けい光 X 線分析法による潤滑油製品および 添加剤中のいおう、カルシウム、バリウムお よび亜鉛の直接同時定量*

藤 田 稔**, 山 内 俊 男**

Direct Simultaneous Determination of Sulfur, Calcium, Barium and Zinc in Lubricating Oils and Additives by X-ray Fluorescence Analysis

by Minoru Fujita** and Toshio Yamauchi**

Summary: A direct simultaneous determination of sulfur, calcium, barium and zinc in lubricating oils and additives by X-ray fluorescence method was studied and the following conclusions were obtained.

(1) By the X-ray fluorescent analysis, sulfur was directly determined using a calibration curve, calcium and barium determined by correcting the sulfur absorption effect, while zinc was determined from calibration curve which was drawn from standard samples containing four elements. The range of determination of each element is as follows. S: 0~2.6 wt%, Ca: 0~1.0 wt%, Ba: 0~0.68 wt%, Zn: 0~0.08 wt%.

(2) Accuracy of this analytical method is shown below as the Standard Deviation (%) S: 3~6% Ca, Ba, and Zn: about 2%.

(3) Commercial lubricating oils and additives were analysed for each of the foregoing elements by using the two methods-conventional chemical analysis and X-ray fluorescence method, and the results obtained therefrom were identical.

No problems have been encountered in applying this X-ray fluorescence method to industrial analyses, and therefore this method can be used for practical purposes instead of chemical analysis.

(4) It took only 40 minutes to complete the analysis of a single sample for three or four elements, thereby assuring rapidness and automation of this method.

1 ま え が き

添加剤および潤滑油中の添加剤構成元素であるいおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛を定量することは、それらの品質評価、品質管理ならびに品質改良のために重要な試験項目の一つである。

これらの元素の分析法として、いおう分はカルシウム、カドミウム、アルミニウムが共存する場合、ASTM D-1552 (高温法)で行なうように規定されている。この方法は迅速性はすぐれているが、正確さにおいて疑問がもたれるため、当所ではおもに ASTM D-129 (ポンプ法)で分析している。しかし、この方法は一種の化学分析法であるため長時間を必要とする。つぎに、カルシウム、バリウムおよび亜鉛は、従来は化学分析によって求められてきたが、発光分光分析法¹⁾や原子吸光法²⁾が検討されている。発光分光分析法は、当所で中型の発光分光分析装置を用いて行なったが、検量線のこう配が小さかったり、機械的な限界があったり、また、写真測光法なので比較的

長時間を要するなどの問題があった。原子吸光法によって潤滑油中の金属元素を定量した報告もみられるが、一般にはこれらの金属元素は濃度が高いため、直接定量する場合には、希釈による誤差が大きくなりやすい。

そこで、分析の自動化ならびに迅速化のために、けい光 X 線分析法による直接同時定量法を検討した。

これまで潤滑油および添加剤中の金属元素をけい光 X 線分析法によって定量した例としては、Davis ら³⁾は存在元素の質量吸収係数を利用して、各元素に対する励起定数を求め、カルシウム、バリウムおよび亜鉛を定量しているが、試料ごとにある程度元素含有量を知っていないと全体の質量吸収係数を求められないという不便さがある。梶川ら⁴⁾は、潤滑油基油組成が重要な影響をもたらすとし、その補正法として各分析元素の散乱 X 線強度 (Background, I_B) を一定化する方法を用いて、いおう、カルシウムおよびバリウムを定量している。しかし、基油組成以外の因子による吸収効果、あるいは濃度の増減によって自然におこる I_B の増減と I_B の一定化との関係に疑問がもたれた。Burke ら⁵⁾は、内部標準法を用い、カルシウムにはアンチモンを、バリウムにはランタンを、そして亜鉛には亜鉛を内部標準元素として定量している。また、Haycock⁶⁾も、クロム、すずおよび銅を内部標準元素として、それぞれバリウム、カルシウムおよび亜鉛を定量している。しかし、これらはいず

* 昭和 45 年 9 月 5 日受理

** 昭和石油株式会社中央技術研究所 (神奈川県愛甲郡愛川町中津字桜台 4052-2) Central Research Laboratory, Showa Oil Co., Ltd. (4052-2, Aza-Sakuradai, Nakatsu, Aikawa-machi, Aiko-gun, Kanagawa-ken)

れも、内部標準元素をその都度添加したり、元素ごとに別々に調製しなければならないという不便さがある。

以上述べたいずれの方法も、存在元素によるマトリックス効果に対して十分考慮されたものではあるが、著者らは、予備実験の結果、ほとんどすべての油に存在するいおう分が、カルシウム、バリウムおよび亜鉛の分析線に対してかなりの吸収効果があることを確認したので、このいおうによる吸収効果を考慮に入れ、かつ、日常分析法として迅速で簡単な方法を検討し、満足すべき結果を得たので以下報告する。

2 実験試料

2.1 標準試料

各元素の標準試料油の調製は、まず、基油として精製流動パラフィン (S=0.0 wt%) と溶剤精製基油 (S=0.45 wt%) を使用した。そして、いおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛を添加するための油溶性金属塩としては、便宜上、なるべく他元素 (炭化水素を除いて) を含まないものか、それがさけられない場合は、目的元素の濃度ができるだけ大きいものを選択して使用した。

すなわち、いおう分のそれには、ジターシャリーブチルジサルファイド (和光純薬製, S=31.1 wt%, 以下 D.B.D.S. と略す) を、カルシウムにはナフテン酸カルシウム (関東化学製) を、バリウムには、OS 14178 (ルーブリゾール社製) を、亜鉛にはナフテン酸亜鉛 (関東化学製) を用いた。

まず、検量線を作成するための標準試料は、流動パラフィンおよび溶剤精製基油に、上述の各有機塩を、いおうが 0~2.6 wt%, カルシウムおよびバリウムが 0~0.30 wt% および亜鉛が 0~0.12 wt% になるように添加し、さらにカルシウム、バリウムおよび亜鉛の一連の試料には、D.B.D.S. を加えていおう分を 0.5, 1.0 および 1.5 wt% の一定量を含むように調整した。

なお、流動パラフィンを基油に調製した各元素の標準試料は、いおう分がゼロの試料とした。

さらに、いおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛の相互のマトリックス効果 (二元素間のみ) を調べるために、流動パラフィンを基油として、被検元素の濃度を一定にし、添加元素の濃度をかえた試料を、前述の有機塩を用いて 12 種調製した。

また、亜鉛については、上記の試料以外に、自社および市販油における被分析元素数とその濃度に見合った試料を、溶剤精製基油と上記各有機塩を用いて調製した。

2.2 分析試料

分析試料としては、市販されている各種のガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、マルチ

グレードエンジン油、船用シリンダー油などおよび添加剤 (清浄分散剤、パッケージタイプエンジン油添加剤、高アルカリ価添加剤など) を供試し、金属含有量の高い試料については、あらかじめ溶剤精製基油で適当な濃度になるように希釈した後、供試した。

3 装置および測定法

3.1 装置

著者らの前報^{8),9)}と同様に、理学電機製けい光X線分析装置 KG-3 型を使用した。試料ホルダーには、普通の液体用ホルダー (試料油約 15 g がはいる) を使用し、表面を厚さ 6 μ のマイラーはくで被覆した。

3.2 測定法

流動パラフィンを基油として調製した各元素の高濃度試料を使用して、分析条件を検討した結果、Table 1 に示すような条件が適切であると見いだされ、本法における分析条件とした。一般に管球出力は、分析の都度多少変動するので、分析のはじめには必ず先に用いた溶剤精製基油を使用して、あらかじめ定めた目的元素のバックグラウンド強度になるように、その都度電圧を調整した。また、すべての測定は、ヘリウムガスを 2 l/min で通気しながら行なった。X 線強度は、カウント/秒あるいは $\frac{P-B}{B}$ で表わした。ここで、P は分析線のカウント数、B はバックグラウンドのカウント数である。

4 定量方法の検討

4.1 共存元素の影響

いおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛などが共存した場合の相互の影響については、多くの報告例があり、各元素を定量するにあたってかなりの困難さが予想される。そのため、まず、これらの相互の影響を調べる実験を、前記の流動パラフィンを基油として調製した 2 元素ずつを含む標準試料を用いて行なった。その結果は、Fig. 1 および Fig. 2 に示すとおりである。

これらの図より、全体的にはいおうによる吸収効果が大きいと考えられるが、いおう以外の元素による単位濃度あたりの吸収効果の大きいものもある。そこで、単位濃度を 0.3 wt% とさだめ、このときの吸収効果がいおうによる場合よりも大きい

Table 1 Experimental Conditions of X-ray Fluorescence Analysis for Determination of Sulfur, Calcium, Barium and Zinc

	Sulfur	Calcium	Barium	Zinc
Primary X-ray Source	Tungsten target	Tungsten target	Tungsten target	Tungsten target
Excitation	40 kV-30 mA	40 kV-30 mA	40 kV-30 mA	40 kV-10 mA
Crystal	EDDT	EDDT	LiF	LiF
Detector	Proportional counter	Proportional counter	Scintillation counter	Scintillation counter
X-ray Path	He gas	He gas	He gas	He gas
Multiplier (C.F.S.)	4000	4000	800	8000
Counting Time(sec)	20	20	20	20
Pulse Height Analysis	Integral	Integral	Integral	Integral
Gain	8×Max.	16×Min.	16×Max.	8×Max.
Base Line (V)	1.2	1.8	1.8	2.4
Line Measured (2θ)	SK _α 74.9	CaK _α 44.5	BaL _α 87.1	ZnK _α 41.8
Background (2θ)	77.0	49.0	89.0	60.0

Fig. 1 Effect of Co-Existence Elements on Analytical Line of Sulfur, Calcium, Barium and Zinc

Fig. 2 Effect of Co-Existence Elements on Analytical Line of Sulfur, Calcium, Barium and Zinc

Table 2 Effect of Co-existence Elements and its Concentration on Correction Factor

Line-Element	Correction Factor	Calcium and Barium wt%	Line-Element	Correction Factor	Sulfur* wt%
BaL _{α1} -Ca	0.90	0.30	CaK _α -S	0.90	0.56
			BaL _{α1} -S	0.90	0.66
			ZnK _α -S	0.90	0.40
ZnK _α -Ca	0.86	0.30	CaK _α -S	0.86	0.85
			BaL _{α1} -S	0.86	0.92
			ZnK _α -S	0.86	0.70
ZnK _α -Ba	0.80	0.30	CaK _α -S	0.80	1.25
			BaL _{α1} -S	0.80	1.25
			ZnK _α -S	0.80	1.05

* Sulfur content which shows same correction factor in the case of calcium and barium.

ものを選んだところ, BaL_{α1} および ZnK_α に対するカルシウム, ZnK_α に対するバリウムが該当する。つぎに, これらの単位濃度に対する補正係数をグラフより読みとり, ついでこの補正係数と同じ値に対応するいおう濃度を, Fig. 1 の CaK_α, BaL_{α1} および ZnK_α に対するいおうの吸収曲線よりそれぞれ読みとり表にしてみた。その結果は, Table 2 に示すとおりである。

Fig. 1, Fig. 2 および Table 2 より, つぎのことが明らかである。

SK_α: カルシウム, バリウムおよび亜鉛にはほとんど吸収されない。逆にいおうは, それらの3元素の分析線に対して吸収効果があり, いおう濃度が増大するにしたがってその傾向は著しい。しかし, カルシウムあるいはバリウムが 0.3 wt% くらい存在し, いおうの濃度が Table 2 に示したように 0.7~1.0 wt% よりも低いときは, むしろ BaL_{α1}, ZnK_α に対す

るカルシウムあるいは ZnK_α に対するバリウムの吸収効果のほうが大きい。

CaK_α: いおうのみに吸収される。カルシウムは, バリウムならびに亜鉛の分析線に対して吸収効果がある。

BaL_{α1}: いおうとカルシウムに吸収される。バリウムは, 亜鉛の分析線に対して吸収効果がある。

ZnK_α: 3元素に吸収される。亜鉛による吸収効果は, 実験した濃度範囲内ではほとんどない。

以上のことから, さらに, つぎのような結論を得た。

- 1) いおうは, 他元素の影響をうけないので, そのまま定量できる。
- 2) カルシウムの定量は, カルシウムの分析線がいおうによってのみ吸収されることから, いおう含有量が異なる何本かの検量線を作ることによって可能と考えられる。
- 3) バリウムの定量は, バリウムの分析線がカルシウムによっても吸収されるが, バリウムとともにカルシウム系の添加剤が添加される例は少ないので, カルシウムの場合と同じく, いおう含有量が異なる何本かの検量線を作ることによって可能と考えられる。
- 4) 亜鉛の定量は, 亜鉛の分析線がいおうよりもむしろカルシウムおよびバリウムによる吸収をうけるが, 前2者の場合と同じくいおう含有量をかえた何本かの検量線を作

成して定量の可能性を検討してみる。

- 5) いおうを除く3元素間で生じた吸収効果は, 必要とあれば, Fig. 1 および Fig. 2 のグラフを用いて補正する。

その他, 基油組成, CH 比, 粘度および比重などの諸因子の影響も考えられたが, 後述するとおり, 結論的にはこれらは無視しうるものであった。

以上の結果をもとにして, 各元素の検量線, とくにカルシウ

ム, バリウムおよび亜鉛については, いおうの添加量を変えた場合の検量線のこう配の変化を調べ, 定量法を検討した。

4.2 いおうの定量法

流動パラフィンおよび溶剤精製油を基油として調製したいおうの標準試料を, Table 1 に示した分析条件で分析した結果, Fig. 3 に示すような検量線が得られた。

実際の試料を溶剤精製基油による検量線を用いて定量すると, 分析値は

Fig. 3 Calibration Curves for Sulfur

化学分析値とよく一致し、また、いおうの場合、他元素の影響を考慮する必要がないことから、直接この検量線を用いて分析することが可能となった。

4.3 カルシウムの定量法

流動パラフィン基油の標準試料およびいおう分を異なる濃度で添加した溶剤精製基油による標準試料（3シリーズ）を分析

- (1) In liquid paraffin
- (2) Containing 0.50 wt% sulfur
- (3) Containing 1.0 wt% sulfur
- (4) Containing 1.5 wt% sulfur

Fig. 4 Calibration Curves for Calcium

した結果、Fig. 4 に示すような検量線群が得られた。このように、いおうの添加量によって検量線が異なり、また、いおうの存在量は実際には油ごとに異なるので、これらの検量線群から直接カルシウムを定量することはできない。

しかし、各検量線は、流動パラフィン基油による検量線がいおう分がゼロのときとみなすと、いおう分が増大するにしたがって検量線のこう配が減少するという規則的な変化がみられる。

そこで、まず、各検量線を一次式、

$$Y = aX + b \quad (1)$$

ここで、Y: X線強度 (カウント/sec, あるいは $\frac{P-B}{B}$)

X: 濃度 (wt%) a: こう配

とみなして計算し、各こう配をいおう分に対してプロットして、Fig. 5 に示すようなグラフを作成した。いおう分が 1.5 wt% 以下であれば、どのような場合でも、このグラフを用いて容易にカルシウムを定量することができる。

実際の定量方法は、まず、試料について SK_{α} および CaK_{α} (ほかにバリウムおよび亜鉛があればそれも同時に) の X 線強度を測定する。ついで、この SK_{α} の X 線強度を用いて、いおう分を

Fig. 5 Relation Between Sulfur Content and Gradient in Calibration Curves for Calcium

Fig. 3 の溶剤精製基油による検量線より定量し、Fig. 5 のグラフよりこのいおう分に対するこう配を読みとる。あらかじめ測定した CaK_{α} の X 線強度を Y として、式 (2) よりカルシウム濃度、X (wt%) を求める。

$$X = \frac{Y-b}{a} \quad (2)$$

ただし、b の値は、本実験においては各検量線について大差なく、一定とみなすことができたので、実際の定量においてはゼロとした。

4.4 バリウムの定量法

カルシウムの場合と同じく、いおう添加量の異なる 4 シリーズの標準試料を分析し、Fig. 6 に示すような検量線群を作成した。図より、バリウムの場合も各検量線のこう配は、いおう分が増大するにしたがって規則的に減少する傾向がみられたので、式 (1) によって各検量線の方程式を計算し、各こう配をいおう分に対してプロットした。その結果、Fig. 7 に示すような関係のグラフが得られた。

実際の定量方法は、カルシウムの場合と同じなので省略するが、b の値は若干検量線によって異なり無視できないので、それらの平均値を用いた。ただし、X 線強度 (カウント/sec) が 10 以下の場合に b の値を用いると、分析結果が低くなるので、 $b=0$ とした。

- (1) In liquid paraffin
- (2) Containing 0.50 wt% sulfur
- (3) Containing 1.0 wt% sulfur
- (4) Containing 1.5 wt% sulfur

Fig. 6 Calibration Curves for Barium

Fig. 7 Relation Between Sulfur Content and Gradient in Calibration Curves for Barium

4.5 亜鉛の定量法

カルシウムおよびバリウムの場合と同じく、いおう添加量の

- (1) In liquid paraffin
(2) Containing 0.50 wt% sulfur
(3) Containing 1.0 wt% sulfur
(4) Containing 1.5 wt% sulfur

Fig. 8 Calibration Curves for Zinc

異なる4シリーズの標準試料を分析し、Fig. 8 に示すような検量線群を作成した。その結果、図から明らかなように、いおう分を多く含む場合の検量線が低い場合の検量線よりも上になったり、あるいは互いに交差するなど、カルシウムおよびバリウムの場合よりもかなり不規則である。

したがって、亜鉛の場合は、Fig. 5 および Fig. 7 に示したカルシウムおよびバリウムに対するようななめらかなグラフが得られないため、前記のような方法による分析を中止し、他の方法を検討した。

別法としてはいろいろな方法が考えられるが、著者らはつぎのような簡便法を考案した。すなわち、あらかじめ化学分析して共存元素数およびその濃度がわかっている自社および市販油を数多く選び出し、これと同等の試料を、各有機金属塩を溶剤精製基油に添加して合成し、それらの ZnK α 線の強度を測定して各濃度に対してプロットし、検量線を描く方法である。この場合、共存する元素の組合せおよびその濃度範囲と濃度の組合せは、いろいろな場合を想定して異なったものをできるだけ数多くとる必要がある。

実際に上記の方法にしたがって実験を行なった結果、Fig. 9 に示すような結果が得られた。

それによると、亜鉛濃度が 0.08 wt% までは直線にのり、それ以上の濃度では曲線を示す。したがって、実際の分析では、0.08 wt% までの検量線の範囲とし、それ以上存在する試料は、その濃

Fig. 9 Calibration Curve for Zinc

度が直線域にはいるように希釈して分析する。

この検量線から直接定量される値は、全般に化学分析値よりも低い値を示した。これは前にも述べたとおり、他の3元素の吸収効果によるもので、多くの実験の結果、二、三の補正を行なうことによって、化学分析値とよく一致する値が得られることがわかった。すなわち、

- (1) カルシウムおよびバリウムが、たとえば、0.3 wt% くらいの同じ濃度で存在し、いおうの濃度が 0.7 wt% 以下であるときは、それぞれカルシウムおよびバリウムによる吸収を補正する。
- (2) カルシウムあるいはバリウムのどちらか一方が、たとえば、0.05 wt% あるいは 0.3 wt% のように異なった濃度で存在し、いおうの濃度が 0.7 wt% 以下であるときは、含有量の大きいほうの元素による吸収を補正する。この場合、0.7 wt% 以下のいおうによる吸収が 0.05 wt% の元素による吸収よりも大きいときでも、いおうによる吸収を補正する必要はない。
- (3) カルシウムおよびバリウムのどちらも存在しない場合は、いおうがまずどの分析試料油にも存在するので、その含有量の多少にかかわらず、いおうによる吸収を補正する。

これらの補正を行なうためには、さきにいおう、カルシウムあるいはバリウムの順に定量した後、Fig. 1 あるいは Fig. 2 に示したグラフを使用する。

5 分析結果

5.1 分析精度

いおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛のそれぞれ濃度の異なる4種の試料について10回分析し、石油学会規格 JPI-5 R-4-69 T に基づいて、分析精度を求めた。それらの結果は、それぞれの化学分析値とともに Table 3 に示した。

Table 3 より明らかなように、各元素の標準偏差(%)は、いおうが3~6%, カルシウム、バリウムおよび亜鉛はともに約2%であった。

化学分析値と比較してみると、いおうおよびバリウムはかたよりがみられるが、カルシウムおよび亜鉛はかたよりが少ない。いずれにしても、この結果からみると、実用上はなんら問題はないと考えられる。

5.2 市販潤滑油製品および添加剤の分析結果

従来の化学分析法に実質的にかわりうるためにも、けい光X線分析値は、できるだけ化学分析値と一致したものでなければならない。そのため、できるだけ共存元素および濃度の組合せの異なる試料を数多く選んで分析し、化学分析値と比較してみた。

その結果を Table 4 に示す。Table 4 より明らかなように、両分析値はよく一致し、このけい光X線分析法は化学分析法にかわる日常分析法として、十分使用しうるものであることがわかった。

5.3 分析時間

潤滑油製品中のいおう分の化学定量を ASTM D-1552 (高温法)で行なう場合、1試料につき20分もあれば十分であるが、前述したとおり正確さが悪いいためポンプ法で行なってい

Table 3 Standard Deviation of X-ray Fluorescence Analysis for Sulfur, Calcium, Barium and Zinc in Lubricating Oils and Additives

Sample No.	Element	Results by Chemical Analysis (wt%)	Results by X-ray Fluorescence Analysis (wt%)											Average	Differ- ence	Standard Deviation (%)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
1	S	0.31	0.34	0.28	0.30	0.31	0.32	0.33	0.32	0.35	0.33	0.31	0.319	+0.009	6.33	
	Ca	0.22	0.21	0.21	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21	0.21	-0.01	2.24	
	Zn	0.064	0.064	0.065	0.066	0.066	0.065	0.065	0.065	0.068	0.065	0.067	0.066	0.0657	+0.002	1.76
2	S	0.54	0.51	0.55	0.60	0.54	0.51	0.53	0.52	0.50	0.49	0.50	0.525	-0.015	6.26	
	Ca	0.100	0.094	0.097	0.094	0.095	0.096	0.097	0.096	0.096	0.094	0.098	0.0957	-0.043	1.48	
	Zn	0.076	0.076	0.074	0.075	0.073	0.074	0.074	0.073	0.073	0.074	0.074	0.074	-0.002	1.00	
3	S	0.51	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	0.50	0.54	0.55	0.50	0.52	0.515	+0.005	3.44	
	Ca	0.100	0.099	0.101	0.097	0.099	0.101	0.100	0.101	0.100	0.097	0.101	0.0996	-0.0004	1.59	
	Ba	0.205	0.216	0.213	0.214	0.209	0.209	0.207	0.218	0.210	0.209	0.212	0.212	+0.007	1.67	
	Zn	0.073	0.072	0.071	0.074	0.072	0.071	0.073	0.074	0.074	0.074	0.072	0.0727	-0.0003	1.72	
4	S	0.46	0.44	0.49	0.48	0.49	0.46	0.47	0.45	0.46	0.45	0.46	0.465	+0.005	3.70	
	Ba	6.80	6.94	6.82	6.75	6.94	6.94	6.77	6.97	6.80	6.94	6.92	6.879	+0.079	1.22	
	Zn	1.47	1.47	1.52	1.47	1.47	1.49	1.44	1.47	1.47	1.47	1.52	1.479	+0.009	1.67	

Table 4 Comparison of Analytical Results by Chemical Analysis and X-ray Fluorescence Analysis for Lubricating Oils and Additives

Sample	Sulfur (wt%)		Calcium (wt%)		Barium (wt%)		Zinc (wt%)	
	Chemical	X-ray	Chemical	X-ray	Chemical	X-ray	Chemical	X-ray
A (Gasoline Engine Oil)	0.27	0.27	0.15	0.15	—	—	0.038	0.039
B (Gasoline Engine Oil)	0.79	0.72	0.19	0.18	—	—	0.068	0.072
C (Gasoline Engine Oil)	1.53	1.40	0.073	0.078	0.053	0.055	0.052	0.052
D (Multigrade Engine Oil)	1.12	1.12	—	—	0.11	0.12	0.12	0.11
E (Diesel Engine Oil)	—	0.60	—	—	0.74	0.74	0.10	0.10
F (Diesel Engine Oil)	—	0.36	—	—	0.68	0.69	0.099	0.099
G (Diesel Engine Oil)	0.31	0.34	0.22	0.23	—	—	0.064	0.064
H (Marine Cylinder Oil)	—	0.46	2.22	2.22	—	—	—	—
I (Marine Cylinder Oil)	—	1.60	1.46	1.47	—	—	—	—
J (Package Type Additive)	2.75	2.74	3.70	3.70	—	—	1.19	1.07
K (Package Type Additive)	2.6	2.84	2.30	2.32	—	—	1.28	1.12
L (Package Type Additive)	—	7.07	—	—	6.20	6.42	5.04	4.71
M (High Alkaline Additive)	—	3.49	—	—	22.6	22.8	—	—
N (Oxidation Inhibitor)	—	15.3	—	—	—	—	8.76	8.78
O (Oxidation Inhibitor)	—	15.3	—	—	—	—	9.46	9.54

—; no existence

る。しかし1試料につき5～8時間を要する。

カルシウム、バリウムおよび亜鉛の定量を蛍光分光分析法および原子吸光法で行なった場合は、かなり時間的には短縮されるが、前述したような理由によって当所ではまだ実用化していない。

ASTM D 811 に準じてカルシウム、バリウムおよび亜鉛を化学定量する場合は、油を灰化し、化学処理したものについて個別に分析しなければならないため、ある場合には1試料の分析に10時間以上もかかることがある。

これに対して、ここで述べたけい光X線分析法は、油を灰化することなく非破壊的に直接分析でき、しかも、少量の試料で3～4元素を順次測定できるため、1試料につき約40分で定量が可能である。その結果、従来法による分析時間を大幅に短縮でき、本法の目的のひとつである迅速化が十分達成された。

6 考 察

6.1 共存元素の影響について

本法を確立するに当たっては、まず、いおう、カルシウム、バリウムおよび亜鉛の4元素がいろいろな組合せで共存した場合の相互の影響について実験を行なったが、その結果、カルシウム、バリウムおよび亜鉛の分析線が、いおうによっていずれも吸収されることを見いだした。

この影響をみるために、いおう分の添加量をかえてみると、カルシウムおよびバリウムの検量線は規則的に、亜鉛のそれは不規則に変化した。こうして、カルシウムおよびバリウムについては、この特徴的な現象を利用することによって、定量法を確立することができた。

亜鉛の場合、いおう分による検量線の変化が不規則になる真の原因は明らかでないが、考えられることは、ZnK α 線が低濃度でも感度がよいため、分析条件（とくに電圧、電流）の設定に誤差を生じたためか、あるいは、本質的にそのような現象になる性質があるためと考えられる。

6.2 いおうの定量について

いおう分の定量は、他元素の影響を受けないので、直接検量

線から定量でき, 補正する必要はない。しかし, 添加剤のように高濃度の試料を相当量希釈した場合, いおうが X 線的に感度が悪い場合, 希釈油のいおう分析値からものとのおう分を逆算することは, 誤差が大きくなりできなかった。

6.3 カルシウムの定量について

Fig. 5 のグラフを用いてカルシウムを定量する場合, いおう分が 1.5 wt% までの油であれば, 1 wt% までのカルシウムを直接分析することができる。

6.4 バリウムの定量について

カルシウムと同じ方法によってバリウムを定量する場合, 希釈なしで直接できる最高濃度は, 0.68 wt% までである。これはバリウムがカルシウムよりも重元素であることに起因し, 一般にけい光 X 線分析でよくみられる重元素になるほど濃度と X 線強度との関係グラフが凸状になる現象によるものと考えられる。

6.5 亜鉛の定量について

Fig. 9 の検量線を用いて数多く分析した結果, 亜鉛以外の 3 元素による吸収を補正することによって, ほとんど化学分析値と一致した値が得られた。

Fig. 9 の検量線から定量できる最高濃度は, 0.08 wt% であるが, 実際にはいおう, カルシウムあるいはバリウムが共存する場合は多いので, それらによる吸収効果によって ZnK α 線の強度が, 0.08 wt% のときの強度よりも低下し, 実質的にはもっと高い濃度まで直接分析が可能である。

6.6 分析結果について

試料の希釈は, だいたいの目安として, 添加剤が 1/100~1/50, 高アルカリ性船用シリンダー油が 1/10, 陸上エンジン油が 1/3 くらいにすればよい。カルシウム, バリウムおよび亜鉛は, ある程度まで希釈率を大きくしたほうが精度はよいようである。分析精度は, X 線的に感度が悪いいおうが一番悪い。しかし, 油中における濃度が全般に高いので, 比較的すぐわれている。

7 む す び

本報では, けい光 X 線分析法による潤滑油製品および添加剤中のいおう, カルシウム, バリウムおよび亜鉛の直接同時定量法について研究した。その結果, つぎのような結論が得られた。

(1) けい光 X 線分析法により, いおうは検量線から直接定量でき, カルシウムおよびバリウムは, いおうによる吸収効果を補正することによって, 亜鉛は別に作成した検量線を用いて定量することができた。

定量範囲は, いおうが 0~2.6 wt%, カルシウムが 0~1.0 wt%, バリウムが 0~0.68 wt%, 亜鉛が 0~0.08 wt% である。

(2) 本法の分析精度は, 標準偏差 (%) で表わすと, いおうが 3~6%, カルシウム, バリウムおよび亜鉛は約 2% であった。

(3) 市販潤滑油製品および添加剤を, 化学分析法およびけい光 X 線分析法によって分析した結果, 両分析値は非常によく一致し, 実用上問題なく本法におきかえることができた。

(4) 本法は, 15 g の試料について 3~4 元素を 40 分で定量でき, 迅速化と自動化が達成された。

終りに, 本研究に対し懇切な御指導を賜った若菜章取締役ならびに広川隆一研究所長に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 島津, 正井, 山内, 石油誌, 4, (5), 368 (1961).
- 2) 榎木, 大島, 山添, 第 4 回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨集 2A 10, 19 (1968).
- 3) 田子, 高島, 関矢, 石油誌, 11, (9), 686 (1968).
- 4) Davis, E.N., Van Nostrand, R.A., *Anal. Chem.*, 26, 973 (1954).
- 5) 長谷川, 梶川, 岡本, 分析化学, 13, 93 (1964).
- 6) Burke, W.E. et al., *Anal. Chem.*, 36, 2404 (1964).
- 7) Haycock, R.F., *J. Inst. Petrol.*, 50, 123 (1964).
- 8) 藤田, 山内, 小林, 石油誌, 11, (3), 180 (1968).
- 9) 藤田, 山内, 小林, 石油誌, 12, (3), 192 (1969).

新刊紹介

「潤滑用語解説集」

日本潤滑学会編

潤滑油製品はきわめて多数あり, したがって同じ石油に関係をもつ者でも, 潤滑油の専門家でない限り理解できぬ用語が多い。潤滑油用語解説集を出版することは日本潤滑学会でも長年の懸案になっていた。だいたい用語集を作成する場合, いかなる用語を選択したらよいか, あるいは他の専門との境

界をどのように区別したらよいか, などのほか, 日本語以外にも欧米の用語まで検討しなければならないなど多くの困難が存在する。おそらく長い月日をかけ, 多数の委員が骨身を惜まぬ努力をして本書を完成したと思われる。用語の解説は簡明にできているが, とくに試験法などに関係のある重要用語は項を改めて詳しく解説してある。潤滑油関係者ばかりでなく, 石油工業, 機械工業などの関係者にとっても便利な図書といえよう。(Y.M.)

定 価 1,400 円
A 5 判 178 ページ
発 行 所 朝 倉 書 店