SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

ICP質量分析計

# ICP-MSによる 潤滑油中の添加元素・微量元素の分析

仲 康佑

## ユーザーベネフィット

◆ 有機溶媒による希釈のみの前処理で、潤滑油中の金属元素を正確に分析できます。
◆ 耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで、有機溶媒の分析であっても内標準元素をオンラインで添加でき手作業での添加作業を省略できます。

## ■はじめに

潤滑油には様々な機能性を持たせるために、有機金属化合物が添加されています。そのため、添加元素の濃度管理は潤滑油の品質管理のために重要です。また、自動車や船舶などに使用される潤滑油（エンジンオイル）中の摩耗金属や混入金属の分析は、エンジンの状態を判断する重要な方法です。従来、これらの分析にはASTM D4951-14[1)]やASTM D5185-18[2)]に収載されているICP発光分析法（ICP-AES）が用いられてきました。しかし、ICP-AESでは検出することが困難な微量の金属元素の分析には、更に高感度なICP質量分析法（ICP-MS）が適しています。

そこで、本アプリケーションニュースでは、潤滑油を有機溶媒希釈し、ICPMS-2050を用いて潤滑油中の添加元素および微量元素を分析しました。また、添加回収試験を行い分析値の妥当性を確認しました。

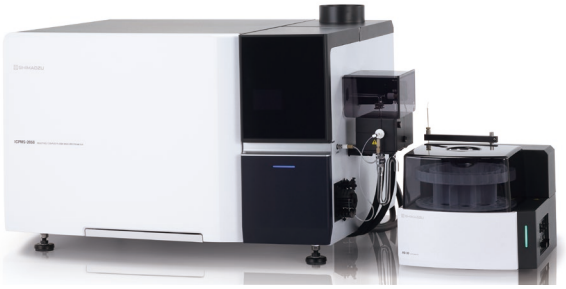


図1　ICPMS-2050およびAS-20の装置外観

## ■試料および試薬

- **試料**

市販の自動車用のエンジンオイル（鉱物油）を使用しました。

- **希釈溶媒**

PremiSolv（CONOSTAN社製）を使用しました。

- **標準試料**

オイルベースの混合標準液S-21とLi, P, K, Co, Sb, Be, Y, In, Biのオイルベース単元素標準液（CONOSTAN社製）、S, Scのオイルベース単元素標準液（LGC Standards社製）を使用しました。

## ■試料前処理および検量線試料の調製

- **試料前処理（微量元素分析用）**

試料をPremiSolvで50倍（w/w）希釈し、微量元素分析用試料を調製しました。添加回収試験のために硫黄（S）以外の微量元素を添加した試料と、Sのみを添加した試料を同様に調製しました。

- **試料前処理（添加元素分析用）**

試料をPremiSolvで5000倍（w/w）希釈し、添加元素分析用試料を調製しました。

- **検量線試料**

S-21と単元素標準液をPremiSolvで希釈混合し、調製しました。検量線試料中の各元素の濃度を表1に示します。

- **内標準液**

Be, Sc, Y, In, Biの単元素標準液を混合、PremiSolvで希釈し、調製しました。内標準液中のBe, Scの濃度は1000 µg/kg、Y, Inの濃度は100 µg/kg 、Biの濃度は20 µg/kgとしました。

## ■装置構成と分析条件

ICP-MSの装置構成を表2に示します。有機溶媒試料を導入するために有機溶媒導入システムを使用しました。白金製のサンプリングコーンを使用することで、長期間の有機溶媒導入によるコーンへのダメージを軽減できます。また、耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで内標準元素のオンライン添加を可能にし、試料調製の手間を省力化しました。

分析条件を表3に示します。インターフェイス部分に有機溶媒起因の炭素が析出しないように、四重管構造の有機溶媒用トーチにアルゴン（70 %）・酸素（30 %）の混合ガスを導入しました。潤滑油に含まれる高濃度の添加元素によるイオン化干渉等の非スペクトル干渉の影響を低減するために、希釈ガスを導入しました。今回使用した分析条件はLabSolutions™ ICPMS（Ver. 2.10以降）のプリセットメソッドから簡単に登録でき、煩雑な条件検討は不要です。

表1　検量線試料中の測定元素の濃度

| 元素 | 検量線試料 (µg/kg) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | STD0 | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| Li, Na, Al, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Sb, Pb | 0 | 10 | 50 | 200 | | | |
| B, Mg, Si, Ca, Zn, Mo | 0 | | 50 | 200 | | | |
| P | 0 | 1,000 | 5,000 | 20,000 | | | |
| S | 0 | | | | 10,000 | 50,000 | 100,000 |

表 2　ICP-MS装置構成

| | | |
|---|---|---|
| 装置 | : | ICPMS-2050 |
| ネブライザー | : | ネブライザー DC04 |
| チャンバー | : | サイクロンチャンバー |
| トーチ | : | 有機溶媒用トーチ |
| サンプリングコーン | : | 白金製 |
| スキマーコーン | : | ニッケル製 |
| オートサンプラ | : | AS-20<br>（有機溶媒用リンスステーション） |
| ペリスタルティック<br>ポンプチューブ | : | 試料側：内径0.76 mm*1<br>内標準側：内径0.38 mm*2<br>(材質：Solva PVC) |
| 内標準元素添加方法 | : | 内標準自動添加キット（有機溶媒用）*3<br>（試料 : 内標準液 = 約4 : 1） |

*1：P/N：S018-31558-61
*2：P/N：S018-31558-62
*3：P/N：S211-95010-42

表 3　分析条件

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 高周波出力 | : | 1.60 kW | | | |
| サンプリング深さ | : | 8.0 mm | | | |
| プラズマガス流量 | : | 20.0 L/min | | | |
| 補助ガス流量 | : | 0.50 L/min | | | |
| キャリアガス流量 | : | 0.40 L/min | | | |
| 希釈ガス流量 | : | 0.20 L/min | | | |
| Ar-$O_2$混合ガス流量 | : | 0.35 L/min | | | |
| チャンバー温度 | : | -5 ℃ | | | |
| 回転数 | : | 15 r.p.m. (Low) / 45 r.p.m. (High) | | | |
| セル条件 | : | No Gas | He | $H_2$-A | $H_2$-B |
| セルガス種 | : | - | He | $H_2$ | $H_2$ |
| セルガス流量 (mL/min) | : | - | 6.0 | 7.0 | 7.0 |
| セル電圧 (V) | : | - | -35 | -30 | -20 |
| エネルギーフィルタ (V) | : | - | 7.0 | 7.0 | 7.0 |

## ■検出下限

検出下限を検量線ブランク試料（STD0）の標準偏差（σ）の3倍に相当する信号を与える濃度として算出しました。得られた検出下限を表4に示します。

## ■定量分析と添加回収試験

表1の検量線試料でエンジンオイル中の微量金属元素を定量分析しました。定量結果に希釈倍率（微量元素：49.89倍、添加元素：4960倍）を乗じ、エンジンオイル中の定量値へと換算しました。また、添加元素に由来する無機マトリクスの分析値へ影響を評価するために、添加回収試験を行いました。定量分析結果および添加回収試験の結果を表5に示します。

添加回収試験では、88～116%以内の良好な回収率が得られ、添加元素に由来する無機マトリクスの分析値への影響が十分小さく抑えられていることを確認できました。このことから、有機溶媒による希釈だけでエンジンオイル中の金属元素を正確に分析できることが分かりました。

## ■まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050、有機溶媒導入システムを用いて、潤滑油中の金属元素の分析を行いました。良好な添加回収率が得られ、有機溶媒による希釈のみの簡便な前処理で、潤滑油中の金属元素を正確に定量できることが分かりました。酸分解等の煩雑な操作を要する前処理を行わずに分析可能なため、前処理過程での分析対象元素の揮発や汚染のリスクを低減することができます。また、耐溶媒性のあるペリスタルティックポンプチューブを使用することで内標準元素をオンラインで添加することができ、試料調製に必要な時間も低減できます。

分析条件をプリセットメソッドから簡単に登録できるため、煩雑な有機溶媒の分析条件の検討を行うことなく分析することができます。

表 4　検出下限

| 元素 | セル条件 | 内標準元素 | 装置検出下限 (μg/kg) |
|---|---|---|---|
| $^{7}$Li | No Gas | $^{9}$Be | 0.1 |
| $^{10}$B | No Gas | $^{9}$Be | 0.4 |
| $^{23}$Na | No Gas | $^{45}$Sc | 0.7 |
| $^{24}$Mg | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 1 |
| $^{27}$Al | He | $^{45}$Sc | 0.6 |
| $^{28}$Si | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 4 |
| $^{31}$P | He | $^{45}$Sc | 40 |
| $^{34}$S | $H_2$-B | $^{45}$Sc | 1,000 |
| $^{39}$K | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 0.8 |
| $^{44}$Ca | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 2 |
| $^{49}$Ti | He | $^{45}$Sc | 0.9 |
| $^{51}$V | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 0.03 |
| $^{52}$Cr | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 0.03 |
| $^{55}$Mn | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 0.04 |
| $^{56}$Fe | $H_2$-A | $^{45}$Sc | 0.2 |
| $^{59}$Co | He | $^{45}$Sc | 0.03 |
| $^{60}$Ni | He | $^{45}$Sc | 0.3 |
| $^{63}$Cu* | He | $^{45}$Sc | 0.2 |
| $^{66}$Zn | He | $^{45}$Sc | 0.7 |
| $^{95}$Mo | He | $^{89}$Y | 0.03 |
| $^{111}$Cd | $H_2$-B | $^{115}$In | 0.05 |
| $^{118}$Sn | He | $^{115}$In | 0.06 |
| $^{121}$Sb | He | $^{115}$In | 0.02 |
| $^{138}$Ba | He | $^{115}$In | 0.03 |
| $^{208}$Pb | He | $^{209}$Bi | 0.05 |

装置検出下限：3σ (STD0の標準偏差) × 検量線の傾き
*：Znを多量に含む場合、Znのスペクトルのテーリングの影響を受ける可能性があるため、通常の2倍の分解能で分析を行う高分解能モードで測定

<参考文献>

1) ASTM D4951-14 Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
2) ASTM D5185-18 Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

<関連アプリケーション>

1. ICP-MSを用いた軽質・中間留分中の元素不純物の分析 ～ASTM D8110-17～　Application News No.01-00922A
2. 潤滑油中添加元素の分析：ICPE-9820　Application News No.J111A
3. 使用潤滑油中の添加元素・摩耗金属・混入物質の分析：ICPE-9820　Application News No.J114

表 5　エンジンオイルの定量分析結果および添加回収試験

| | 元素 | 装置検出下限 (μg/kg) | 添加濃度 (μg/kg) | 未添加試料 (μg/kg) | 添加試料 (μg/kg) | 添加回収率 (%) | エンジンオイル中定量結果 (mg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 微量元素＋P, S 50倍希釈で分析 | $^{7}$Li | 0.1 | 50 | 1.3 | 55.8 | 109 | 0.65 |
| | $^{23}$Na | 0.7 | 50 | 23.8 | 71.7 | 96 | 1.19 |
| | $^{27}$Al | 0.6 | 50 | 12.7 | 64.3 | 103 | 0.634 |
| | $^{28}$Si | 4 | 50 | 110 | 168 | 116 | 5.49 |
| | $^{31}$P | 40 | 5,000 | 3,770 | 9,480 | 114 | 188 |
| | $^{34}$S | 1,000 | 50,000 | 53,800 | 106,000 | 104 | 2,680 |
| | $^{39}$K | 0.8 | 50 | 10.2 | 62.6 | 105 | 0.509 |
| | $^{49}$Ti | 0.9 | 50 | N.D. | 50.6 | 101 | N.D. |
| | $^{51}$V | 0.03 | 50 | 0.60 | 47.0 | 93 | 0.030 |
| | $^{52}$Cr | 0.03 | 50 | 0.33 | 44.3 | 88 | 0.017 |
| | $^{55}$Mn | 0.04 | 50 | 5.15 | 56.6 | 103 | 0.257 |
| | $^{56}$Fe | 0.2 | 50 | 22.0 | 71.4 | 99 | 1.10 |
| | $^{59}$Co | 0.03 | 50 | 0.05 | 49.0 | 98 | 0.003 |
| | $^{60}$Ni | 0.3 | 50 | 1.5 | 51.6 | 100 | 0.075 |
| | $^{63}$Cu | 0.2 | 50 | 0.3 | 47.9 | 95 | 0.02 |
| | $^{111}$Cd | 0.05 | 50 | 0.09 | 53.9 | 108 | 0.005 |
| | $^{118}$Sn | 0.06 | 50 | 0.24 | 52.6 | 105 | 0.012 |
| | $^{121}$Sb | 0.02 | 50 | 0.27 | 53.5 | 106 | 0.014 |
| | $^{138}$Ba | 0.03 | 50 | 0.24 | 50.5 | 101 | 0.012 |
| | $^{208}$Pb | 0.05 | 50 | 0.59 | 50.8 | 100 | 0.029 |
| 高濃度元素 5000倍希釈で分析 | $^{10}$B | 0.4 | | 38.9 | | | 193 |
| | $^{24}$Mg | 1 | | 68.5 | | | 340 |
| | $^{44}$Ca | 2 | | 199 | | | 987 |
| | $^{66}$Zn | 0.7 | | 144 | | | 714 |
| | $^{95}$Mo | 0.03 | | 43.5 | | | 216 |

N.D.：未検出 (検出下限未満)
添加回収率 (%)：(添加試料 − 未添加試料) / 添加濃度 ×100

LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

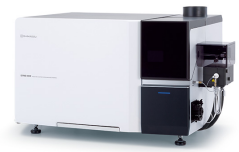
初版発行：2025年 8月
01-00921A-JP　A改訂版発行：2025年 10月

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2025

アンケート

## 関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



ICPMS-2040/2050
ICP質量分析計

LabSolutions™ ICPMS Ver. 2

## 関連分野

- 石油化学
- 石油・石油系化学物質
- 自動車

- 価格お問い合わせ
- 製品お問い合わせ
- 技術お問い合わせ
- その他お問い合わせ