

Application News

No. G311A

ガスクロマトグラフィー

石油学会規格JPI-5S-23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、JPI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3点の標準試料を用意しました。用意した標準試料1 gに内部標準物質のn-C₁₀*¹を0.1 g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-C₉*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-1 (5 m × 0.53 mm I.D., df = 1.00 μm), 3 pcs sets *6
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 *7

- *1 東京化成工業(株) 99.0 %以上
- *2 富士フィルム和光純薬(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 P/N : 227-36350-01
- *7 0.5 μL容量シリンジ (P/N : 000445) を使用しました。
洗浄溶媒はCS₂を使用し、試料による洗浄はしませんでした。
プランジヤ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

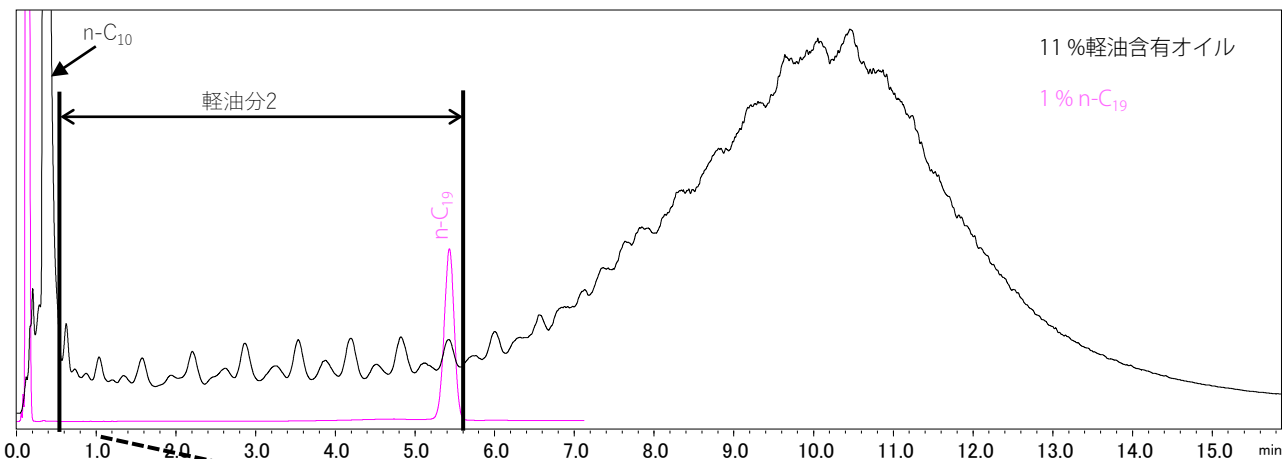


図1 軽油含有エンジンオイルのクロマトグラム

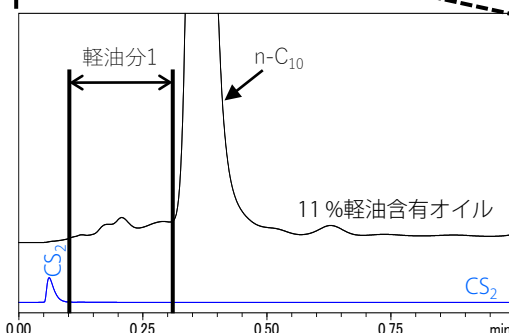


図1に示している軽油分1と軽油分2の合計の面積値を軽油分とします。軽油分1からCS₂に相当するピーク的面積値は除外しています。軽油分2はエンジンオイルと区別するために、n-C₁₉に相当する保持時間までに溶出する成分になります。

希釈率を求めるために使用する面積比（D）の計算式を下記に示します。

$$D = \frac{A_a}{S_a} \times \frac{S}{L} \times 100$$

D: 面積比
A_a: 軽油分のピーク面積
S_a: n-デカンのピーク面積
S: n-デカンの採取量 (g)
L: 検量線用混合物 (試料) の採取量 (g)

■ カラム分離度の確認

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。ASTMが求める規格を満たしていることを確認しました。

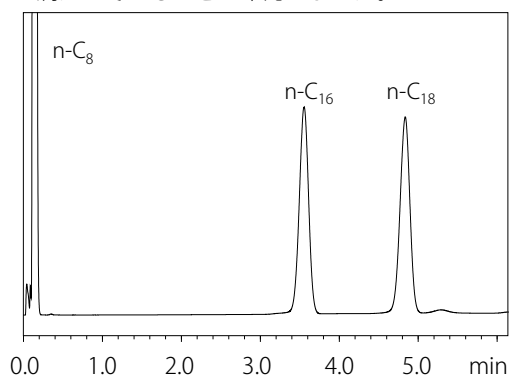


図2 カラム分離度測定試料のクロマトグラム

■ 検量線

表1の条件で分析した3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。試料の希釈率は試料の面積比を用いて、検量線の式から求めました。

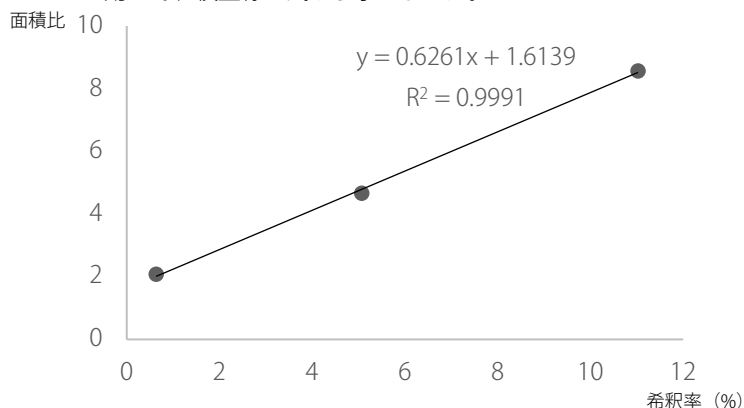


図3 検量線

■ 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、JPI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	3.34	4.97	9.68	11.45
2	3.41	4.90	9.81	11.26
3	3.27	4.94	9.83	11.14
4	3.46	4.89	9.73	11.50
5	3.34	4.89	9.77	11.63
6	3.37	4.92	9.99	11.47
7	3.41	4.97	9.78	11.63
8	3.43	4.93	9.76	11.31
9	3.26	4.94	9.81	11.53
10	3.34	4.91	9.88	11.26
Average	3.36	4.93	9.80	11.42
%RSD	1.96	0.60	0.87	1.46

■ まとめ

本分析では溶媒による希釈など試料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JPI-5S-23で要求される精度が得られました。

こ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軽油希釈率試験のハイスループ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.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
JPI-5S-23-2017

Nexis は、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。