

Application News

No. G310

ガスクロマトグラフィー

ASTM D3524に準拠した エンジンオイル中の軽油希釈率試験

エンジンオイルにガソリンや軽油などの燃料が混入すると粘度が低下し、潤滑油本来の性能が得られなくなります。燃料希釈率を測定することにより、エンジンオイルの劣化状態を判断できるため、燃料希釈率はオイル交換の一つの指標とされています。

燃料希釈率の測定については、アメリカのASTM規格にASTM D3524、ASTM D3525、ASTM D7593などの試験方法が定められています。軽油希釈率の試験はASTM D3524、JPI-5S-23に定められています。本稿では、ASTMに準じたエンジンオイル中軽油希釈率の測定例について紹介します。

A. Miyamoto, R. Kubota, T. Wada

■ 試料の調製

希釈溶媒として、SAE 10W-30エンジンオイルを使用しました。0.5 - 12%の範囲で6点の標準試料を用意しました。標準試料1gに内部標準物質のn-C₁₀*1を0.1g添加しました。なお、CS₂による希釈を行いませんでした。

カラム分離度測定試料として、n-C₈*2にn-C₁₆*3とn-C₁₈*4を加え、それぞれ1容量%の混合溶液を調製しました。

軽油分の終了点を決定する標準試料として、n-C₈に1容量%のn-C₁₉*5を含んだ混合溶液を調製しました。

■ 分析条件

各規格を参考に設定した分析条件を表1に示しました。カラム分離度測定試料のn-C₁₆とn-C₁₈の分離度 (USP) が3以上8以下であることが求められます。

表1 分析条件

Model	: Nexis™ GC-2030 AF/AOC-20i
Column	: SH-Rtx™-1 (5 m × 0.53 mm I.D., df = 1.00 μm)
Column Temp.	: 70 °C (0 min) - 16 °C/min - 325 °C (0 min) total : 15.94 min
Injection Temp.	: 300 °C
Carrier Gas	: N ₂ , 30 mL/min
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Method	: Split 1 : 5
Carrier Gas Controller	: constant linear velocity mode
Detector	: FID
Detector Temp.	: 350 °C
Injection Volume	: 0.1 μL *6

- *1 : 東京化成工業(株) 99.0%以上
- *2 : 富士フイルム和光純薬(株) 98.0%以上
- *3 : 東京化成工業(株) 98.0%以上
- *4 : 東京化成工業(株) 98.0%以上
- *5 : 東京化成工業(株) 97.0%以上
- *6 : 0.5 μL容量シリンジ (P/N 000445) を使用しました。
洗淨溶媒はCS₂を使用し、試料による洗淨はしませんでした。
ブランジャ吸入速度は低速にしました。
ポンピング回数は0回にしました。
インサートのウールは上から18 mmの位置にしました。

■ 軽油含有エンジンオイルのクロマトグラム

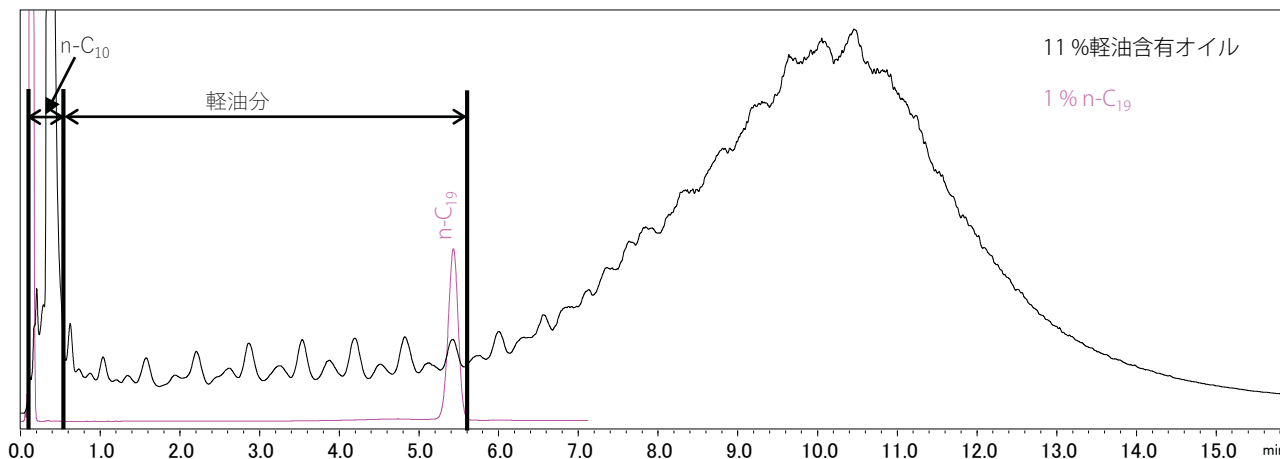


図1 軽油含有エンジンオイルのクロマトグラム

図1に示している軽油分を示しました。軽油分はエンジンオイルと区別するために、n-C₁₉に相当する保持時間までに溶出する成分としました。希釈率を求めるために使用する計算式を右記します。

$$C_s = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(R_5 - R_1)}{(R_2 - R_1)}$$

R = 軽油の合計面積値/n-C₁₀の面積値

- C_s: 試料中の軽油の希釈率 (質量%)
- R₅: 試料中のn-C₁₉に対する軽油面積値の比
- R₁: R₅より低い標準試料のn-C₁₀に対する軽油面積値の比
- R₂: R₅より高い標準試料のn-C₁₀に対する軽油面積値の比
- C₁: R₁に対応するオイル中の軽油の質量%
- C₂: R₂に対応するオイル中の軽油の質量%

■ システム適合性の確認

カラム分離度測定試料の分析結果を図2に示しました。n-C₁₆とn-C₁₈の分離度は5.7でした。分離度およびFID検出器のレスポンスファクターはASTMが求める規格を満たしていることを確認しました。

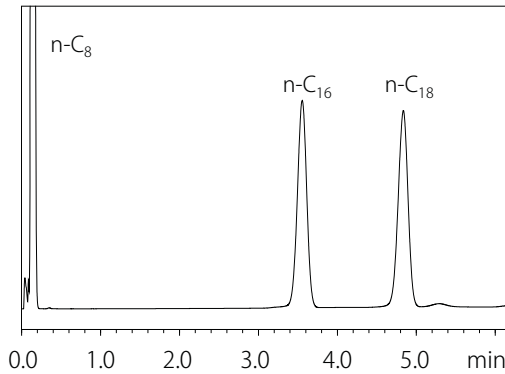


図2 カラム分離度測定試料のクロマトグラム

■ 検量線

表1の条件で分析した6点の標準試料の結果より作成した検量線を図3に示しました。

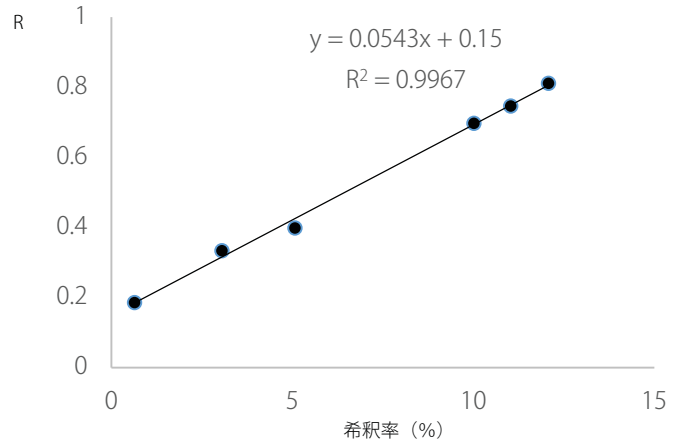


図3 検量線

■ 軽油希釈率の再現精度

軽油希釈率の再現性を表2に示しました。再現性%RSD (n = 10) において良好な結果が得られました。室内併行許容差は、ASTMが求める許容差を満たしていることを確認しました。

表2 軽油希釈率 (%) の再現性%RSD (n = 10)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
1	3.70	4.44	10.28	10.87
2	3.80	4.35	10.43	10.68
3	3.62	4.38	10.42	10.56
4	3.85	4.34	10.30	10.93
5	3.71	4.33	10.34	11.06
6	3.75	4.36	10.57	10.87
7	3.81	4.43	10.28	11.05
8	3.84	4.38	10.28	10.71
9	3.61	4.39	10.33	10.96
10	3.70	4.35	10.41	10.68
Average	3.74	4.38	10.36	10.84
%RSD	2.29	0.84	0.90	1.58

■ まとめ

本分析では溶媒による希釈などの前処理をすることなく、窒素をキャリアガスに用いた分析条件でASTM D3524で要求される精度が得られました。

軽油希釈率試験についてはASTM D7593に記載されており、この規格ではバックフラッシュ法を用いたハイスループット分析が記されています。詳細についてはアプリケーションニュース No.G314をご参照下さい。

燃料希釈率に関連するアプリケーションニュースは参考表に記載しています。

参考表

規格	分析対象	アプリケーションニュース
D3524	軽油	G310
JPI-5S-23	軽油	G311
D3525	ガソリン	G312
JPI-5S-24	ガソリン	G312
D7593	ガソリン	G313
	軽油、バイオディーゼル	G314

(参考文献)
ASTM D3524-14
ASTM D4626-95
JPI-5S-23-2017

Nexis は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Rtxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年9月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075)813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。