

連続ゴム膜透析法による金属スルホネート系添加剤の分離※

大野幸雄，入江隆夫**

1. 緒 言

前報¹⁾でゴム膜透析法による潤滑油基油の透析挙動およびポリアクリレート系粘度指数向上剤の分離について報告した。これらの結果は市販の各種ゴム膜を用いる場合にも適用可能であった。²⁾ここでは連続溶出カラムクロマトグラフ法で吸着剤としてシリカゲルを用いる場合は分離が困難で、またアルミナの場合にもゲル比を極めて大きく保たねば完全な分離効果が期待できないスルホネート系清浄分散剤のゴム膜透析挙動を検討した。

Jenkins ら³⁾はすでにスルホネート系清浄分散剤のゴム膜透析について報告しているが共存する石油分の定量的検討は成されていない。筆者らは各種スルホネートと鉱油の混合物である市販の石油添加剤について種々のゴム膜による透析状態を検討した結果塩基性金属スルホネートについては石油分との完全分離が可能であった。さらにこれら添加剤成分が共存する場合の本法と連続溶出シリカゲルカラムクロマトグラフ法との併用による石油分の定量法を検討したので報告する。

Table 1 Main components in commercial metallic detergents

No.	Metallic detergents	Main components
1	A	Over based Ca-sulphonate + Mineral oil
2	B	Basic Ca-sulphonate + Mineral oil
3	C	Basic Ca-sulphonate + Mineral oil
4	D	Basic Ba-sulphonate + Mineral oil
5	E	Ca-Sulphonate + Mineral oil

※ 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4報）」とする。

※※ 大蔵省関税中央分析所，千葉県松戸市岩瀬 531

Table2 Commercial rubber membranes

No.	Rubber membrane	Maker
1	Skin Less Skin Crown	Okamoto Riken Rubber KK
2	C.C.C Silver	Sagami Rubber KK
3	Taisho Skin Hero	Okamoto Riken Rubber KK
4	Heart Bizin Gold	Okamoto Riken Rubber KK
5	C.C.C Gold	Sagami Rubber KK
6	Heart Bizin De Luxe	Okamoto Riken Rubber KK

2. 試料および装置

スルホネート系清浄分散剤の標準として塩基性カルシウムスルホネート，バリウムスルホネートなどの代表的添加剤成分を含有する5種の市販石油添加剤を用いた。これら添加剤の主要成分はTable1に示すようである。

また，透析用ゴム膜はTable2に示す各社製の市販衛生用ゴム膜をそのまま使用した。連続透析用装置は通常のソックスレー抽出器で，透析液の循環を容易にするためゴム膜を円筒ろ紙（30×80mm）内に入れ抽出器に設置した。透析物などの赤外吸収スペクトルの測定は日立EPI-G₂形赤外分光光度計によった。

3. 実験方法

試料約2gをゴム膜中にはかりとり，ソックスレー抽出器内にセットして b.p.70℃以下に分留した石油エーテルで10時間連続透析を行なう。循環速度はポリアクリレートの透析分離の場合¹⁾と同様に1時間に6～7回の環流が行なわれるように湯浴温度または加熱面を調節

する。試料中の石油分は透析のさいに由来するゴム膜成分を除くため透析液を活性化したシリカゲル（東海ゲルF-1, 100~200 メッシュ）を充填したソックスレー抽出器の上部に移し入れ, b.p.70°C以下の石油エーテルで16時間連続溶出したのち石油エーテルを除去し90°Cの乾燥器内で恒量となるまで乾燥して求めた。

また、ゴム膜内に残留する添加剤成分は石油エーテルでピーカー内に洗い出し、連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法で同様に処理しゴム膜に由来する成分を分離後、

90°Cの乾燥器内で恒量となるまで乾燥して定量した。

4. 実験結果及び考察

4・1市販清浄分散剤のゴム膜透析

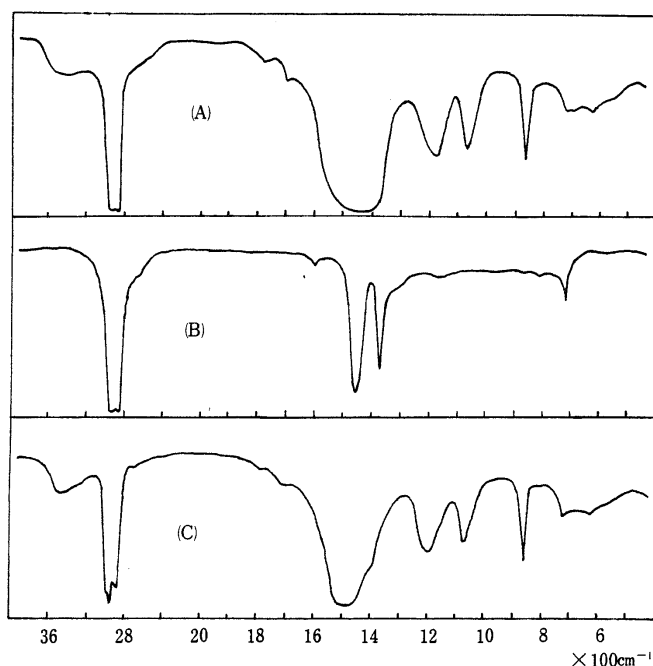
市販の各種スルホネート系清浄分散剤の透析法による分離結果を Table3 に示す。

実験に用いた添加剤のうち No. 1~No. 4は石油分と添加

Table3 Dialysis of metallic detergents using rubber Membrane※

No.	Commercial metallic detergent	Sample taken(g)	Recovered (g)		Recovery (%)		Total recovery(%)
			Oil	Detergent	Oil	Detergent	
1	A	1.7314	0.8816	0.7896	50.92	45.60	96.52
2	B	2.4235	1.3714	0.9681	56.59	39.95	96.54
3	C	2.4392	1.0550	1.3354	43.25	54.74	97.99
4	D	2.4390	1.0700	1.2205	43.87	50.45	94.32
5	E	1.9832	1.2708	0.6396	64.08	32.76	96.84

※Rubber membrane=Heart Bizin Gold



A:Sample A (liquid film)
B:Dialysate (liquid film)
C:Residue of dialysis(KBr disc)

Fig.1 Infrared spectra of basic calcium sulphonate additive

剤成分は完全に分離していることが分離物の赤外吸収スペクトルの結果から明らかである。Fig.1 に分離例を示す。

透析法で分離したこれら試料中の添加剤成分はいずれも褐色の樹脂様粉末でありアルミナクロマトグラフ法で分取した添加剤成分とは性状を異にする。すなわち、クロマトグラフ法においては高沸点石油成分（例えばレジン分など）がメチルアルコール溶出でスルホネート類と共に流出するためペースト状あるいは半固体になっているためである。したがって、これらの添加剤においては透析法で石油成分との分離が極めて良好に行なわれたものとする。しかし、No.5のカルシウムスルホネートを含有清浄分散剤では Jenkins らが指摘したようにゴム膜透析法でも添加剤成分が徐々に透析されるため石油分の完全分離は不可能であった。No.5の膜内残留物はもうい褐色の樹脂状粉末で石油成分を含まず赤外吸収スペクトル（Fig.2）からも明らかのようにカルシウム石油スルホネートに対応するものである。このものと塩基性スルホネートとの透析挙動の相異は油中における清浄分散剤の溶存状態すなわち添加剤と油との溶解パラメーターとミセルの集合数に起因するものと思われる。^{4) 5)} しかし、塩基性スルホネートのようにコロイダ的溶存状態になりやすいものほどゴム膜透析法では分離しやすいことは興味のある点で、未知試料の分析の場合に試料の赤外吸収スペクトルにカーボネートに起因する吸収の有無が透析法適用の可否を決定する尺度になるものとする。

つぎに、各種添加剤の透析分離において石油分及び添

加剤成分の全回収率が低めにでているのは添加剤成分の一部がシリカゲルに吸着されるためで、これは全回収率が市販添加剤の直接シリカゲルクロマトグラフ法による石油エーテル溶出分とほぼ一致することおよびエーテル溶出分の赤外吸収スペクトルから塩基性スルホネートの吸収が顕著に出現することからも明らかである。

4・2各種ゴム膜による清浄分散剤の透析

ゴム膜の種類による透析能、回収率の差異を明らかにするため入手し易い種々の市販衛生用ゴム膜を用い2種の清浄分散剤について4・1と同様に処理して石油分および添加剤成分を定量した結果はTable4, Table5である。

ゴム膜の違いによる石油分の定量値のバラツキは変動係数で0.28%, 0.43%でその値は小さく、ゴム膜固体間に有意差がなくいずれのゴム膜でも透析用に使われることを示している。しかし、添加剤成分の定量値はゴム膜内に残存する成分を洗い出す操作が入ることと添加剤成分のシリカゲルに対する吸着性のためバラツキはやや大きくなる。

また、実験に用いた市販のゴム膜は10時間の透析で膜の強度に若干の差異が認められた。しかし分離した石油分の赤外吸収スペクトルはFig.3に示すようで添加剤成分に起因する吸収は全く認められずいずれのゴム膜も透析分離に使用可能であることを示している。

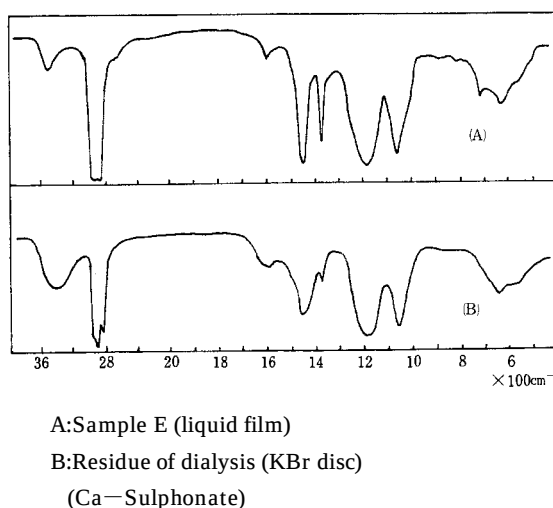


Fig.2 Infrared spectra of calcium sulphonate additive

Table 4 Dialysis using different rubber membranes[※]

No	Rubber membrane	Sample (g)	Recovered(g)		Recovery (%)		Total (%)
			Oil	Detergent	Oil	Detergent	
1	Skin Less Skin Crown	27859	14145	13042	50.77	46.81	97.58
2	C.C.C Silver	31535	16054	14828	50.90	47.02	97.92
3	Taisho Skin Hero	20306	10265	09418	50.55	46.38	96.93
4	Heart Bizin De Luxe	20363	10314	09358	50.65	45.93	96.68
5	C.C.C Gold	30712	15601	14312	50.80	46.60	97.40
6	Heart Bizin Gold	17314	08816	07896	50.92	45.60	96.52

※ Commercial metallic detergent = Sample A

 $\sigma_{oil} = 0.14$ $\sigma_{detergent} = 0.52$ $C_{oil} = 0.28\%$ $C_{detergent} = 1.25\%$ Table 5 Dialysis using different rubber membranes[※]

No	Rubber membrane	Sample (g)	Recovered (g)		Recovery (%)		Total (%)
			Oil	Detergent	Oil	Detergent	
1	Skin Less Skin Crown	26978	11811	13561	43.78	50.27	94.05
2	C.C.C Silver	25396	11195	12639	44.08	49.77	93.85
3	Taisho Skin Hero	36928	16502	18725	44.09	50.71	94.80
4	Heart Bizin De Luxe	23764	10448	11678	43.97	49.14	93.01
5	C.C.C Gold	21962	09717	10811	44.24	49.23	93.47
6	Heart Bizin Gold	24390	10700	12205	43.87	50.04	93.91

※ Commercial metallic detergent = Sample D

 $\sigma_{oil} = 0.19$ $\sigma_{detergent} = 0.62$ $C_{oil} = 0.43\%$ $C_{detergent} = 1.25\%$ Table 6 Dialysis of synthetic samples[※]

No	Base oil (added) (%)	Base oil ^{※※} (corrected) (%)	Recovery (%)	Difference
1	94.76	93.24	93.20	-0.04
2	88.47	87.05	87.14	+0.09
3	78.42	77.16	77.22	+0.06
4	65.00	63.96	64.00	+0.04
5	50.42	49.61	49.69	+0.08

※ Neutral oil 500

※※

Sp.Gr.at 15°C = 0.8785

Corrected value of added

nD²⁰ = 1.4760

base oil calculated from

Vis(★ ° F) = 107.8

recovery of oil by continuous

Recovery of base oil by

silica gel chromatography

Chromatography = 98.4%

4・3 標準混合試料の透析分離

4・1の方法で得た塩基性カルシウムスルホネートを潤滑油 (Neutral Oil 500) に配合して調製した標準混合試料を用いてゴム膜透析を行ない石油分を定量した結果を Table6 に示す。基油の添加量に対し定量値には1%程度の偏差を有するがこれは調合に用いた潤滑油基油の性状に依存するものである。すなわち、使用した基油の連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法による16時間の石油エーテル溶出で得られた回収率98.4%を補正した値と対比すれば定量値には有意差がなく実験誤差の範囲内で一致する。したがって、石油分の定量に本法を応用する場合の誤差は連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法による石油分の回収率に依存することが明らかである。また、各種潤滑油基油の連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法による回収率は99.5%以上である⁶⁾ので添加剤分離のための前処理法の一つとして石油分の定量に応用できるものとする。

5. 結 語

潤滑油及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力クロマトグラフィーを応用する場合に障害となる添加剤のうち塩基性金属スルホネートは前処理としてゴム膜による連続透析法を利用すれば完全に分離でき、また本法の併用によっても石油分の分離、定量精度には影響がなく、かつ入手し易い市販のいずれのゴム膜でもポリアクリレート系添加剤の場合と同様に使用でき本法の適用が可能であることが判明した。しかし、透析挙動を異にする非塩基性スルホネートはゴム膜透析では徐々に透析されるのでこれらの分離には塩酸加水分解法による必要がある。

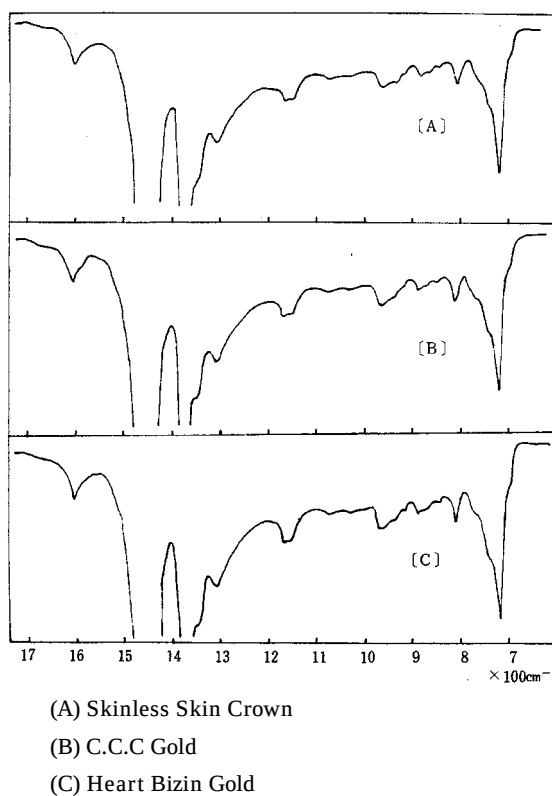


Fig.3 Infrared spectra of dialysate
using different rubber membranes

文 献

- 1) 大野幸雄, 入江隆夫: 本誌, No.11, 59(1971).
- 2) 大野幸雄: 未発表.
- 3) G.I.Jenkins, C.H.A, Humphreys: *J.Inst.Petrol.*, **51** 1(1965).
- 4) 桜井俊男: 潤滑, **15** No.6, 301(1970).
- 5) 石丸正美, 渡辺治道: *ibid*, **15**, No.6, 21(1970).
- 6) 大野幸雄, 節田 功, 井沢賢司: 本誌 No.3, 65(1966).

Separation of Metallic Sulphonate Additives by Continuous Rubber Membrane Dialysis Method

Yukio ONO, Takao IRIE

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken.

—Received Oct.1,1971—