

フーリエ変換赤外分光光度計 FTIRのATR法 によるエンジンオイル中の煤量測定

エンジンオイルとは、エンジンに使用される潤滑油です。エンジン内部では各部品が高速で動作し、その際に金属の摩耗や焼き付き（シリンダー又はピストンに傷が入る現象）が生じます。これらを軽減するためにエンジンオイルで内部を潤滑します。さらに、エンジンでは燃焼や回転運動により種々のスラッジ（汚れ、燃えカス）が発生し、これによってエンジンの性能や寿命の低下を引き起こします。エンジンオイルは、スラッジを吸着することや分散させる役割も担っています。

煤（すす）は、燃料の不完全燃焼によりエンジン内部に発生します。エンジンオイル中の煤が増加すると、潤滑性能の低下や、煤が研磨剤となって樹脂部品等を破損することがあります。したがって、エンジン内部の煤量はエンジンオイルの交換時期を示す指標になります。

フーリエ変換赤外分光光度計 FTIRによる煤量測定の方法は、ASTM E2412-10に定められています。ここでは、光路長が0.1 mm (0.08~0.12 mmは許容範囲)の液体セルを用いて透過測定を行い、2,000 cm⁻¹における吸光度値から煤量を測定する方法が記されています。この手法は、正確性や安定性に優れますが、液体セルの洗浄に時間を要します。

ここでは、より効率的に測定作業を行えるよう、試料台の洗浄が簡便なATR測定装置を用いた煤量測定の手法を紹介します。

R. Fuji

■ 使用装置

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit™に、試料室一体型 ATR測定装置 QATR™-S を付属したシステムを使用しました。図1に装置外観を、図2にプリズムプレートの拡大図を示します。



図1 IRSpirit™+QATR™-Sの外観



図2 プリズムプレートの拡大図（エンジンオイルを滴下した状態）

ATR法（全反射法）の原理を図3に示します。ATR法は、赤外光を通す高屈折率の物質で作られたプリズムの表面に試料を密着させ、試料のごく表面を通して反射した光を検出し、スペクトルを得る手法です。

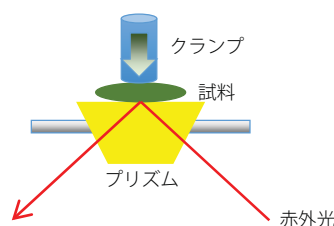


図3 ATR法の原理

■ 煤量測定法

表1に示す煤量が既知の試料を用いて、煤量[mass%]と吸光度値の関係を表す検量線を作成しました。測定条件を表2に、赤外スペクトルを図4に、作成した検量線を図5に示します。煤（カーボン）は、赤外領域全域に吸収をもつため、特定のピークとしてではなく、ベースラインの上昇として赤外スペクトル上にその存在を示します。

煤量の算出には、1,850 cm⁻¹の吸光度値を使用しました。ASTM E2412-10では、2,000 cm⁻¹における吸光度値から煤量を測定するように表記されていますが、ダイヤモンドATRプリズムの吸収帯と重なることによって煤の定量値に影響を与えるため、今回は上記の波数を用いました。

表1 検量線作成に用いた濃度既知の試料一覧

試料名	煤量[mass%]
a	7.96
b	1.03
c	0.97
d	0.50
e	0.48
f	0.43
g	0.30
h	0.22
i	0.12
j	0.06
k	0.02

表2 測定条件

装置	: IRSpirit-T (KBr窓板) QATR-S (広帯域ダイヤモンドディスク)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 20
アポダイズ関数	: Sqr-Triangle
検出器	: DLATGS

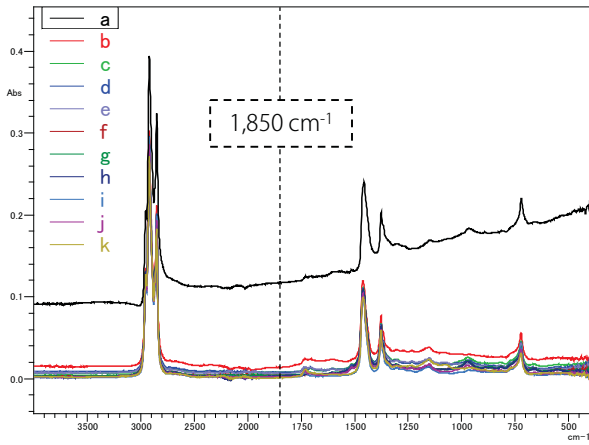


図4 濃度既知の各試料の赤外スペクトル

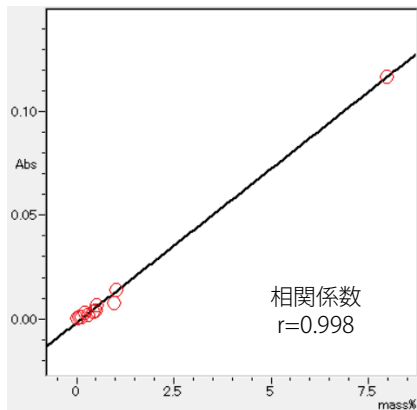


図5 検量線

図5の横軸は煤量、縦軸は1,850 cm⁻¹の吸光度値です。検量線の相関係数は0.998と高い相関を示しました。

次に、煤量が未知の試料3点を測定し、図5に示す検量線を用いて定量を行いました。表3に定量分析結果を示します。ここでは、FTIRにより算出した煤量の妥当性を確かめるため、他の手法で得た参考値を併記しています。

試料X, Yは参考値と近い値が得られました。最も煤量が少ない試料Zは参考値と差がありました。煤量の少ない試料Zでは、ベースラインのわずかなノイズも定量値に大きく影響し、誤差が出やすいと考えられます。

表3 FTIRによる定量分析結果

試料名	吸光度	定量値[mass%]	参考値[mass%]
X	0.008	0.65	0.60
Y	0.004	0.43	0.45
Z	0.001	0.18	0.02

■ 繰り返し精度

繰り返し精度を確認するため、煤量0.20 mass%と3.93 mass%の試料を連続で10回測定し、1,850 cm⁻¹におけるベースラインの変動（吸光度値のずれ）を算出しました。なお、連続10回とは試料の入れ替えは行わず、プリズムプレートに滴下した試料をそのままの状態ですべて10回測定したことを指します。図6(a)(b)に煤量0.20 mass%と3.93 mass%の赤外スペクトルを示します。

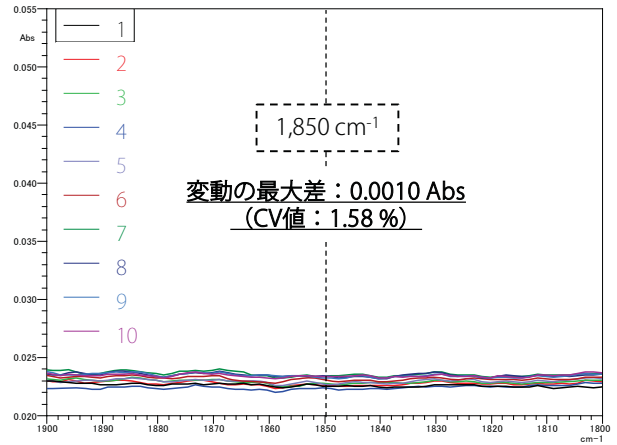


図6(a) 煤量0.20 mass%の赤外スペクトル

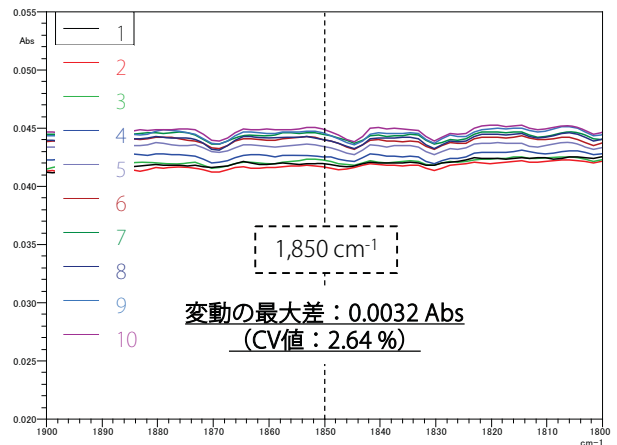


図6(b) 煤量3.93 mass%の赤外スペクトル

煤量0.20 mass%と3.93 mass%のベースラインの変動を比較した結果、高濃度試料で変動が大きいことがわかりました。これは、連続測定において徐々に煤がATRプリズム近傍に沈殿し、その影響が高濃度試料において強く出ると考えられます。なお、両試料において、1回目よりも10回目の測定における吸光度が高くなりました。繰り返し精度は、少ない積算回数で測定する（測定時間を短くする）ことで向上すると推測できます。

■ まとめ

FTIRのATR法によりエンジンオイル中の煤量測定を行った結果、良好な相関係数を示す検量線が得られました。また、参考値と近い定量値が得られました。ただし、高濃度試料の場合は吸光度の経時変化が比較的大きく、低濃度試料の場合はわずかなノイズが定量値に影響することも判明しました。定量精度は、各試料を同じ条件で測定すること、最適な検量線試料を検討することで改善できると考えられます。

IRSpiritおよびQATRI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。

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11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。