

オイル多元素対応プリキャリブレーションパッケージ OIL-MULTI-PAK



1. はじめに

蛍光X線分析法は、簡便な試料処理で高精度の分析を行えることから、品質管理や研究開発など様々な分野で用いられています。

近年では、データ処理技術の進歩や装置感度向上により、ファンダメンタルパラメーター（FP）法を用いた標準試料を必要としないスタンダードレスFP分析の正確さが向上していますが、正確な定量分析を行うためには、分析試料と同品種の標準試料を用いて検量線を作成する必要があります。

しかし、ガソリンや重油などの燃料油、潤滑油、廃油などオイルの種類により分析元素と含有率範囲は多種多様です。定量分析のために高価な標準試料を選定し、多数購入する必要があります。また、各種条件設定や検量線作成には蛍光X線分析法の知識が必要で時間も要します。よって、このような定量分析を容易に立ち上げができる方法への強いニーズが高くなっています。

今回紹介するオイル用の分析パッケージは、あらかじめ標準試料のX線強度と分析条件を格納したデータメディア、感度定数校正用試料をパッケージングしたものを提供し、分析が初めての方でも簡単・迅速に定量分析を立ち上げることができるように企画された製品です。

オイル分析は、試料フィルムを張った液体試料セルに直接液体を充填して測定を行います。炭素、水素など軽元素を主成分とすることから、次の分析上の問題があります。

- ・主成分の炭化水素系に酸素が加わることがあるため、C（炭素）、H（水素）、O（酸素の組成変動の補正を行う必要があります。
- ・重元素の分析において、一次X線の試料への入射、および蛍光X線の試料外への出射の光学系配置に関係しますが、試料中で蛍光X線が発生しても、検出されない領域があり（ジオメトリ効果）、蛍光X線強度は試料高さと単純な比例関係はなく、この影響の補正が必要となります。

さらに実際の運用における試料フィルムの問題として分析感度、不純物、耐久性の点から、分析品種によって複数のフィルムを使い分けたいとの要望があります。

今回紹介するオイル用分析パッケージ（OIL-MULTI-PAK）は、上記問題を解決することで、使用済み潤滑油、基油の異なる潤滑油の他、重油・軽油・ガソリン等の燃料油を含めた多様なオイルに対して正確な分析が行えます。

2. プリキャリブレーションパッケージ

OIL-MULTI-PAKの仕様・特長

OIL-MULTI-PAKは、液体法によるオイル中の27元素を分析対象とした蛍光X線分析装置ZSX Primus IVi専用の分析パッケージです。最適化された測定条件・補正方法を用いてあらかじめ約120点のミネラルオイル標準試料を用いて感度登録されており、分析条件・各種パラメーターが設定されたアプリケーションが格納された付属メディアを用い、ZSX Primus IViのZSX

表1. 定量成分と定量濃度範囲.

元素	定量濃度範囲 (ppm)	元素	定量濃度範囲 (ppm)
Na	(9)–5000	Co	(0.4)–600
Mg	(2.5)–4000	Ni	(0.4)–600
Al	(1.6)–1250	Cu	(0.4)–1250
Si	(1.8)–2000	Zn	(0.4)–5000
P	(0.9)–5000	Br	(0.3)–2000
S	(1.0)–4.5 mass%	Mo	(1.5)–2000
Cl	(4.6)–2.0 mass%	Ag	(3.3)–500
K	(1.0)–2000	Cd	(3.3)–500
Ca	(0.8)–3.0 mass%	Sn	(3.3)–600
Ti	(1.0)–600	Sb	(3.3)–600
V	(1.0)–600	Ba	(2.9)–8000
Cr	(0.7)–600	Pb	(1.0) 1250
Mn	(0.7)–600	Bi	(1.0) 600
Fe	(0.4)–2000		

括弧内は検出下限を示しています。検出下限は測定時間、使用する試料フィルム、分析試料の組成によって異なります。

Guidance ソフトウェアへこのアプリケーションをインストールし、感度校正用試料を測定するだけで、自動的にオイル分析用のアプリケーションを立ち上げることができます。この分析パッケージと ZSX Guidance ソフトウェアにより、炭化水素-酸素の影響とジオメトリ効果が自動補正されます。さらに分析試料に応じて柔軟に市販試料フィルムの設定変更が行えます。

2.1. 分析元素と定量濃度範囲

分析元素と定量濃度範囲を表1に示します。潤滑油など多様なオイルに対応するために広範囲な定量濃度範囲としました。硫黄の定量範囲を最大4.5 mass%としており、重油等の燃料油中の高濃度の硫黄分の分析にも対応でき、また、多くの微量重元素の分析が行えます。

2.2. 炭化水素・酸素の影響の自動補正

蛍光X線分析は相対分析であることから、定量分析においては参照用試料として使用する標準試料が必要ですが、標準試料には、マトリックス違いの影響を低減させるために分析試料と類似の品種を用いる必要があります。

オイルは炭化水素を主成分とし、さらに酸素が加わり、これらは、測定成分の分析に影響します。また、潤滑油は、添加元素を含め組成範囲が広く、油圧油等は常に酸化されて組成が変化し、その組成の変化は複雑です。これら炭化水素と酸素の含有率が把握できればその影響の補正が可能です。しかし試料品種ごと、

表2. 炭素水素、酸素の自動補正有無の定量値比較.

	定量元素 (ppm)										
補正方法	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
補正あり	80	84	72	82	96	99	85	84	87	82	88
補正なし	64	66	56	63	73	74	64	63	65	61	65
標準値	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88

	定量元素 (ppm)										
補正方法	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Sb	Pb
補正あり	84	92	85	88	93	93	96	84	87	87	89
補正なし	62	69	65	68	89	91	94	63	65	65	79
標準値	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88

または試料検体ごとに事前に把握し、それに合わせた標準試料を準備することは効率的ではありません。また、炭素は、全ての試料フィルムの主要元素であるので、試料フィルムを用いた液体試料の直接分析法では炭素の蛍光X線で、直接炭素を分析することもできません。

OIL-MULTI-PAK では、散乱線を用いて炭化水素・酸素の影響を自動的に補正するアルゴリズムを搭載しているため、これらの濃度の事前情報は不要です。

この補正効果を確認するため、市販の多元素含有している潤滑油を、酸素を含む溶媒で希釈した試料を準備し、炭化水素、酸素の影響の補正の検証を行いました(表2)。ASI 製 Wear Metals in Oil Calibration Standard の23 元素を各900 ppm 含有している試料を2-エチルヘキサン酸 ($C_8H_{16}O_2$) で希釈し、試料中の酸素を20 mass%にしたものを用いました。

補正しない場合の分析値は全体的に標準値と比較して低めの値が得られており、共存する酸素の吸収の影響を受けていることを示しています。これに対して、炭化水素・酸素の影響の自動補正を適用することで、含有無機元素以外に、炭化水素・酸素のマトリックス効果が補正されます。表2の結果が示すとおり、得られた分析値は標準値と良く一致しています。

炭化水素・酸素の影響の補正にはコンプトン散乱線である Rh $K\alpha$ Compton を用いています。散乱線強度はオイル中の主成分である炭化水素と酸素の濃度に対して影響を受けるため、散乱線強度を用いてFP法により炭化水素と酸素の割合を求めることができます。

ただし、Rh $K\alpha$ Compton のピークプロファイルは充填する液体試料量によって変化します。図1は試料フィルムを張った試料セルに流動パラフィン3 g, 5 g, 7 g, 10 g を充填した時の Rh $K\alpha$ Compton のスペクトルを示します。7 g の測定データの18.50°の角度の強

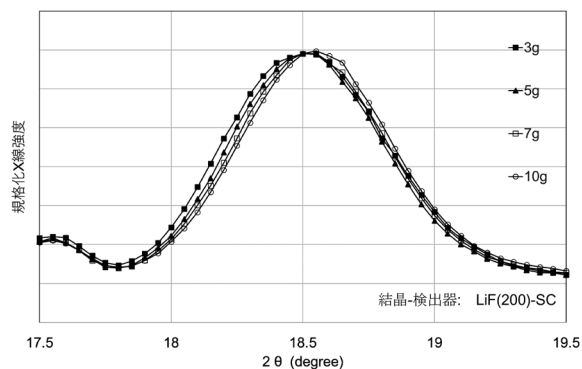


図1. 流動パラフィン 3 g, 5 g, 7 g, 10 g 充填時の Rh K α Compton のスペクトル比較.

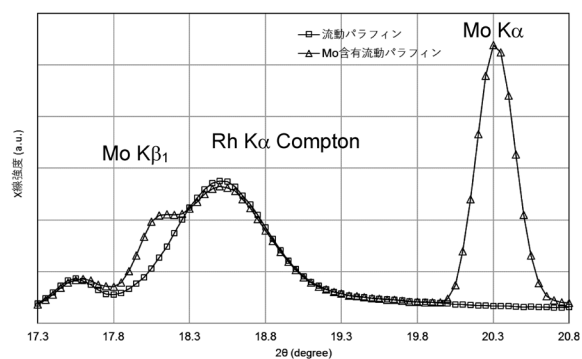


図2. 流動パラフィンとMoを含む流動パラフィンの Rh K α Compton スペクトル比較.

度で規格化しています。図1が示すように試料充填量が増えるほど Rh K α Compton ピークが右側にシフトしていることがわかります。従来の測定のように Rh K α Compton に対して固定されたピーク角度の強度を用いて補正を行うと、このピークシフトによる Rh K α Compton の強度変動が分析値に影響します。このピークシフトによる強度変動の影響をなくするために、Rh K α Compton の測定に、 2θ 角度スキャン測定を行い、Rh K α Compton の積分強度としてネット強度を求めるアルゴリズムを開発しました。これにより、様々な試料重量の測定結果に対して正確なネット強度を得ることができます。また、角度で積分した強度を測定強度とすることにより、Rh K α Compton のピークの波形が異なる試料（結合状態が異なる）に対しても正確な X 線強度を得ることが可能となります。

また、オイル試料に Mo が含まれている場合、Rh K α Compton には Mo の蛍光 X 線である Mo K β_1 が重なります（図2）。上記で述べた Rh K α Compton のスペクトルを波形処理することにより Mo K β_1 の重なりの影響を除去した正味の Rh K α Compton 強度を計算しているため、試料中に Mo が含まれる場合でも正確なネット強度を得ることができます。流動パラフィン 3 g, 5 g, 7 g と Mo を含む（Mo: 2000 ppm）流動パラフィン 5 g を用いた Rh K α Compton の FP 感度曲線（理論強度

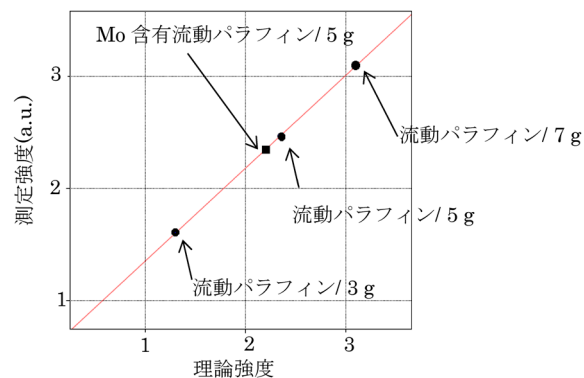


図3. 流動パラフィンと Mo 含有流動パラフィンの Rh K α Compton の FP 感度曲線.

（横軸：Rh K α Compton 理論強度，縦軸：Rh K α Compton 測定強度）

と測定強度の相関）を図3に示します。Mo が含む試料においても算出された Rh K α Compton 強度は流動パラフィン試料の感度曲線上にプロットされ、Mo の影響が除去されていることがわかります。

2.3. 新しい試料フィルム補正

試料セルに用いる試料フィルムの材質は、ポリプロピレン系、ポリエステル系、ポリイミド系に大きく分けられます。一般的にオイル分析時には膨潤しにくいポリエステル系のフィルムが用いられますが、ポリエステル系フィルムはポリプロピレン系と比較して不純物が多く、特に微量の Na, Mg, Si, Ca, P を分析する必要がある場合はポリプロピレン系フィルムを用いたほうが良い場合があります。また蛍光 X 線分析用の試料フィルムは様々な材質・厚さのものが市販されており、フィルムの材質・厚さの仕様が変われば、試料へ入射する X 線と試料から発生する X 線の透過率が異なります。

従来は、分析に用いる試料フィルムの種類はあらかじめ決めておき、そのフィルムを用いて標準試料を測定し、定量分析用の検量線定数や感度定数を登録する必要がありました。言い換えればアプリケーションごとに決められた試料フィルムを使用する必要がありました。

新たなフィルム補正機能は、フィルムの材質と厚さ、および不純物情報を理論強度計算に反映させることにより、フィルムの種類と不純物に関係することなく、一つの感度定数で共用することが可能になり、フィルムの種類を変更しても分析が可能になりました。

潤滑油の P について、試料フィルム 3.6 μ m ポリエステルと 4 μ m ポリプロピレンを用い、従来法と新フィルム補正における P K α 線の FP 感度曲線を示します。図4に示す従来法では、フィルムの種類によって P の不純物量が異なるため切片が変わり、また試料フィルムの厚さの違いによって X 線の吸収が変わるため、傾

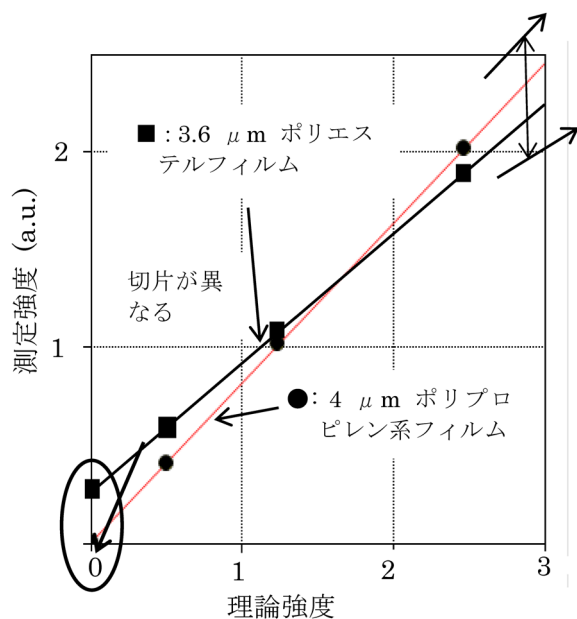


図4. 従来法.

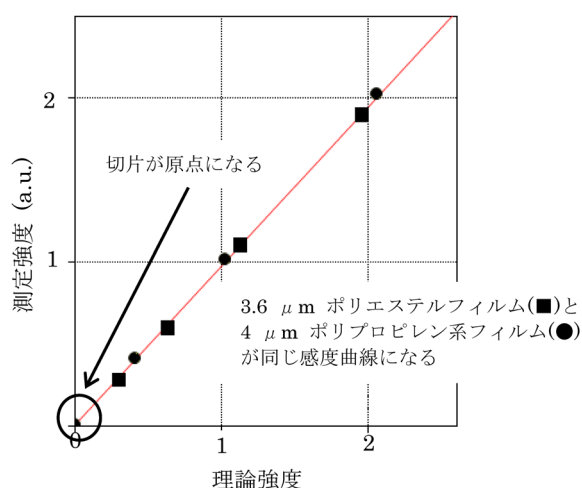


図5. 新フィルム補正法.

き (=感度) が異なっていることがわかります。

一方、図5に示す新フィルム補正における感度曲線においてはフィルムの不純物とフィルムによるX線の吸収を理論強度計算に含めることができるため、フィルムの種類が変わっても同じ感度曲線を得ることができます。OIL-MULTI-PAKではこの新フィルム補正を適用し、フィルムの種類によらずに共通の感度曲線で分析が行えます。これによりオイル試料分析の際に、試料の特性や分析目的に合わせてフィルムを選択することが可能です。

2.4. ジオメトリ補正

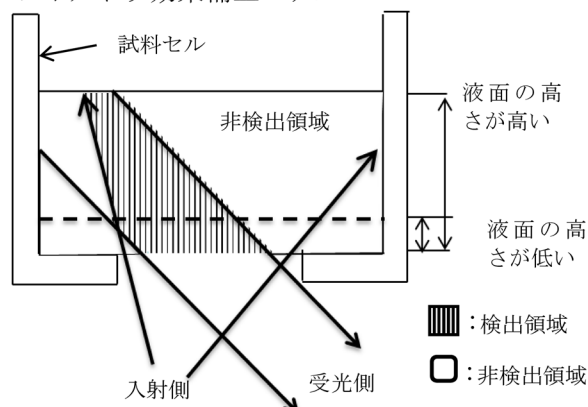
液体試料を試料セルに充填して測定する場合、試料内で発生した蛍光X線を検出できる試料中の領域の割合は、分析面からの深さによって変化します。この領域の割合は、入射側 (X線管側) と受光側 (検出器側) の光学系配置によって決まります。

従来の試料モデル (図6b) では、分析面からの深さが変化しても検出領域の割合が変化しないとしています。しかし実際には、液体などの軽元素の組成の試料において、分析深さの深いエネルギーが高い測定線では、分析面からの深さに対して検出領域と非検出領域の比率が変化します (ジオメトリ効果: 図6a)。

OIL-MULTI-PAKでは、この深さと検出割合の影響をFP法による理論強度計算に組み込みました。

ジオメトリ効果補正を検証するために、オイル中のCdの測定例 (測定線: Cd K α) を示します。濃度は100, 300, 500, 900 ppmの4水準とし、試料セルに充填する試料量は各々5 gと10 gとしました。ジオメトリ効果補正ありとなしの場合のFP感度曲線 (横軸: 理論強度, 縦軸: 測定強度) を図7に示します。共に試料の厚さ情報を理論強度計算に含めていますが、ジオメトリ効果補正なしの場合では、試料量5 gと10 gとで2本に感度曲線が分かれており、試料の厚さ (液面の高さ) の影響が残っています。一方、ジオメトリ効

(a) ジオメトリ効果補正モデル



(b) 通常モデル



図6. 液体試料におけるジオメトリ効果補正の理論強度計算モデル.

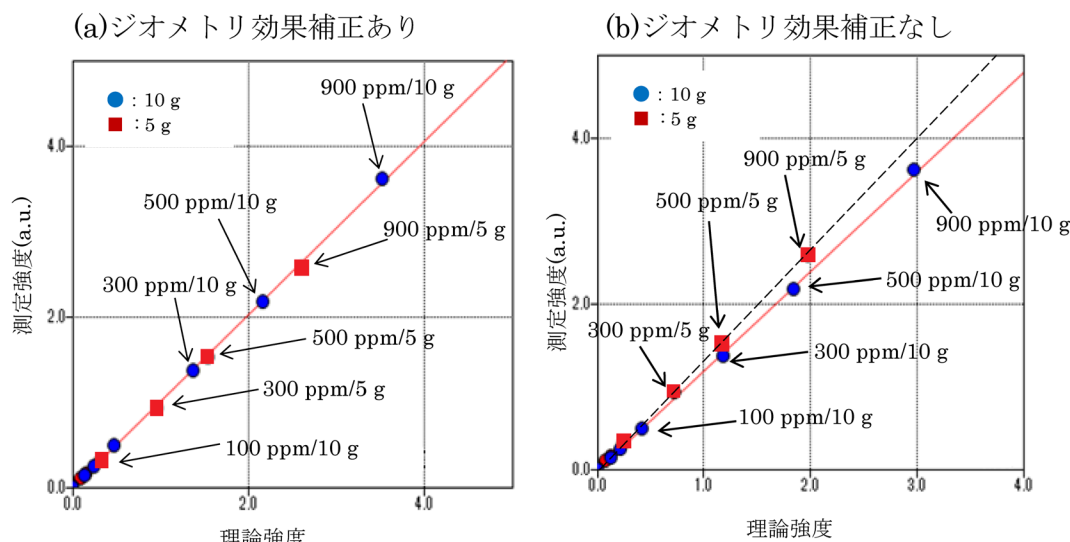


図7. ジオメトリ効果の補正.

表3. ジオメトリ効果によるCd定量値.

Cd 標準値 (ppm)	ジオメトリ効果補正	
	適用	非適用
900	905	1013
500	484	540
300	280	320

果補正を適用すると表面からの深さごとの検出領域の割合を考慮するため、強度が正確に補正され一つの感度曲線を得ることができました。このため、分析時に、試料を一定の重量にする必要がなく、試料量が異なっても分析が可能であり、アプリケーション条件の管理も容易になります。

オイル中のCdの定量分析例として、標準試料は10 gで調製し未知試料は5 gとして分析を行いました(表3)。ジオメトリ効果補正を適用することで正しい定量値が得られました。

ジオメトリ効果の補正には液面の高さ情報が重要ですが、試料セルに注いだ後の液体の厚さを正確に計測するのは容易ではありません。そのため本分析パッケージでは、試料重量と液体の密度から試料液体の厚さを計算する方式としています。

3. オイル分析パッケージの応用例(重油・軽油・ガソリンの硫黄の分析)

OIL-MULTI-PAKの基本アプリケーション設定から、対象オイルに必要な測定元素のみを抽出し、このパッケージに登録されている測定元素とその感度定数を使用して、分析対象オイル専用のアプリケーションを容易に作成できます。新たに感度定数を登録するための標準試料の測定は不要です。この編集したアプリケー

ションを使用して必要最小限の元素のみ測定することにより、スループットの良い測定ができます。

高濃度の硫黄が含有している重油および低濃度の硫黄が含有している軽油・ガソリンの硫黄の両方を分析対象としてアプリケーションを編集して分析を行いました(表4.1, 表4.2)。高濃度・低濃度硫黄領域の硫黄分析値も標準値に対して良く一致しています。なお、試料フィルムは燃料油に対して耐久性が良いポリエステル系フィルムを用いています。

4. OIL-MULTI-PAKの詳細内容

4.1. 概要

分析パッケージの構成を示します。

- ・データメディア：アプリケーション条件と定量成分の感度定数格納済
- ・感度定数校正用試料
- ・ブランク試料：流動パラフィン
- ・分析値確認用試料：マルチエレメント潤滑油
- ・密度計測用カップ(10 mL用)
- ・携帯型スケール
- ・試料セル, 使い捨てスポイト
- ・試料フィルム(ポリエステル系とポリプロピレン系フィルムの2種類)
- ・液体セル組立用治具

データメディアに登録されているアプリケーションをZSX Primus IViのデータ処理用PCのZSX Guidanceヘインストールし、感度定数校正用試料を測定するだけで潤滑油分析用のアプリケーションを容易に立ち上げることができ、分析値確認試料で分析値の確認をすることができます。

4.2. 試料の測定時間

分光結晶や検出器など同一測定条件の複数の分析線のバックグラウンド測定角度を共有するように設定

表4.1. 重油の硫黄分析結果.

分析試料 油種	試料名	供給元	硫黄標準値 (mass%)	硫黄分析値 (mass%)
重油	重油硫黄分標準物質	JPI*	0.11	0.11 ¹
	重油硫黄分標準物質	JPI*	0.21	0.21 ³
	重油硫黄分標準物質	JPI*	0.53	0.53 ³
	重油硫黄分標準物質	JPI*	1.98	1.96
	重油硫黄分標準物質	JPI*	3.04	3.18
	重油硫黄分標準物質	JPI*	4.26	4.34

表4.2. 軽油・ガソリンの硫黄分析結果.

分析試料 油種	試料名	供給元	硫黄標準値 (ppm)	硫黄分析値 (ppm)
軽油	SRM 2723a Sulfur in Diesel Fuel Oil	NIST**	10.90	9.7
	SRM 2724b Sulfur in Diesel Fuel Oil	NIST**	426.5	419
	軽油硫黄標準試料	JPI*	9.7	10.4
	軽油硫黄標準試料	JPI*	49.8	50.0
	軽油硫黄標準試料	JPI*	103	105
	軽油硫黄標準試料	JPI*	201	203
	軽油硫黄標準試料	JPI*	479	491
ガソリン	SRM 2298 Sulfur in Gasoline (High Octane)	NIST**	4.7	5.4
	SRM 2299 Sulfur in Gasoline (Reformulated)	NIST***	13.6	11.5
	SRM 2296 Reformulated Gasoline (ETBT13%)	NIST***	40	38.2

*: JPI: 社団法人石油学会／The Japan Petroleum Institute

** : NIST: National Institute of Standards and Technology

表5. 定量成分の測定時間.

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti
ピーク (s)	40	40	10	10	10	10	10	6	6	8
バックグラウンド (s)	40	40	10	10	10	10	10	6	12	8

元素	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Mo
ピーク (s)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
バックグラウンド (s)	8	8	8	24	24	24	24	24	16	8

元素	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi
ピーク (s)	8	8	6	6	8	8	8
バックグラウンド (s)	8	8	6	12	8	16	16

し、全体の分析時間を短縮できるように設定しています。各定量成分に対する測定時間設定例を表5に示します。27成分で約17分の測定を初期条件としています。

4.3. 検出下限

バックグラウンド強度の統計変動の3倍の濃度を検出下限としました(表6)。ネット強度の統計変動にはバックグラウンド強度の統計変動による誤差の影響

表6. 参考検出下限一覧.

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti
検出下限 (ppm)	9.5	2.5	1.6	1.8	0.9	1.0	4.6	1.0	0.8	1.0

元素	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Mo
検出下限 (ppm)	1.0	0.7	0.7	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	1.5

元素	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Bi
検出下限 (ppm)	3.3	3.3	3.3	3.3	2.9	1.0	1.0

試料フィルム Prolene® 4.0 μ m 使用時の検出下限を示しています (Prolene は Chemplex Industries, Inc の登録商標です).

表7. 20回の試料詰替え再現性精度測定結果.

元素	Ca	Zn	P	S	Mo	Mg
平均値 (ppm)	1902	795	763	2205	80.1	361
標準偏差 (ppm)	8.4	3.0	3.9	10.2	0.5	3.6
変動係数 (%)	0.44	0.38	0.51	0.46	0.56	0.99

も計算に含めています. 測定時間は分析パッケージのアプリケーションに設定されている初期設定値 (3.2 節参照) で計算しました.

検出下限は, 試料の充填量, 試料組成, 試料フィルムの種類による X 線の透過率の違い, 試料フィルムに含まれる不純物によって異なりますので目安にしてください.

4.4. 測定精度

市販の潤滑油試料を用い, 20 回の試料の詰替えをした再現性精度測定結果を表 7 に示します. 測定時間は 3.4 節の表 4 の条件になります. 100 ppm から 2000 ppm の濃度範囲の成分において変動係数が 1% 以下の良好な再現性を得られました.

5. まとめ

ZSX Primus IVi と OIL-MULTI-PAK を組み合わせることで, 潤滑油や廃油などオイル中に含まれる微量元素, 重油・軽油・ガソリンやバイオ燃料などの各種燃料油も含めた広範囲な品種に対して, 正確な分析を行うことが可能です.

OIL-MULTI-PAK で導入された炭化水素・酸素補正はベースオイルの違いなど主成分組成が変化する試料でも分析でき, ジオメトリ補正はオイル試料の正確な採集量を不要としました. さらに, 新フィルム補正は, 試料フィルムの選択の自由度を大きく向上させました. これら新機能により OIL-MULTI-PAK はオイル分析の汎用性が向上し, 運用も簡便になりました.