, 1209 (1956).
- 145) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 923 (1959).
- 146) Ibid, p. 437 (1959).
- 147) Ibid, p. 821 (1959).
- 148) Ibid, p. 555 (1959).
- 149) EAM Serial No. OP 58/5 B2(a) (1958).
- 150) Ibid, B2(b) (1958).
- 151) Ibid, B2(c) (1958).
- 152) Ibid, B3 (1958).
- 153) Ibid, B4 (1958).
- 154) Ibid, B5 (1958).
- 155) Ibid, B7 (1958).
- 156) Ibid, B8 (1958).
- 157) Ibid, B9(a) (1958).
- 158) Ibid, B9(b) (1958).
- 159) Ibid, B11 (1958).