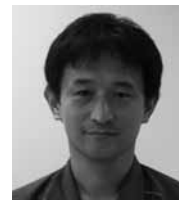


タービン油中のけい素化合物の分別定量

中央技術研究所 試験分析センター はしもと ますみ
橋本 益美



1. はじめに

タービン油とは発電設備などで使用されるタービンの軸受け部分に使用される潤滑油であり、エンジン油と比較すると粘度が低く (ISO VG32~68位)、高度精製された鉱物油に酸化防止剤、防錆剤および消泡剤などが配合されている。

タービン油に配合される消泡剤は気泡に起因する予備タンクからの漏えい、摺動面への供給不足、騒音・振動を防ぐ目的で用いられる。その種類は、界面活性剤、ポリエーテルおよび高級アルコールなどがあるが、低表面張力で潤滑油への溶解性が小さい直鎖型のジメチルポリシロキサン (以下、有機けい素化合物という) (図1) が即効性に優れた汎用性消泡剤として、多くの分野で使用されている。

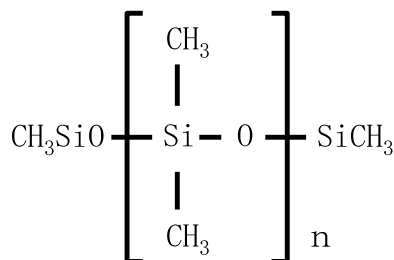


図1 Poly-(Dimethylsiloxane)

潤滑油性能の維持・管理には、配合された添加剤の残存量を確認する事も重要であるが、有機けい素化合物は他の添加剤に比べ、配合量が微量 (1~100 $\mu\text{g/g}$ 程度) であり直接定量する方法はない。一方、誘導結合プラズマ発光分光 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry 以下、ICP-AES という) 分析法を用いた含有金属の定量値から有機けい素化合物の残存量を推定する手法では、塵埃や設備の摩耗金属などの無機けい素化合物が使用油に混入するため正しく定量することはできなかった。

今回、比較的簡便な方法としてふっ化水素酸 (Hydrofluoric acid 以下、HF という)、塩酸および硝酸を用いてタービン油中の無機けい素化合物を分解して水相に移し、分相し、有機相中のけい素すなわち有機けい素化合物を ICP-AES 分析法により定量する方法について検討を行ったので、以下に報告する。

2. ICP-AES の概要

代表的な ICP-AES の構成を図2に示す。ICP-AES はアルゴンガスをプラズマガス、補助ガスおよびキャリアガスとして三重管トーチに流し、トーチ上部の誘導コイルに高周波をかけて、アルゴンガスを放電させることにより生成するアルゴンプラズマを励起源とする発光分光分析装置である。

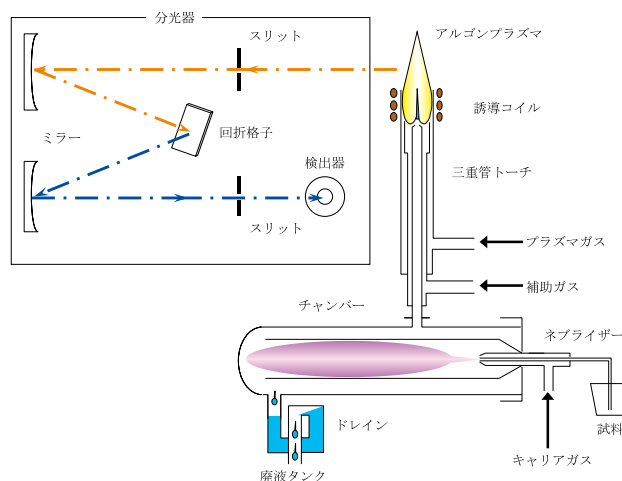


図2 代表的な ICP-AES の構成

試料はキャリアガスと共にネブライザーによってチャンバー内に噴霧される。このとき、粒子径が大きな液滴やチャンバーに触れた試料はドレインによって排出され、直径 10 μm 以下の細かい液滴のみがキャリアガスの気流と共にアルゴンプラズマに導かれる。アルゴンプラズマ中に導入された試料は不安定な励起状態となり、光を放出してエネルギーの低い状態に移移するのでこの時の光を分光器で分光し、そのスペクトル線の波長から元素の定性、強度から定量を行う。

この分析装置は多くの元素について 1 $\mu\text{g/g}$ 以下の検出下限をもち、分析精度に優れていることから JPI-5S-38-03 (潤滑油-添加元素試験方法-誘導結合プラズマ発光分光分析法)、JPI-5S-44-11 (使用潤滑油中の Fe, Cu, Al, Pb, Cr および Sn 分試験方法) など、多くの試験で利用されている。

3. 実験および結果

3.1 メモリー効果除去

けい素化合物は ICP-AES のトーチ、チャンバーおよびネブライザー部分に滞在して、けい素化合物を含まない溶液を噴霧してもなかなか発光強度が下がらない現象 (メモリー効果) を起こす。そこで、メモリー効果の程度を確認するために、一般的なタービン油への配合量よりも多い有機けい素化合物 [平均分子量 1850、けい素含有量 37.8wt%] を溶解したケロシン溶液 (200 $\mu\text{g}\cdot\text{Si}/\text{mL}$) を噴霧後に発光強度がけい素化合物を含まないケロシンと同程度に下がるまでの時間を調査した (図 3)。調査の結果、けい素の発光強度がケロシンと同程度になるまでに 20 秒であった。この結果から、試料の測定間隔は更に余裕を見て 40 秒とした。

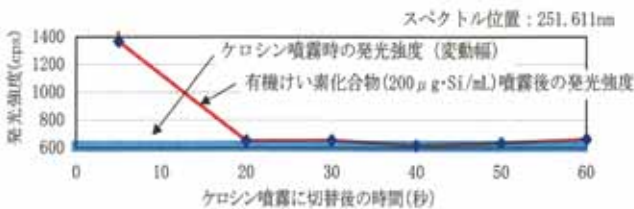


図 3 けい素のメモリー効果

3.2 粘度の影響

ICP-AES 測定では、標準物質などを段階的に加えた検量線溶液と試料溶液との比較によって濃度を求める検量線法が一般的に 2 種類ある。

横軸を濃度、縦軸を発光強度にして関係線を作成する絶対検量線法 (発光強度法、図 4-1)、そして、横軸を濃度、縦軸を強度比 (測定対象元素の発光強度を内部標準元素の発光強度で除した値) として関係線を作成する内部標準法 (強度比法、図 4-2) がある。検量線溶液と試料溶液との粘度差によって生じるプラズマへの溶液導入量の変化に対して、前者は強度の変動が直接測定値に影響を与えるが、後者は強度比を求めることで溶液導入量の変化や短期的な試料吸込量の変動を小さくすることができるため、粘度の影響が生じやすい試料には有効な測定方法であることが知られている。

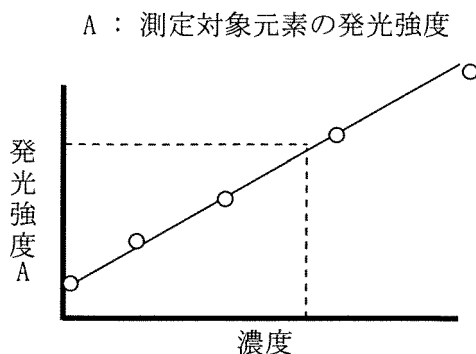


図 4-1 発光強度法

A : 測定対象元素の発光強度
B : 内部標準元素の発光強度

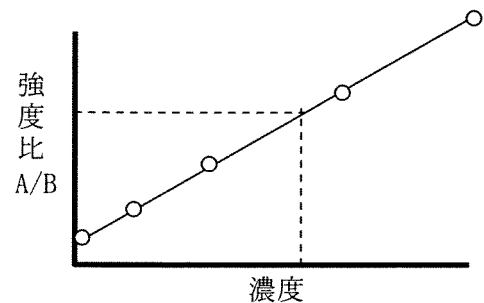


図 4-2 強度比法

そこで、粘度の影響を確認するために、0.2%の有機けい素化合物 (けい素として 75.6 μg) と内部標準元素としてイットリウム (100 μg) を加え、ケロシンで総量を 10mL とした溶液を検量線溶液として調製した。試料溶液は、検量線溶液と同量の有機けい素化合物およびイットリウムにケロシンで 10mL とした時に希釈比 [検液の総量 (mL) / 基油 (g)] がそれぞれ、10、25 および 50 となるように VG32、VG100 および VG460 の基油を添加 (1g、0.4g および 0.2g) して調製した。これらを発光強度法および強度比法を用いて検量線溶液と試料溶液のけい素の濃度比を測定した。

発光強度法の場合、表 1-1 に示すとおり、希釈比が変わると測定値は変動し、希釈比 10 では粘度の影響が大きくなり測定値が 10% 以上低値となった。一方、強度比法の場合、表 1-2 に示すとおり、希釈比 10 でも粘度の影響を受けないことがわかった。

タービン油中の一般的な有機けい素化合物添加量は 1 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ なので、けい素として 0.4 ~ 38 $\mu\text{g}/\text{g}$ となるが、この方法のけい素定量下限は 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (実測値) なので希釈比を大きくすると定量することが難しくなる。よって、試料の希釈比を 10 として強度比法による測定を採用した。

表 1 粘度による回収率への影響

表 1-1 発光強度法

希釈比	VG32	VG100	VG460
50	0.97	0.98	0.96
25	0.94	0.93	0.94
10	0.88	0.85	0.84

*けい素の添加量と検出量の比

表 1-2 強度比法

希釈比	VG32	VG100	VG460
50	0.97	1.03	0.95
25	0.96	0.94	0.94
10	1.06	0.96	0.95

*けい素の添加量と検出量の比

3.3 洗浄液の種類と洗浄回数の検討

油中の無機けい素化合物を水溶液化するために、塩酸-硝酸-HF 混合溶液 (以下、混酸溶液という) を加えて振とう操作を行うと、水溶液化した一部の無機けい素化合物および混酸は油中に分散して残留する。そのため、無機けい素化合物および混酸を完全に除去する洗浄液の種類と洗浄回数について比較・検討した。

基油 (VG100) 2g をケロシンで 10mL に希釈して、けい素標準水溶液 (100 $\mu\text{g}\cdot\text{Si}$) を添加した試料を調製した。この試料に各洗浄液を 50mL 加えて 5 分振とう後、分相した水溶液中のけい素濃度を ICP-AES にて測定した (表 2)。

結果からは塩化ナトリウム (1%) が最も洗浄効果が高く、界面の状態も良く、油相と水相の分離が良好であった。また、洗浄液で 3 回洗浄後の有機相を ICP-AES で測定した結果、けい素が検出されなかったため洗浄回数は 3 回とした。

表 2 洗浄液の種類と洗浄回数の比較・検討

洗浄液 (水溶液濃度)	洗浄液中のけい素量 μg			界面の 状態	有機相中に残った けい素濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
	1回目	2回目	3回目		
塩化ナトリウム(1%)	93.7	2.3	0.6	良好	< 0.4
クエン酸(1%)	92.3	0.5	< 0.4	良好	0.5
水酸化ナトリウム(1%)	83.8	1.0	0.5	やや不良	3.9
純水	82.9	9.9	0.8	不良	-(測定不可)

3.4 混酸溶液による無機けい素化合物の可溶性

混入する無機けい素化合物は、設備の摩耗金属粉として含まれるものと外部から塵埃として混入する酸化物が考えられる。そこで、基油 (VG100) にけい素粉末と岩石標準 (長石) [GSJ JF-2 (SiO_2 :65.20%)] を添加し、超音波をかけて分散したのち一昼夜放置した。その後、上澄みを分取し、基油 (VG100) で希釈して上述 3.2 と同様に強度比法で測定した結果、けい素量 78.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ の値を得た。この測定値は相対標準偏差 3.8% ($n=5$) であったことから、試料中に無機けい素化合物が均一に分散していると考えられる。この試料を用いて、油中に分散する無機けい素化合物を混酸溶液と振とうして可溶性を調査した。

無機けい素含有試料 1g と粘度調整のための基油 (VG460) 1g にケロシンを加えて全量を 10mL とした試料に混酸溶液 50mL (混合比: 塩酸 20mL, 硝酸 2.5mL, HF 2.5mL, 水 25mL) を加えて振とうした。その後、上述 3.3 の検討結果のとおり塩化ナトリウム (1%) による洗浄を行い ICP-AES 測定から有機相中のけい素量を求めた (図 5)。

振とう時間が 30 分で有機相中のけい素量が定量下限値以下になることを確認した。そこで、振とう時間は更に余裕を見て 60 分とした。

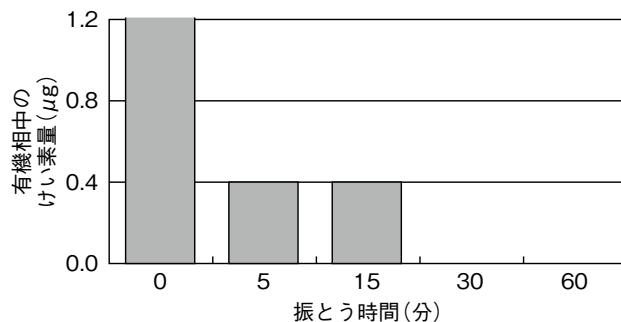


図 5 混酸溶液による無機けい素化合物の可溶性

4. 分析フロー

上述した実験結果に基づいて以下の分析フローを確立した (図 6)。

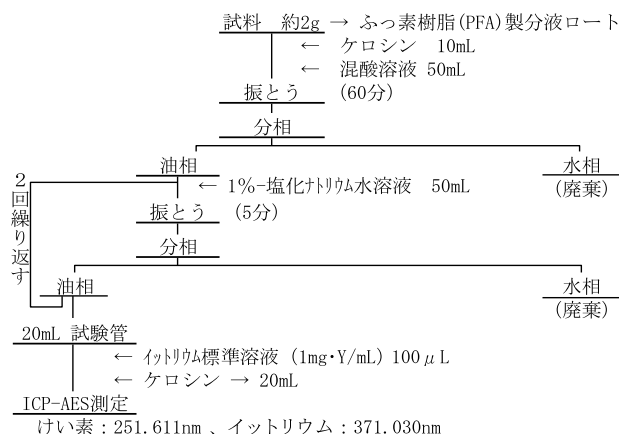


図 6 分析フロー

5. 実試料の測定

確立した分析フローに従い、実試料の測定を行った。結果を表 3 に示す。

表 3 実試料の分析結果 単位: $\mu\text{g}/\text{g}$

試料名	全けい素	有機相中のけい素	有機けい素化合物換算 (けい素:37.8wt%として)	有機けい素 化合物割合
基油	-	< 0.4	< 1.0	0
新油 1	-	1.8	4.8	5
新油 2	-	10.6	28.0	25
新油 3	-	20.6	54.5	50
使用油 1	24	2.9	7.8	10
使用油 2	1.7	1.5	4.0	5
使用油 3	0.6	0.5	1.3	5

新油の分析結果より、有機相中のけい素量から算出した有機けい素化合物量と調合量とを比較した結果、よく一致した。一方、使用油1については、全けい素量と有機相中のけい素量が異なり、使用環境から無機けい素化合物が混入したことが推定され、使用油2および3については、全けい素量と有機相中のけい素量がほぼ等しく、使用環境からの混入は少ないと推定された。また、使用油の有機相中のけい素量から算出した有機けい素化合物量は調合値と比較して妥当な結果が得られた。

6. まとめ

HF、塩酸および硝酸を用いてタービン油中の形態別けい素化合物をICP-AES分析法により定量する方法を確立した。本法のけい素の定量下限はケロシンの発光強度値の平均(n=10)の標準偏差の10倍から0.4 µg/gであった。

本法はタービン油と同様、有機けい素化合物と無機けい素化合物が混在した多くの試料に有効と考えられるが、試料の組成によって分離状態および方法の確認が必要である。