

Application News

No. G312

ガスクロマトグラフィー

ASTM D3525, 石油学会規格JPI-5S-24に準拠したエンジンオイル中のガソリン希釈率試験

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。ASTM D3525はガソリンに対応しています。石油学会規格ではJPI-5S-24に該当します。本稿では、ASTMおよびJPIに準じたエンジンオイル中ガソリン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

ガソリンを含むエンジンオイルの試料 1gに内部標準物質のn-C₁₄*1を20 μL添加しました。

カラム分離度測定試料として、n-C₈*2にn-C₁₄およびn-C₁₆*3を加え、それぞれ1容量%の混合溶液を調製しました。

各試料は溶媒で希釈することなく分析に用いました。

ガソリン含有エンジンオイルのクロマトグラム

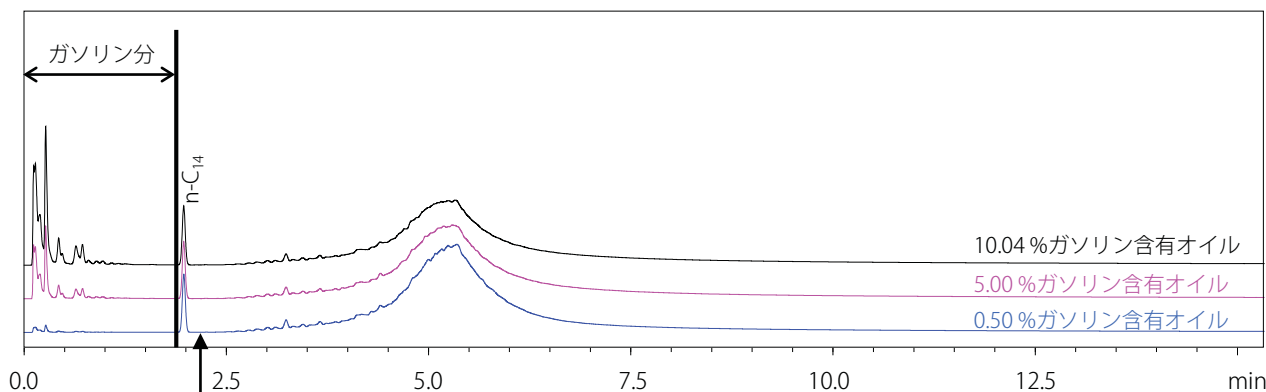


図1 ガソリン含有エンジンオイルのクロマトグラム

ガソリン分はn-C₁₄以前に溶出する成分です。ガソリン希釈率（質量%）は、n-C₁₄を添加した試料中のガソリン分とn-C₁₄との面積比から求めます。

ガソリン希釈率（質量%）の計算方法

$$F = \frac{A_1 \times W_1}{A_2 \times W_2} \times 100$$

F: ガソリン希釈率 (質量%)
 A₁: n-C₁₄以前のクロマトグラムのピーク面積 (n-C₁₄を含めない)
 A₂: n-C₁₄のピーク面積
 W₁: n-C₁₄の採取量 (g)
 W₂: 試料の採取量 (g)

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。

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.	: 50 °C (0 min) - 45 °C/min - 290 °C (10 min) total : 15.33 min
Injection Temp.	: 255 °C
Carrier Gas	: N ₂ , 15 mL/min
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Method	: Split 1 : 5
Carrier Gas Controller	: constant linear velocity mode
Detector	: FID
Detector Temp.	: 300 °C
Injection Volume	: 0.1 μL

- *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

試料注入点

■ 試料注入の注意点

本分析条件はn-C₁₆や二硫化炭素 (CS₂) などの溶媒によって試料を希釈するなどの前処理が不要です。粘性の高い試料を少量注入しますが、消耗品や注入動作を工夫することで、十分な精度が得られることを確認しました。試料注入の条件を表2にまとめました。

表2 試料注入の条件

シリンジ	: 0.5 μL容量シリンジ(P/N 000445 ; 図2)*4
洗浄溶媒	: CS ₂
プランジャ吸入速度	: 低速
試料洗浄	: なし
ポンピング回数	: 0回
インサート	: P/N 227-35007-01 (図3) ウールは上から18 mmの位置

*4: 新品の場合は、吸引・吐出を繰り返し、プランジャの駆動を滑らかにしてご使用ください。



図2 0.5 μL容量シリンジ (P/N 000445)



図3 スプリット用不活性処理済みインサート (P/N 227-35007-01)

■ カラム分離度の確認

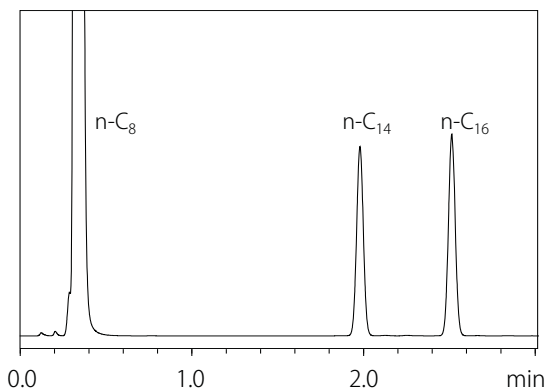


図4 カラム分離度測定試料のクロマトグラム

カラム分離度測定試料の分析結果を図4に示しました。n-C₁₄とn-C₁₆の分離度は7.3でした。ASTM規格が求める、カラム分離度測定試料のn-C₁₄とn-C₁₆の分離度 (USP) が3以上8以下であることを確認しました。

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。

■ ガソリン希釈率の再現性

ガソリン希釈率の再現性を表3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、いずれも規格で要求される許容差を満たしていることを確認しました。

表3 ガソリン希釈率 (%) の再現性%RSD (n = 10)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	0.66	4.91	9.91
2	0.66	4.87	9.89
3	0.66	4.86	9.97
4	0.65	4.89	9.90
5	0.65	4.87	9.80
6	0.65	4.84	9.76
7	0.65	4.82	9.76
8	0.65	4.88	9.73
9	0.65	4.86	9.71
10	0.65	4.85	9.64
Average	0.65	4.87	9.81
%RSD	0.74	0.52	1.08

■ まとめ

本分析では溶媒による希釈など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 D3525とJPI-5S-24で要求される精度が得られました。

これらの規格にはバックフラッシュ法による残留成分の除去について記載されています。バックフラッシュを用いたガソリン希釈率試験のハイスルーブット分析についてはASTM D7593のアプリケーションニュース No.G313をご参照下さい。

燃料希釈率に関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 D3525-04
JPI-5S-24-2017