

# Application News

## No. G314

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。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軽油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

標準試料の調製に希釈溶媒として、75 mm<sup>2</sup>/s (cSt) \*1 ベースオイルを使用しました。

軽油\*2は蒸留により、10 %軽質分を除いたものを調製に用いました。軽油希釈率には0 - 10 %の範囲でベースオイルブランクも含めて、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、ガソリンにおいてはn-C<sub>12</sub> \*3、軽油においてはn-C<sub>20</sub> \*4、バイオディーゼルにおいてはn-C<sub>21</sub> \*5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-C<sub>20</sub>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1.8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: 関東化学(株)
- \*3: 富士フイルム和光純薬(株) 和光特級
- \*4: 東京化成工業(株) 99.5 %以上
- \*5: 東京化成工業(株) 99.0 %以上

#### 装置構成および分析条件

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、同時に注入口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)。

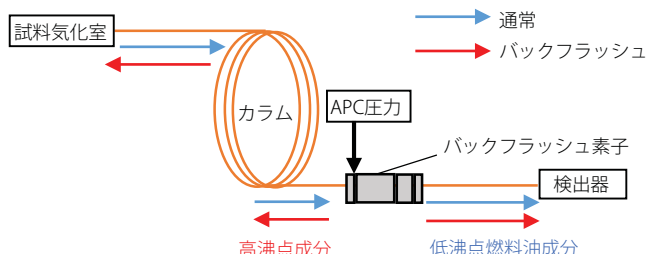


図1 バックフラッシュシステムの概要

表1 軽油分析条件

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 (4 min)
Injection Temp.	: 350 °C
Carrier Gas	: N <sub>2</sub> , 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(1.8 min) - 20.0 kPa
APC Pressure	: 210.0 kPa(1.8 min) - 250.0 kPa
Detector	: FID
Detector Temp.	: 350 °C
Injection Volume	: 0.1 μL *6

\*6: OCI用シリッジ (P/N 227-35002-01) を使用しました。  
洗浄溶媒はCS<sub>2</sub>を使用し、試料による洗浄はしませんでした。  
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。

#### 標準試料のクロマトグラム

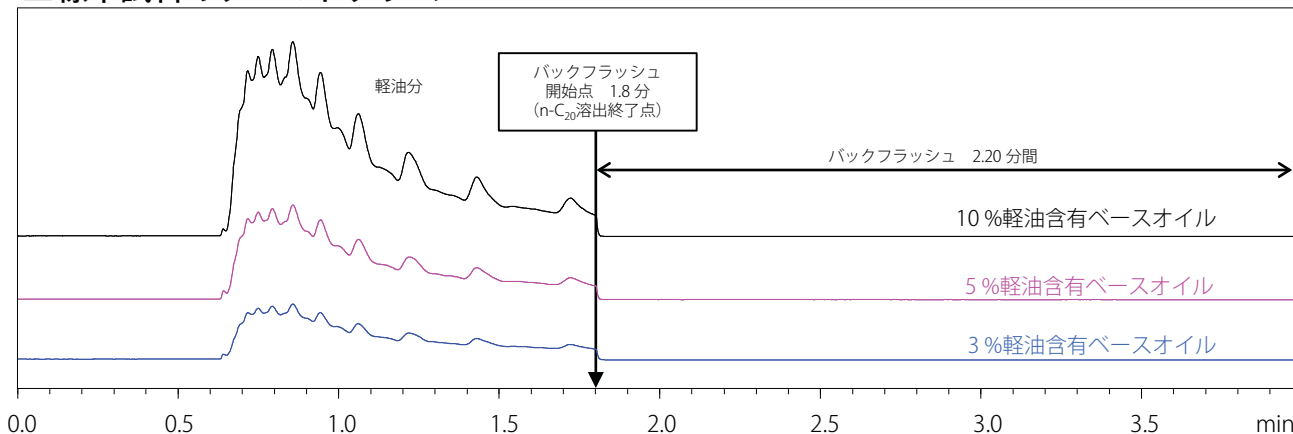


図2 標準試料のクロマトグラム

## ■軽油含有エンジンオイルのクロマトグラム

軽油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4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 (CS<sub>2</sub>) 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。

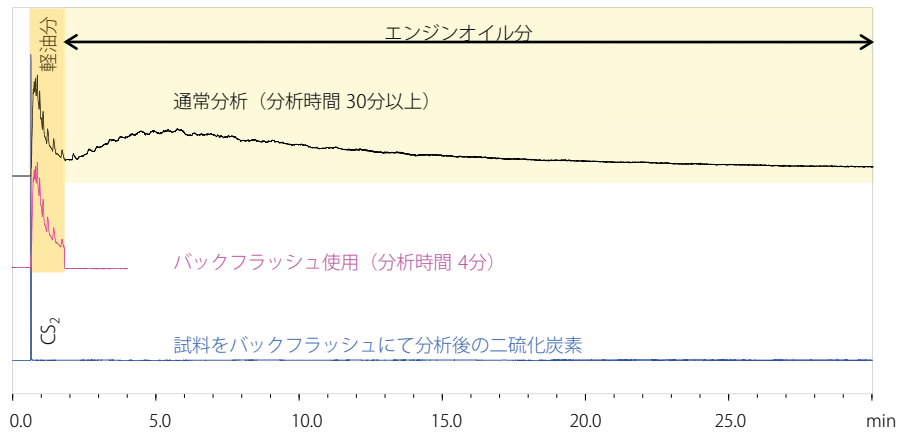


図3 軽油含有エンジンオイルのクロマトグラム

## ■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4に示します。

軽油は0-10%の範囲で検量線を作成しました。寄与率 R<sup>2</sup> = 0.999 以上と良好な直線性が得られました。

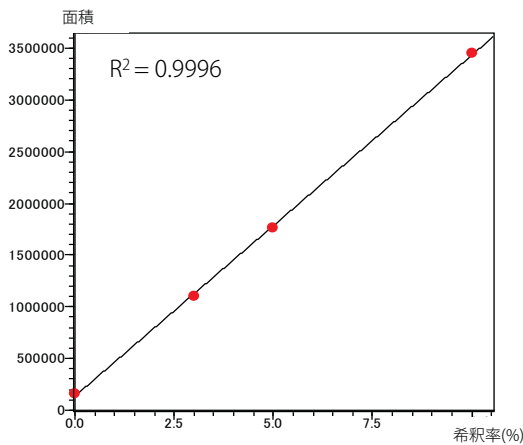


図4 検量線の直線性

## ■長期安定性

図5に連続分析の結果を示しました。希釈率3%の標準試料を600回分析することで、システムの長期安定性を評価しました。200回分析ごとにセプタムなど消耗品のメンテナンスを行いました。600回分析した希釈率の再現性%RSDは2.3%であり、優れた長期安定性が得られました。

## ■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5分以内のハイスループ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。

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。

## ■希釈率の再現性

図4の検量線より算出したエンジンオイル中の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2 軽油希釈率 (%)の再現性 %RSD (n = 10)

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
1	2.94	4.86	7.07	8.93	10.26
2	2.98	4.95	7.12	8.92	10.03
3	2.96	4.80	7.17	8.90	10.11
4	2.94	4.85	7.08	8.89	10.17
5	3.00	4.94	7.19	8.91	10.06
6	2.97	4.81	7.07	9.06	10.15
7	3.00	4.75	7.00	8.98	10.13
8	3.00	4.78	7.03	8.96	9.95
9	2.97	4.85	6.95	8.83	9.95
10	2.94	4.89	6.96	9.13	9.98
Average	2.97	4.85	7.06	8.95	10.08
%RSD	0.84	1.35	1.15	0.98	1.02

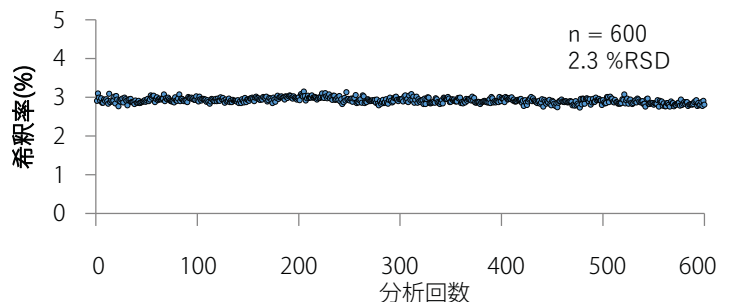


図5 3%軽油含有ベースオイルの長期連続分析

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 D7593-14

# 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。