

オイル試料に対する無標準定量法の開発 -大気 PIXE システムを用いて-

世良耕一郎¹、後藤祥子²、高橋千衣子²、齋藤義弘²
寺崎一典¹、佐々木敏秋¹、齊藤勝美³

¹ 岩手医科大学サイクロトロンセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

² 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

³ エヌエス環境株式会社
〒020-0122 盛岡市みたけ 4-3-33

1. はじめに

近年特に大気環境学の分野において、エンジンオイルの定量分析に対する需要が高まりつつある。それは、大気汚染の観点から注目を集めているナノ粒子発生源の一つとみなされているためである。エンジンオイルから放出される元素は、大気中浮遊粒子の核となることも指摘されており、これらの粒子の組成が大気環境学上重要な意味を持っている。オイル試料は真空中での測定が不可能であるため、大気中での測定が求められる。筆者の一人齊藤勝美（NS 環境）等は、NMCC において単元素標準オイルを用いた内部標準法の開発を試みており、満足すべき精度が得られている。しかし同法には一つ欠点がある。それは内部標準オイルの添加により試料が希釈され感度が低下する点であり、オイル試料固有の特性である。通常の液体試料においては、内部標準液中の水分は揮発するため感度に影響を与えることはない。

我々は真空 PIXE において種々の試料に対する無標準定量分析法の開発を行ってきた¹⁻⁷⁾。内部標準を用いない無標準法の適用は、特にオイル試料には有利であると期待される。何故なら無標準法は C、H、O、N など低 Z 元素からの連続 X 線収量を利用するため、無機物・高 Z 元素主体の試料には適用が難しいが、低 Z 元素主体であるオイル試料への応用は有望であるからである。さらに内部標準法には試料調製における熟練度が要求されるのに対し、無標準法にはそれが全く必要なく、しかも一滴のオイルでの定量分析が可能となる。我々は大気 PIXE における毛髪試料に対する無標準法を既に開発し報告を行っている⁸⁾。大気 PIXE における無標準法開発のポイントは、「空気から発生する連続 X 線の正確な差引」であるが、毛髪試料に対する無標準法開発時に、Blank target に対する spectrum を Ar-K α X 線収量で規格化し raw spectrum から差し引く

ことにより、試料からのみ発生する X 線を得る方法が確立されている⁸⁾。

本研究においては、9 種のオイル試料を用い無標準法の変換係数が決定され、それを用いて種々のオイル；engine、cooking、machine oils に本法を適用し内部標準法により得られた結果と比較することにより、本法の有用性が調べられる。

2. 実験方法

2.1 試料調製

単元素標準オイルとして、それぞれ Sc、Y、In を 200、500、100 ppm 含む標準オイル試料、多元素標準オイルとして S12、S21、AM-Special (CONSTAN) が、無標準法の確立、及び精度確認のために用いられた。Target は、それらの試料を一滴 4 μm prolene film 上に滴下し、チップで 10 mm ϕ 程度に薄く伸ばすことにより作成された。

無標準法の確立・精度確認のための内部標準法との比較において、10 種の新品・使用済オイル (engine oil : 5、cooking oil : 3、machine oil : 2) が用いられた。それぞれ Sc、Y、In の単元素標準オイルが、200 ppm (Sc)、500 ppm (Y)、1000 ppm (In) になるようにこれらの試料に加えられ、vortex mixer により入念に均一化された。この場合、試料は標準オイルの添加により希釈されるが、無標準法との比較においては希釈後の濃度が計算により求められ、それが用いられる。

2.2 ビーム及び測定条件

島津製作所小型サイクロトロンより引き出された 2.9 MeV の陽子ビームは、2 組の三連 Q magnet、steering magnet などで調整され真空散乱槽に導入される⁹⁾。ビームは真空散乱槽を通り抜けた後、bending magnet により 45 度下方に偏向され、6 mm ϕ graphite collimator により成形され 7.5 μm Kapton (Polyimide) foil を通して大気中に導出される。発生した X 線は、Si(Li)検出器 (PGT LS10138HT; 分解能 = 137 eV at 5.98 keV) により測定される。ビーム電流は最大 3 nA である¹⁰⁾。試料の照射条件等の測定法・解析法の詳細に関しては、参考文献 10 を参照されたい。

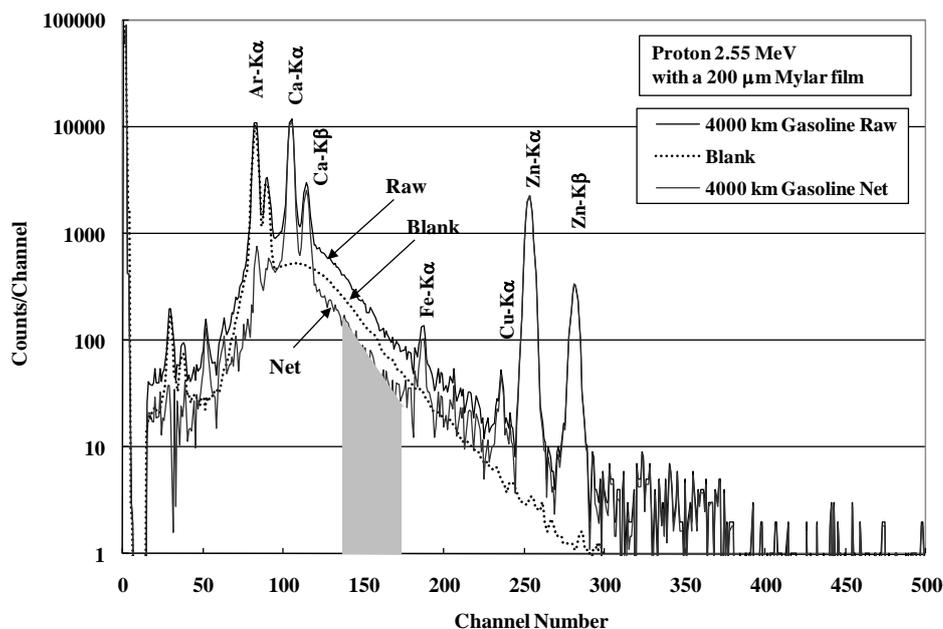


Fig.1 X-ray spectrum of a used gasoline oil. Procedure for blank-spectrum subtraction is also shown in the spectrum.

3 オイル試料に対する無標準法

無標準法の適用においては、検出器に 200 μm -thick Mylar film 吸収体を装着した。通常、真空 PIXE においては 300 μm Mylar が用いられるが、空気による吸収を考慮し 200 μm が適当と判断した。Fig.1 に、使用済みのガソリンエンジンオイルに対する大気 PIXE スペクトルを示す。図中には、Target holder に 4 μm prolene backing film を張り付けた blank target を照射して得られた BG スペクトルも示されている。Raw spectrum からの差し引きは、空気からの連続 X 線収量と比例関係にある Ar-K α X 線収量で規格化することにより行われ、得られた net spectrum も同時に示されているが、これは試料からのみ発生する X 線成分に相当する。

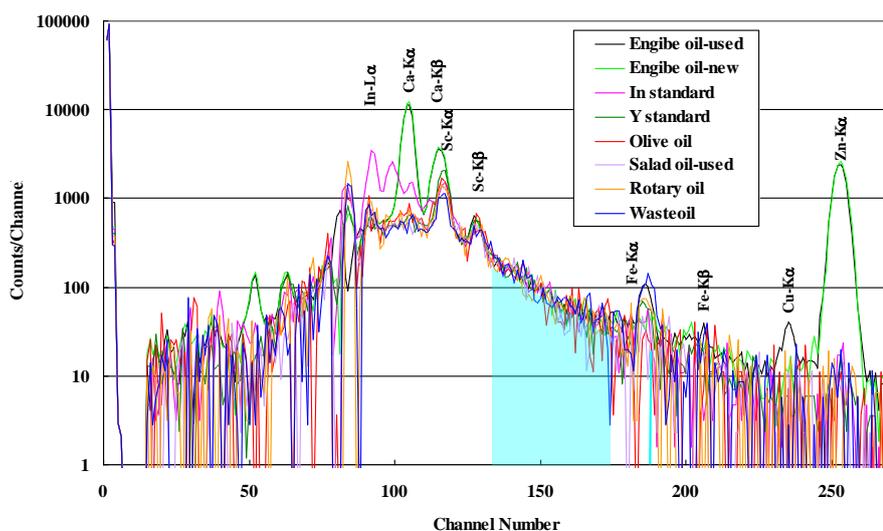


Fig.2 Net X-ray spectra of eight practical oil samples normalized with the yields of continuous X-rays in the region between 4 and 5.7 keV.

Fig.1 には無標準法の基準となる連続 X 線収量をとる領域も示されている(灰色の塗りつぶし)。この領域は以下のように決定された。Fig.2 に、上記の手順で得られた net spectra を 8 種の実際のオイル試料に対して示す。これらの中には engine oil、cooking、machine、standard oils の多種のオイルが含まれているが、4.0–5.7 keV の領域(青色の塗りつぶし)における連続 X 線の形状は種別によらずほぼ同一であり、このことはオイルの種類によらず主成分が C、H、O、N の軽元素であり、連続 X 線の大部分がこれらの元素から発生し、重元素の存在が連続 X 線に与える影響が無視しうる程度であること、従って共通の変換係数が使用可能であることを示している。

無標準定量法のための変換係数(指標元素のピーク収量の連続 X 線収量に対する比から、指標元素濃度を求めるための係数)決定までの手順は以下のとおりである。まずスペクトル解析コード SAPIX¹¹⁾により指標元素を含む全ピーク収量を求め、Net spectrum において 4.0–5.7 keV の領域内に存在するピークを差し引くことにより、Fig.1 に示した領域の連続 X 線収量 Y_{CX} を求める。指標元素としては、毛髪の場合は Zn、生体組織試料の場合 K のように、全試料に安定して存在する元素が選ばれるが、オイル試料の場合、全てのオイルに共通して存在する元素がなく、特定の指標元素を指定することができない。そのため試料に既知濃度の元素を加え、それを指標元素とみなして変換係数を確定し、試料の組成に応じて指標元素をその都度指定する方針とした。とりあえず、単元素標準試料が提供され X 線発生断面積の大きい Sc を指標元素として無標準法の確立を目指した。変換係数確定までの手順の詳細は参考文献 1 に示したものと同様である。

本研究においては、まず9種のオイル試料に対して Sc 標準オイルの添加・均一化を行い、指標元素 Sc に対する変換係数が求められた。他の元素に対する変換係数は、X線発生断面積・吸収体の透過係数・検出効率の3つの物理量を考慮し、Sc に対する変換係数から求められる。

4 結果と議論

Fig.3 に、Sc に対して決定された変換係数を用いて無標準法により求めた Sc 濃度が、添加量から計算された濃度と、9種のオイル試料に対して比較されている。図に見られるように sesame oil (ゴマ油) 以外の全ての結果が誤差範囲で一致し、食用油や機械油など多種の試料に対し本法が有効であることが示された。ゴマ油に関しては、粘度の違いがあり標準オイルとの親和性が悪く、Sc の均一性に問題があったためか、もしくは比較的重元素濃度が高いため連続 X 線の形状に違いが生じたか、のいずれかが不一致の原因と思われる。

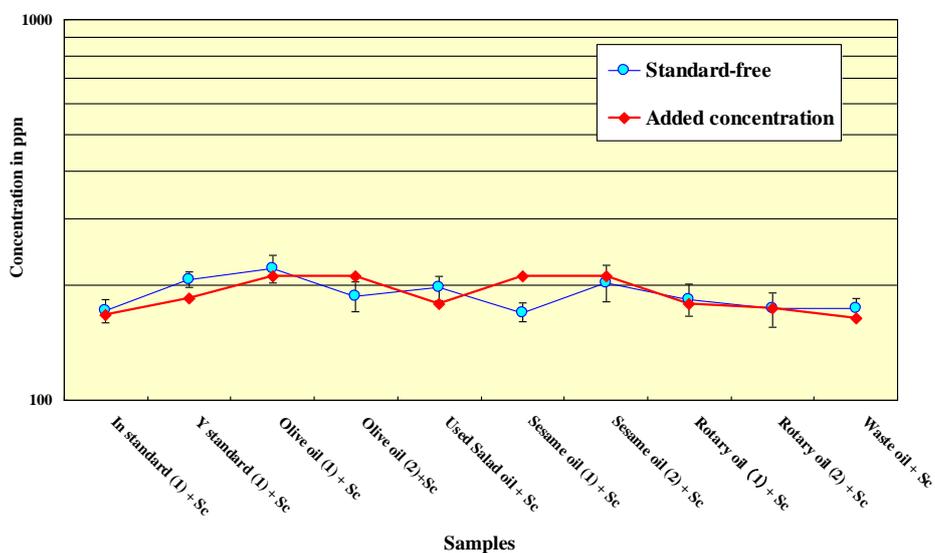


Fig.3 Comparisons of scandium concentration in 9 standard and practical oil samples obtained by the present method and added values .

Fig.4 には、本法開発の主目的であるガソリンオイル、ディーゼルオイルの未使用・使用済の5試料からの net spectra を、4.0-5.7 keV の領域の連続 X 線収量で規格化し、重ねて示す。図にみられるように mobile oil は多量の Ca と Zn、Mo などを含み、他のオイルと比べ特徴的な組成である。しかしこの場合も、4.0-5.7 keV 間の連続 X 線の形状にはほとんど影響がなく、無標準法が mobile oil にも有効であることが予測される。

これらの mobile oil に対しても、上記9種のオイル試料と同様、Sc 単元素オイル標準を添加し、Sc を指標元素とする無標準法を試みた。その精度が確認できれば、次に既存の Zn を指標元素とし本法を適用、定量精度を確認する手順となる。Fig.5 に、Fig.4 に示した5試料に対し Sc 標準オイルを添加した試料中の Sc 濃度を示す。図から確認できるように、無標準法で求めた値はいずれの試料に対しても添加量から算出した濃度と実験誤差の範囲でよく一致しており、本法が一般のオイル試料と組成がかなり異なる mobile oil に対しても有効であることが確認された。

Fig.6 に、Sc に対して求められた変換係数を基に、上記3つの物理量を考慮して求められた各元素に対する変換係数を示す。図にみられるように、変換係数は原子番号のなだらかな関数とな

っている。生物試料と異なり、オイル試料には全ての試料に共通して含まれる元素が存在しないため共通の指標元素を指定できないが、これらの値を用いれば、試料の種類や組成に応じて任意の指標元素を指定し、定量を行うことができる。

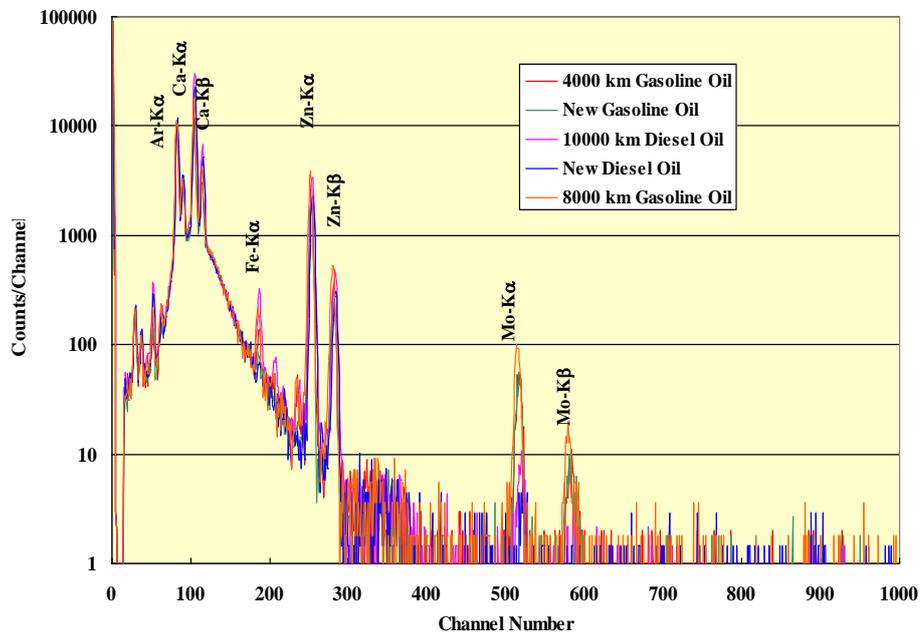


Fig.4 X-ray spectra from five mobile oils (brand-new and used gasoline and diesel oils) normalized by the yields of continuous X-rays in the region between 4.0 and 5.7 keV.

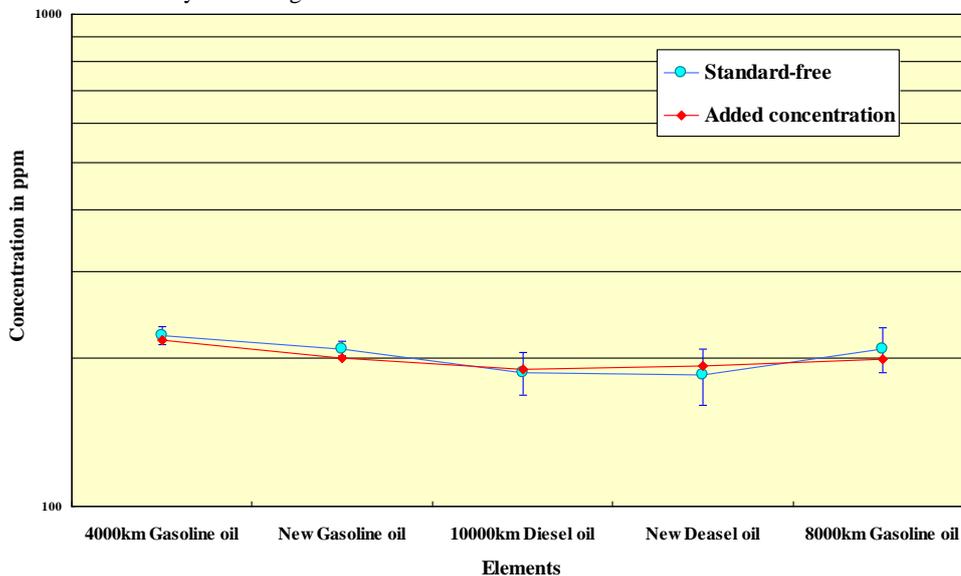


Fig.5 Scandium concentration in five mobile oil samples obtained by the standard-free method. Scandium was added to the samples so as to become nearly 200 ppm.

Fig.7 に、mobile オイル 3 試料に対し Zn を指標元素とみなし無標準法で求めた Zn 濃度が、Sc を内部標準とし内部標準法により求めた Zn 濃度と比較されている。いずれも良い一致を示し、このように、オイルの種類に応じ指標元素を任意に選んだ場合でも、無標準法の精度が十分であることが確認できた。

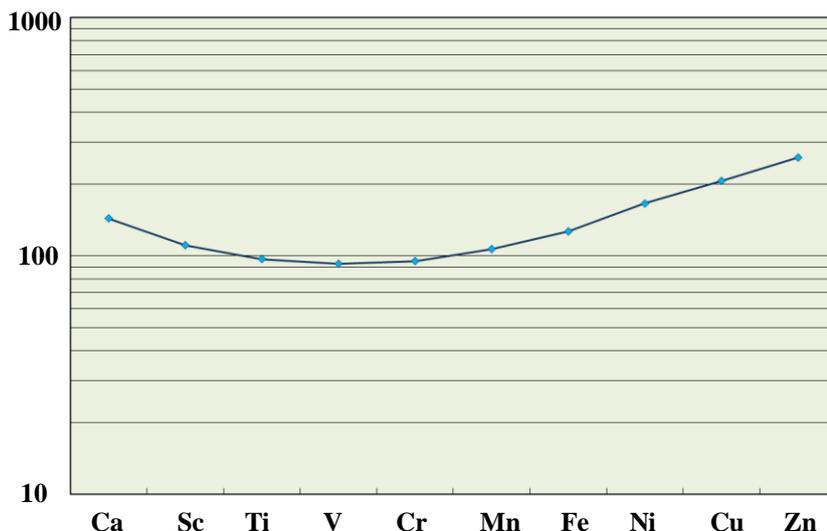


Fig.6 Conversion coefficients for many elements calculated from that for scandium considering X-ray production cross sections, values of X-ray transmission through an X-ray absorber and detection efficiencies.

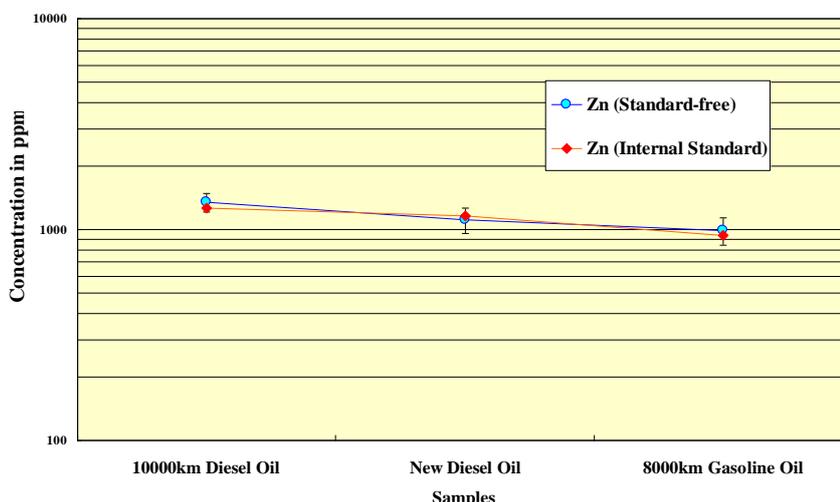


Fig. 7 Comparisons of zinc concentration in three engine oil samples obtained by the present method regarding zinc as an index element.

一般のオイル試料には、4.0-5.7 keV の領域中にピークを持つ元素が少ないものが多いが、多種の元素が存在する場合でも本法は有効であることが示される。Fig.8 -a, b) には多元素標準オイル S-12, S-21 からのスペクトルをそれぞれ示す。いずれも領域中に多数の元素ピークが存在し連続 X 線の形状が分かりにくい、図に示されるように peak fitting を行い raw spectrum からピーク成分を差し引くことにより領域内の連続 X 線収量を正確に求めることができる。それをを用い、無標準法により各元素の濃度を求めた結果が Fig.9- a, b) に示されている。ここで Sc は内部標準として加えられ、Sc を指標元素として無標準法を用い Sc 濃度を求め、それを内部標準とみなして全元素の値を求めたものである。図にみられるように保証値との一致は満足すべきものである。

Fig.10- a, b) には、Sc の添加量から求めた濃度をそのまま用いた「内部標準法」による結果が保証値と比較されている。この場合、Mg、Al、Si の軽元素も表示されているが、これらは Ca で橋渡しを行っているため、基本的に無標準法も同じ値と考えてよい。保証値とのよい一致が確認されるが、無標準法とほぼ同程度の精度であることがわかる。これらの結果から、多種の元素が存在する試料に対しても、本法が内部標準法と同等の精度を与えることが確認できた。

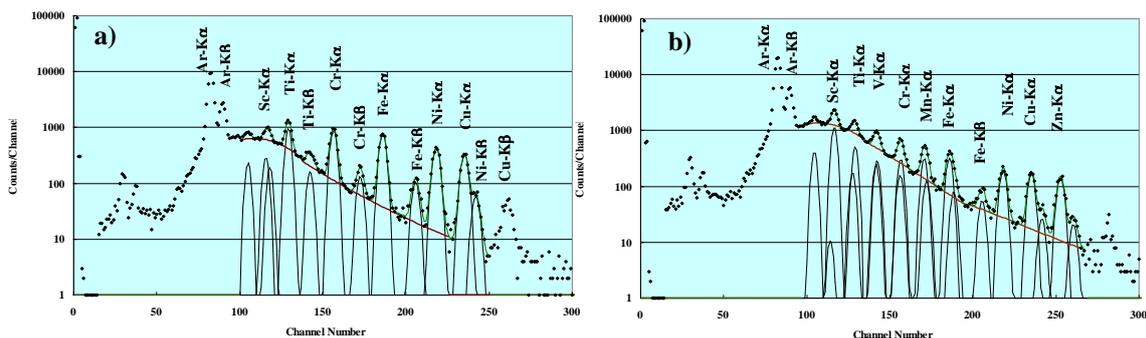


Fig.8 X-ray spectrum of a standard oil S-12 (a) and S-21 (b).

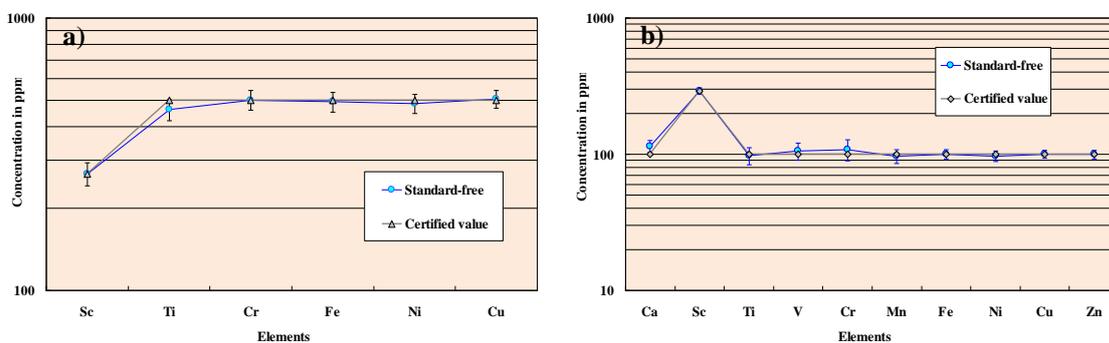


Fig.9-a, b) Elemental concentration in S-12 and S-21 standard oils obtained by the standard-free method.

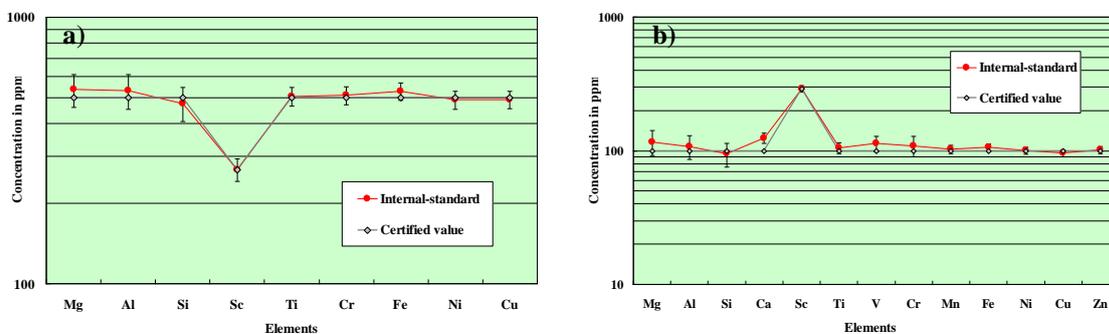


Fig.10-a, b) Elemental concentration in S-12 and S-21 standard oils obtained by the internal-standard method.

Fig.11には、未使用の diesel engine oil と 10000 km 走行後の diesel engine oil 中の元素濃度が比較されている。Zn を指標元素とみなし、本法を用いて求められたものである。多くの元素が変化を示さないのに対し、Fe、Ni、Cu の濃度が使用後に増加していることが分かる。

Fig.12には、Fig.11と同様、未使用のものと 4000 km 走行後の gasoline engine oil の比較を示す。このガソリンオイル場合、Cr、Fe、Fe、Niに加え Mg、Alなどの軽元素も使用後濃度が上昇していることが分かる。これらの測定は、たった一滴のオイルを backing film 上に滴下しチップ先で薄く広げたのみのターゲットを用いて行われ、初心者でも数秒でターゲット調製が可能、直ちに測定に入ることができる。

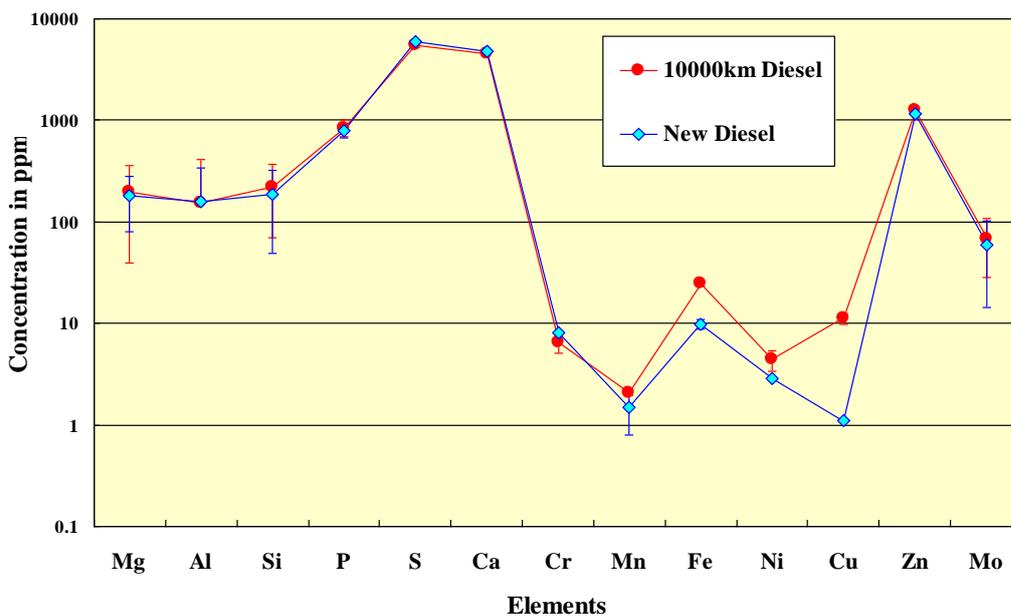


Fig. 11 Comparisons of elemental concentration of 13 elements between brand-new and used diesel oil samples obtained by the present method.

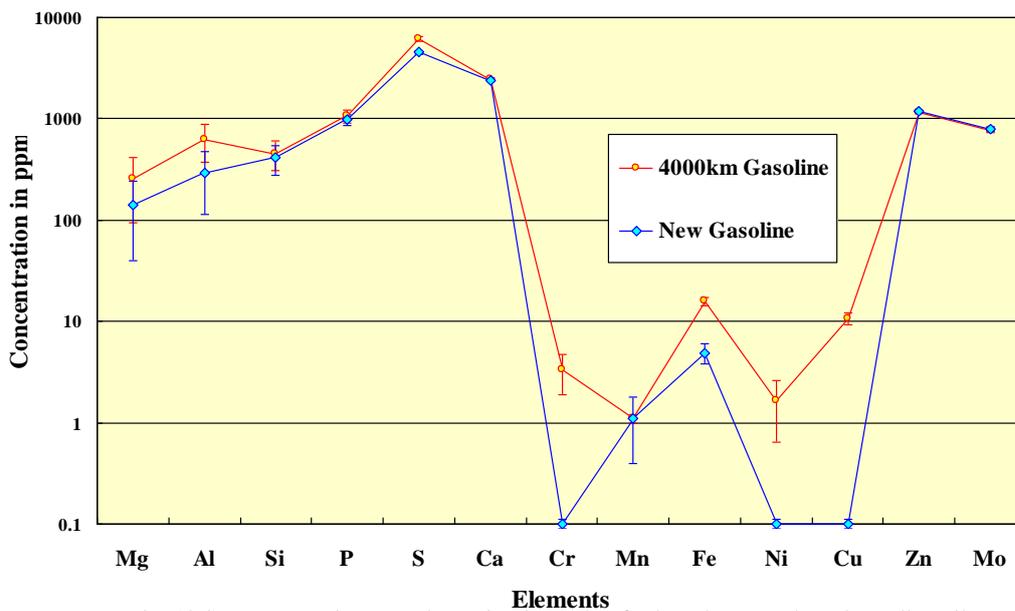


Fig. 12 Same comparisons as shown in Fig. 11 but for brand-new and used gasoline oil samples.

5 まとめ

以上の事項は以下にまとめることができる。

1. オイル試料に対する無標準法が開発され、食用・機械・モービルオイルなどのオイル試料に対して有効であることが確認された。

2. Sc に対する変換係数が求められ、それを基準とし多種の元素に対する変換係数が決定された結果、試料に応じて任意の元素を指標元素として指定しても、変わらぬ精度で定量分析を行えることが確認された。
3. 共通の変換係数が、多種の元素を含む試料や組成の異なる試料に対しても有効であることが確認できた。
4. 一滴の (< 1 μ L) オイルでの定量分析が可能となった。
5. 一滴のオイルをバックリング膜状に滴下するのみで、熟練度に関係なく誰でも数秒間で試料調製を行えるようになった。

なお、本稿の内容は参考文献 12 に報告されている。

謝辞

共同利用の円滑な運営のために日々献身的な働きをしておられる日本アイソトープ協会 NMCC のスタッフの方々、及び岩手医大サイクロトロンセンターのスタッフに謝意を表します。また、NMCC の全国共同利用を有効に活用し、優れた成果を上げられている利用者の方々に敬意と謝意を表します。

参考文献

1. K. Sera, S. Futatsugawa, K. Matsuda and Y. Miura, "Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.6, No.3, 4, 467-481 (1996)
2. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, "Quantitative analysis of untreated bio-samples", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 150, 226-233 (1999)
3. K. Sera, S. Futatsugawa S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Matsuda "Quantitative Analysis of Bio-medical Samples of Very Small Quantities by the Standard-free Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7-3, 4, 157-169 (1997)
4. K. Sera, S. Futatsugawa and Y. Miura, "Application of a Standard-free Method to Quantitative Analysis of Urine Samples", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 11, No.3, 4, 149-158 (2001)
5. K. Sera, S. Futatsugawa, S. Murao and E. Clemente "Quantitative Analysis of Untreated Nail Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.", *Int'l Journal of PIXE* Vol. 12, No.3, 4, 125-136 (2002)
6. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh, S. Futatsugawa and Y. Miura, "Standard-free Method for Body Fluid Samples such as Saliva, Sweat, Snivel and Tear." *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15, No. 1, 2, 47-57 (2005)
7. K. Sera, K. Terasaki, T. Sasaki, J. Itoh, S., Goto, Y. Saitoh, S. Futatsugawa, Fujimura, A., Nozaka, Y., Noda., S. Nishizuka and G. Wakabayashi", "Quantitative Analysis of Very Small Quantity of Organs Taken from Patients and Experimental Animals", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18, No. 3, 4, 111-122 (2008)
8. K. Sera, T. Sasaki, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Futatsugawa, "Standard-free Method for Hair Samples in In-Air PIXE", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18, No. 1, 2, 21-30 (2008)
9. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara., "Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 2, No.3, 325-330 (1992)
10. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Futatsugawa, "Physical Quantitative Analysis in In-Air PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 17, No.1, 2, 1-10 (2007)
11. K. Sera and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE." *Nucl. Instr. and Meth.*, B 109/110, 99-104 (1996)
12. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi and Y. Saitoh, "Quantitative Analysis of Untreated Oil Samples in In-air PIXE", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.20 -3,4, 77-84 (2010)

Quantitative analysis of untreated oil samples in in-air PIXE

Koichiro Sera¹, Shoko Goto², Chiiko Takahashi², Yoshihiro Saitoh²,
Kazunori Terasaki¹, Toshiaki Sasaki¹ and Katsumi Saitoh³

¹Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

²Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³NS Environmental Science Consultant Corporation
4-3-33 Mitake, Morioka, Iwate 020-0122, Japan

Abstract

The method of quantitative analysis of oil samples in in-air PIXE has been developed on the basis of the standard-free method. The components of the continuous X-rays originated from air and a backing film can be exactly subtracted by normalizing with the yields of Ar K- α X-ray peak. The method was developed using three kinds of standard oil samples and its accuracy and reproducibility were confirmed by comparing the results with those obtained by the internal-standard method using single-element standard oils. Validity of the method for practical oil samples was confirmed by applying the method to various kinds of oils such as engine, machine and a few kinds of edible oils. It was confirmed that the method is valid in a case where arbitral element is designated as an index element depending on the composition of the oil sample. Moreover, targets can be prepared by anyone within ten seconds only by putting a drop of oils onto a backing film. It is expected that the method will become a powerful tool for the studies in atmospheric environmental sciences

Keywords : Oil, In-air PIXE, Standard-free, Quantitative analysis, Mobile oil