

## 潤滑油中の石油分の定量分析法

この定量分析法は、関税定率法別表第 27.10 項又は第 34.03 項に該当する潤滑油中の石油分を定量する場合に適用する。

**1. 試験方法の概略** この試験方法は、一般に潤滑油基油に各種の石油添加剤を加えて製造した潤滑油中の石油分を定量する場合に適用し、配合された石油添加剤の種類によって図 1 の分析系統図に従い分析を行う。

- (1) 試料の赤外吸収スペクトルを測定して石油添加剤の赤外吸収スペクトルと対照することにより、試料中に含まれる石油添加剤を検索し、図 1 を参考にして以下の分析法を選択する。
- (2) (1) により石油添加剤としてポリイソブチレンを含有すると推定される試料は 3.1（前処理法Ⅰ）の操作、ポリアクリル酸エステル、塩基性金属スルホネートを含有すると推定される試料は 3.2（前処理法Ⅱ）の操作を行い、これらの石油添加剤を分離する。  
なお、これらの石油添加剤すべてを含有すると推定される場合には 3.1 の操作を行ったのち、その試料の一部を用いて、3.2 の操作を行う。
- (3) ポリイソブチレン、ポリアクリル酸エステル、塩基性金属スルホネートを含有しない試料、又は 3.1 及び 3.2 の操作によりこれらの重合体、塩基性金属スルホネートを除去した試料は 3.3 の連続溶出カラムクロマトグラフィーにより、その他の石油添加剤を分離して石油分を定量する。カラム充てん剤は別表 1 の各種添加剤のシリカゲル及びアルミナに対する吸着性状を参考にし、試料中に存在する添加剤に応じてシリカゲル又はアルミナを選択する。

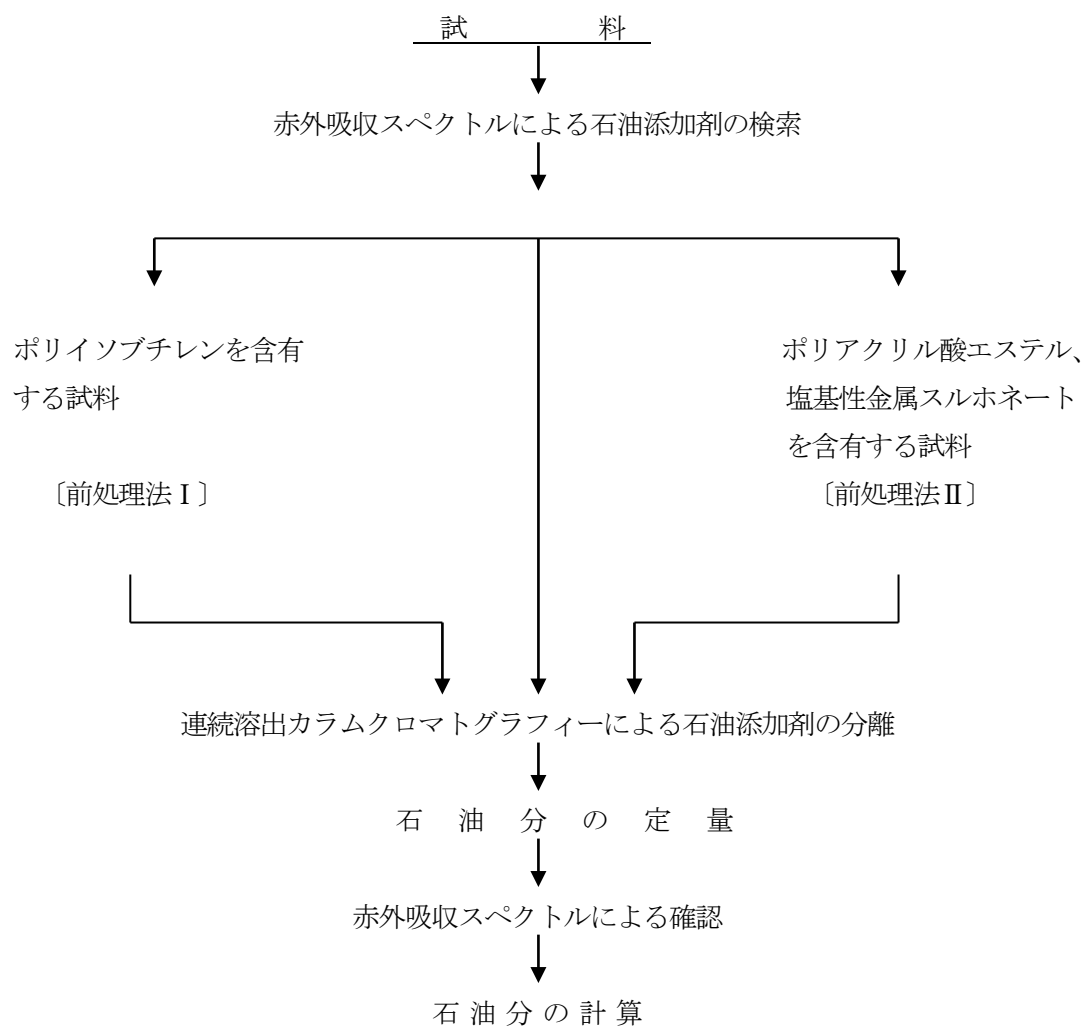


図1 潤滑油の分析系統図

## 2. 試薬及び器具

- (1) シリカゲル クロマト用シリカゲル(100～200 メッシュ)を使用前に 140℃で4時間活性化したもの<sup>(1)</sup>
- (2) アルミナ クロマト用活性アルミナ(100～200 メッシュ)を使用前に 140℃で4時間活性化したもの(活性度Ⅰ程度のもの)<sup>(1)</sup>
- (3) ソックスレー抽出器 JIS R 3503 の規格のもの又は近似寸法のもの
- (4) 通気用ホルダー その一例を図2に示す
- (5) 連続溶出カラムクロマトグラフィー用クロマト管 JIS R 3503 のソックスレー抽出器をたとえば図3のように長くしたもの
- (6) 透析用ゴム膜 JIS T 9111-1 の規格のもの

注1) 十分に活性化されているものであれば使用前に活性化しなくても差支えない。

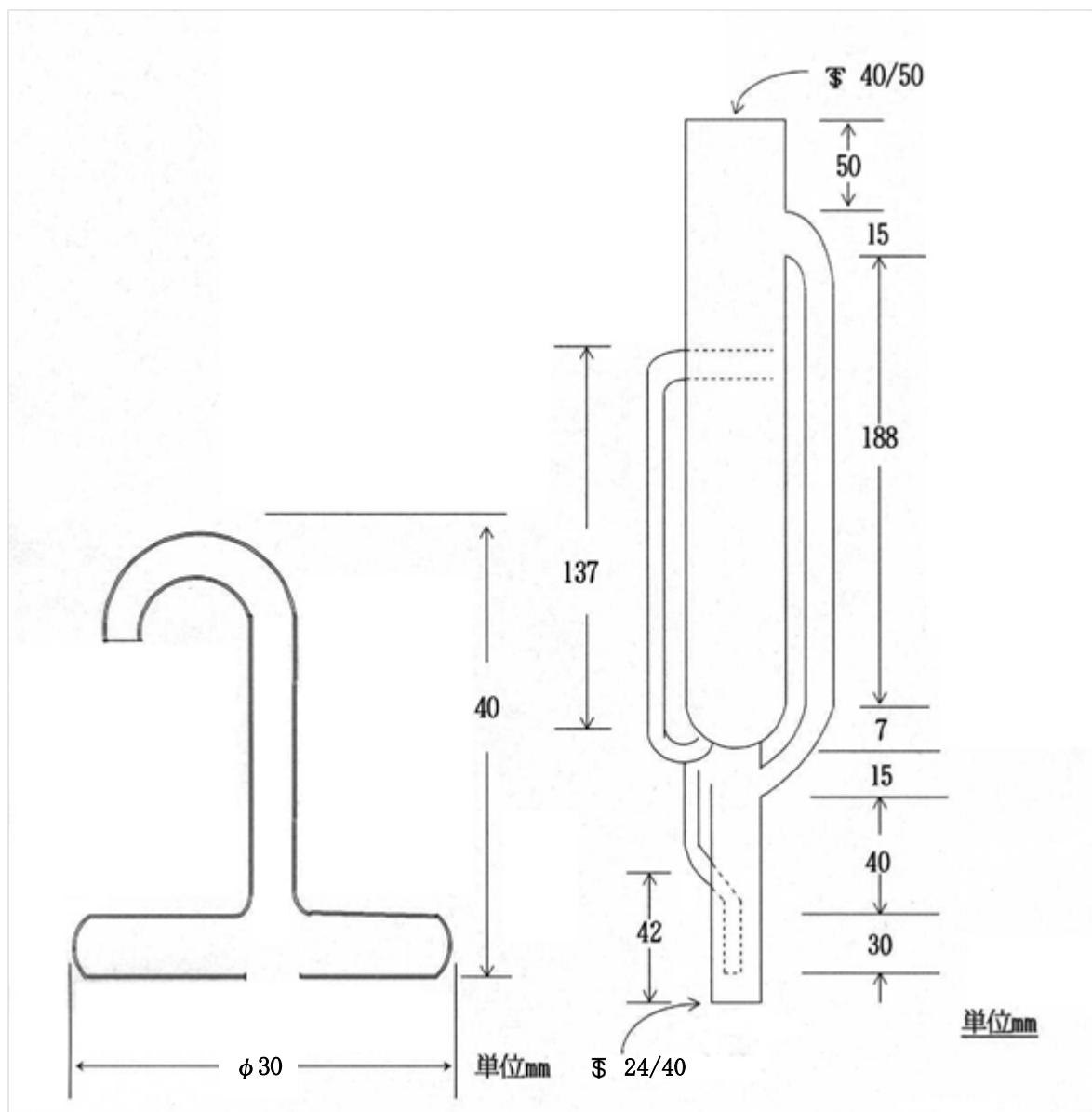


図2 通気用ホルダーの一例

図3 連続溶出カラムクロマトグラフィー用クロマト管の一例

### 3. 定量操作

**3.1 前処理法 I（分別沈殿法によるポリイソブチレンの分離）** 試料約 5 g を 200ml 容三角フラスコに正確に量り取り、石油エーテル 20ml を加えて溶かし、かきまぜながら 20ml のアセトン徐徐に加える。湯浴上で逆流冷却器を付けて 10 分間加温する。ついで上澄液が透明になるまで放置したのち、傾斜法で母液を分離する。沈殿は石油エーテル・アセトン等量混合液 20ml ずつで 3 回洗浄し、洗浄液は母液に合わせる。沈殿は再び 20ml の石油エーテルに溶かし、同様に処理して分別沈殿を更に 2 回繰り返す。母液及び洗浄液はすべて重量既知の 200ml 容三角フラスコに入れる。溶媒の大部分をロータリーエバポレーター等で回収したのち湯浴上で除去し、 $100 \pm 2^\circ\text{C}$  に調節した恒温乾燥器内に入れて恒量となし、その重量をはかり、次式により脱ポリイソブチレン分を求めて、3.2 又は 3.3 の試料とする。<sup>(2, 3)</sup>

$$\text{脱ポリイソブチレン分 (\%)} = \frac{F}{S_0} \times 100$$

ただし、 $S_0$  は試料採取量 (g)、 $F$  はポリイソブチレンを除去した試料の重量 (g) である。

注2) 石油エーテル・アセトン等量混合液で分別沈殿されないポリイソブチレンを含有する場合はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分離定量を行う。

注3) ポリイソブチレンを除去した試料につき赤外吸収スペクトルを測定し、他の石油添加剤の吸収が認められない場合には、当該試料の量を石油分とみなす。

### 3.2 前処理法Ⅱ（ゴム膜透析法によるポリアクリル酸エステル及び塩基性金属スルホネートの分離<sup>(4)</sup> 試料

1～2 gを円筒ろ紙内に広げた透析用ゴム膜内に正確に量り取り、ゴム膜の上部に通気用ホルダーをつけてひもで結び、結び目がソックスレー抽出器の最高液面より上部に位置するように調節して抽出器中に静置する。受器に石油エーテル約 120ml を加え抽出器に接続し、湯浴上に置いて石油エーテルを約 10 時間循環させる。透析速度は循環回数が毎時6～8回になるよう湯浴の温度を調節する。透析終了後受器をはずし、受器中の石油エーテル全量を 3.3 の試料とする。

注4) ポリアクリル酸エステルはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分離定量を行うこともできる。

### 3.3 連続溶出カラムクロマトグラフィーによる石油分の定量

**3.3.1 カラムの調製** シリカゲル又はアルミナ約 50 gを連続溶出カラムクロマトグラフィー用クロマト管に乾式法で充てんし、カラムの上端をろ紙又は脱脂綿でおおい、過剰の石油エーテルで全吸着剤を湿潤させ、流出分は捨てる。

**3.3.2 分離操作** 重量既知の受器に石油エーテル約 100ml を入れ、3.3.1 で調製したクロマト管を接続する。試料約 1 g（3.2 の前処理を行った場合には、受器中のポリアクリル酸エステル及び塩基性金属スルホネートを除去したものの全量を試料とし、3.1 の前処理のみを行った場合には脱ポリイソブチレン分約 1 g を試料とする。）を正確に量り取り、少量の石油エーテルに溶かし、カラムの上端に全量を移し入れ、冷却器を付して湯浴上にセットする。石油エーテルの循環速度はクロマト管下部の滴下量が 100～120 滴／分になる程度に湯浴温度を調節して石油エーテルを 16 時間循環させる。次に受器をはずし、石油エーテルの大部分をロータリーエバポレーター等で回収したのち湯浴上で除去し、100±2℃に調節した恒温乾燥器内で恒量とし、重量をはかり、石油エーテル溶出物の重量を求める。石油エーテル溶出物の赤外吸収スペクトルを測定し、石油添加剤に由来する吸収帯が存在しないことを確認したのち、3.5 により石油分を計算する。<sup>(5, 6, 7)</sup>

注5) 吸着剤にシリカゲルを使用した場合、石油エーテル溶出物の赤外吸収スペクトルに石油添加剤による吸収帯が残存しているときは、試料の採取量を減ずるか、あるいはシリカゲルの代りにアルミナを使用するなどの方法を講じてみる。

注6) 石油添加剤として金属フェネート又は金属スルホネート類を含有する場合は、アルミナ 50 g に対する試料の採取量は 0.2～0.3 g 程度にすることが望ましい。

注7) この方法による石油分の値が境界値より低くて近接している場合には、石油エーテルで溶出後受器を代えてベンゼン又はトルエンで更に8時間溶出を行い、ベンゼン又はトルエン溶出量を求めたのち、溶出物の赤外吸収スペクトルを測定し、芳香族画分と認められる場合は石油分として加算する。連続溶出法による潤滑油の回収率は次のとおりである。なお、トルエンで溶出を行う場合、湯浴上では加熱不足となるため、マントルヒータ等を用いて加熱し、クロマト管をアルミホイルで覆う等の保温措置が必要である。

石油エーテル／16 時間溶出、回収率 (%)

| 吸着剤   | ニュートラル油   | ブライトストック油     |
|-------|-----------|---------------|
| シリカゲル | 99.4～99.8 | 98.1～98.5     |
| アルミナ  | 98.2～98.4 | 91.7～93.6     |
|       | (99.4) *  | (97.9～98.3) * |

\* ベンゼン溶出8時間の溶出量を加算した場合

**3.4 揮発分の定量** この定量は、潤滑油中の基油が 3.1 又は 3.3 の操作で減失する場合、減失量の補正のために行うものである<sup>(8)</sup>。

3.3.2 の操作と並行して、ソックスレー抽出器の受器に原試料 1～2 g を正確に量り取り、100±2℃に調節した恒温乾燥器内で恒量とし、減失量を求め、次式により揮発分を計算する。この揮発分は定量前後における赤外吸収スペクトルの比較から、明らかに石油系成分以外のものと認められた場合を除いて 3.1 又は 3.3 の操作中に失われたものとして石油分に加算する。

$$\text{揮発分 (\%)} = \frac{L}{S_1} \times 100$$

ただし、 $S_1$  は試量採取量 (g)、 $L$  は減失量 (g) である。

注 8) 一般に潤滑油基油として用いられる石油分の 100℃、5 時間の乾燥による揮発分は 0.1% 程度である。

**3.5 石油分の計算** 原試料中の石油分は次式により算出する。

(1) 3.1 の前処理法 I を行った場合

$$\text{石油分 (\%)} = \text{脱ポリインブチレン分 (\%)} \times \frac{P}{S} + \text{揮発分 (\%)} \\ S$$

(2) その他の場合

$$\text{石油分 (\%)} = \frac{P}{S} \times 100 + \text{揮発分 (\%)} \\ S$$

ただし、 $S$  は 3.2 又は 3.3.2 で採取した試料の重量 (g)、 $P$  は石油エーテル溶出物の重量 (g) である。

#### 4. 石油添加剤の吸着性状

\*

別表 1

| No. | 石 油 添 加 剤                                | 石油エーテル溶出 |       |
|-----|--|----------|-------|
|     |  | シリカゲル    | アルミナ  |
| 1   | Zinc dialkyl dithiophosphate             | (－)      | (－)   |
| 2   | 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol              | (＋)      | (－)   |
| 3   | Polyisobutylenes                         | (＋＋)     | (＋＋)  |
| 4   | Polymethacrylates                        | (＋＋)     | (＋＋)  |
| 5   | Polyalkenyl succinimides                 | (＋)      | (＋)   |
| 6   | Lead naphthenates                        | (－)      | (－)   |
| 7   | Chlorinated paraffins                    | (－)      | (－)   |
| 8   | Tricresyl phosphate                      | (－)      | (－)   |
| 9   | Barium, calcium phenates                 | (＋)      | (－) a |
| 10  | Barium, calcium sulphonates              | (＋)      | (－) a |
| 11  | Basic, overbased Ba, Ca, Mg sulphonates  | (＋)      | (－) a |
| 12  | Fatty oils                               | (－)      | (－)   |
| 13  | Sulfurised sperm oil                     | (＋)      | (－)   |
| 14  | Methyl laurate                           | (－)      | (－)   |
| 15  | Polyoxyethylene nonyl phenol ether       | (－)      | (－)   |
| 16  | Aliphatic diester oils (Dioctyl adipate) | (－)      | (－)   |
| 17  | Alkenyl sebacates                        | (－)      | (－)   |
| 18  | Silicone oils                            | (－)      | (－)   |
| 19  | Metallic soaps of fatty acids            | (－)      | (－)   |
| 20  | Lauryl alcohol                           | (－)      | (－)   |
| 21  | Alkyl borates                            | (－)      | (－)   |

(－) : 完全に吸着される。

(＋) : 一部溶出する。

(＋＋) : 全量溶出する。

a : ゲル比を大きくした場合、完全に吸着される。

\* この表に示す吸着性状は石油添加剤として通常用いられる程度の濃度に潤滑油基油で希釈したものについての結果である。