

[rigaku.com](https://www.rigaku.com)で見る

XRF1039 - 波長分散小型蛍光 X 線分析装置による ASTM D6443-04 に準拠した潤滑油分析

はじめに

潤滑油は基油に添加剤を混合することによって様々な特性、機能が付与されます。したがって、必要な性能を保証するためには、潤滑油製造工程において添加剤の濃度管理を行うことが非常に重要です。蛍光X線分析法は、その高い精度と試料前処理の簡便さから、基油・添加剤・製品のいずれにおいても、元素定量分析手法として普及しています。蛍光X線分析法における油系試料の前処理は、一般に薄い高分子フィルムを張ったプラスチック容器に試料を注ぐだけです。誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）などのような分析方法とは異なり、蛍光X線分析法では化学分解、抽出、連続希釈といった手間のかかる作業を必要としません。米国試験材料協会（ASTM International）の分析規格である ASTM D6443-03 は、蛍光X線分析装置のなかでも波長分散型装置（WDXRF）が持つ高い精度、分解能及び軽元素の検出感度に鑑み、WDXRF の使用を規定しています。WDXRF は、設置にあたっての大きなスペース、冷却用の水、産業機械向けの大きな電源設備といった要求事項が多く、故障時の部品交換にもコストがかかる装置というのが従来の認識でしたが、潤滑油業界では、より高い費用対効果のために、単に分析を行うというだけではなく、導入及び維持が簡単で低ランニングコストの機器を導入する傾向が強くなっています。本アプリケーションノートでは、ASTM D6443-04 に基づき、コンパクトな卓上型のWDXRF である Supermini200 による基油、潤滑油及び添加剤中の Ca, Cl, Cu, Mg, P, S, Zn の定量分析性能について紹介します。

装置

Supermini200 は、卓上走査型の波長分散型蛍光X線分析装置（WDXRF）です。高いスペクトル分解能、軽元素の感度といった波長分散型の優れた特長を備えながら、冷却水、特別な電源設備などのユーティリティが不要で、設置面積も小さくなるよう設計されています。独自の200W 空冷X線管、二つの検出器、真空/ヘリウム雰囲気切替プログラム制御、最大三つの分光結晶といった特長を備えており、全測定スペクトルの完全分離と、Mg, P, Cl といった軽元素の高感度を実現し、全ての対象元素を数分以内に分析可能です。Supermini200 のソフトウェアは、リガクの汎用高出力型 WDXRF である ZSX シリーズと共通の、Windows® ベースのソフトウェアであり、先進的なアルゴリズム、多言語サポート及び使いやすいインターフェースを備えています。

標準試料及び試料調製

標準試料は、AccuStandard®製の潤滑油用有機金属標準試料セットを用いました。分析窓として4.0 μm の Prolene® フィルム (Cat.No. CH416) を張った液体容器 (Cat.No. CH1540) に各試料6 g を入れました。容器は使い捨てで安価なタイプです。

測定条件

全元素ともに、ヘリウム雰囲気下で、標準結晶を用いX線管出力 50 kV-4.0 mAで測定を行いました。各分析線について、ピーク及びバックグラウンド強度を測定しました。測定時間は7元素のトータルで9分弱です。

検量線

ASTM D6443-04に従って、Mg以外の全元素にマトリックス補正を適用しました。検量線作成結果を表1に、対応する検量線を図1に示します。

元素	検量線範囲 (mass%)	正確度 (mass%)	LLD (ppm)
Ca	0 – 0.50	0.0021	1.9
Cl	0 – 0.15	0.0005	0.8
Cu	0 – 0.05	0.0006	1.1
Mg	0 – 0.20	0.0044	20
P	0 – 0.15	0.0004	1.0
S	0 – 0.75	0.0032	0.9
Zn	0 – 0.15	0.0020	1.0

表 1 全成分の検量線作成結果

検量線正確度（Accuracy）は次の式によって計算しています。

$$\text{Accuracy} = \sqrt{\frac{\sum_i (C_i - \hat{C}_i)^2}{n - 2}}$$

C_i : 標準試料の計算値

$\hat{C}_i$: 標準試料の標準値

n : 標準試料点数

検出下限（LLD）は次のように計算しています。

$$LLD = 3 \cdot \frac{1}{m} \cdot \sigma_B = \frac{3}{m} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{1000 \times t}}$$

- m** : 検量線の傾き (kcps/ppm)
 σ_B : ブランク試料の X 線強度理論標準偏差 (kcps)
 I_B : ブランク試料 X 線強度(kcps)
t : 測定時間(s).

分析結果

装置の繰返し再現性が規格の要求を満足することを確認するために、代表サンプルについて2個の分析試料を作製し定量分析をする、というプロセスを20回行いました。表2にまとめた試験データは、2個の分析試料の平均値 (Avg.) 及び分析値の差 (Diff.) を示しています。ASTM D6443-04は、「同一オペレーターが同一機器を用いて同一操作条件下で同一物質を、…長期間に渡って分析した時の連続する分析結果の差」が、表3の値を超えてはならないとされていますが、これは各成分の最大許容差「r」を表す式として与えられています。表3中の単位はXを含め全てmass%です。表2の「Max」は、実際に得られた連続する分析結果の差を示しており、「r」がASTMの手法で規定された最大許容差です（表3参照）。「Max」の値は全て「r」を下回っており、Supermini200が余裕をもってASTM D6443-04の要求する性能を満たすことが分かります。図2は各元素の定性チャートを示しています。リガクが蓄積してきた波長分散技術によるSupermini200の優れたピーク／バックグラウンド比とスペクトル分解能とが確認できます。

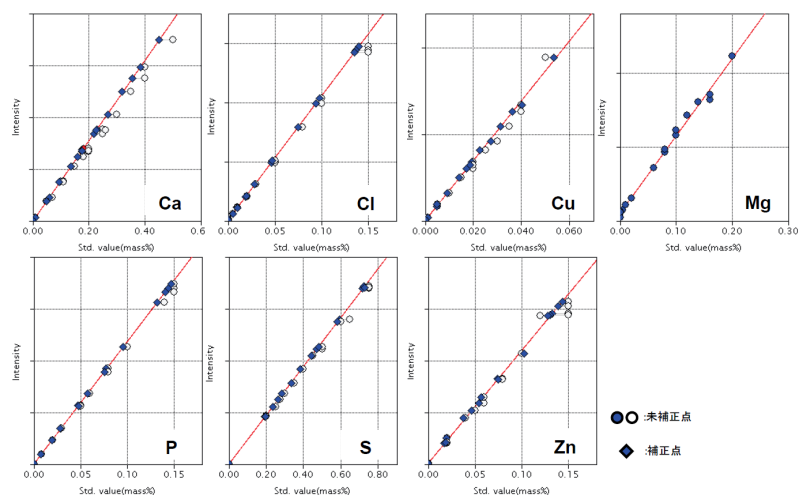


図1 マトリックス補正後の潤滑油検量線

	Ca		Cl		Cu		Mg	
	Avg.	Diff.	Avg.	Diff.	Avg.	Diff.	Avg.	Diff.
1	0.0102	0.0001	0.0107	0.0000	0.0118	0.0002	0.0332	0.0020
2	0.0102	0.0001	0.0106	0.0002	0.0118	0.0001	0.0324	0.0004
3	0.0102	0.0000	0.0106	0.0001	0.0119	0.0001	0.0326	0.0000
4	0.0103	0.0001	0.0106	0.0000	0.0118	0.0002	0.0340	0.0027
5	0.0103	0.0001	0.0105	0.0002	0.0117	0.0000	0.0351	0.0005
6	0.0102	0.0000	0.0105	0.0002	0.0118	0.0002	0.0332	0.0033
7	0.0103	0.0002	0.0107	0.0001	0.0120	0.0001	0.0337	0.0044
8	0.0104	0.0001	0.0107	0.0000	0.0118	0.0004	0.0340	0.0039
9	0.0103	0.0001	0.0107	0.0000	0.0117	0.0001	0.0342	0.0043
10	0.0102	0.0001	0.0107	0.0001	0.0118	0.0001	0.0338	0.0050
11	0.0103	0.0003	0.0106	0.0001	0.0119	0.0002	0.0331	0.0035
12	0.0105	0.0001	0.0106	0.0001	0.0120	0.0000	0.0353	0.0009
13	0.0104	0.0002	0.0106	0.0001	0.0119	0.0002	0.0341	0.0032
14	0.0102	0.0003	0.0106	0.0001	0.0118	0.0001	0.0338	0.0025
15	0.0102	0.0003	0.0106	0.0001	0.0117	0.0000	0.0342	0.0016
16	0.0103	0.0000	0.0105	0.0000	0.0118	0.0001	0.0338	0.0008
17	0.0104	0.0002	0.0106	0.0001	0.0118	0.0000	0.0340	0.0005
18	0.0104	0.0002	0.0105	0.0003	0.0118	0.0001	0.0333	0.0009
19	0.0102	0.0002	0.0104	0.0001	0.0118	0.0002	0.0338	0.0019
20	0.0100	0.0003	0.0105	0.0001	0.0118	0.0002	0.0339	0.0016
Max		0.0003		0.0003		0.0004		0.0050
r		0.0007		0.0007		0.0004		0.0053
	P		S		Zn			
	Avg.	Diff.	Avg.	Diff.	Avg.	Diff.		
1	0.0100	0.0001	0.0474	0.0003	0.0113	0.0000		
2	0.0100	0.0001	0.0476	0.0001	0.0114	0.0001		
3	0.0100	0.0001	0.0477	0.0002	0.0115	0.0001		
4	0.0100	0.0000	0.0476	0.0005	0.0114	0.0002		
5	0.0101	0.0001	0.0474	0.0002	0.0113	0.0001		
6	0.0100	0.0003	0.0477	0.0003	0.0114	0.0003		
7	0.0098	0.0000	0.0478	0.0000	0.0115	0.0001		
8	0.0100	0.0003	0.0476	0.0005	0.0114	0.0001		
9	0.0102	0.0002	0.0477	0.0007	0.0113	0.0000		
10	0.0102	0.0003	0.0479	0.0002	0.0113	0.0000		
11	0.0101	0.0001	0.0479	0.0001	0.0114	0.0002		
12	0.0102	0.0001	0.0478	0.0002	0.0115	0.0000		
13	0.0101	0.0002	0.0477	0.0001	0.0115	0.0000		
14	0.0100	0.0000	0.0478	0.0003	0.0115	0.0000		
15	0.0099	0.0002	0.0477	0.0004	0.0116	0.0001		
16	0.0099	0.0002	0.0474	0.0003	0.0115	0.0002		
17	0.0100	0.0001	0.0474	0.0003	0.0114	0.0001		
18	0.0101	0.0003	0.0474	0.0002	0.0114	0.0001		
19	0.0100	0.0004	0.0474	0.0002	0.0114	0.0000		
20	0.0098	0.0000	0.0474	0.0002	0.0114	0.0000		
Max		0.0004		0.0007		0.0003		
r		0.0008		0.0015		0.0005		

表2 繰返し再現性測定結果 (単位: mass%)

結論

本アプリケーションノートでは、設置の容易な卓上型WDXRFであるSupermini200を用いて、正確、高感度かつ高い繰返し再現性で潤滑油及びその添加剤のルーチン分析が可能であることを示しました。また、リガク走査型卓上WDXRF装置はASTM D6443-04だけでなく、より高濃度の添加元素に対応したASTM D4927-05にも準拠しています。

参考文献

ASTM D6443-04 (2010) Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)

Element	Concentration range	Repeatability [r]
Ca	0.001 – 0.200	$0.006914 (X+0.0007)^{0.5}$
Cl	0.001 – 0.030	$0.0356 (X+0.0086)$
Cu	0.001 – 0.030	$0.002267 (X+0.0013)^{0.4}$

Mg	0.003 – 0.200	$0.01611(X+0.0008)^{0.333}$
P	0.001 – 0.200	$0.02114 X^{0.7}$
S	0.030 – 0.800	$0.02371 X^{0.9}$
Zn	0.001 – 0.200	$0.01225 X^{0.7}$

表 3 ASTM D6443-04 において規定されている繰返し再現性 (単位: mass%) 注) X: 濃度 (mass%)

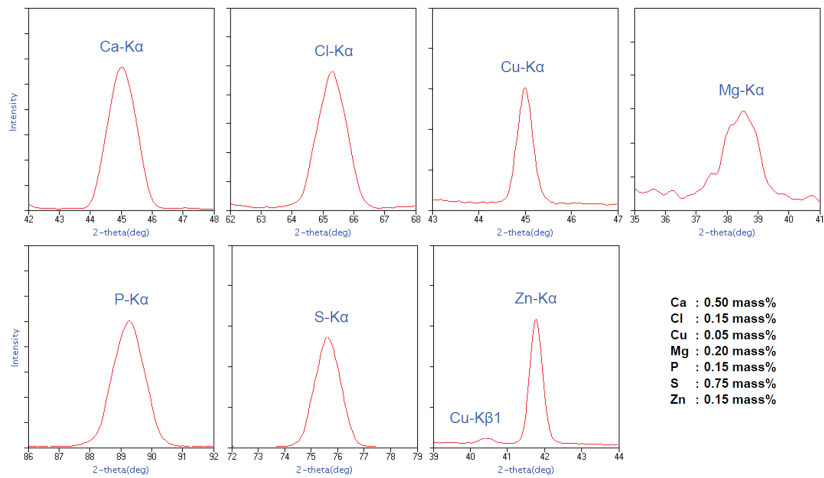


図 2 定性チャート

おすすめの製品



ZSX Primus III NEXT

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus III NEXT*

防塵性を向上させた、粉体・固体試料向け上面照射型の実用モデル。



ZSX Primus IV

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus IV*

粉体試料に最適、マッピング分析も可能な上面照射型の上位モデル。



ZSX Primus IVi

走査型蛍光X線分析装置 *ZSX Primus IVi*

液体試料に最適、ホルダレス分析も可能な下面照射型の上位モデル。



Supermini200

波長分散小型蛍光X線分析装置 *Supermini200*

固体・粉体・液体分析に対応したコンパクトな下面照射型の卓上モデル。