

Application News

No. G313

ガスクロマトグラフィー

ASTM D7593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 D7593はガソリン、軽油、バイオディーゼルに対応しています。本稿では、ASTM D7593に準じたバックフラッシュシステムによるエンジンオイル中ガソリン希釈率の迅速分析例についてご紹介します。

A. Miyamoto, R. Kubota, T. Wada

標準試料の調製

標準試料の調製に用いる希釈溶媒には、75 mm²/s (cSt)^{*1}ベースオイルを使用しました。

ガソリン希釈率には0 - 5 %の範囲でベースオイルプランクも含めて、4点の標準試料を用意しました。

バックフラッシュを開始する時間は、ガソリンはn-C₁₂^{*2}、軽油はn-C₂₀^{*3}、バイオディーゼルはn-C₂₁^{*4}の溶出時間を目安に設定します。溶出時間を確認するための試料として75 cSt ベースオイルで希釈した0.1 %n-C₁₂溶液を調製し、分析しました。分析から得られた溶出時間より、バックフラッシュの時間を0.74分に設定しました。分析条件を表1に示しました。

*1: CONOSTAN社

*2: 富士フイルム和光純薬(株) 和光特級

*3: 東京化成工業(株) 99.5 %以上

*4: 東京化成工業(株) 99.0 %以上

*5: OCI用シリンジ (P/N 227-35002-01) を使用しました。

洗浄溶媒はCS₂を使用し、試料による洗浄を行いませんでした。

プ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。

標準試料のクロマトグラム

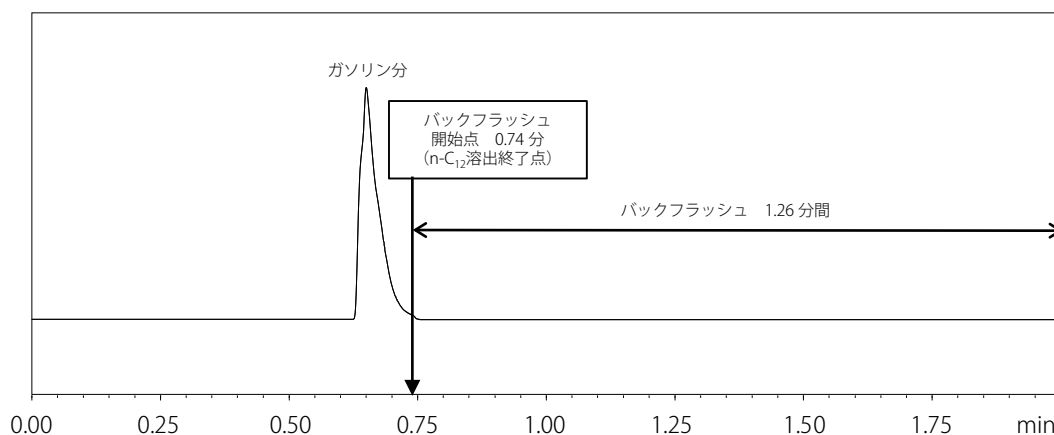


図2 標準試料のクロマトグラム

装置構成

バックフラッシュシステムは、専用素子にカラム出口を接続し、電子式フローコントローラ (APC) を用いてカラム出口圧を制御します。バックフラッシュを行う際は、対象成分が検出された後にAPC圧力を上げ、同時に注入圧力を下げることでキャリアガスの流れを逆流させて、不要な高沸点成分を注入口のスプリットベントから排出します (図1)。

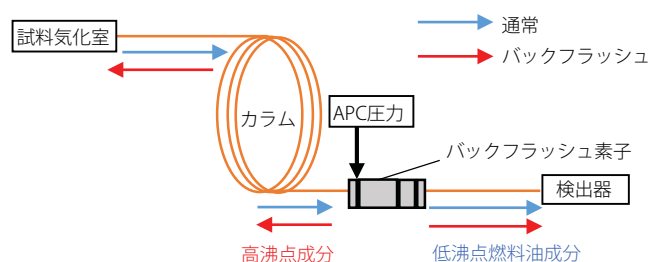


図1 バックフラッシュシステムの概要

表1 ガソリン分析条件

Model	: Nexis™ GC-2030 AF/AOC-20i
Column	: SH-Rxi™-1ms (15 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) 抵抗管 (500 mm × 0.15 mm I.D.)
Column Temp.	: 225 °C (2 min)
Injection Temp.	: 350 °C
Carrier Gas	: N ₂ 2.3 mL/min
Total Flow	: 105.3 mL/min
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Method	: Split - 1.0 (Split Flow 100 mL/min)
Carrier Gas Controller	: constant pressure mode
Injection Pressure	: 285.7 kPa(0.74 min) - 20.0 kPa
APC Pressure	: 210.0 kPa(0.74 min) - 250.0 kPa
Detector	: FID
Detector Temp.	: 350 °C
Injection Volume	: 0.1 μL ^{*5}

■ ガソリン含有エンジンオイルのクロマトグラム

ガソリン含有エンジンオイルのクロマトグラムを図3に示しました。バックフラッシュを使用して高沸点成分であるオイル分を追い出すことにより、分析時間が2分となり、大幅な分析時間の短縮が可能でした。また、バックフラッシュ後の二硫化炭素 (CS₂) によるブランク分析の結果、エンジンオイル分のピークは検出されませんでした。バックフラッシュをすることにより、不要な高沸点成分を効率よく除去できたことがわかります。

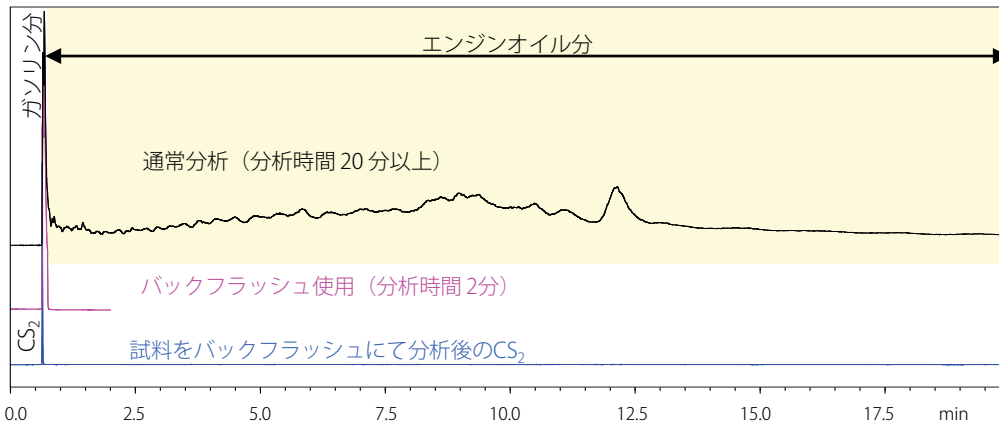


図3 ガソリン含有エンジンオイルのクロマトグラム

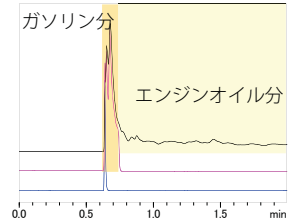


図4 拡大クロマトグラム (0-2 min)

■ 検量線の直線性

表1の条件で分析した標準試料の結果より作成した検量線を図5に示します。

ガソリンは0-5%の範囲で検量線を作成しました。寄与率 R² = 0.999 以上と良好な直線性が得られました。

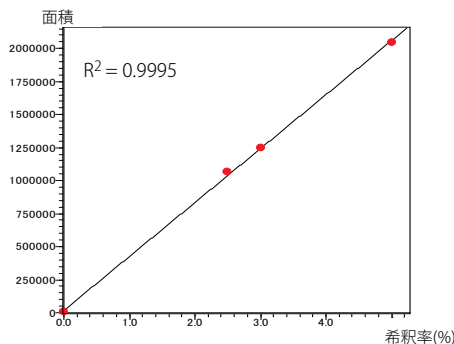


図5 検量線の直線性

■ 希釈率の再現性

図5の検量線より算出したエンジンオイル中のガソリン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。

また、本システムの長期安定性についてはアプリケーションニュース No.G314に記載していますのでご参照下さい。

(参考文献)
ASTM D7593-14

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。
Rxi 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。

表2 ガソリン希釈率 (%) の再現性 %RSD (n=10)

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
1	2.58	2.97	4.95	1.14	4.08
2	2.52	3.01	4.97	1.16	4.10
3	2.50	3.01	5.11	1.16	4.11
4	2.54	2.97	4.98	1.15	4.13
5	2.51	2.98	5.01	1.13	4.18
6	2.52	2.94	4.99	1.17	4.04
7	2.55	2.97	4.97	1.14	4.08
8	2.53	2.95	4.94	1.12	4.16
9	2.49	3.01	4.98	1.14	4.11
10	2.57	2.92	4.92	1.12	4.07
Average	2.53	2.97	4.98	1.14	4.11
%RSD	1.15	1.04	1.04	1.49	1.03

■ まとめ

バックフラッシュ法を用いることで、サイクルタイムが3分以内のハイスルーブットな分析を実現しました。Nexis GC-2030はバックフラッシュの分析ラインを2つ搭載することができるため、1台のGCで2倍の試料を処理することが可能です。また、本分析条件では溶媒による希釈などの前処理をすることなく、窒素キャリアガスを用いて規格で要求される精度が得られました。作業工数の低減や安価なキャリアガスの使用により、ラボのコスト削減に寄与することができます。

燃料希釈率に関連するアプリケーションニュースを参考表に記載します。

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

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