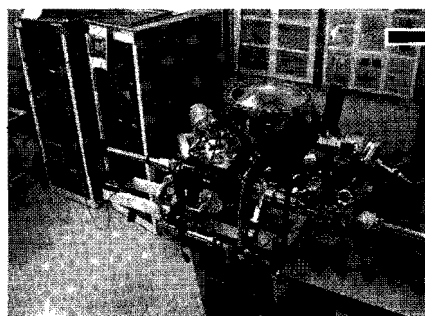


# 潤滑油添加剤のメカニズム解析における 二次イオン質量分析法(SIMS)の適用



南 一郎

岩手大学 工学部 応用化学・生命工学科 准教授

表1 SIMSに関連する用語

術語	説明
二次イオン質量分析 secondary ion mass spectroscopy	一次イオン(金属イオンなど)で試料を励起して発生する二次イオンの質量/電荷比を測定する方法。SIMSと略す。TOF(Time of flight、飛行時間型)は二次イオンの分離方法。
質量数 mass number	原子核を構成している陽子数と中性子数の和。
化学式量 formula weight	化合物の組成を化学式で表したときの、その式に含まれる原子の原子量の総和。
同位体 isotope	原子番号が等しく、質量数が異なる核種。たとえば、水素( <sup>1</sup> H、プロチウム)、重水素( <sup>2</sup> H、ドューテリウム)、三重水素( <sup>3</sup> H、トリチウム)の関係。なお <sup>2</sup> Hとは質量数2の水素原子を表し、原子核には陽子と中性子が1個ずつ存在する。 <sup>12</sup> Cの原子核には陽子6個と中性子6個が存在する。
質量/電荷比 mass to charge ratio	イオンの化学式量を電荷の絶対値で除した値。m/eあるいはm/zで表す。
フラグメンテーション fragmentation	質量分析でイオンがより小さい断片に分解する過程(図1)。この過程でフラグメントイオン(fragment ion)が生じる。
分子イオン molecular ion	分子がフラグメンテーションを起こすことなく生じたイオン。M <sup>+</sup> あるいはM <sup>-</sup> で表す(図1)。
擬分子イオン quasi-molecular ion	分子に水素イオンが付加。あるいは分子から水素イオンが脱離して生じるイオン。[M+H] <sup>+</sup> あるいは[M-H] <sup>-</sup> で表す(図1)。

## 1. 摩擦面の化学分析

化学分析の目的は、試料中に含まれる物質を特定し(定性分析)、その含有量を測定する(定量分析)ことである。トライボロジーでは耐摩耗剤のメカニズムを解析する目的で1960年代後半に電子プローブ微小部分分析法(EPMA、SEM-EDX)の適用が報告されている。1970年代には赤外分光法(IR)、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS、ESCA)、二次イオン質量分析法(SIMS)などが、1990年代になるとX線吸収端微細構造解析法(XANES)が報告された。今や潤滑剤のメカニズムに言及する学術論文では、これら表面分析のデータを掲載することが必要不可欠である。最近数年間に発行されたトライボロジーの学術論文で頻出する分析法はXPS、EPMA、AESである。

一口に「摩擦面の化学分析」といっても、個々の装置や分析法に特有の(1)化学分解能、(2)検出感度、(3)試料サイズ(分析領域)、がある。これらの特性をよく把握したうえで試料に適する分析法を選択することが成功への秘訣である。この点に関しては、摩擦面の特殊性とXPS、EPMA、AESの測定事例を含めて拙著<sup>1)</sup>

### 【著者問合せ】

〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5

E-mail ichiro@iwate-u.ac.jp

で述べたので参照されたい。多くの表面分析法の特徴を簡潔にまとめた成書<sup>2)</sup>、測定原理から適用事例までを平易に解説した入門書<sup>3)</sup>もお薦めする。

本稿では前掲の拙著で取り上げなかった二次イオン質量分析法(SIMS)の特徴を概説し、潤滑油添加剤のメカニズム解析の事例を紹介する。

## 2. 二次イオン質量分析法(SIMS)の特徴

### 2-1 簡単な原理と測定のポイント

キーワードを表1にまとめた。本文では太字で示したのでご参照いただきたい。どんなに高精度の天秤を使っても分

子や原子の質量を測定することはできない。二次イオン質量分析法は、試料分子をイオン化して質量/電荷比に基づいて分離・検出する高感度分析法である。Ga<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、Bi<sup>+</sup>などの金属イオンで試料を励起すると二次イオンが生じる(図1)。分子イオン([M])と擬分子イオン([M+H]、[M-H])は試料の化学式量を反映している。フラグメンテーションで生じるイオンは試料分子から部分構造が脱離したものである(たとえば[f1]~[f5])。フラグメンテーションが進むと最終的に分子を構成する原子のイオンとなる(たとえば[A1]~[A3])。

SIMSでは陽イオンと陰イオンの両方

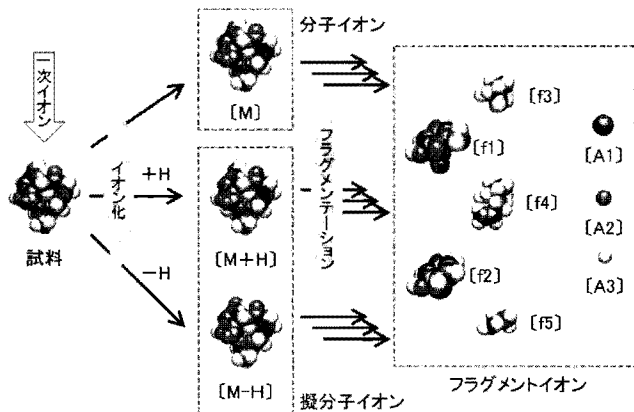


図1 SIMSで観察される二次イオンの発生と種類(模式図)

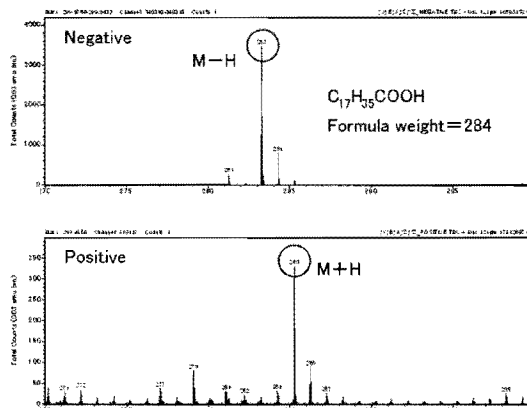


図2 オクタデカン酸のSIMSスペクトル (m/z 270~300)

を検知できる。測定で得られるフラグメントの分布を解析して定性分析が、フラグメントの強度を比較して定量分析ができる。ただし定量分析ではフラグメントイオン発生率の添加率に注意しなければならない。イオン化しやすい部分構造は高い添加率でフラグメントイオンを与える。よってスペクトルでは高いピークとなる。たとえば電気陰性度の高いフッ素原子を含む分子は多くの陰イオンフラグメントを与えるのでSIMSで検知しやすい。一次イオンの種類とエネルギーは重要な測定パラメーターである。高分子量の試料には分子イオンや擬分子イオンが発生しにくいものがあるのでイオン化の工夫が必要である。

イオン化する試料ならば有機物も無機物もSIMSで検知できる。特に有機化合物の構造を推定できる点が、EPMA、XPS、AESと比較したSIMSの優位性である。ただしSIMSでは試料の化学式量や試料を構成する原子の質量数を与えるのであって、その数値から試料を直接同定することはできない。

## 2-2 SIMS解析の基本:分子イオンの検出

試料の化学式量が決まっていれば分子イオンと擬分子イオンは容易に識別できる。摩擦調整剤のモデル分子としてよく使われるオクタデカン酸(ステアリン酸、 $C_{17}H_{35}COOH$ )の化学式量は284である。この試料をSIMSで分析するとm/z 285に[M+H]の、m/z 283に[M-H]の擬分子イオンが高い強度で検知できる

(図2)①。

この分子を潤滑油に添加すると摩擦係数を下げる。試験後に摩擦面をSIMS分析するとm/z 285とm/z 283のフラグメントイオンが観察される。しかしこれをもって添加剤が摩擦面に存在すると結論するのは早計である。添加剤よりも遙かに多く存在する基油分子からこれらのフラグメントイオンが生じる可能性がある。たとえば炭化水素 $C_{21}H_{32}$ は化学式量284なので添加剤と同じ質量/電荷比の(擬)分子イオンを与える。すなわち化学種が異なっても同じ質量/電荷比となる組み合わせが存在するので注意を要する。このような場合にはフラグメントイオンを詳細に解析することがSIMSの常法である。ただし基油と複数の添加剤からなる潤滑油では、(擬)分子イオンはもとより発生するフラグメントイオンの種類は天文学的数値に及ぶので一筋縄ではゆかない。

## 2-3 複雑系解析へのチャレンジ

図2の陽イオンスペクトルを注意深く観察すると、m/z 286とm/z 287に同位体の影響による擬分子イオンが観察される。すなわち天然には $^1H$ と $^2H$ 、 $^{12}C$ と $^{13}C$ 、 $^{16}O$ と $^{17}O$ と $^{18}O$ のように安定同位体が一定の割合で含まれており、その値に基づいてオクタデカン酸の式量を計算すると表2のようなになる。式量285の分子から生じる[M+H]の擬分子イオンはm/z 286である。このスペクトルではm/z 285とm/z 286のイオン強度比はほぼ5:1であり安定同位体存在比から求めた値と近

い。陰イオンスペクトルm/z 283とm/z 284の強度比もこの値に近い。後者は分子イオンよりも安定同位体の影響による擬分子イオンであると考えられる方がよい。

このように同位体を手がかりとする解析は、SIMSの特徴を最も活かす手法である。この同位体の存在を積極的に活用した添加剤の追跡法を紹介する。

## 3. SIMSによる添加剤の追跡例

### 3-1 同位体標識化合物の適用

天然に存在する各元素の同位体存在比は一定である。炭化水素を構成する、炭素では $^{12}C$ : $^{13}C$ は約100:1.11、 $^1H$ : $^2H$ は約100:0.02である。ここで天然の存在割合が低い方の同位体の濃度を高めた分子を用いれば、同位体存在量に相応のSIMSスペクトルが得られる。実際の測定結果を表3に示した。OA-0Dを基準として分子式量の増分と対応する擬分子イオンの質量電荷比の増分はよく一致している。Dの存在割合が高いOA-35Dでは質量数2のDが付加した擬分子イオンの強度が高い。これより擬分子イオンの生成過程は図3の反応式で説明できる。OA-0DとOA-35DのSIMSスペクトルを比較する

表2 同位体の影響を加味したフラグメントイオンの比率

m/z	$C_{18}H_{36}O_2$
284	100
285	20
286	2.4
287	0.17

表3 同位体識別化合物と擬分子イオンの質量/電荷比

試料番号	示性式	分子式量	擬分子イオン
OA-0D	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	284	m/z 283、284、285、286、287
OA-2D	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CD <sub>2</sub> COOH	286	m/z 285、286、287、288
OA-35D	C <sub>17</sub> D <sub>35</sub> COOH	319	m/z 318、319、320、 <u>321</u> 、322
OA-1C	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> *COOH	285	m/z 284、285、 <u>286</u> 、287

Dは<sup>2</sup>Hを、\*Cは<sup>13</sup>Cを表す。強度が強い擬分子イオンにアンダーラインを付した。

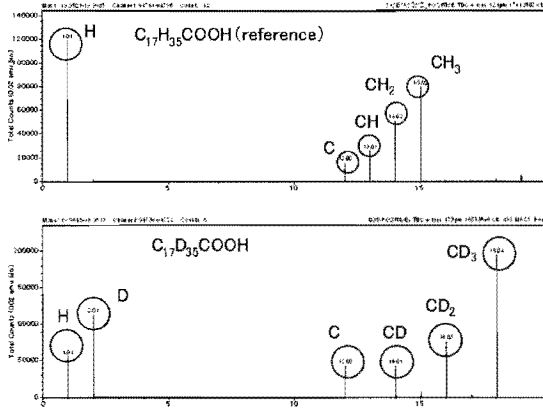


図4 OA-0DとOA-35DのSIMSスペクトル比較 (m/z 1~20)

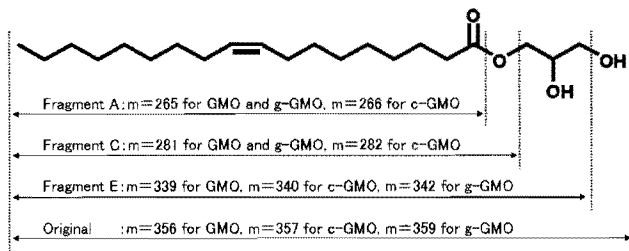


図7 同位体標識GMOから生じるフラグメントイオンと化学式量の推定

と、それぞれの構造に由来する特徴的なフラグメントが見られる。一例として m/z 1~20ではm/z 2の他にm/z 12~18でCH<sub>n</sub>とCD<sub>n</sub> (n=0~3)の相違が明確である(図4)。このように重水素化した添加剤分子を追跡することで、添加剤分子が摩擦面に存在することを端的に示すことができる<sup>4), 5)</sup>。

### 3-2 摩擦調整剤のメカニズム

オレイン酸モノグリセリド(GMO)は無灰型の摩擦調整剤である。これを合成炭化水素であるポリアルファオレフィン(PAO)に溶解すると顕著に摩擦を低下した(図5)。分子の要所に<sup>13</sup>Cを導入して3種の同位体標識化合物(図6)を用いてこのメカニズムを検討した。これら標識化合物から予想されるフラグメントイオンの化学式量(m)を図7に示した。摩擦面のSIMSスペクトルはGMOがエステル

のまま摩擦面に吸着していることを示した。さらにPAO分子がGMOとともに摩擦面に何らかの構造体を形成していることがSIMSスペクトルから推察された<sup>6)</sup>。これらの結果は、同位体標識化合物のSIMS解析で初めて明らかにされたことである。

## 4. まとめ

SIMS分析は、試料の部分構造の化学式量を測定する方法である。(擬)分子イオンとフラグメントイオンの生成過程を理解することで試料の化学構造を推定できる。同位体標識化合物を適用すればさらに効果的な解析が可能となる。本稿で紹介した同位体標識化合物による添加剤の機構解明は、複雑な混合物(潤滑油)に含まれる標的分子(添加剤)を追跡する新手法である。Dと<sup>13</sup>Cは安定同位体であり、

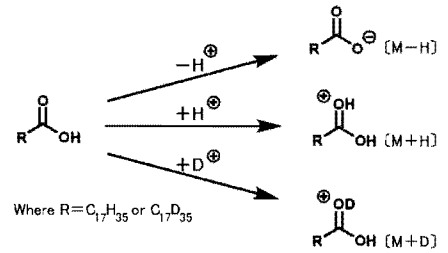


図3 オクタデカン酸の擬分子イオンの生成過程

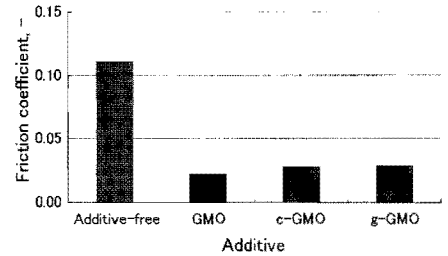


図5 PAOに対するGMOの効果(SRV試験)

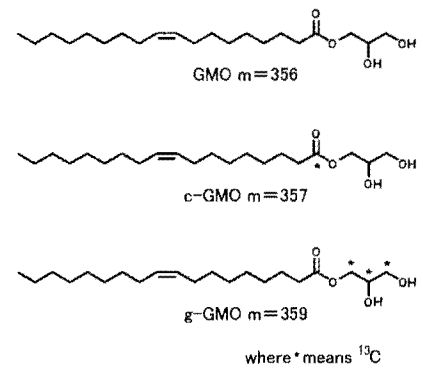


図6 同位体標識GMOの構造式

その取扱いは通常の試薬と同じであることも本手法のメリットである。

### 参考文献

- 1) 南 一郎:「摩擦面の化学分析」、潤滑経済、'08 6月号、8-12(2008)。
- 2) 日本表面科学会編:「表面分析図鑑」、共立出版、1994。
- 3) 小宮宗治、田中彰博、大岩 烈:「ナノテクノロジー・表面分析の科学」、講談社ブルーバックス、1992。
- 4) I. Minami, T. Kubo, S. Fujiwara, Y. Ogasawara, H. Nanao, S. Mori: Tribology Letters, 20(3/4)287-297(2005)。
- 5) I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori: Tribology Letters, 30(3)215-223(2008)。
- 6) I. Minami, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori, S. Okuda, T. Sagawa: Tribology Transactions, 50(4)477-487(2007)。本文は「Top Ten Highly-Cited Articles」として下記のサイトから無償でダウンロードできる。http://www.tandf.co.uk/journals/UTRBmostcited.pdf。