

燃料・オイルの組成解析技術

大阪ラボラトリー 辻下 昌之

自動車、船舶等の化石燃料を使用した内燃機関は、更なる燃費向上や排ガス低減が求められている。これらの開発には、内燃機関における燃料や潤滑油、或いは不完全燃焼に起因するデポジット等の挙動と構成成分を把握することが基礎情報として重要である。この課題に対して当社は、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC-MS)、液体クロマトグラフ質量分析 (LC-MS)、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)、核磁気共鳴 (NMR)、各種元素分析などの分析手法を駆使し、燃料・潤滑油の劣化状態や、デポジットの構成成分の定性・定量を実施している。加えて、新たに Py-GC × GC-TOFMS^{*1} を導入することで、高分離能を有する 2 次元クロマトグラフと、高分解能 MS による精密質量測定で、より信頼性の高いデータ取得と解析を可能とした。

*1 GC × GC-TOFMS : 包括的 2 次元ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析

1 はじめに

近年、自動車産業では、リチウムイオン二次電池と内燃機関を組み合わせたハイブリット車や、燃料電池車といった化石燃料への依存を低減させる製品が市場に投入され、増加傾向にある。一方で、これらへの完全移行はまだ先と思われ、従来の燃料（ガソリン、軽油等）を用いた内燃機関においても、更なる燃費向上や排ガス低減に向けた開発が並行して行われている。

内燃機関の開発において、これらの課題を解決するにあたり、「酸化等による燃料や潤滑油の劣化」、「燃料の不完全燃焼によるデポジットの生成」などが影響因子の一つになる。そのため、これらの挙動や構成成分を正確に把握することは、重要な基礎情報の一つとなる。

当社の分析の一例として、燃料と潤滑油の組成解析事例を紹介する。

2 燃料の組成解析

ガソリンは炭素数が概ね 5 ~ 10 の炭化水素から成り、300 程度の異性体で構成される。また、軽油は炭素数が概ね 8 ~ 24 の炭化水素から成り、1 万以上の異性体で構成される¹⁾。

これら多成分混合系の定性・定量には、分離能に優れた GC-MS を用いることが通例である。

例えば、ジメチルポリシロキサンを充填剤とした低極性カラムを用い、一定の昇温速度でカラムオープンの温度を上げることで、成分を沸点差により分離できる。しかし、数百 ~ 1 万程度の異性体で構成される燃料系試料では、GC-MS での分離にも限界がある。図 1 に、軽油の GC-MS (EI : 電子イオン化) により得た全イオン電流クロマトグラム (TICC) を示す。一定間隔で見られる主ピーク (▲) は、パラフィンに由来する

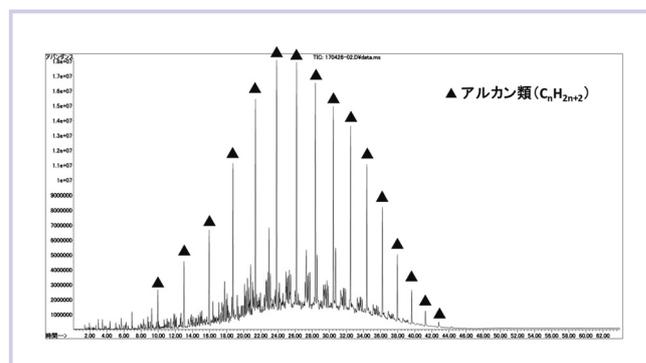


図1 軽油のGC-MS (EI) TICC

アルカン類 (C_nH_{2n+2}) で、メチレン鎖 ($-CH_2-$) の数の違いにより複数ピークが等間隔で見られる。しかし、これらピークの近傍には不特定多数のピークが見られ、十分なピーク分離が得られていない。これは、軽油に含有するパラフィン、オレフィン、ナフテン、ナフテノベンゼン、芳香族及びこれらの異性体が複雑に重なりあうためである。この場合、質量スペクトルを展開しても、複数成分が混在した形となり、ライブラリサーチでも同定に至らないことが多い。よって、同手法による燃料系試料の網羅的な同定は、極めて困難とされている。

この課題に対して、当社は GC × GC-TOFMS を活用することとした。この技術により、沸点差による分離後、極性差による 2 次元展開をすることで、GC-MS では分離が困難であった成分の分離が可能となる²⁾。

上述の GC-MS の TICC (図 1) では分離不十分であった軽油において、GC × GC-TOFMS (EI) の TICC (図 2a) では、2 次元分離によりパラフィン、オレフィン、ナフテン、ナフテノベンゼン、芳香族をタイプ別に分類することができた。また EI では、質量スペクトルのライブラリサーチにより、各成分の同定が可能である。解析例を図 2b に示す。このように、軽油成分の詳細解析を行うことで、燃料に起因する内燃機関への影

響の差を評価することができる。加えて、GC × GC-TOFMS (FI: 電解イオン化) の TICC (図 3a) から得られた精密質量スペクトルより、組成式を導き出すことで同定精度を上げることができた。解析例を図 3b に示す。図 2a 及び図 3a では、横軸は非極性カラムによる保持時間 (単位: 分) で各成分の沸点の違いを、縦軸は極性カラム (単位: 秒) で各成分の極性の違いを間接的に示している。

この技術を用いることで、不純物や分解物などの網羅的把握、サンプル間による差異解析により、劣化原因の特定や、傾向把握などを行うことが可能となった。また、熱分解装置を併用することで、溶媒に不溶で高分子を含むデポジットの詳細解析にも有用である。

図2 (b)

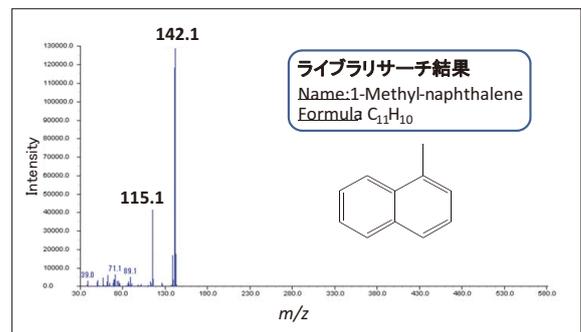


図2 (a)

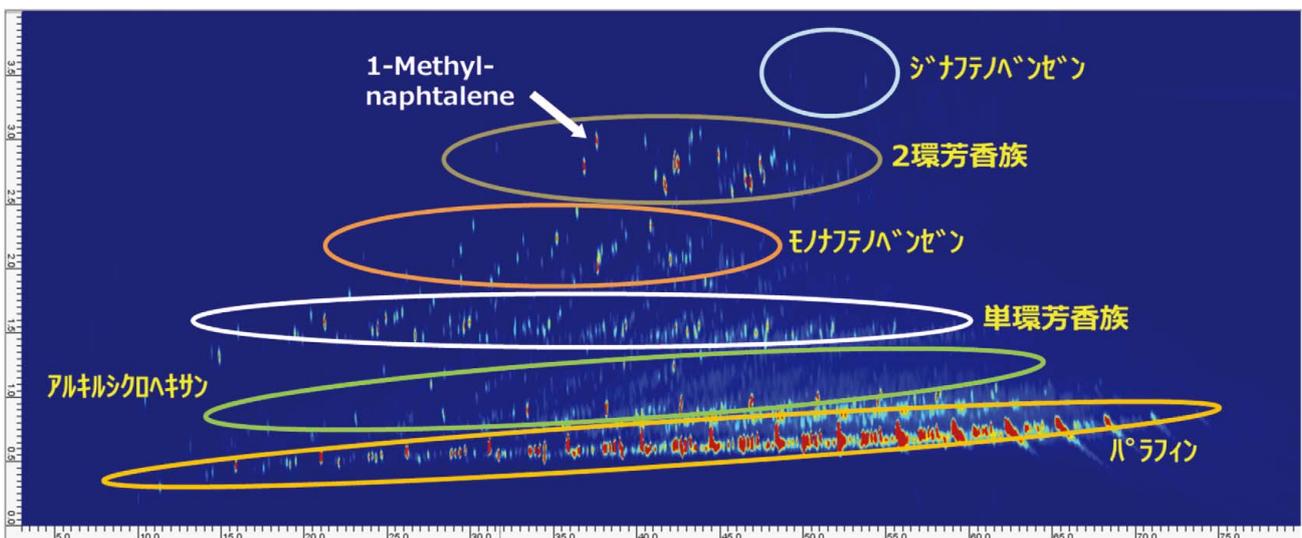


図2 軽油のGC×GC-TOFMS (EI) 解析結果
(a) GC×GC-TOFMS (EI) TICC, (b) EI質量スペクトルのライブラリサーチ結果 (例)

3 潤滑油の組成解析

自動車等の内燃機関では、ピストンをはじめクランクシャフトやカムシャフトなどが毎分、数百から数千回の高速度運動をするため、これに伴う金属摩擦や焼き付きなどを軽減するには、潤滑油が必要不可欠である。潤滑油は、ベースオイルと各種添加剤（酸化防止剤、粘度指数向上剤など）で構成される。使用する潤滑油のベースオイルの種別（鉱物油、合成油）や構成成分、また劣化状態を化学的に把握することは、寿命評価やトラブル時の原因究明に繋がる。

図3 (b)

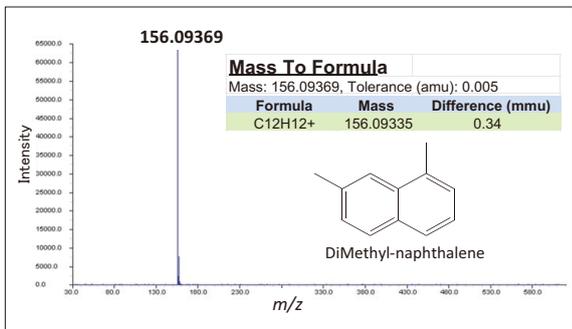


図3 (a)

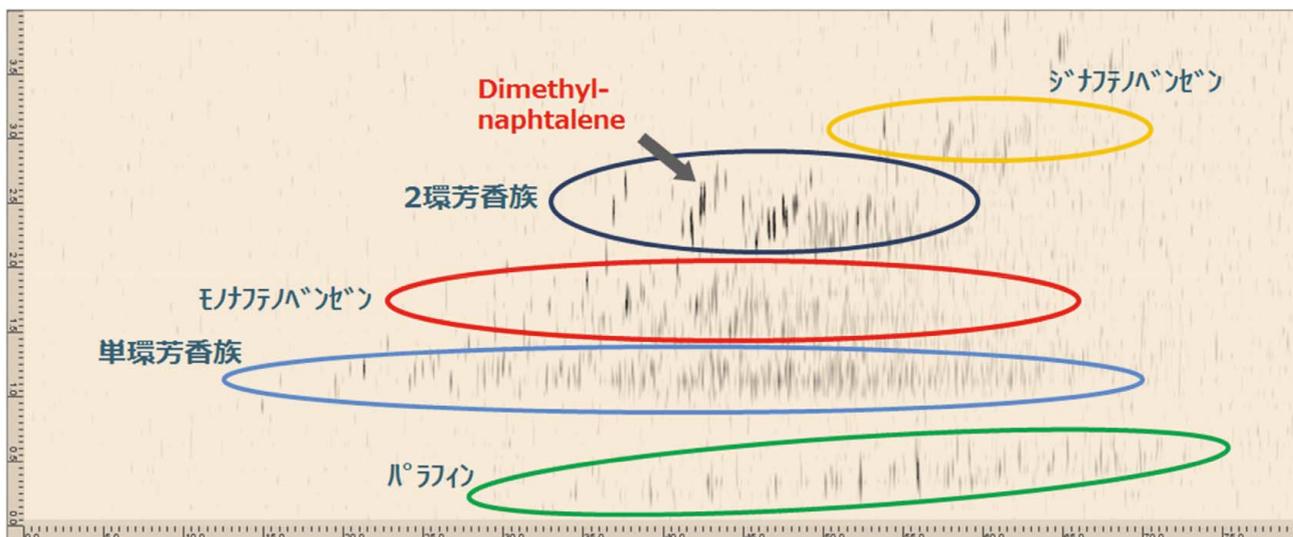


図3 軽油GCxGC-TOFMS (FI) 解析結果
(a) GCxGC-TOFMS (FI) TIC, (b) FI質量スペクトルの精密質量の解析結果 (例)

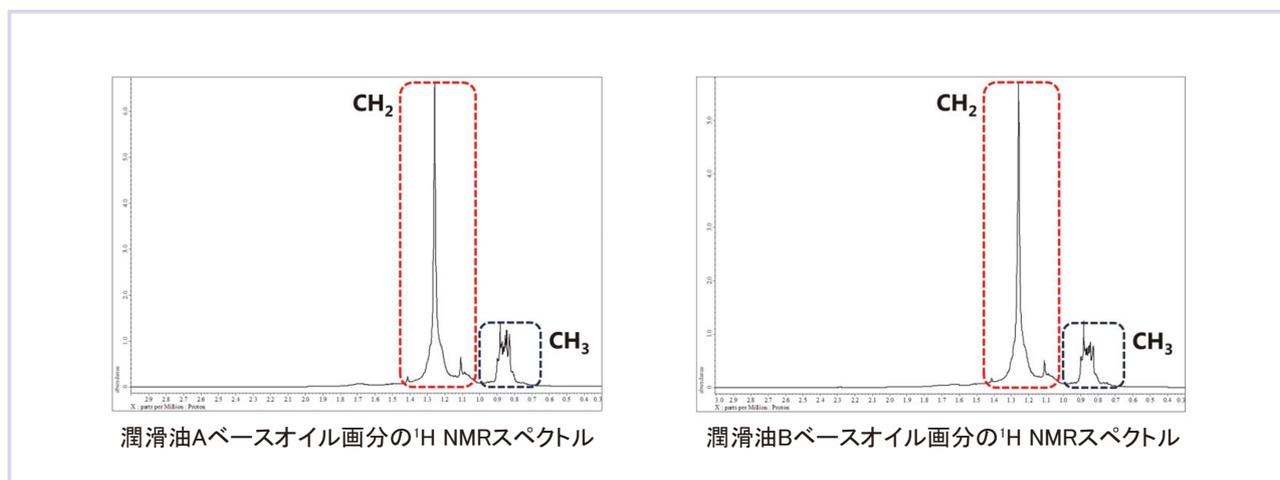


図4 潤滑油2種ベースオイル画分の¹H NMRによる比較結果

潤滑油の組成解析では、まず固相抽出等の前処理により、ベースオイルと添加剤に分離する。ベースオイルでは、FDMS（電解脱離質量分析）やGPCによりパラフィンの分子量情報を、FT-IR やNMRにより官能基情報を取得し解析する。添加剤は、金属錯体や低分子、高分子といった幅広い化合物が用いられるため、XRF（蛍光X線）やICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光）、熱分解GC-MS等を用いて解析する。

また、複数の試料を用いてFDMSやGPCによる分子量変化や、FT-IRやNMRによる酸化状態変化を把握・比較することで、潤滑油の劣化評価が可能である。

潤滑油A、Bのベースオイル画分の組成解析を事例として挙げる。鉱物油はパラフィン系、ナフテン系、芳香族系、合成油はエステル系とオレフィン系が一般的である。今回は¹H NMR、FDMSによる解析を実施した。¹H NMRでは、2種のベースオイル画分で差異は見られず、CH₂及びCH₃を確認できるのみであった（図4）。一方FDMSでは、潤滑油Aに

おいて分子量300～600に分布をもつ炭化水素と推定された（図5上）。潤滑油Bでは、分子量300～800に分布をもつ炭化水素の他、140 Da間隔の特徴的なマスピーク（■）を検出した。この特徴的なマスピークの出現は、デセンの重合度による分布と推定された（図5下）。よって、ベースオイル画分において、潤滑油Aはパラフィン系鉱物油、潤滑油Bはオレフィン系合成油であることが推定できた。

4 おわりに

内燃機関での分析課題は、複数の分析技術による総合的な解析が必要になるケースが非常に多い。また、上記GC×GC-TOFMSの事例のように、新規分析技術により解決できる課題が他にも残されている。

当社はこれらの課題に対し、新規技術導入・既存技術向上・データ蓄積を行い、お客様の研究開発の継続的なサポートを目指している。

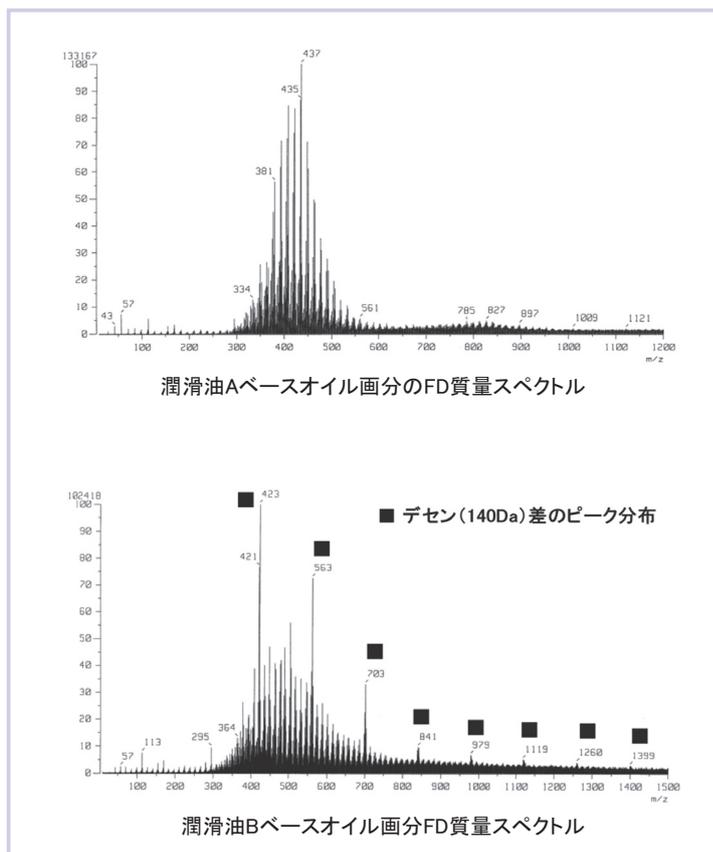


図5 潤滑油2種ベースオイル画分のFDMSによる比較結果

文献

- 1) 小川忠男：“ディーゼル排ガスに及ぼす軽油性状の影響_第1報)軽油の分析・評価法の開発”，豊田中央研究所R&DレビューVol.32 No.2 (1997.6)，75～86
- 2) Mohammed S.Alam, Christopher Stark, and Roy M.Harrison：“Using Variable Ionization Energy Time-of-Flight Mass Spectrometry with Comprehensive GC×GC To Identify Isomeric Species”，Analytical chemistry 2016, 88, 4211-4220



辻下 昌之
(つじした まさゆき)
大阪ラボラトリー