エネルギー分散型蛍光 X 線法の石油への応用 (第 3 報)

ファンダメンタルパラメーター法による油中多元素同時定量

増子 昭義*, 齊藤 一郎, 浜川 諭, 松崎 昭

日本石油(株)中央技術研究所, 231 横浜市中区千鳥町 8

(昭和 62 年 2 月 19 日受理)

エネルギー分散型蛍光 X 線による定量分析の自動化の一環として、ファンダメンタルパラメーター法を応用した潤滑油中の P, S, Cl, Ca, Ba, Fe, Cu および Zn の同時定量法を確立させた。1 ないし 8 成分系の各種潤滑油 (新油および使用油) についての本法による定量値は従来法 (原子吸光法, 化学分析法など) による定量値と良好な一致を示した。

1. 緒 言

潤滑油中の添加剤元素あるいは混入元素の濃度を知ることは品質評価や品質管理等の面から大変重要である。この目的に従来から多用されている原子吸光法¹⁾, 吸光光度法²⁾, 高温燃焼法³⁾, 化学分析法⁴⁾ およびマイクロクロメトリー⁵⁾ などの各分析法は予備処理に手間がかかる上に熟練を要するといった問題点がある。

これに対し蛍光 X 線法は非破壊であること、操作が容易なこと、また元素周期表の大半の元素 (通常, 11 番の Na より重い元素) の検出が可能であることなどの特徴から潤滑油の分析にも古くから応用されてきた。

よく知られているように蛍光 X 線による定量分析では標準と未知試料間の組成差に基づくいわゆるマトリックス効果の補正が不可欠である。従来から広く用いられてきた検量線法, 内部標準添加法などは未知試料の組成と類似の標準試料を用いることによってマトリックス効果の軽減を図るものである。^{6), 7)} しかしこれらの手法は, 潤滑油など組成的に多岐にわたる試料系に対しては各油種ごとに組成類似の標準試料を調合しなければならないため, 一般的手法とはいえない。したがって油種に関わりなく正確な定量値の得られる手法が望まれる。

そこで本研究では各種潤滑油中の主要元素を正確, 迅速かつ自動的に定量分析する目的で, i) 潤滑油の油種に関わりなくすべての試料を単一系統の試料系として取り扱える定量法の確立, および ii) 操作性の良いシステムの開発に関して検討を行った。i) に関しては第 18 回 X 線分析討論会で 1 ないし 8 元素系 (P, S, Cl, Ca, Ba, Fe, Cu および Zn) の潤滑油に対しファンダメンタルパラメーター (fundamental parameters) 法を応用し, 良好な定量値が得られたこと⁸⁾, また ii) に関しては 1981 年の石油学会製品部会討論会で分析の自動化に際しての問題点とその検討結果⁹⁾ をそれぞれ報告した。本稿はこれらの

報告内容に若干検討を加えてまとめたものである。

2. マトリックス効果補正方法

Sherman^{10), 11)}, Shiraiwa と Fujino¹²⁾ および Criss と Birks¹³⁾ らによって開発されたファンダメンタルパラメーター法は近年の電子計算機の普及に伴い広い分野で応用されるようになってきた。

ファンダメンタルパラメーター法では試料を構成する全元素の濃度がマトリックス効果の補正計算に用いられる^{10) ~ 13)} ため, この手法を潤滑油の分析に应用するに際しては通常蛍光 X 線では検出されない炭素や水素などの軽元素について, 別途測定しておくことが必要である。

しかし市販潤滑油約 50 本について炭素濃度および炭素対水素重量比 (C/H) を調べた結果, Fig. 1 に見られるように比較

Fig. 1 Relation between Carbon Content and C/H (weight ratio) for Numerous Lubricating Oils

* 連絡先

的狭い範囲に分布していることが分かった。また **Table 1** はある調合試料について 1 次 X 線エネルギー（実効エネルギー、後述）および蛍光 X 線エネルギーに対する質量吸収係数を求めたものであるが、C/H が 6 ないし 7 の範囲内では C/H の変動による質量吸収係数値には大差が認められない。これらの予備検討結果から本法では C/H=6.5 を常数として扱うことにした。

一方、潤滑油中の各分析対象元素の濃度は概して低いので、2 次以上の蛍光励起効果は極めて小さい。¹⁴⁾ このような試料系に対しては 1 次 X 線（連続 X 線）エネルギーに対して実効（単色 X 線）エネルギーの概念を導入することができる。¹²⁾ すなわち試料中のある元素 i の濃度 C_i と蛍光 X 線強度 I_i の関係は Eq. (1) によって与えられる。

$$C_i = P_i I_i \sum_{j=1}^{n+2} C_j [\mu_j(E_{i,eff}) + A \mu_j(E_i)] / \mu_i(E_{i,eff}) \quad (1)$$

ここに

E_i および $E_{i,eff}$: 元素 i の蛍光 X 線エネルギーおよび実効エネルギー

$\mu_j(E)$: エネルギー E に対する元素 j の質量吸収係数

n : 分析対象元素種の数

A : 装置による常数

P_i : 元素 i の検量線のこう配に相当するもの

また炭素濃度 C_{n+1} および水素濃度 C_{n+2} はそれぞれ Eq. (2) および Eq. (3) で与えられる。

$$C_{n+1} = (1 - \sum_{j=1}^n C_j) \times 6.5 / 7.5 \quad (2)$$

$$C_{n+2} = (1 - \sum_{j=1}^n C_j) / 7.5 \quad (3)$$

Eq. (1) で P_i は元素 i の検量線のこう配に相当するものであり、標準試料に含まれる各元素濃度 C_i , C_j および同標準試料

についての蛍光 X 線強度実測値 I_i を Eq. (1) に代入することによって求めることができる。一方未知試料については各元素濃度が不明であるため直ちに Eq. (1) を用いることはできない。そこで未知試料については Eq. (4)

$$C_i^{(0)} = P_i I_i, \quad i = 1, 2, 3 \cdots n \quad (4)$$

(注) 左辺、左肩の (0) は初期値の意味で付した。

から各分析対象元素の、次いで Eq. (2) と Eq. (3) から炭素と水素の各概略濃度を求め、これらを初期値として逐次近似を進める。すなわちこれらの概略値を Eq. (1) 右辺に代入することにより、より近似の高い左辺の濃度を求め、更に Eq. (2) と Eq. (3) から炭素と水素の濃度を求める、という操作を全元素とも収束値に達するまで続ける。収束値に達したかどうかは Eq. (5)

$$|C_i^{(m+1)} - C_i^{(m)}| / C_i^{(m)} < 0.001 \quad (5)$$

により m サイクル目と $m+1$ サイクル目の濃度差の割合が 0.001 (0.1%) 以下になったかどうかで判定する。

なお本法においては潤滑油を炭化水素および分析対象元素 (P, S, Cl, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu など) のみから構成されているものと仮定した。実効エネルギー ($E_{i,eff}$) に関しては実験的に求めることが必要である¹²⁾ が、本法では Shen¹⁵⁾ にならって各分析線に対応する吸収端エネルギー値よりも 0.3 keV 高い値を使用した。

3. 装置および分析方法

装置は 60 本掛け試料自動交換機構付きのエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（一次ターゲット方式）であり、**Fig. 2** にその概略図を示す。

Table 1 Effects of Variation in C/H on Mass Absorption Coefficient

Element	Conc. (wt%)	Analytical line	Mass absorption coefficient					
			at effective energy			at analytical line energy		
			C/H			C/H		
			6.0	6.5	7.0	6.0	6.5	7.0
P	0.1	P-Kα	1422	1425	1428	1045	1047	1049
S	0.7	S-Kα	1214	1216	1217	1944	1946	1947
Cl	1.0	Cl-Kα	2254	2255	2257	2725	2726	2727
K	0.1	K-Kα	2303	2308	2308	1572	1572	1573
Ca	0.2	Ca-Kα	1824	1825	1825	1342	1342	1342
Fe	0.01	Fe-Kα	508	508	508	343	343	343
Cu	0.005	Cu-Kα	274	274	274	185	185	185
Zn	0.11	Zn-Kα	226	226	226	176	176	176
Mo	0.05	Mo-La	38.7	38.7	38.7	29.4	29.4	29.4
Ba	0.1	Ba-La	8.52	8.52	8.52	537	538	538
Pb	0.002	Pb-La	0.905	0.905	0.905	48.5	48.5	48.5

Fig. 2 Block Diagram of the EDXRF Instrument

Table 2 Analytical Conditions

Group	Element-line	Tube voltage(kV)	Tube current(uA)	Filter	Counting time(sec)	Monitoring-line
1	P-Ka	12	300	none	320	S-Ka
2	S-Ka Cl-Ka	12	700	Ti	480	S-Ka
3	Ca-Ka Ba-La	20	150	none	320	Ti-Ka
4	Fe-Ka Cu-Ka Zn-Ka	25	100	none	200	Fe-Ka

Table 3 Reagents Used and Concentration Range of the Standard Samples

Element	Reagent	Concentration range of the element**
P	tricresyl phosphate(NSL*)	0.01 — 0.5 wt%
S	dibutyl disulfide(Tokyo Kasei)	0.1 — 3 wt%
Cl	dichloro toluene(Tokyo Kasei)	0.1 — 5 wt%
Ca	calcium naphthenate(NSL)	0.01 — 2 wt%
Ba	barium naphthenate(NSL)	0.01 — 2 wt%
Fe	iron naphthenate(NSL)	0.01 — 0.5 wt%
Cu	copper naphthenate(NSL)	0.01 — 0.5 wt%
Zn	zinc naphthenate(NSL)	0.005 — 1 wt%

*: National Spectrographic Laboratories Inc.

** : Each standard was prepared by mixing the reagent listed above and white oil whose carbon/hydrogen(weight ratio) is 6.5.

分析条件に関しては **Table 2** に示すように分析対象元素を分析線のエネルギー値に応じて 4 つのグループに分け、各元素とも 0.1 wt% 濃度レベルにおいて 10 万カウント以上の蛍光 X 線強度が得られるよう設定し、ヘリウム雰囲気下で分析した。

Table 2 でモニタリングラインとは監視用標準試料 (Fe, Ti, S などの化合物を任意量添加したガラス板) からの蛍光 X 線を意味する。すなわち本法においては分析試料 (標準試料および未知試料) とこの監視試料とを交互に測定し、両者の蛍光 X 線強度比をとることにより装置感度の変動分を補正した。

標準試料には各分析対象元素ごとに **Table 3** の試薬とホワイトオイル (C/H=6.4) を用い、同表右欄の濃度範囲のものを調合した。

4. 結果および考察

4・1 スペクトル処理

正確な定量値を得るためには正確な蛍光 X 線強度データを採取する必要がある。本法ではスペクトル全体を平滑化処理し、次いでバックグラウンド補正して各元素の積分強度を求めた。この方式により P 以外の 7 元素 (S, Cl, Ca, Ba, Zn, Fe および Cu) については良好な結果が得られたが、P については S, Cl あるいは Ca が共存した場合に高めの定量値が出るという問題が生じた。そこで P については別途調合試料を用いて S, Cl および Ca の影響を定量的に調べた結果、これら各元素 *j* の蛍光 X 線の干渉による P の蛍光 X 線強度の増加分 $\Delta I_P(j)$ は Eq. (6)~(8) によって与えられることが分かった。

Table 4 Comparison of Uncorrected and Corrected Phosphorus Concentration

Phosphorus concentration(wt%)			Concentration(wt%) of coexisting element
Prepared	Observed by present method		
	Before corrected	After corrected	
0.12	0.30	0.11	S=2.36
0.13	0.17	0.12	Cl=2.70
0.02	0.09	0.03	Ca=1.60

$\Delta I_P(S) = 0.0128 I_S + 2.2$ (6)

$\Delta I_P(Cl) = 0.004 I_{Cl} + 2.0$ (7)

$\Delta I_P(Ca) = 0.0287 I_{Ca} + 2.5$ (8)

従って P の蛍光 X 線強度から Eq. (6)~(8) の値を引き算することにより、正しい値を得ることができる。**Table 4** は各妨害元素を含む 3 本の調合試料について P の定量値を調べたものであるが、妨害元素濃度レベルが P の濃度レベルに比べて一桁以上も高い点を考慮すると、補正後の値は調合値とよく一致しているといえる。なお Eq. (8) は CaK α のエスケープピークが PK α に重なることによる P の蛍光 X 線強度の増加分である。

4・2 コンピュータープログラム

プログラムの詳細は省略するが、プログラミングに際しては日常分析時の入力データを必要最小限で済むよう配慮した。すなわち、各分析対象元素の蛍光 X 線や吸収端の各エネルギー値、各エネルギー値における質量吸収係数等は近似多項式^{16),17)}を使ってプログラム内で求めた。また Eq. (1) の *P_i* 値は前もって標準試料によって求めておき、以後の未知試料の補正計算に際しては各元素ごとの定数として使用した。前述のように本法では分析試料と監視試料を交互に測定する方式をとっているため、いったん決定した *P_i* 値は定数として使用できるものと期待される。

この結果、日常分析に際しては入力データは試料名 (32 文字以内) のみでよく、また未知試料を採取したホルダーを試料自動交換機構に装着するだけで、あとは全て自動的に分析できるようになった。

なお *P_i* 値の経時変化については組成既知の調合試料を随時分析することによりチェックすることにした。

Table 5 Repeatability Test Results on a Prepared Sample

Element	P	S	Cl	Ca	Ba	Fe	Cu	Zn
Content%(prepared)	0.16	0.63	1.87	0.21	0.23	0.048	0.022	0.12
Content%(observed)	0.167	0.616	1.87	0.217	0.223	0.046	0.026	0.120
Std. dev.	0.006	0.017	0.05	0.003	0.008	0.002	0.001	0.004
CV%	3.6	2.7	3.0	1.2	3.6	4.1	5.0	3.6

note: number of observation was 20.

A. A. S. : atomic absorption spectrometry

Fig. 3 Comparison of Elemental Concentrations Determined with the Present Method and the Standard Methods

4.3 繰り返し性

8 元素系の調合試料を 20 個の試料ホルダーに採取し、合計 20 回の繰り返し分析を行い、繰り返し精度を調べた。その結果を Table 5 に示す。

Cu の分析値に若干大きめのかたよりが認められたが、他の 7 元素に関してはほぼ良好な値が得られた。Cu についてのかたよりは他の 7 元素に比べ濃度レベルが低いことに起因するのであろう。PK α 線のエネルギー値は低く、共存元素の影響を受けやすいにもかかわらず、かたよりがそれほど大きくないのは 4.1 で述べたスペクトル処理がほぼ妥当であったことを意味する。

なお、この種の分析を定期的実施しているが、いずれも Table 5 と同程度の結果が得られている。20 回の繰り返し分析には約 13 時間を要し、昼夜にまたがる分析となるが、昼と夜のデータには系統的な差は認められなかった。これはひとつには装置自体の安定性のよさによるもの¹⁸⁾であり、またひとつには監視用標準試料を使用したことの効果によるものと考えられる。

4.4 本法と他の分析法による定量値の比較

1 ないし 8 元素系の各種市販潤滑油、異種油が混入した潤滑油および使用油について吸光光度法²⁾(P の分析)、高温燃焼法³⁾(S)、マイクロクロメトリー⁵⁾(Cl)、化学分析法⁴⁾(Ba) および原子吸光法¹⁾(Ca, Fe, Cu および Zn) による分析を行い、本法による定量値と比較した。その結果を Fig. 3 に示す。

全体的にはほぼ満足しうる結果であるが、P, Fe および Cu の各一部のデータに若干、差が認められた。このうち Fe およ

び Cu は摩耗粉として外部から混入した元素であるため、試料中で均一になりにくいことがばらつきの原因と考えられる。また P については、P の蛍光 X 線エネルギーが他の 7 元素のそれに比べ低いためにマイラー膜厚のばらつきや試料の不均一さの影響を受けやすいこと、および吸光光度法自体のばらつきなどが考えられる。しかしながら Fig. 3 に見られるように、これら 3 元素も含めて本法と従来法の定量値は各元素とも良い相関を示している。

4.5 P_i 値の寿命

本法は当初 S, P, Ca, Ba および Zn の 5 元素系 (エンジン油、ギヤ油等) で開始し、その後 Cl (切削油等) や Fe および Cu (使用油) を追加して現在 8 元素系潤滑油に使用している。最初の 5 元素の P_i 値を決定したのが約 7 年前、残りの 3 元素が約 6 年前であったが、これまでのところ P_i 値には全く異常は認められず、初期の頃と現在の調合試料についての定量値には変動は認められない (ただし分析対象元素の追加によりピークオーバーラッピングの補正に関しては検討を要した)。この間、X 線管球の交換や装置全体のオーバーホールなども行ったが、分析値に異常は認められなかった。

同様のことはエンピリカルパラメーター (empirical parameters) 法による切削油中の S, Cl の定量¹⁸⁾においても経験しており、当時求めた補正係数 (parameters) は現在もそのまま使用されている。これは分析試料と監視試料からの各蛍光 X 線の強度比を用いたことの効果によるものである。

4.6 補正方法の妥当性

本法では、潤滑油が分析対象元素 (現在 8 種類) と炭化水

素のみで構成され、その炭化水素の C/H (重量比) は常に 6.5 であると仮定した。また各分析対象元素の濃度は十分に低く、2 次以上の蛍光励起効果は無視できるものとし、各元素の励起エネルギーとして吸収端エネルギーよりも 0.3 keV 高いエネルギー (実効エネルギー) を採用した。加えて P_i 値を常数として扱った。それにもかかわらず Fig. 3 に見られたように良好な結果が得られたのは、これらの仮定や単純化がほぼ妥当なものであったことを証明するものである。

しかしながら一部の切削油におけるように S や Cl 濃度が極端に高いケース、あるいは Fe や Cu などの摩耗粉が沈降しやすいケースでは前報¹⁸⁾で指摘したような処置 (希釈やろ過など) が必要である。

5. 結 言

ファンダメンタルパラメーター法を用い、潤滑油を炭化水素 (C/H=6.5 と仮定) と分析対象元素 (現在 8 種類) から構成されたものと見なすことにより、油中多元素同時定量法を確立した。本法と従来法 (原子吸光法, その他) との間で比較分析した結果, 本法が使用油を含めた各種潤滑油の分析に十分使用できることが分かった。さらに監視用標準試料の採用は検量線の長寿命化に役立つばかりでなく, 管球の交換や装置のオーバーホールといった装置条件の大幅な変動に際しても正常な定量値を確保する上で極めて有効であった。

EPMA 用定量プログラム "MAGIC" を提供していただいたベルテレホン研究所の Dr. Colby に謝意を表す。多数の潤滑油の炭素濃度および水素濃度のデータを提供していただいた当社小谷野勝人氏にも併せて謝意を表す。

References

- 1) IP 308/85, "Ba, Ca, Mg and Zn in unused lubricating oils by atomic absorption spectroscopy".
- 2) ASTM D 1091-81, "Phosphorus in lubricating oils and additives".
- 3) JIS K 2541-1984, "Testing Method for Sulfur in Petroleum Products by Combustion Tube (原油及び石油製品硫黄分試験法)".
- 4) IP 110/82, "Barium in lubricating oil".
- 5) Matsuzaki, A., Koyano, K., *Anal. Chem.*, **52**, 146 (1980).
- 6) Bertin, E. P., *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 1 (1968).
- 7) Rose Jr., H. J., Cuttitta, F., *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 23 (1968).
- 8) Masuko, A., Saitoh, I., Hamakawa, S., 18th Ann. Conf. on X-ray Chem. Anal. Prepr. (第18回X線分析討論会要旨集), 49 (1981).
- 9) Masuko, A., Matsuzaki, A., Saito, I., Hamakawa, S., JPI Products Division Meeting Prepr. (石油学会製品部会討論会予稿集), 104 (1981).
- 10) Sherman, J., *Spectrochim. Acta.*, **7**, 283 (1955).
- 11) Sherman, J., *Spectrochim. Acta.*, **7**, 466 (1955).
- 12) Shiraiwa, T., Fujino, N., *J. Appl. Phys. (Japan)*, **5**, 886 (1966).
- 13) Criss, J. W., Birks, L. S., *Anal. Chem.*, **40**, 1080 (1968).
- 14) Bird, R. J., Toft, R. W., *J. Inst. Petrol.*, **56**, 169 (1970).
- 15) Shen, R. B., *EDAX EDIT.*, **5**, No. 4, 19 (1975).
- 16) Heinrich, K. F. J., NBS Technical Note, 521 (1970).
- 17) Colby, J. W., *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 287 (1968).
- 18) Masuko, A., Matsuzaki, A., Saitoh, I., Hamakawa, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **22**, 136 (1979).

Summary

Some Applications of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis to Petroleum Industry (Part 3) Simultaneous Determination of Multi-elements in Lubricating Oils by Fundamental Parameters Method

Akiyosi MASUKO, Ichiroh SAITOH, Satoshi HAMAKAWA, and Akira MATSUZAKI

Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd.,
8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231

Reliable analysis of multi-elements in a variety of lubricating oils has been achieved with fundamental parameters method, and, using an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, EDXRF (**Fig. 2**). A minimum number of standard (in order to meet increased accuracy, plural standards were used in this study, **Table 3**) for each element of interest is required for calibration purposes.

A theoretical formula (Eq. 1) was introduced by assuming that every lubricating oil consists of elements to be analyzed and hydrocarbons whose carbon to hydrogen weight ratio (C/H) is 6.5. Also, it was assumed that the observed spectral lines include primary fluorescent X-ray only. It is first necessary to determine the value of P_i in equation (1) for each element i of interest. This can be done by putting all concentrations C_j 's of components in a standard, and, the spectral intensity I_i measured for the standard into the equation. For unknown samples, an iterative technique was employed. In the first iteration, the concentrations are approximated by the measured intensity ratios. The carbon and hydrogen concentrations can then be calculated with Eqs. (2) and (3), respectively. After a new set of concentrations is obtained, these are compared with the previous approximation using Eq. (4). If the resulting change in any C_i value is smaller than 0.001, the results

are accepted as the final estimate of composition. If any C_i value changes by 0.001 or more, the C_i 's are used in the next iteration.

A computer program has been written which collects X-ray data and converts the raw X-ray intensities to chemical composition. All constants such as X-ray line energies, effective energies and mass absorption coefficients were calculated internally. All data are corrected for dead time, background, peak overlap if necessary (equations 6, 7 and 8, and **Table 4**) and absorption. All analyses were performed in a helium atmosphere under the analytical conditions shown in **Table 2**. The results of repeatability on a prepared sample are shown in **Table 5**. Coefficients of variation (CV%) of the concentrations of eight elements are in the range of 1.2 to 5.0%. The results (**Fig. 3**) obtained by the present method show fairly satisfactory agreement with the standard method cited in various literature.

The choice of a 6.5 for C/H value seems to be reasonable, because C/H values for most of the commercially available lubricating oils are distributed within a limited range (**Fig. 1**). In addition, changes of ± 0.5 in the C/H value have little effect on both the mass absorption coefficients (**Table 1**) and the quantitative results (**Fig. 3**).

Keywords

Fundamental parameter method, Lubricating oil, Multielemental analysis, X-ray fluorescence