

複数の分析装置を用いた潤滑油の劣化解析

久保田 諒¹、Andrew Fornadel²、宮本 彩加¹、藤里 砂¹、鈴木 康志¹、谷口 理¹
 島津製作所株式会社 京都府¹、Shimadzu Scientific Instruments INC. Columbia, MD²

1. はじめに

潤滑油は内燃機関を搭載した自動車、建設機械、船舶、航空機などの潤滑、冷却、洗浄、防錆に重要な役割を果たしている。潤滑油が劣化すると、潤滑性能の劣化およびエンジン内部の摩耗が発生し、内燃機関の寿命低下や作動不良の原因となる。潤滑油は物理的・熱的要因による油成分や添加剤の分解・化学変化、金属摩耗粉や燃料などの汚染物質により劣化する。したがって、潤滑油の劣化を種々の分析装置を用いて分析し、オイル交換とエンジンメンテナンスのタイミングを決定することが推奨されている。

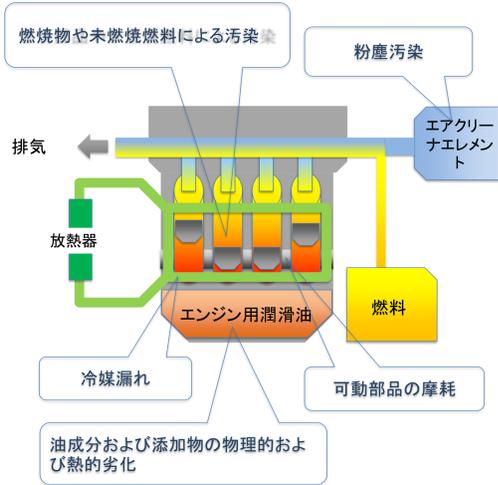


図1 エンジン潤滑油劣化の代表的な原因

米国のASTM国際規格では、種々のパラメータから潤滑油の劣化を評価する方法が規定されている。フーリエ変換赤外分光計(FT-IR)、ガスクロマトグラフ(GC)および誘導結合プラズマ原子発光分光計(ICP-AES)を用いたASTM規格に基づく分析法による潤滑油劣化、汚染、摩耗および添加剤の分析評価を紹介する。

表1 FT-IR、GC、ICP-AESによる潤滑油分析項目例

分析項目(要素)		必要なシステム	規格
劣化	酸化	FT-IR	ASTM E2412
	ニトロ化		
	硫酸塩副産物		
汚染	水	FT-IR	ASTM E2412
	すす	GC	ASTM D3525 ASTM D7593
	ガソリン	FT-IR	ASTM E2412
	ディーゼル	GC	ASTM D3524 ASTM D7593
		FT-IR	ASTM E2412
	冷媒(B, Na, K)	ICP-AES	ASTM D5185
		FT-IR	ASTM E2412
	不凍液(Na)	ICP-AES	ASTM D5185
	シール材(Si)	ICP-AES	ASTM D5185
金属(Al, Fe, Cu, Cr, Ni, Znなど)			
添加物	抗酸化剤(Zn, Cu, B)	ICP-AES	ASTM D4951
	耐摩耗剤(B, Cu, K, S, Znなど)	FT-IR	ASTM E2412
		ICP-AES	ASTM D4951
	界面活性剤(Ba, Mg, Caなど)	ICP-AES	ASTM D4951
	腐食防止剤(Ba, Zn)		
	防錆剤(K, Ba)		
	摩擦調整剤(Mo)		

2. 小型FT-IRによる潤滑油の劣化解析

赤外分光法は、物質の構造を反映するデータ(スペクトル)を取得することができる。FT-IRによる潤滑油の分析では、硫酸化、ニトロ化、酸化によるカルボニル基の増加などの組成変化による劣化情報が得られるほか、すすやその他の物質による汚染、水分汚染による水酸基の増加に関する情報も得られる。また、酸化防止剤や耐摩耗成分を含有する潤滑油の場合、潤滑油の劣化による添加剤の減少を固有のピークで判定することができる。本研究では、コンパクトで高性能な FT-IR と使いやすい液体分析セルを用いて潤滑油の劣化を評価した。



図2 IR SpiritとPearl Liquid Analyzerの組み合わせ

2-1 方法

サンプルAとサンプルBの使用油と新油をIR Spiritと Pearl Liquid Analyzer (0.1 mm 光路長セル)の組合せで分析した。サンプルAおよびサンプルBの詳細は次のとおりである。

表2 サンプルの詳細

サンプルA	サンプルB
粘度: 10W-60	粘度: 0W-20
走行距離: 3000 km	走行距離: 5000 km
使用期間: 3ヶ月	使用期間: 1年
使用条件: 高回転域を使用	使用条件: 一般街乗り使用

2-2 結果

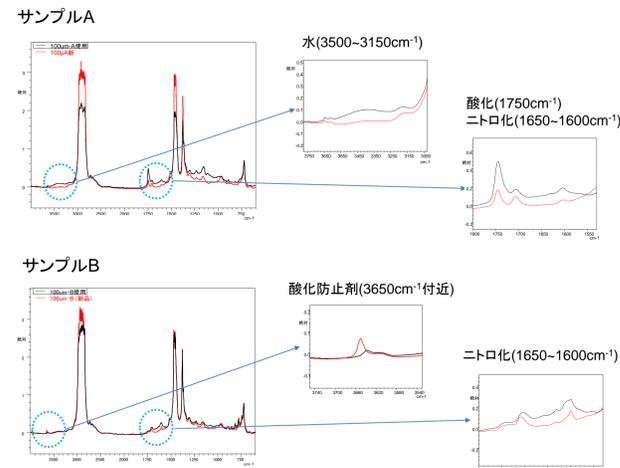


図3 サンプルAおよびサンプルBのスペクトル

FT-IR 分析の結果、サンプルAでは水のコンタミと酸化・ニトロ化による劣化が確認された。サンプルBでは酸化防止剤の量が減少し、酸化劣化を示すスペクトルの変化は観察されなかった。油の酸化が酸化防止剤によって抑制されたと推定される。

FT-IR による潤滑油の分析は試料前処理を必要とせず、Pearl Liquid Analyzerは分析ごとに必要となるセルの洗浄を容易かつ迅速にできる。また、光路長を精度よく維持することにより、ASTM E2412に基づくデータを高い再現性で取得することができる。しかし、FT-IR 法は高感度ではないので、低濃度での汚染(燃料や冷却水など)を識別することは困難である。GC法とICP-AES法によりこれらの詳細な解析を補完することができる。

3. GCによるエンジンオイル燃料希釈率の迅速分析

エンジンオイルにガソリンやディーゼルなどの燃料が混入すると、粘度が低下して潤滑油の性能が得られなくなる。そのため、燃料希釈率はエンジン劣化の指標とされている。エンジンオイルの燃料希釈率を測定するために、水素炎イオン化検出器(FID)を搭載したGCが最も正確な方法の一つとして用いられている。しかし一般的には、高沸点化合物を含む試料を分析する場合、分析に長い時間がかかり、生産性が低下する。ASTM D7593はGC-FIDとバックフラッシュ法を採用することにより、燃料希釈率の迅速な分析が可能である。このシステムはガソリン、ディーゼル、バイオディーゼルによる燃料希釈率分析に同一のシステムで対応することができる。本研究では、エンジンオイルのガソリンまたはディーゼル希釈率を、GCバックフラッシュシステムと窒素キャリアガスを用いて分析し、費用対効果の高いシステムを検討した。

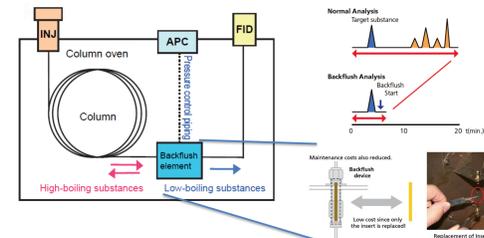


図4 バックフラッシュシステム

3-1 方法

エンジンオイルの燃料希釈率を、バックフラッシュシステムを搭載したGC-2030ガスクロマトグラフによって分析した。バックフラッシュのタイミングはガソリンはn-C12、ディーゼルはn-C20の保持時間に基づいて設定した。

表3 分析条件

装置:	Nexis™ GC-2030AF/AOC-20i
カラム:	SH-Rx1™-1ms (内径15m×0.25 mm、df=0.25µm) Restrictor(内径500mm×0.15 mm)
カラム温度:	225°C (ガソリンの場合2分、ディーゼルの場合4分)
注入口温度:	350°C
キャリアガス:	N ₂ 、2.3 mL/分 総流量:105.3 mL/min バージ流量: 3mL/min
注入方法:	Split-1.0(スプリットフロー-100mL/分)
キャリアガスコントロール:	定圧モード
注入口圧力:	285.7 kPa(ガソリンの場合0.74分、ディーゼルの場合1.8分)~20.0 kPa
APC圧力:	210.0 kPa(ガソリンの場合0.74分、ディーゼルの場合1.8分)~250.0 kPa
検出器:	FID
検出器温度:	350°C
注入量:	0.1µL

3-2 結果

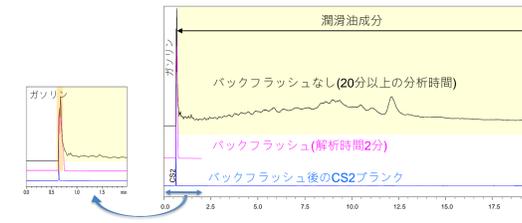


図5 エンジンオイルのガソリン希釈率分析のクロマトグラム

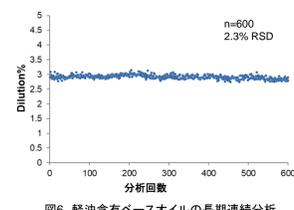


図6 軽油含有ベースオイルの長期連続分析

表4 ガソリン希釈率の再現性(%、n=10)

サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	
1	2.58	2.97	4.95	1.16	4.08
2	2.52	3.01	4.97	1.16	4.11
3	2.5	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
平均	2.53	2.97	4.98	1.14	4.11
%RSD	1.15	1.04	1.04	1.49	1.03

表5 ディーゼル希釈率の再現性(%、n=10)

サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	
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	4.8	7.17	8.9	10.11
4	2.94	4.85	7.08	8.89	10.17
5	3.0	4.94	7.19	8.91	10.06
6	2.97	4.81	7.07	8.96	10.13
7	3.0	4.75	7.0	8.98	10.13
8	3.0	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
平均	2.97	4.85	7.06	8.95	10.08
%RSD	0.84	1.35	1.15	0.98	1.02

バックフラッシュ法を用いることでガソリン希釈率は2minで、ディーゼル希釈率は4minで分析できた。溶媒希釈などの試料の前処理は必要なく、リアルタイムに分析が可能である。さらに、GC-2030は2ラインのバックフラッシュ分析ラインを搭載することが可能であり、生産性を倍増することができる。また、このシステムは安価な窒素キャリアガスを用いてASTM D7593を満足する良好な再現性を示した。

600回の分析(セプタム等の消耗品は200回ごとに交換)において、希釈率(%RSD)の再現性は2.3%であり、長期安定性に優れていた。特に品質管理部門では、多数の試料を扱うために、低コストで迅速な分析が求められる。本研究では、島津GC-2030のバックフラッシュシステムを用いることで、低コストで生産性の高いエンジンオイルの燃料希釈率分析を実現できることを示した。

4. ICP-AESを用いた潤滑油 使用油中の添加物、摩耗金属、汚染物質の元素分析

潤滑油中の金属摩耗の解析は、潤滑油の劣化とエンジンの状態を推定するのに有用な情報である。また、潤滑油は有機金属物質を含む各種添加剤を添加して性能を高めている。潤滑油の品質管理のためにこれらの添加剤の濃度を管理することは重要である。ASTM D5185およびD4951では、潤滑油の使用油中に存在する添加元素、摩耗金属および汚染物質の測定には、ICP-AESが指定されている。本研究では、ICP発光分光分析装置 ICP-E920を用いて、有機溶媒で希釈した潤滑油 使用油および新油について、ASTM D5185に規定される22元素 (ASTM D4951に記載されている9つの元素を含む) の分析を行った。炭素の析出を低減する垂直配向プラズマトーチを採用したICPE-9820は、酸素の導入を必要とせず有機溶媒試料に対して安定な分析が可能である。

4-1 方法

測定に島津製作所製ICP-AES-9820マルチタイプを用いた。分析条件を表6に示す。多くのICP装置では、有機溶媒試料の分析を行う場合、トーチの先端における炭素の堆積を抑制するために、通常、酸素をプラズマトーチに導入しなければならない。しかし、ICPE-9820は炭素析出を抑制するプラズマトーチを採用しており、試料由来の炭素の析出が極めて少なくなっている。そのため、灯油、キシレン、MIBKなどの有機溶媒試料の分析において、炭素の析出を抑制するために酸素を導入する必要がない。また、ICPE-9820は真空分光器を採用しているため、通常バージ型分光器が必要とされる高価な高純度ガスが必要とせず、真空紫外域の波長を有するSなどの元素を低ランニングコストで分析できる。

表6 分析条件

装置:	ICPE-9820
高周波出力:	1.4 kW
プラズマガス流量:	16.0 L/min
補助ガス流量:	1.4 L/min
キャリアガス流量:	0.7 L/min
試料導入:	ネプライザー、10UES
チャンバー:	有機溶剤チャンバー
プラズマトーチ:	トーチ
観測方向:	横(RD)

分析試料には使用済み自動車潤滑油(約4000km使用)と新油を用いた。試料の前処理として、各試料約10gを秤量し、灯油100mLで希釈した。標準溶液は、オイルベースの21元素混合標準溶液(500µg/g)およびオイルベースの単一元素標準溶液(5000µg/g)、並びに重油硫黄分標準試料(1.05%重量)をケロシンで希釈して調製した。測定値の確認のため、使用した潤滑油に上記標準溶液を加えて5mg/L溶液を調製し、低濃度元素添加回収試験試料とした。また、高濃度元素については、使用した潤滑油をケロシンで50倍に希釈し、希釈試料を作製した。最後に、内部標準元素としてオイルベースY(イットリウム)単元素標準溶液(5000µg/g)をケロシンで希釈し、全ての試料に一定濃度となるように添加した。

4-2 結果

表7に分析結果を示す。使用した潤滑油について、高濃度元素の希釈試験と低濃度元素の添加回収試験で100%に近い優れた結果が得られた。未使用潤滑油の分析結果も参考値として示している。ICPE-9820を用いると、潤滑油 使用油中の溶存元素を酸素の導入なしに安定に分析することができる。

表7 潤滑油の分析結果

Element	Used lubricant (µg/g)	Used lubricant spike recovery rate (%)	Used lubricant dilution test (%)	Unused lubricant (µg/g)	Detection limit (µg/g)
Ag	<	100	-	<	0.02
Al	10	101	-	6.51	0.3
B	65.9	-	98	121	-
Ba	0.123	101	-	<	0.02
Ca	3970	-	98	2250	-
Cr	1.03	101	-	<	0.01
Cu	0.65	100	-	<	0.02
Fe	10.8	101	-	0.43	0.01
K	22.1	99	-	<	0.6
Mg	10.4	100	-	5.48	0.02
Mn	0.618	101	-	0.139	0.002
Mo	184	-	98	183	-
Na	2.5	100	-	<	0.4
Ni	<	102	-	<	0.05
P	756	-	99	731	-
Pb	<	100	-	<	0.5
S	3980	-	100	3810	-
Si	8.96	103	-	5.07	0.03
Sn	<	100	-	<	0.5
Ti	<	100	-	<	0.01
V	<	103	-	<	0.02
Zn	872	-	97	882	-

Spike recovery rate (%) = (C1-C2)/B × 100 (C1: Spiked sample quantitative value; C2: Non-spiked sample quantitative value; B: Spike concentration)
 Dilution test (%) = IS × 100 (I: Quantitative value of sample before dilution; S: Quantitative value of 5-fold diluted sample × 5)
 Detection limit: DL = 3 × σBL × κ (σBL: Standard deviation of background intensity; κ: Concentration/intensity) <: Less than the detection limit

5. まとめ

- 潤滑油の劣化解析に有用な情報は、FT-IR、GCおよびICP-AESを用いることにより得られる。
- コンパクトなIR SpiritとPearlを組み合わせることで、ASTM E2412に準拠したデータを容易に取得できる。
- GC-2030バックフラッシュシステムを用いることにより、低コストで生産性の高い潤滑油の燃料希釈率分析が可能である。
- ICPE-9820により潤滑油中の溶存元素を酸素の導入なしに安定に分析できる。

6. 参考資料

ASTM E2412-10、ASTM D7593-14、ASTM D5185-18、ASTM D4951-14