

ノート

連続溶出クロマトグラフ法における潤滑油基油のシリカゲルに対する吸着挙動

大野 幸雄、節田 功、井沢 賢司

1 緒 言

現行輸入関税率表上における石油および石油製品の分類は、試料中に含まれる石油分の含有量が基準になっている。これらのうち、高沸点炭化水素の混合物を母体とする潤滑油および関連製品中の石油分の定量については所定の方法がなく、従来、石油添加剤の分離検出手段¹⁻⁵⁾、あるいは基油の構造基分析⁶⁻¹³⁾などのために使用されているシリカゲル、アルミナなどの吸着剤に対する吸着特性の差を利用した溶出クロマトグラフ法あるいは透折法^{14,15)}などが直接又は赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルなどの機器的手段を併用して利用されている。

これらの方法は添加剤の分離、基油の組成と諸性能の関連研究などを目的としたものが多く、石油成分の複雑

さに加え、多種多様な添加剤を含む商品の鑑定手段としてそのまま利用するには困難をともなう場合が多い。

著者らは、潤滑油および関連製品中の石油分の簡易一括定量法の試みとし、シリカゲルを吸着剤とする連続溶出クロマトグラフ法を検討した結果、石油エーテルにより基油の殆んどが定量的に溶出され回収できることを見出し、また添加剤共存時においても適当な充填剤の選択により分光的手段を併用すれば商品の鑑定手段として応用できることを知った。

2 実験方法

2.1 標準試料および測定装置

連続溶出クロマトグラフ法に用いた各種タイプの潤滑

Table 1 Physical properties of base oils

No.	Class of base oil	Sp.Gr. (d ₄ ¹⁵)	Ref. Index (n _D ²⁰)	Vis. (cSt ₁₀₀)
1	Stanco base 150	0.8750		149.4
2	Stanco base 2500*	0.8937		158.6 (210°F)
3	Neutral oil 550	0.8785	1.4760	107.8
4	Neutral oil 150 (A)	0.8675	1.4620	34.4
5	Bright Stock 150	0.8922	1.4898	563.3
6	Neutral oil 350	0.8763	1.4801	75.4
7	Stanco base 325	0.8710		327.0
8	Base oil B-16-a	0.9224	1.5098	
9	Neutral oil 150 (B)	0.8617		33.4
10	Diguid paraffine			

* Solvent extracted solvent dewaxed, hydrofined neutral from Mid-continent crudes.

本報告は「カラムクロマトグラフ法による潤滑油および関連製品の石油分の定量」の第1報とする。

横浜税関分析室：神奈川県横浜市中区海岸通1-1

油基油の性状は Table 1 に示すようなもので、現在各社で実際に潤滑油の製造に使用されているものである。なお、標準パラフィン系基油としては精製流動パラフィン（赤外法に用いる(nu jol)）、日本薬局法の純度試験に合格した輸入白色ワセリンを用いた。

連続溶出用のクロマト管は Fig 1 に示すような通常のソックスレー抽出器のカラム部分を長くしたものである。

シリカゲルは東海ゲル、100~200 メッシュのものをを用いた。なお試料および回収基油の赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルの測定は、日本分光 KK 製、IR - S 型赤外分光光度計および日立製作所製、EPS - 3 型自記分光光度計によった。

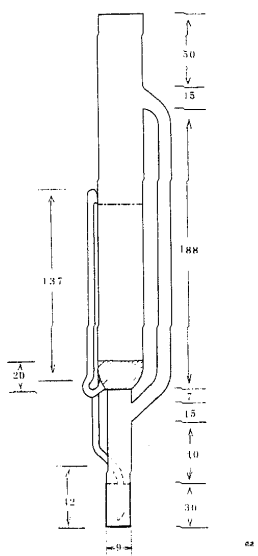


Fig 1 Chromatographic column

2.2 実験方法

140、4時間活性化したシリカゲル約 50gr を Fig. 1 の分離管に湿式法で充填し、基油約 1gr(ゲル比 1:50) を少量の石油エーテル（市販 1 級石油エーテルを分留し、70 以下の留分を使用）にて希釈してカラムの上端に移し、湯浴上にて石油エーテルを循環させ、16 時間連続的に溶出を行なう。展開速度は分離管の下部からの滴下量がおよそ 100~120drops/min. になるように湯浴の温度および加熱面を調節する。石油エーテル溶出後は受器を代え、エチルエーテルで同じように 4~5 時間循環させ、シリカゲルに吸着されている残油を溶出させる。各溶出液は湯浴上で溶媒を除去し、さらに 100 ± 2 の乾燥器内で恒量となるまで乾燥し秤量する。

3 実験結果および考察

3.1 基油の恒温乾燥による重量変化

クロマトグラフ法による石油エーテル溶出液は秤量するために溶媒を完全に除去する必要がある。この際、基油の揮散あるいは酸化による重量変化は結果にいちじるしい影響を与える。ここでは Table 1 に示す基油について最も簡便な、 100 ± 2 に調節した乾燥器内で、あらかじめ一定時間乾燥しこの際の重量変化の有無を検討した。

基油約 1g をソックスレー抽出器の受器に秤量し、1 時間乾燥後、放冷、秤量を行い全乾燥時間後の重量変化を求めた結果は Table 2 に示す。この条件での基油の乾燥は定量上にはほとんど影響を与えず、また乾燥前後の基油の赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルについても異状は認められなかった。

Table 2 Effect of drying on base oils in the oven at 100

No.	Base oil	wt% changed after drying for 5 hours
1	Stanco base 2500	+0.06
2	Neutral oil 500	+0.08
3	Bright stock 150	+0.01
4	Stanco base 150	-0.01
5	Neutra oil 150	0.
6	Neutral oil 350	-0.09
7	Stanco base 325	+0.09

3.2 連続溶出クロマトグラフ法による基油の回収量

種々の基油について 16 時間連続的に展開した際の溶出量を Table 3 に示す。Bright stock 系基油については、16 時間の溶出では充分でないで、さらに 16 時間溶出を続けた結果も併記した。なお、石油エーテルで展開後はエーテルエーテルで溶出し、各種基油のシリカゲルに対する吸着量を求めた。

Table 3 から、通常の基油では 16 時間の溶出で 99% 以上の回収率が得られるが、経時変化を受けた基油（例えば Base oil B - 16 - a、製造後約 3 年を経過）あるいはブライトストック系重質油(Stanco base 2500、Bright Stock 150 など)ほど回収率は低下し、引き続き溶出を行っても収率の向上はそれほど認められなかった。エチルエーテル溶出分はいずれの基油についてもペースト状あるいは半固体のレジン状物質で、これらの赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルの一例を Fig 2、Fig 3、に示す

Table 3. Recovery of base oils by Continuous chromatographic elution method

No	Class of base oils	Wt. % Recoverd			Total amount of oil
		In petroleum ether eluate (16 heures)	In petroleum ether eluate (32 heures)	In ether eluate (5 heures)	
1	Stanco base 150	99.43	.	0.58	100.01
2	Stanco base 2500	98.49	98.85	1.28	100.13
3	Neutral oil 500	99.57	.	0.47	100.04
4	Neutral oil 150(A)	99.14	.	0.56	99.70
5	Neutral oil 350	99.80	.	0.32	100.12
6	Stanco base 325	99.56	.	0.40	99.96
7	Base oil B-16-a	98.01	.	2.02	100.03
8	Neutral oil 150(B)	99.58	.	0.36	99.94
9	Bright stock 150	98.13	98.38	1.39	99.77
10	Nujol (liquid paraffin)	100.01	.	.	100.01
11	Vaseline	99.96	.	.	99.96

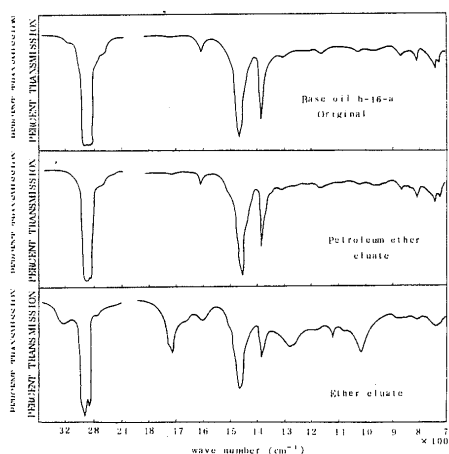


Fig 2 - A

Infrared absorption spectra of base oil and its chromatographic separated materials (liquid film)

シリカゲル吸着物の赤外吸収スペクトルでは、 1700cm^{-1} 附近のカルボニル基、 $1010 \sim 1030\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の強度の増加が著しく、紫外吸収スペクトルと比較すれば石油エーテル溶出物とは構造的にもかなり異なり、より極性的な官能基または成分を含むことが推定される。したがって、通常の基油成分よりは強くシリカゲルに吸着され溶出し難くなるものと考えられる。

つぎに、展開時間と回収率の関係は Fig 4 に示すように、パラフィン分の多い基油ほど短時間で溶出される。これは石油分の構造基分析において、飽和成分、芳香族成分、樹脂分の順に置換溶出されることから明らかで

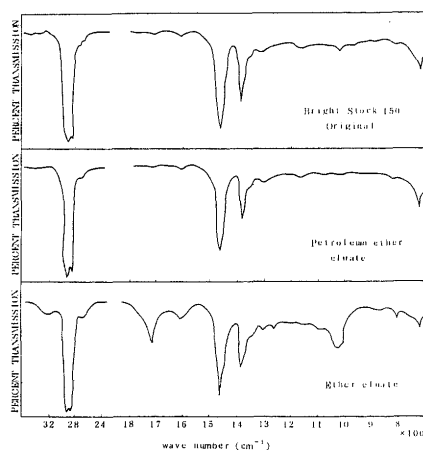


Fig 2 - B

Infrared absorption spectra of base oil and its chromatographic separated materials (liquid film)

ある。通常の基油では 16 時間の溶出で 99% 以上の回収率が得られ、試料油の性状、添加剤の含量などから判断し、目的によつてはさらに時間の短縮が可能であることを示すもので、石油分の一括定量の簡便法として使用できるものと考えられる。

なお、これらの基油の回収率と比重、粘度、屈折率との相関関係は特に認められないが、重質油あるいは高粘度油ほど回収率は低下する傾向にあつた。

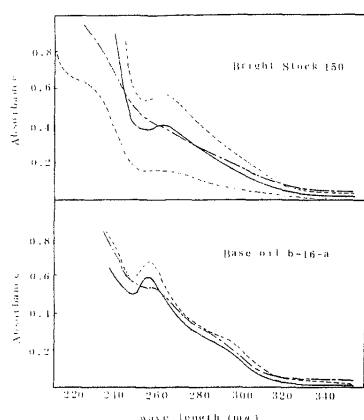


Fig 3 Ultraviolet absorption spectra of base oil and its chromatographic separated materials (in n - Hexane)

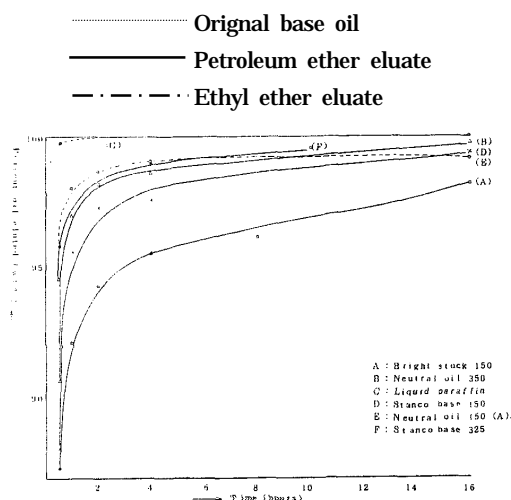


Fig 4. Relation between elution time and percent oil eluted.

3.3 展開溶媒の相異による溶出量の変化

潤滑油の連続溶出クロマトグラフ法では、一般に共存添加剤との関係から使用する溶媒はいちじらしい制限をうける。ここでは回収率のよくないブライトストック系基油について、2.3の実用的な無極性溶媒を用い同一条件で溶出した場合の回収率を比較した。

n - ヘキサン、n - ヘプタンなどは沸点の関係から加温条件の調節が困難で同一展開速度が得にくく正確な比較はしにくい。Table 4 のような結果であり、石油エーテルがより実用的であると考えられる。

Table 4. Effect of eluent on continuous chromatographic separation for heavy base oil *

Eluent	Wt% of oil recovered	Heating conditions
Petroleum ether (bp 70°C below)	98.13	on water bath
n-Hexane	96.96	in water bath
n-Heptane	95.95	on sand bath

* Base oil : Bright stock 150
Elution time : 16 hours

3.4 添加剤共存時における連続溶出クロマトグラフ法

市販潤滑油および関連製品は、一般に粘度指数向上剤、酸化防止剤、清浄分散剤などの各種添加剤を含む。通常これらの存在は試料の赤外吸収スペクトルあるいは紫外吸収スペクトルから或る程度予知できるので共存時に本法を行なう場合には、各種添加剤のシリカゲルに対する吸着挙動を考慮し前処理あるいは吸着剤の選択に留意する必要がある。

約 20 種類の石油添加剤を 2.2 に述べた方法によって展開し、シリカゲルに対する吸着性を検討した結果を Table 5 に示す。

バリウムおよびカルシウム フェネート、スルホネートは石油エーテルで一部溶出されるが、これらを含む試料については、前処理として 5 N 塩酸で約 2 時間還流分解を行い、そのエチルエーテル抽出物について本法を適用すれば石油分との分離は容易である。なおアルミナを充填剤とする場合には、これらの添加剤はカラムの上端に吸着され石油エーテルでは直接溶出されない。

また、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートやカルシウムアルキルサリシレートの一部も溶出されるがアルミナを用いれば分離可能である。

粘度指数向上剤として使用されるポリイソブチレン、ポリメタクリレートでは、いずれの充填剤でも石油エーテルで溶出されるのでクロマトグラフ法による基油との定量的分離は困難である。しかし、ポリイソブチレンの場合には、すでに著者らの一人が報告した¹⁶⁾ように赤外吸収スペクトル法を併用すればポリマーの定量が可能となるので間接的に石油分を求めることができる。また、アクリレート系ポリマーでも基油との定量的分離は困難であるが、適当な標準物質が入手できれば 1750 cm^{-1} の

Table 5. The behaviour of different classes of additives on Silica gel fractionation

Class of additives	Petroleum ether eluate(silica gel)	Petroleum ether eluate(alumina※)
Ba, Ca-phenate	part. eluted	Nil
Ba, Ca-Sulphonate	part. eluted	Nil
Polymethacrylate	eluted	eluted
Polyisobutylene	eluted	eluted
2, 6-di-tert butyl-p-cresol	Nil	eluted
Zinc dialkyldithiophosphate	part. eluted	Nil
Chlorinated hydrocarbons	Nil	Nil
Fatty acids	Nil	Nil
Naphthenic acid	Nil	Nil
Fatty oils	Nil	Nil
Silicon oils	Nil	Nil
Alipatic diester oils (di-octyladipate)	Nil	Nil
Metalic Soap of fatty acids	Nil	Nil
petrolatum, Vaselline	eluted	Nil

Wako pure chemicals
alumina 200 Mesh, Activated at
140 for 5 hours

c=Oの吸収帯をkey bandとする赤外吸収スペクトル法から容易に定量ができるのでポリイソブチレンの場合と同様に石油分を求めることが可能と考える。なお、粘度指数向上剤を含む場合に、本法により他の共存添加剤を吸着分離することは以下の定量操作を容易とし、試料の前処理法として利用できる。

次に、2.3の添加剤を含む混合試料について定量的に検討した結果をTable 6に、分離物の赤外吸収スペクトルをFig 5, Fig 6に示す。

混合値に対し基油の定量値が低めにでるのはTable 3に示したように、使用した基油中のレジン分がシリカゲルに吸着されたものと考え。

4 結 語

潤滑油および関連製品中の石油分の一括定量にシリカゲルを充填剤とする連続溶出クロマトグラフ法を応用する際、潤滑油基油のシリカゲルに対する吸着挙動、回収

Table 6. Results of petroleum determination on Synthesized Samples

Synthesized Samples	Wt% of added base oil	Wt% of determined base oil
Base oil + fatty oil ※※	50.0	49.7
Base oil + fatty oil + chlorinated ※※※ hydrocarbons	16.8	16.6

Neutral oil 350
Stabilized Safflower oil
Separated by Silica gel chromatography from
commercial petroleum additives (Swift 8102cp)

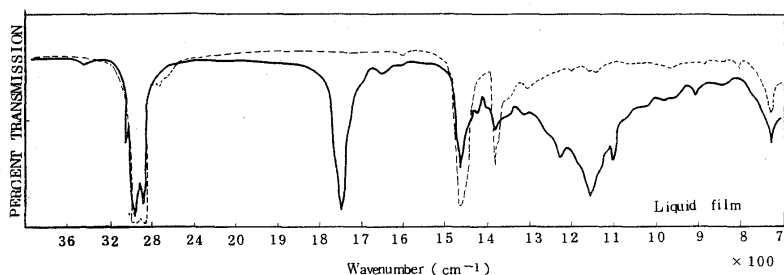


Fig 5 Infrared absorption spectra of synthesized samples and base oil separated by chromatography.

—— Original mixture (base oil + fatty oil)
 base oil

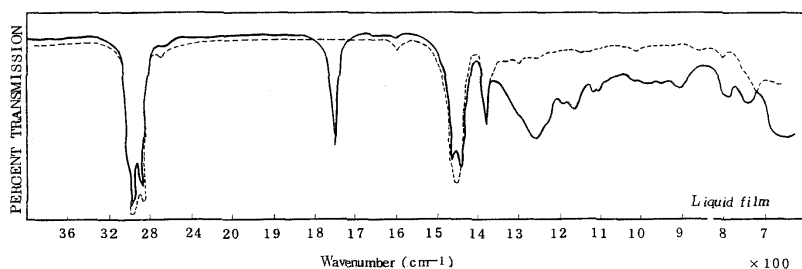


Fig 6 Infrared absorption spectra of synthesized samples and base oil separated by chromatography.

—— Original mixture (base oil + fatty oil + chlorinated hydrocarbons)
 base oil

率などを検討した結果、基油中に含まれる少量のレジンは溶出されずにカラム中に吸着されるが通常の基油では石油エーテルで 16 時間連続的に溶出すれば 99%以上の回収率が得られる。また粘度指数向上剤以外の添加剤の共存時においても適当な充填剤の選択によって同様に処理できることが判明し、本法はこれら石油製品中の石油分の簡易一括定量法として利用できるものと考えられる。

なお、本研究にあたり当関分析室の各位から種々の助言を頂いたことを付記して感謝の意を表する次第である。

(本研究は昭和 41 年 1 月、第 2 回税関分析研究発表会において講演した)

文 献

- 1) Grosjek, A.: J. Inst. Petrol., 43 184 (1957)
- 2) Fujita, M. Aoki, Y.; Bull. Japan Petrol. Inst., 3 46 (1961)
- 3) H. Spina: Erdol u kohle 13 27 (1960)
- 4) N. Feldman: Anal. chem., 36 347 (1964)
- 5) G. W. Power, Jr., F. J. Piehl: Anal. chem., 30 29 (1958)
- 6) Wanless, G. G., Eby, L. T., Rehner, J., Jr.: Anal. chem., 23 563 (1951)
- 7) G. H. Beaven: J. Inst. Petrol., 36 89 (1950)
- 8) R. R. Hibbard: Ind. Eng. Chem., 41 197 (1947)
- 9) G. Schwarz: Erdol u kohle, 10 588 (1957)
- 10) G. E. Irish, A. C. Karbum: Anal. chem., 26 144 5 (1954)
- 11) L. R. Snyder, W. F. Roth: Anal. chem., 36 128 (1964)
- 12) 清水高義, 藤田稔, 湯原清, 飯田哲也: 昭石枝報 1 12 (1957)
- 13) G. Geisler: Erdol u kohle 8 786 (1955)
- 14) Hill, M. W., Munsell, M. W., "Dialysis of Petroleum Products" Meeting of petroleum Division of American chemical society New York

11 - 16 Sept.(1960)

15) G.I.,Jenkins,C,M,A,Humphreys:J.Inst.

Petrol,51 1 (1965)

16) 田中誠之, 大野幸雄: 分化 14 500 (1965)

The adsorptive behaviour for silica gel of
Labricating

Base oils on continuous elution chromatog
- raphy

YUKIO ÔNO,ISAO SETSUDA・KENJI

IZAWA

(Yokohama Customs Laboratory, 1 - 1,

Kaigandonri Nakaku,Yokohama City Kana

- gawa Pref)

(Received May 31,1966)