

## 環境低負荷型機械加工液の開発

### ～ ICP-OES を用いた機械加工液中の金属元素の分析条件の検討 ～

福垣内学<sup>\*1)</sup>、浅野誠<sup>\*1)</sup>

## Development of Metal Working Fluids with Low Environmental Load ～ Examination of Analysis Conditions of Metal Elements in Working Fluid by ICP-OES ～

FUKUGAUCHI Manabu<sup>\*1)</sup> and ASANO Makoto<sup>\*1)</sup>

The quantitative analysis conditions of the elements, W and Co, contained in water solubility working fluid were examined by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). The water-soluble fluids containing additives were affected by dilution ratio; it was pertinence from 5 times to 10 times. If we get virgin water-soluble fluids, we can determine the concentration with accuracy by calibration curve method from 0.1ppm to 10ppm. But it was not appropriate to use internal standard method using Y.

### 1. 緒言

金属材料を切削加工や研削加工する場合には、潤滑や冷却などを目的として水溶性または不水溶性（主に油性）の機械加工液（研削液や切削液など）が使用される。しかし、工具と被加工材との接触部位では局所的に高温高圧状態となるため、工具や被加工材の構成成分が微量ながら加工液中に溶出する。この溶出した成分にコバルト（Co）、クロム（Cr）、タングステン（W）など環境に対して影響の大きい元素が一定量以上に含まれていると、加工液の飛散等に伴う作業環境への影響、使用済み加工液の廃棄費用の高騰化あるいは被加工材の機能低下や汚染など種々の問題が顕在化してくる。このため、機械加工液には金属成分が溶出しにくい性能の付与が強く望まれている。しかしながら、この加工液の開発には加工液中の金属元素の含有量を正確に把握することのできる定量分析技術の確立が重要となる。一般に、機械加工液中の金属元素の定量分析には高周波プラズマ発光分析装置（ICP-OES）を用いるが、機械加工液には潤滑剤や防錆剤など様々な添加物が多量に添加されているため、これらが化学干渉や物理干渉など定量値に誤差を生じる原因となる<sup>1),2)</sup>ことから、信頼性の高い定量値を得ることが困難となっている。

そこで、加工液製造企業と共同で金属成分が溶出しにくい加工液の開発を行うに当たり、当センターではICP-OESによる機械加工液中の金属成分の定量分析方法の確立を分担することとし、未使用の水溶性加工液を用いてICP-OESによる分析において必要な加工液の前処理方法、とりわけ加工液の種類に応じた希釈率および検量線法や内標準法な

どの分析手法が定量値に及ぼす影響について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 水溶性加工液

本実験に用いた水溶性加工液は、A液、B液およびC液の3種類でいずれも市販の未使用液である。これらの加工液を実際の機械加工液として使用する際には、メーカ仕様により25倍ないしは50倍に水で希釈することが推奨されている。そこで、A液はイオン交換水で50倍に希釈した液（以下、A'液と記す）を、B液およびC液はイオン交換水で25倍に希釈した液（以下それぞれをB'液およびC'液と記す）を水溶性加工液の基準濃度液とした。なお、各加工液とも本実験で分析対象元素としたCoおよびWは含有していないが、添加剤の種類や量については公表していない。

#### 2.2 希釈濃度依存性検討用の希釈液の調製

分析に供した試料液の希釈用にはA'液、B'液およびC'液をイオン交換水によって1倍、すなわち希釈せずにそのまま用いた溶液、5倍、10倍および100倍に希釈した溶液を用いた。

#### 2.3 CoおよびWの添加液の調製

分析対象元素であるCoおよびWは1000ppm原子吸光用標準液（ナカライテスク社製）を使用し、Coは0.1N-HNO<sub>3</sub>溶液で、Wはイオン交換水で希釈することによって、CoおよびWの濃度がともに1ppmとなるように作製した。

#### 2.4 分析装置

分析にはサーモエレクトロン(株)社製 IRIS Intrepid XDL型 ICP-OES 装置を使用した。測光方式は軸方向(Axial)測光

\*1)機械・材料技術チーム

とし、分析波長として Co は 228.6nm ( )、W は 209.4nm ( ) を用いた。装置の外観を Fig.1 に示す。



Fig. 1 ICP spectrophotometer

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 加工液の希釈濃度依存性の検討

前処理としての加工液の希釈濃度が分析値に及ぼす影響について検討するために、2.3 項に記した Co および W の 1ppm 濃度の溶液をさらに、2.2 項に記した希釈液で 0.1ppm になるようにそれぞれ 10 倍希釈し、これらの溶液について Co もしくは W の定量分析を行なった。

Fig.2 および Fig.3 に、Co が 0.1ppm となるように用いた希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率と Co 分析値との関係および W が 0.1ppm となるように用いた希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率と W の分析値との関係をそれぞれ示す。

Fig.2 から、希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率が 1 倍、5 倍および 10 倍のいずれの溶液を用いて希釈した場合でも、A、B および C のいずれの試料も、検体中の Co の測定値は、設定濃度 0.1ppm に対して良好な値を示していることがわかる。しかし、希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率が 100 倍の溶液を用いて希釈した場合は、試料 A では約 60%、試料 B および試料 C では約 20% 過小評価することがわかる。

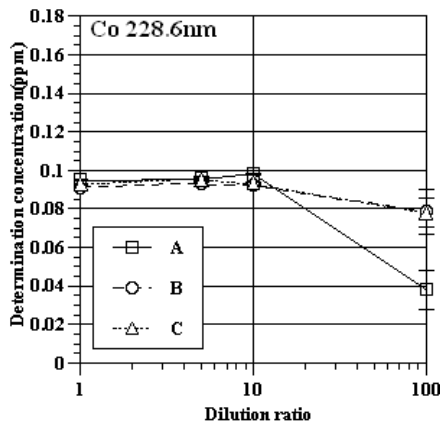


Fig. 2 Determination concentration dependence of Dilution ratio (Co:228.6nm)

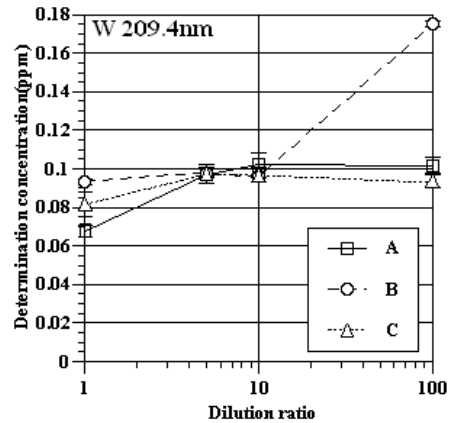


Fig. 3 Determination concentration dependence of Dilution ratio (W:209.4nm)

一方、Fig.3 から、希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率が 5 倍および 10 倍のいずれの溶液を用いて希釈した場合は、A、B および C のいずれの試料も、検体中の W の測定値は、ほぼ設定濃度である 0.1ppm の値が得られていることがわかる。しかし、希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率が 1 倍の場合では、検体中の W の測定値は試料 A、C の 2 種類において設定濃度 0.1ppm に対して 10~20% 程度過小評価する危険性を有することがわかる。また、希釈液の基準濃度液に対する希釈倍率が 100 倍の溶液を用いて希釈した場合は、試料 A および試料 C の 2 種類では検体中の W の測定値は、ほぼ設定濃度の測定値を示したが、試料 B では約 80% も過大評価することが判明した。

以上の結果から、ICP-OES 定量分析試験における希釈処理には加工液の種類によって適切な希釈範囲があり、不適切である場合には著しく過小または過大評価する危険性のあることから、加工液の希釈率については本法による事前調査が必要であることがわかった。なお、本研究で使用した水溶液加工液の場合、基準液の最適希釈率は 5 倍から 10 倍程度であると見積もることができた。

#### 3.2 検量線法の適用性

3.1 項の結果から、A'液、B'液および C'液をイオン交換水によって 10 倍希釈し、これらの溶液で Co および W の 0.1ppm から 10ppm 濃度の溶液を作製し、これらの設定濃度と ICP-OES 測定値とを比較することにより検量線法の適用性について検討した。

Fig. 4 および Fig.5 にそれぞれ Co および W の設定濃度と検量線法によって求めた補正濃度との関係を示す。

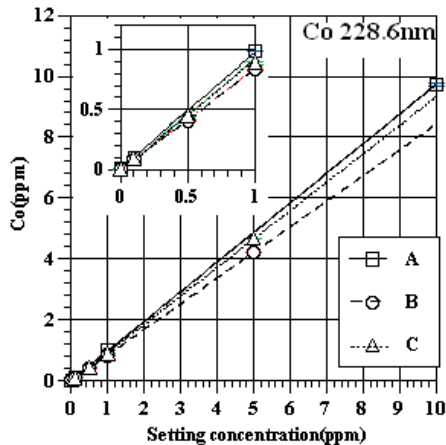


Fig. 4 Relationship between setting concentration and connection for concentration of Co at 228.6nm.

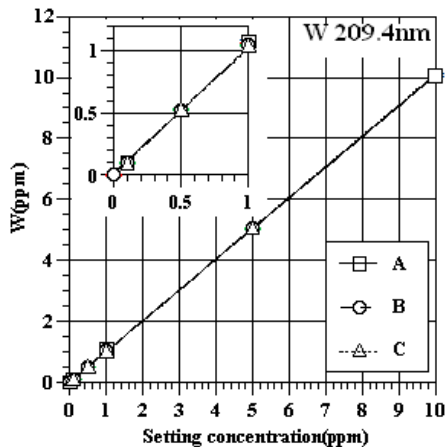


Fig. 5 Relationship between setting concentration and connection for concentration of W at 209.4nm.

Fig.4 および Fig.5 から、試料 A、B、C のいずれの種類も加工液も 0.1ppm ~ 10ppm の範囲において Co および W とともに良好な直線性が認められた。また、Co においては B の試料では 16% 過少評価するが、A と C では設定濃度と補正濃度とにほとんど差異は認められなかった。さらに W においてはいずれの試料でも設定濃度と補正濃度とにほとんど差異は認められなかった。これらのことから、この濃度範囲においては一次近似による検量線法の適用は可能であると判断できる。

### 3.3 内標準法の適用性

A 液、B 液および C 液をイオン交換水によって 10 倍希釈し、これらの溶液で Co および W の 0.1ppm および 0.5ppm 溶液を作製した。これらの試料溶液には濃度が 0.1ppm となるように Y 内標準元素を添加しておき、Co および W の設定濃度と ICP-OES 測定値の Y 補正値とを比較することで内標準法の適用性について検討した。

Fig.6 および Fig.7 にそれぞれ Co および W の設定濃度と 0.1ppm Y を補正元素として内標準法で求めた補正濃度との

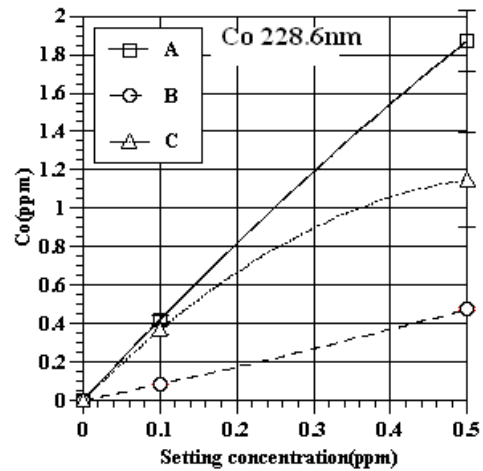


Fig. 6 Relationship between setting concentration and connection for concentration of Co at 228.6nm.

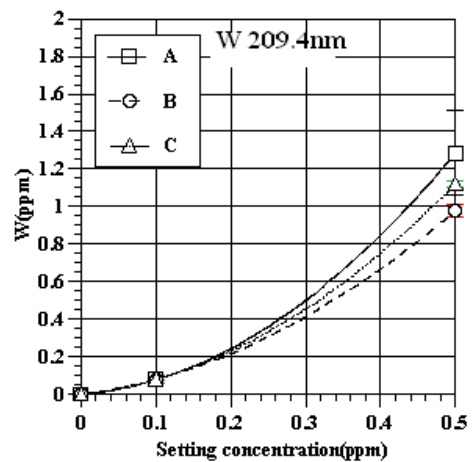


Fig. 7 Relationship between setting concentration and connection for concentration of W at 209.4nm.

関係を示す。

Fig.6 から、Co の測定値を内標準法で補正した場合、試料 B では定量値 (Y 補正值) と設定濃度に顕著な差異はないものの、試料 A および C では設定濃度 0.1ppm および 0.5ppm とともに著しく過大評価することがわかる。

一方、Fig.7 から、W の測定値を内標準法で補正した場合には、3 試料とも W 濃度が高くなるにつれて測定値のずれが大きくなる傾向が認められた。これらの結果は、Y を用いた内標準法による定量法は不適當であることを示唆している。

以上の結果から、未使用の加工液が入手可能な場合は、まず適切な加工液の希釈率を見出し、それを希釈液として用いた検量線法により比較的精度よく定量できることがわかった。

一方、未使用の加工液が入手できない場合には、適切な加工液の希釈率を決定することができないため、検量線法

が適用できない。したがって、内標準法による定量が必要となるが、内標準元素として Y は不適當であることから、Y 以外の代替元素の検討が必要であると考えられる。

#### 4. 結論

ICP-OES 分析装置を用いて、水溶性加工液中における Co および W の定量法について検討を行った結果、以下の知見を得た。

( 1 ) ICP-OES 定量分析試験における希釈処理には加工液の種類によって適切な希釈範囲があり、不適切である場合には著しく過小または過大評価する危険性がある。

( 2 ) Co および W の含有濃度が 0.1ppm ~ 10ppm の範囲において設定濃度と補正濃度とはほとんど差異は認められず、また、良好な直線関係であったことから、一次近似による検量線法の適用は可能であると考えられた。

( 3 ) 0.1ppm Y を使用した内標準法は、水溶性加工液中の Co および W の濃度を著しく過大評価する危険性がある。

なお、本研究で使用した機器は、日本自転車振興会から競輪収益の一部である機械振興資金の補助金により設置したものである。



#### 参考文献

- 1)原口紘丞；ICP 発光分析の基礎と応用，講談社サイエンテフィク（1986）
- 2)日本分析化学会，改訂 4 版分析化学データブック，丸善株式会社(1994)