

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アルミニ ナに対する吸着挙動

入江隆夫, 大野幸雄

1. 緒 言

税関における潤滑油類中の石油分の定量法として従来より各種の方法^{1), 2)}が検討されてきた。著者らの一人とその共同研究者も吸着剤にシリカゲルを, 溶出溶剤に石油エーテルを, 通常のクロマト管の代りにソクスレー抽出器を改良した装置を使用した連続溶出クロマトグラフ法³⁾を開発した。この方法では潤滑油を構成する高沸点炭化水素と添加剤のシリカゲルに対する吸着特性の差を利用して石油エーテルを長時間循環し, ほとんどの炭化水素を溶出させるものである。通常の潤滑油基油は16時間で99%以上溶出されるのに対して, 多くの添加剤は石油エーテルでは溶出されない。しかし潤滑油中にスルホネート, フェネートのような添加剤が存在するときはこの方法では石油エーテルで一部溶出するため使用することができず, シリカゲルの代りにアルミナの使用を示唆している。著者らはスルホネート, フェネートを含有する潤滑油に連続溶出クロマトグラフ法を応用するため各種基油のアルミナに対する吸着挙動を実験し, シリカゲルの場合との対比を行なった。又, 実際にスルホネート, フェネートを含む石油添加剤をこの方法で実験しこれらの添加剤を含有する潤滑油への応用の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

この実験に用いた潤滑油基油の種類およびその性状はTable 1に示すようなものであり, その他, 対照として精製流動パラフィン, 日本薬局法の白色ワセリンを用いた。

本報を「カラムクロマトグラフ法による潤滑油および関連製品中の石油分の定量(第3報)」とする
大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Physical properties of base oils

No.	Base oils	S.G. (15/4°C)	Ref. index (n_D^{20})	Vis. (ssu 100°F)
1	Neutral 350	0.8763	1.4801	75.4
2	Neutral 500	0.8785	1.4760	107.8
3	Bright Stock 150 (A)	0.8922	1.4898	563.3
4	China Gulf Bright 150	0.8940	1.4922	528.0
5	Citocon Bright 150	0.8930	1.4901	571.0

2.2 装置および試薬

連続溶出用クロマト管はシリカゲルを吸着剤としたときと同じ規格の改良ソクスレー抽出器を用い, シリカゲルは東海ゲル100~200メッシュのものを140, 4時間活性化したもの, アルミナは西尾工業の活性アルミナ(100~200メッシュ, 活性度試験法⁴⁾により活性度のものを用いた。溶出溶剤の石油エーテルは試薬1級の70以下の低沸点留分を, ベンゼン, エチルエーテルは試薬1級のものをそのまま用いた。

各溶剤による溶出成分の検索のための赤外吸収スペクトルの測定は日立 EPIG-2形, 同 215形赤外分光光度計によった。

2.3 実験方法

アルミナ50gを, アルミナ・シリカゲル併用のときはシリカゲル30g, アルミナ20gを順次改良ソクスレー抽出器に乾式で充てんし, 石油エーテルを加えて充分湿潤したのち, 精ひょうした約1gの試料を石油エーテルで希釈してカラム上端に移し入れ湯浴上で石油エーテルを循環させて溶出した。展開速度はシリカゲルの場合の100~200滴/分よりも速い150~200滴/分とした。石油エーテル溶出後受器を替え, ベンゼン, 次にエチルエーテルで同様に展開し, 各溶出液を得た。各溶出液は湯浴上減圧下で溶剤がほとんどなくなるまで加温したの

ち 100 乾燥器中で恒量に達するまで溶剤を除去し、ひょう量した。

3. 結果と考察

3・1 潤滑油基油の吸着挙動

吸着剤にアルミナ、溶出溶剤に石油エーテルを用い潤滑油基油を展開した場合、溶出時間と回収率の関係を Fig.1 に示した。主成分が脂肪族飽和炭化水素である流動パラフィンでは 2 時間の溶出で 100% 近く溶出されるが Neutral 系のものは 10 ~ 18 時間で溶出がとまり、その回収率は 98.2%、Bright Stock 系のものは 18 ~ 28 時間で溶出がとまり、その回収率も 92.8 ~ 95.5% と低い値を示した。

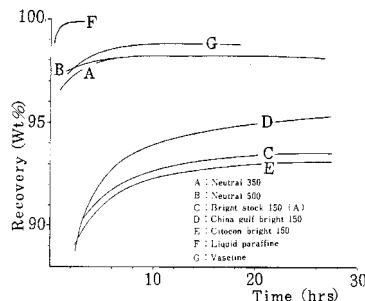


Fig.1 Relationship between elution time and recovery of base oils by continuous chromatographic elution method

Adsorbent :Alumina

Solvent :Petroleum ether

石油エーテル溶出 16 時間のうち、ベンゼンで 8 時間エチルエーテルで 4 時間溶出したときの回収率は Table2 に示し、各溶剤溶出分の赤外吸収スペクトルの 1 例を Fig.2 に示した。いずれの基油の石油エーテル溶出分も無色透明の流動パラフィン類似の油であり、その赤外

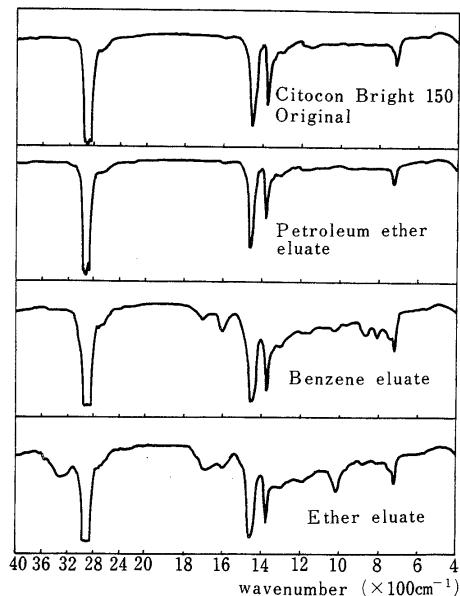


Fig.2 Infrared spectra of base oil and its chromatographic separated substances (liquid film)

吸収スペクトルは脂肪族飽和炭化水素油のスペクトルを示す。ベンゼン溶出分はやゝ黃緑色を帯びた粘性を有する油でその赤外吸収スペクトルは 1600cm^{-1} , $900\text{~}740\text{cm}^{-1}$ に芳香核に起因する吸収が認められ、スペクトル全体は石油樹脂のそれに類似する。エチルエーテル溶出分は半固体のレジン状物質でその赤外吸収スペクトルもシリカゲルの場合のエチルエーテル溶出分の赤外吸収スペクトルに同じである。以上の実験結果は基油中の芳香族成分がアルミナにシリカゲルよりも強く吸着され、石油エーテルでは溶出されず、回収率に差を生じている。特に Bright Stock 系のように高粘度の基油ではその差が大きい。

シリカゲル 30g にアルミナ 20g をのせて吸着剤とした結果とシリカゲルの場合との比較を Table3 に示す。

Table2 Recovery of base oils using petroleum ether, benzene and ether as solvent

adsorbent :Alumina

Base Oils	Recovery (wt %)			
	Petroleum ether (16 hrs)	Benzene (8 hrs)	Ether (4 hrs)	Total
Neutral 350	97.4	1.0	0.5	98.9
Bright Stock 150 (A)	92.4	5.5	0.7	98.5
China Gulf Bright 150	91.7	6.6	0.7	99.0
Citocon Bright 150	93.6	4.7	1.1	99.4

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アルミナに対する吸着挙動

Table3 Recovery of base oils using alumina, alumina-silicagel mixture as adsorbent

Base oils	Adsorbent	Recovery (wt %)			
		Petroleum ether eluate (16hrs)	Benzene eluate (8hrs)	Ether eluate (4hrs)	Total
Neutral 350	Alumina 50g	97.3	1.0	0.5	98.8
	Alumina 20g Silica Gel 30g	97.3	1.0	1.1	99.4
	Silica Gel 50g	99.80*			
Bright Stock 150 (A)	Alumina 50g	92.4	5.4	0.7	98.5
	Alumina 20g Silica Gel 30g	93.6	4.5	1.3	99.4
	Silica Gel 50g	98.13*			

本誌第3号 P.65

シリカゲルとの併用による石油エーテル溶出量の増加は期待する程大きくはなく、このことは基油中の芳香族成分が 20g のアルミナに強く吸着され石油エーテルでは溶出されないと考えれば理解される。更に、後に示す実験のようにスルホネート、フェネートのアルミナ 50g に対する吸着量が小さいことを考えるとアルミナ・シリカゲル併用は有効な手段とはいえない。

3・2 スルホネート、フェネートを含有する石油添加剤の分析

吸着剤にアルミナ、溶出溶剤に石油エーテル、ベンゼン、エチルエーテルを用いた連続溶出クロマトグラフ法で4種の石油添加剤を分離定量した結果を Table4 に示す。それぞれの石油添加剤及びその石油エーテル溶出分、ベンゼン溶出分の赤外吸収スペクトルを Fig. 3, 4, 5,

6 に掲げた。石油エーテル溶出分の赤外吸収スペクトルはいずれも脂肪族飽和炭化水素を主成分とした石油類のスペクトルを示し、スルホネート、フェネートによる吸収は認められない。一方、ベンゼン溶出分の赤外吸収スペクトルはスルホネート、フェネートに特有な吸収を有し、その分離は良好であった。たゞ、スルホネート間にスペクトル上差があり、商品 A では 1200cm^{-1} 、 1070cm^{-1} にスルホン酸塩 $\text{S}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収が認められるが、商品 B, C ではこれらスルホン酸塩の特性吸収のほかに $1500\sim1400\text{cm}^{-1}$ にプロードな、 860cm^{-1} にシャープな炭酸イオンによる吸収が認められる。これらのスルホネートには塩基性又は多塩基性という形容詞がつけられており、商品 B は正塩に比較して 5~15 倍の金属を含むいわゆる油溶性の超塩基性スルホネート⁵⁾に属するものと推定される。この商品 B のスルホネート

Table4 The results of prepared additives for mineral oils by continuous chromatographic elution method using alumina as adsorbent

Prepared additives for mineral oils	Composition submitted by manufacturers	Recovery (wt %)			Maximum weight of sulphonates or phenates for alumina 50g (mg)
		Petroleum ether (16hrs)	Benzene (8hrs)	Ether (4hrs)	
A	Calcium sulphonate +Mineral oil (57%)	56.5	3.4	3.0	150
B	Calcium sulphonate +Mineral oil (53%)	49.4	9.7	6.0	45
C	Barium sulphonate +Mineral oil (46%)	43.5	2.5	5.0	150
D	Calcium phenate +Mineral oil (70%)	73.5	3.4	1.5	200

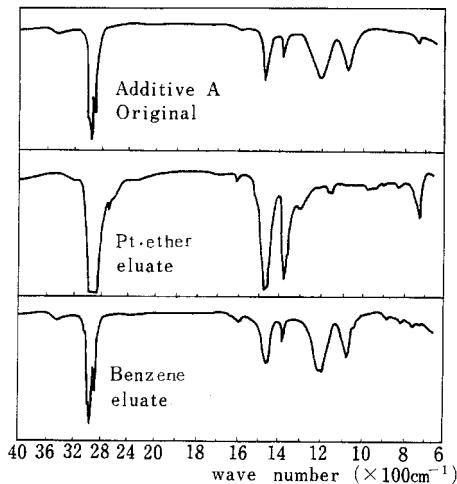


Fig.3 Infrared spectra of prepared additive A and its chromatographic separated substances (liquid film)

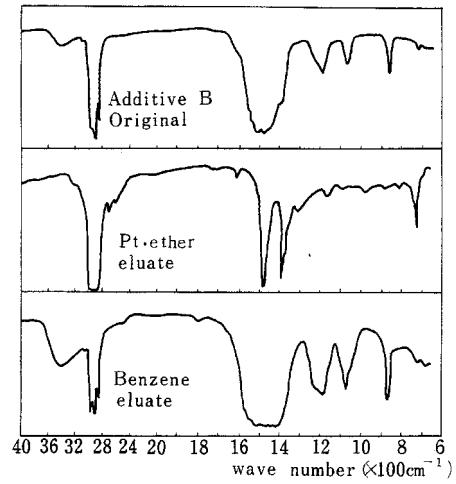


Fig.4 Infrared spectra of prepared additive B and its chromatographic separated substances (liquid film)

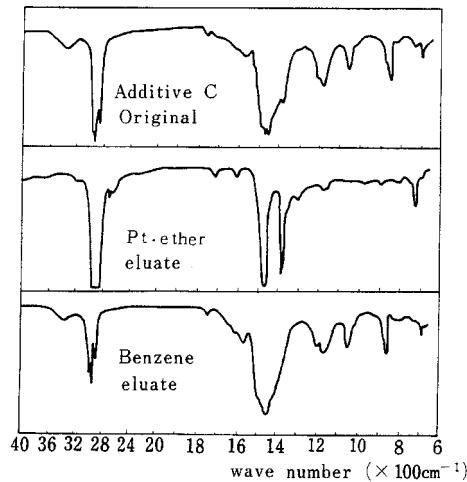


Fig.5 Infrared spectra of prepared additive C and its chromatographic separated substances (liquid film)

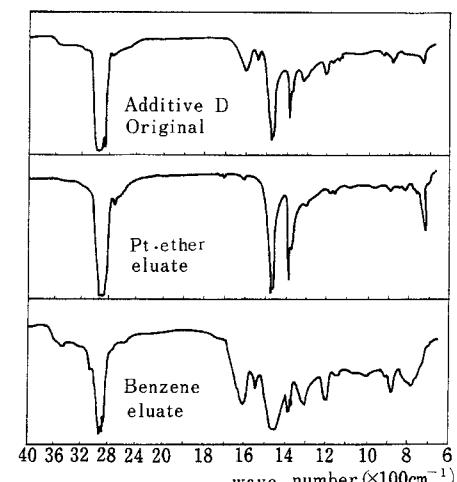


Fig.6 Infrared spectra of prepared additive D and its chromatographic separated substances (liquid film)

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アルミナに対する吸着挙動

はアルミナに対する吸着力が他のスルホネートに比して弱く、アルミナ 50g に対しスルホネート 50mg 以上含有する試料量を展開した場合には石油エーテルで溶出され、石油成分との分離が完全に行なわれない。

4. 結語

アルミナを吸着剤とした連続溶出クロマトグラフ法はスルホネート、フェネートを含有する潤滑油類の分離に

有効であり、石油エーテル溶出分を石油分とすればよい。しかし、潤滑油の基油に Bright Stock 系のものが使用されているときは基油の添加量の 93%程度しか石油エーテル溶出で回収されず、基油即石油分と考えると若干低い値を示すこととなる。この基油添加量と定量値の差は石油分という化学的に構造の異なる多数の成分よりなる混合物を一括して定量しなければならない定量法には必然的に伴なう誤差であると考えられる。

(本研究は昭和 46 年 3 月、第 7 回税関分析研究発表会において講演した。)

文 献

- 1) 松本弘二：本誌 No.4, 29(1967).
- 2) 三輪三郎、古橋輝彦：本誌 No.9, 51(1969).
- 3) 大野幸雄、節田功、井沢賢司：本誌 No.3, 65(1966).
- 4) 佐竹一夫：“クロマトグラフィー” P36 共立出版(1963).
- 5) 渡辺治道：表面，8, 618(1970).

The Adsorptive Behaviour for Alumina of Lubricating Base Oils on Continuous Elution Chromatography

Takao IRIE, Yukio ONO

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken.

Received Oct. 1, 1971