

総 説

石油製品中の添加剤の分離分析法に関する研究

大 野 幸 雄*

目 次

第1章 緒 論	第3節 ゲルパーミエーションクロマト
第2章 実験の部	グラフィーによる金属スルホネートの分離
第1節 試 料	第4節 赤外吸収スペクトル法による潤滑油中のポリブテンの定量
第2節 実験方法	第5節 核磁気共鳴法による石油製品中の塩素化炭化水素の迅速分析
第3章 結果及び考察	第4章 総 括
第1節 連続溶出カラムクロマトグラフィーによる潤滑油基油と添加剤の分離性状	第5章 文 献
第2節 ゴム膜透析法による基油と金属スルホネートの分離	

第1章 緒 論

石油製品の品質及び性能は添加剤に依存するため、添加剤の分離、分析は品質管理上あるいは組成と実用性能との関連を知る上に重要であり多くの研究が行われている。なかでも潤滑油製品の場合は、潤滑油基油の複雑さに加え、添加剤の種類が多いためこれを画一的方法で分離することは難しい問題である。このため吸着クロマトグラフィー^{1)~4)}、透析法^{5), 6)}、分子蒸留法⁷⁾、溶媒抽出法^{5), 8), 9)}、薄層クロマトグラフィー^{13, 14)}、GPC法^{15), 16)}などの分離プロセスが開発されてきた。しかし、実際は基油の性状や添加剤の種類に応じこれらの方法を単独又は併用する分離手段がとられているに過ぎず、分析法として体系化されたものはない現状である。

現行関税制度¹⁷⁾における輸入石油製品の分類基準は石油成分の含有量で規定されているため、添加剤の適切な分離分析は商品の認定上重要な課題の一つになっている。

一方、石油製品の種類は極めて多く、潤滑油の分野においても工業の多様化に伴う特殊な潤滑要求に対しては未開拓分野もあり、現在なお研究開発の途上といえよう。このような観点から、日進月歩をとる輸入石油製品の分析に適用できる各種添加剤の系統的分離分析法を開発することは関税行政の円滑な遂行、適正化に関連し重要な役割りを果たすものと考えられる。

本研究においては、多種多様な石油製品を取扱う税関における現場分析として容易に適用できる分析方法の開発並びに迅速、正確な分析のために各種機器分析法の導入について研究した結果をまとめたものである。

第2章 実験の部

第1節 試 料

実験に使用した標準基油は各社で潤滑油の製造に実際用いているニュートラル系軽質基油からブライトストック系重質基油に至る一連のパラフィンベースのものとナフテンベースのものである。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

添加剤はいずれも配合用石油添加剤として市販されているもので、これらは必要に応じ希釈油と分離して用いた。

標準ポリブテンは平均分子量が 800~100,000 で、いずれも粘度指数向上剤として使用されているものである。

低級塩素化パラフィンは塩素置換度を異にしたメタン、エタン誘導体で、試薬特級を使用した。

第 2 節 実験方法

2・2・1 連続溶出カラムクロマトグラフィーの条件

連続溶出法はシリカゲル又はアルミナ約 50 g を改良型ソックスレー抽出器の分離管に充てんしてカラムとし、ゲル比 1 : 50 で試料油をカラムの上端に移した後、水浴上で石油エーテルを循環させ連続的に溶出を行うもので、溶出速度は吸着管のサイフォン部からの滴下量が毎分 100~120 滴になるように水浴温度、加熱面を調節して決定した。石油エーテル溶出後は受器を代え目的に応じベンゼン又はエチルエーテルを循環し、吸着成分を溶出する方法をとった。各溶出液は水浴上で溶媒を除去し、90 ± 2 の乾燥器内で恒量とし溶出量を求めた。

添加剤の吸着分離用シリカゲルは東海ゲル F-1、100~200 メッシュを、アルミナは西尾工業製活性アルミナ、100~200 メッシュ、活性度 を用いた。

2・2・2 ゴム膜透析法の条件

市販天然ゴム系衛生用ゴム膜に試料油 2~3 g を正確にはかりとり、ガラス製通気管を付してソックスレー抽出器にセットし、石油エーテル (b.p. : 70 以下) を循環させて連続的に透析を行う方法を採用した。循環速度は 1 時間に 6~7 回還流するように水浴温度及び加熱面を調節して規定した。

2・2・3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの条件

金属スルホネート系清浄分散剤の分離は日本分析工業 LC-07 型液体クロマトグラフを用い、溶出溶媒：ベンゼン (流速, 3 ml/min), カラム : JAI-Gel 4 (架橋ポリスチレンゲル, 25, 20mm × 600mm) の条

件で示差屈折計を検出器にして行った。

2・2・4 赤外吸収スペクトル法によるポリブテンの定量

粘度指数向上剤ポリブテンの定量はポリマーの key band (1230cm^{-1}) における吸光度を補償法で求めて行った。検量線の直線性からポリマー濃度は 70mg/ml 以下、補償側基油濃度は 200mg/ml 以下に設定した。

2・2・5 核磁気共鳴法による塩素化パラフィンの定量条件

日立 R-20 型 (60MHz) 核磁気共鳴装置を用い、試料温度 : 34, 掃引速度 : 2.4Hz/sec, RF-レベル : 各塩素化炭化水素について実験的に決定、シグナル強度の計測は付属積分計及びピーク高さ法の併用等の諸条件によった。

第 3 章 結果及び考察

第 1 節 連続溶出カラムクロマトグラフィーによる潤滑油基油と添加剤の分離性状^{1,9)}

潤滑油添加剤は作用機構の見地からみると、界面化学的作用によってその目的を達するものと、潤滑油のバルクの性状に作用するものとに分けられる。前者には油性剤、極圧剤、金属表面不活性剤、ふ食防止剤、清浄分散剤、流動点降下剤、あわ消し剤があり、後者には酸化防止剤がある^{1,8)}。これらの添加剤は炭化水素重合物を除き、ほとんどの化合物は極性化合物からなっている。したがって、シリカゲルやアルミナなどの固体吸着剤に対する吸着親和力が基油と添加剤の間で著しく違う場合はカラムクロマトグラフィーによる分離が可能となる。このため、吸着分離法が最も多く利用されている方法である。なかでも藤田ら¹⁾による液体クロマトグラフィーは基油の構造分析とともに各種添加剤のシリカゲルに対する吸着位置が分かる特徴もあるので、添加剤の濃縮分離あるいは定量手段に利用できるものである。しかし、基油を一括して分離定量する際、この方法では添加剤の一部が基油成分とともに溶出する場合があります、適用上問題があるものと考えられる。

また、薄層クロマトグラフィーを骨子とする Coates⁵⁾の方法や Jenkins²⁾らによるゴム膜透析法を主体にし

た分離手段も添加剤の定性分析には極めて有用なものであるが、基油との定量的分離の見地からは十分ではない。

そこで、輸入潤滑油製品及び配合用添加剤中の基油の分離定量あるいは添加剤成分の同定を行うに当たり、シリカゲル及びアルミナに対する基油と添加剤の吸着力の違いを利用し、連続的に石油エーテルで溶出クロマトグラフィーを行い、これらを相互分離する方法（連続溶出法）を検討した。

3・1・1 シリカゲルに対する基油の吸着性

吸着剤にシリカゲルを用い、連続溶出法で溶出した際、溶出時間と基油の回収率は Fig. 3・1・1 の関係になる。パラフィン系基油は2時間の溶出で完全に回収できるが、Neutral 系基油では99%以上回収するのに16時間を必要とした。これに対し、重質基油の回収率は16時間の連続溶出では98.0~98.5%、更に引き続いて16時間溶出を行っても回収率の増加は0.3~0.4%程度であった。

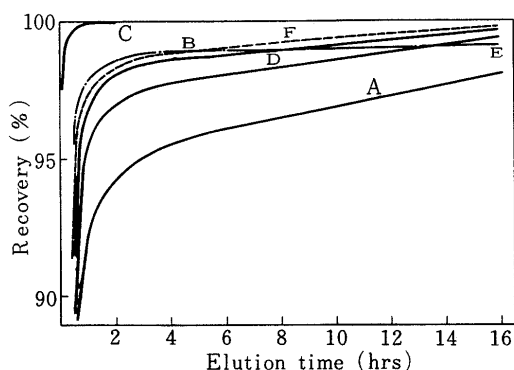


Fig. 3・1・1 Relationship between elution time and recovery of base oils

A: Bright stock 150 D: Stanco base 150
B: Neutral 350 E: Neutral 150
C: Liquid paraffin F: Stanco base 325

この基油による溶出性状の違いは基油中の芳香族成分の含有量及び組成に関係する。すなわち、基油の組成分析においてはベンゼンによる芳香族成分の溶出順位が単環、2環及び多環の順になるため¹⁾、ベンゼンに比べより極性の小さい石油エーテルで溶出する場合、

多環芳香族成分の溶離速度は単環成分に比べて遅くなるためと考えられる。実際、回収したシリカゲル吸着残油はいずれの基油でもペースト状あるいは半固体の樹脂様物質で、赤外吸収スペクトルにもカルボニル基や水酸基に起因する吸収が存在し、基油の組成分析におけるメタノール画分（レジン分）の赤外吸収スペクトルに類似している。また、このシリカゲル吸着分は基油のタイプに関係なく長期貯蔵のもの程増加する傾向にあることもレジン分に相当するものと云えよう。

各種基油の回収率を Table 3・1・1 に示した。この結果から、Neutral 系基油は石油エーテルによる16時間の連続溶出でその飽和成分及び芳香族成分のほとんどが回収でき、基油の一括定量の可能性を示唆する。

Table 3・1・1 Recovery of base oils by continuous elution chromatography using silica gel as adsorbent

No.	Base oil	Recovery (wt%)		
		Pet. ether (16h)	Ethyl ether (3h)	Total
1	Neutral 150	99.6	0.4	100.0
2	Neutral 350	99.8	0.3	100.1
3	Neutral 500	99.6	0.5	100.1
4	Stanco base 150	99.4	0.6	100.0
5	Stanco base 325	99.6	0.4	100.0
6	Stanco base 2500	98.5	1.3	99.8
7	Bright stock 150	98.1	1.4	99.5

3・1・2 アルミナに対する基油の吸着性

吸着剤にアルミナを用いた場合、溶出時間と基油の回収率は Fig. 3・1・2 の関係になる。シリカゲルの場合と同様にパラフィン系基油は2時間で全量を回収できるが、Neutral 系基油は10~18時間で溶出が殆んど止まり、基油の回収率は98%、重質系基油では18~28時間で溶出が止まり、その回収率は93~96%と低くいずれもアルミナへの吸着量が増加する傾向がみられる。しかし、ベンゼン溶出を行えば Neutral 系基油で99.5%、ブライトストック系重質基油でも99%程度の回収率を得ることができた (Table 3・1・2)。

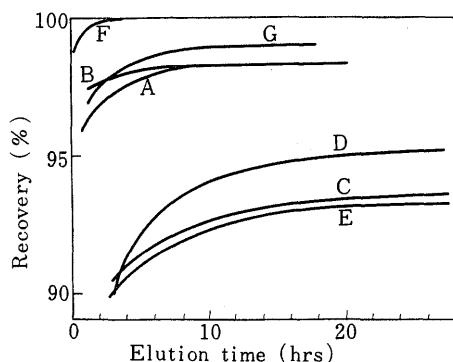


Fig. 3-1-2 Relationship between elution time and recovery of base oils

A: Neutral 350 D: Gulf bright 150
B: Neutral 500 E: Citocon bright 150
C: Bright stock 150 F: Liquid paraffin

したがって、シリカゲルやアルミナに対する添加剤の吸着性状を知ることによって、石油エーテル及びベンゼンによる連続溶出法で潤滑油製品中の基油を一括して分離定量することが可能になると考えられる。

Table 3-1-2 Recovery of base oils by continuous elution chromatography using alumina as adsorbent

No.	Base oil	Recovery (wt%)			
		Pet-ether (2%)	Benzene (2%)	Ethyl ether (2%)	Total
1	Neutral 350	98.4	1.0	0.5	99.9
2	Neutral 500	98.2	1.2	0.5	99.9
3	Bright stock 150	92.4	5.5	0.7	98.6
4	Gulf bright 150	91.7	6.6	0.7	99.0
5	Citocon bright 150	93.6	4.7	1.1	99.4

3-1-3 連続溶出法における添加剤の吸着性

シリカゲル及びアルミナを吸着剤とする連続溶出法における各種添加剤の挙動を明らかにするため、市販の配合用潤滑油添加剤を実際の使用濃度^{2,2)}になるよう基油で希釈し分離性を検討した。基油と添加剤の分離の可否は溶出物の赤外吸収スペクトルで判定し Table 3-1-3 に示した。

Table 3-1-3 The behavior of different classes of additives on silica gel and alumina by continuous elution chromatography

No.	Class of additives	Petroleum ether eluate	
		Silica gel	Alumina
1	Zinc dialkyldithiophosphates	—	—
2	2,6-Di- <i>tert</i> butyl- <i>p</i> -cresol	+	—
3	Polybutenes	#	#
4	Polymethacrylates	#	#
5	Polyalkenyl succinimides	+	+
6	Lead naphthenates	—	—
7	Chlorinated paraffin	—	—
8	Tricresyl phosphate	—	—
9	Barium, calcium phenates	+	— ^{a)}
10	Barium, calcium sulfonates	+	— ^{a)}
11	Overbased barium, calcium sulfonates	+	— ^{a)}
12	Fatty oils	—	—
13	Sulfurised sperm oil	+	—
14	Methyl laurate	—	—
15	Polyoxyethylene nonylphenol ether	—	—
16	Aliphatic diester oils (di-Octyl adipate)	—	—
17	Alkenyl sebacates	—	—
18	Silicone oils	—	—
19	Metalic soaps of fatty acids	—	—
20	Lauryl alcohol	—	—

— Additives are fully adsorbed on silica gel or alumina. + Additives are partially eluted. # Additives are fully eluted. a) These additives were fully adsorbed on alumina when chromatography was employed with limited gel ratio.

多くの添加剤はシリカゲルやアルミナに吸着されるが、一部の添加剤ではゲル比が吸着性を支配する場合もみられた。その代表的なものには金属フェネート、金属スルホネート類があげられる。すなわち、清浄分散剤に使用されるこれらの添加剤は油中においてコロイド的溶存状態にあり、その種類、濃度によりミセルの集合数を異にする。^{18), 22)} このため吸着クロマトグラフィーにおいては基油との分離が困難な添加剤の一つになっている。しかし、この添加剤もアルミナとのゲ

ル比を規定すれば、アルミナの細孔直径を考慮せずに連続溶出法でも分離することができる。例えば市販の清浄分散剤を用い、添加量を順次変えてそれぞれ 16 時間石油エーテル溶出を行い、フェネート、スルホネート類が完全に吸着される限界のゲル比を求めると Table

3・1・4 になる。このゲル比における溶出物の赤外吸収スペクトルの 1 例は Fig. 3・1・3 で、基油と添加剤の分離は良好であった。しかし、吸着した添加剤はメタノールで溶出しても完全に回収できないので、これらの添加剤を定量するには透析法^{6), 23), 25)}、分子

Table 3・1・4 The results of separation of commercial detergent - dispersants

Additives	Composition ^{a)}	Recovery (wt%)			Maximum amount for adsorbed on alumina 50g (mg)
		Pet.ether (16h)	Benzene (8h)	Ether (3h)	
A	Calcium sulfonate+Mineral oil (57%)	56.5 ^{b)}	3.4	3.0	150
B	Overbased calcium sulfonate+Mineral oil (53%)	51.5 ^{b)}	9.7	6.0	45
C	Overbased barium sulfonate+Mineral oil (46%)	43.5	2.5	5.0	150
D	Calcium phenate+Mineral oil (70%)	73.5	3.4	1.5	200

a) Composition submitted by manufacturers; b) Base number (mg KOH/g) are zero.

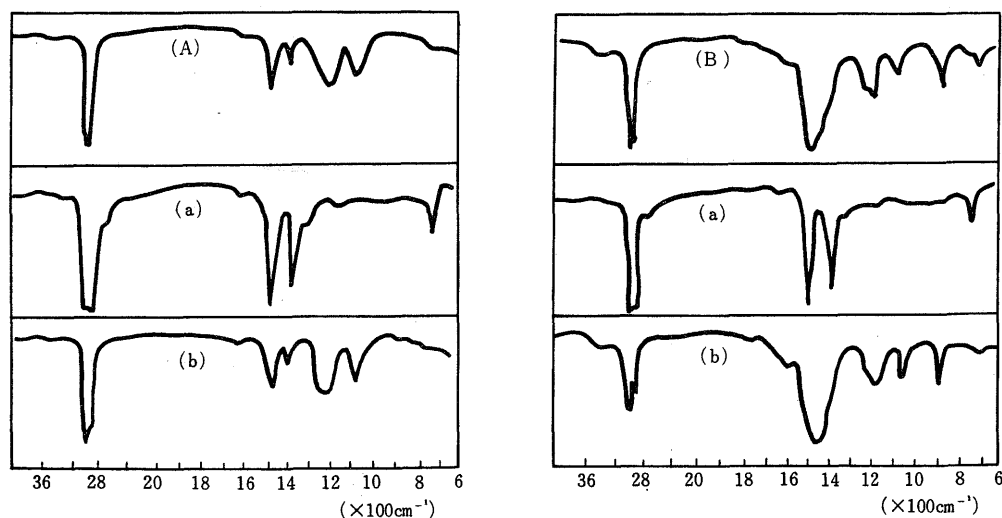


Fig. 3・1・3 Infrared spectra of metallic detergents and eluates by continuous alumina chromatography

A : Calcium sulphonate + Mineral oil

(a) , Petroleum ether eluate

(b) , Benzene eluate

B : Overbased barium sulphonate + Mineral oil

(a) , Petroleum ether eluate

(b) , Benzene eluate

The symbol A and B are the same as in Table 3・1・3.

All spectra were measured by liquid film method

蒸留法⁷⁾, GPC 法³⁸⁾による必要があった。

一方, ポリブテンやポリアクリレート系の粘度指数向上剤は他の吸着クロマトグラフィーによる場合と同様に連続溶出法でも基油とともに溶出される。このため, この種のポリマー型添加剤を分離, 定量するためには清浄分散剤と同様に透析法を含む機器的手段を用いねばならないが, 分離の可否はあくまでポリマー型添加剤の分子量分布に依存する。このため, 添加剤の分離に機器分析法を併用する場合は適用範囲を明らかにしておかねばならない。

また, 潤滑油製品には清浄分散剤, 粘度指数向上剤以外にも目的によって種々の添加剤が共存するのが普通である。これらの低分子量の添加剤は逆に透析法や GPC 法では分離できないので, 連続溶出法を透析法や GPC 法などと相補的に利用することが最善の方法といえよう。

第 2 節 ゴム膜透析法による基油と金属スルホネートの分離²³⁾

潤滑油製品及び配合用潤滑油添加剤中の添加剤のうち油中でミセルを形成する金属スルホネート系清浄分散剤はカラムクロマトグラフィーによる分離が難しい添加剤の一つである。このため吸着剤に用いるアルミナの細孔直径を考慮したり¹⁾, 金属スルホネート類の性状に応じてゲル比を厳密に規定する場合¹⁹⁾, あるいは二相滴定法でスルホネート類を直接滴定する方法¹⁰⁾などが報告されてきた。

一方, 吸着クロマトグラフィーで分離しにくいポリマー型添加剤の分離にゴム膜透析法が開発され²⁾, 藤田ら⁶⁾, Jenkins ら²⁾及び著者ら²⁷⁾によりポリアクリレート系粘度指数向上剤の定量的分離に有効であることが示された。

ゴム膜透析法はさらに金属スルホネート系清浄分散剤の分離にも応用されたが^{2), 22)}, 各種潤滑油基油の透析性状, 添加剤の分離性, 適用範囲などに明らかでない点が多く, 実用上に問題があった。そこで, 回収率の優れたシリカゲルを吸着剤とする連続溶出法で基油と添加剤を分離する際, ゴム膜透析法を前処理法として利用する必要からこれらの点を検討した。

3・2・1 各種潤滑油基油の透析性状

透析条件を標準化するため各種の基油 2 g をゴム

膜中に正確にはかりとり, 連続的に透析を行い溶出曲線を求めた (Fig. 3・2・1)。Neutral 系基油は約 6 時間の還流でほぼ完全に透析されたが, Bright stock 系の重質基油では透析に時間を要し, 99.5% 程度の回収率を得るには約 10 時間を必要とした。この傾向は連続溶出法における重質基油の溶出性状と類似する¹⁹⁾。

一方, パラフィン系基油の透析性状には基油の平均分子量の増加とともに透析所要時間が長くなる傾向がみられ, 透析の容易さはゴム膜の細孔直径, 基油成分の分子サイズなどが複雑に関係することが予想される。しかし, ゴム膜透析の標準条件として, 石油エーテルの還流速度を 6 ~ 7 回 / 時間, 透析時間を 10 時間に設定すれば, 一般に潤滑油に用いられる石油成分の透析分離は可能になるものと考えられる。

この条件による各種基油のゴム膜透析による回収率は Table 3・2・1 に示すようで, 基油の種類に関係なくほぼ定量的に回収できることが判明した。

しかし, 重質基油のゴム膜透析における膜内残留物

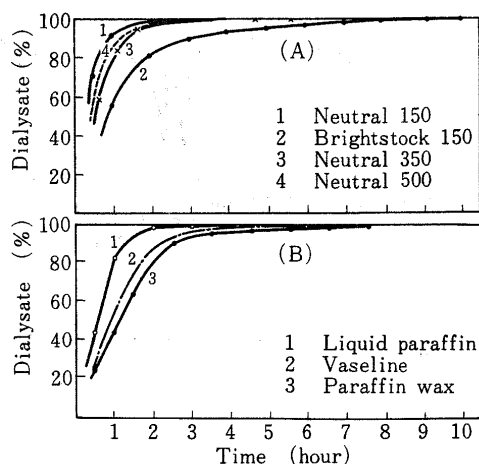


Fig. 3・2・1 Dialysis curves of lubricating base oils and paraffin hydrocarbons
(A) Base oils
(B) Paraffin hydrocarbons

はやく多く 0.4 ~ 0.7% あった。残留物は赤かつ色のペースト状のもので, 赤外吸収スペクトルより透析残油とゴム膜ブランク成分に由来するものであった。ゴム膜ブランク成分は油脂, 脂肪酸の混合物で, 通常ゴム膜 1 個当たり 15 ~ 20mg である。これらの成分は透析油分

Table 3・2・1 Recovery of base oils using
continuous rubber membrane
dialysis method

No.	Base oil	Recovery† (%)	No.	Base oil	Recovery† (%)
1	Neutral 150	99.8	6	Naphthene SAE-30	99.9
2	Neutral 350	99.8	7	Bright stock 150(B)	99.6
3	Neutral 450	99.9	8	Gulf bright stock 150	99.6
4	Neutral 500	99.9	9	Citacron 150 base	99.3
5	Bright stock 150(A)	99.6	10	Stanco base 2500	99.9

† The rubber membrane blank was corrected for each recovery of base oil.

中にも少量混入してくるので、油分の定量にはゴム膜ブランクの補正が必要となる。しかし、透析法を潤滑油製品の分析に応用する場合、通常共存する他の非ポリマー型の添加剤成分は透析されるので、基油と添加剤を完全に分離するには透析物を更に吸着クロマトグラフィーで処理するのが普通である。この場合、ゴム膜ブランク成分はシリカゲルに完全に吸着されるので実用上は問題にならない。

3・2・2 市販清浄分散剤のゴム膜透析

3・2・1 の条件で、市販の金属スルホネート系清浄分散剤を透析分離した。塩基性及び過塩基性の金属スルホネート類はこの方法で基油成分と定量的に分離できた。塩基性カルシウムスルホネートを含む清浄分散剤の分離例を Fig. 3・2・2 に示す。透析法で分離した添加剤成分はいずれも淡かっ色の樹脂状物質で容易に粉状となり、外観からも透析法の分離効果が認められた。

これに対し、カルシウムスルホネートを有効成分とする清浄分散剤のゴム膜透析では添加剤の一部も透析され、基油と完全に分離できなかった。この傾向はゴム膜の種類に関係なく認められたが、同一ゴム膜による5回の繰り返し実験の定量値の変動係数が 0.2% に対し、銘柄の異なる5種のゴム膜を用いた場合、変動係数が 3.6% となった。このように中性カルシウムスルホネートが過塩基性や塩基性のカルシウムスルホネートと比べて異なる透析性状を示すこと並びに異種ゴム膜による定量値の変動などの原因としては、添加剤成分の構造に関連し、油中における溶存状態すなわち

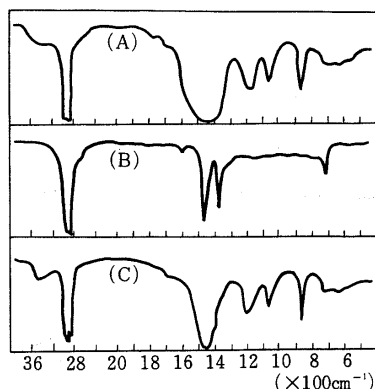


Fig. 3・2・2 The dialysis of basic calcium
sulphonate additive^{a)}

- (A) Additive : Basic calcium sulphionate + mineral oil (liquid film)
(B) Dialysate : Mineral oil (liquid film)
(C) Residue of dialysis : Basic calcium sulphionate (KBr)

^{a)} The characteristic absorption bands in Fig. 3・2・2 (A) and (C) are assigned to :

1190cm⁻¹, 1060cm⁻¹ : Sulphonate (RSO₃⁻)
1450cm⁻¹ (broad), 860cm⁻¹ : Carbonate (CO₃²⁻)

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ことが挙げられる^{38), 40)}。コロイド的溶存状態になりやすい塩基性カルシウムスルホネートに比べ、中性のカルシウムスルホネートでは相対的にミセルの集合数が小さいことも考えられるので、両者の GPC 曲線を比較した (Fig. 3・2・3)。

実際、中性のカルシウムスルホネートの場合は低分子量領域にまで分布し、明らかに分布に差が認められた。また、スルホネート類のテトラヒドロフラン溶液を用い、標準ポリスチレンを基準にして求めた分子量分布の下限は過塩基性カルシウムスルホネートが約 4,000、中性カルシウムスルホネートでは 2,000 程度であることも判明した。ゴム膜透析における透析限界はポリアクリレートやポリブテンのような非会合性高分子の場合が 2,000 程度²⁾であることから、中性のカルシウムスルホネートの低分子量領域のものはこの限界に近接するため透析されてくる可能性が考えられる。しかし、金属スルホネートのような清浄分散剤が CM

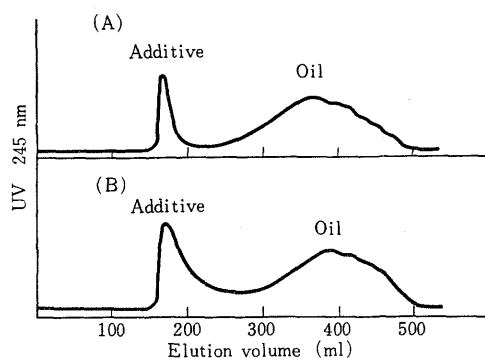


Fig. 3・2・3 GPC of commercial metallic detergent - dispersants

(A) Overbased calcium sulphonate

(B) Calcium sulphonate

Apparatus: Jap. Anal. Ind. Model, LC-07

Column: Jaigel 2, 100Å, 20mm×600mm

Eluent: CHCl₃

Temp.: Room Temp.

Cをはるかに越えた高濃度の領域でも低濃度の場合²⁴⁾,

⁴¹⁾と同様に一定のミセル会合数を持っているかどうか明らかにされていないので⁴²⁾, 中性のカルシウムスルホネートが示す GPC 曲線の低分子量領域の分布が直接会合数の異なるミセルの存在によるのか,あるいはカルシウムスルホネート自体の分布,例えば炭化水素部の分布⁴³⁾の違いが関与しているかは明らかでない。

中性のカルシウムスルホネートのゴム膜透析において,全添加剤の約 80%に相当する膜内残留物は塩基性スルホネートの場合と同様にもろい淡かった色の樹脂状物で,このものは引き続き透析を行ってもほとんど透析されなかった。これらのことから,異種ゴム膜における基油の回収率の違いはゴム膜細孔のわずかな差異に起因するものと考えている。

一方,3・1・3 で述べたように,アルミナに対する中性カルシウムスルホネート類の吸着挙動は透析法とは逆で,吸着性は塩基性のものに比べて3倍も大きい。このように,ゴム膜透析法ではコロイドの溶存状態になりやすい塩基性スルホネートほど分離しやすいことが判明した。中性の金属スルホネート類と塩基性又は過塩基性金属スルホネート類との構造上の違いは,後

Table 3・2・2 Dialysis of synthetic mixtures

No	Base oil ^{a)}		Found ^{c)} (%)	Difference (%)
	Added (%)	Corrected ^{b)} (%)		
1	93.70	93.24	93.20	(-)0.04
2	87.40	87.05	87.14	(+)0.09
3	77.37	77.16	77.22	(+)0.06
4	64.22	63.96	64.00	(+)0.04
5	49.81	49.61	49.69	(+)0.08

a) The recovery of oil by continuous silica gel column chromatography was 99.6%. b) These values were calculated from the recovery of oil by continuous silica gel column chromatography; c) Silica gel column chromatography of dialysates was employed to correct the rubber membrane blank.

者が構造中に過剰の炭酸塩を含み^{42),44)},赤外吸収スペクトルには炭酸塩の吸収が 1450cm^{-1} , 860cm^{-1} に出現する。したがって,未知試料の分析においては炭酸塩による吸収の有無で透析法適用の可否が決定できる。

3・2・3 透析分離法の定量性

ゴム膜透析法による添加物分離の正確性を検討するため,3・2・2 で単離した塩基性カルシウムスルホネートと基油の標準混合試料を調製し,基油の分離定量を行った。Table 3・2・2 に示すように,基油の添加量に対し定量値は 0.2~0.7%程度の負の片寄りがあった。これは標準混合試料の調製に用いた基油のシリカゲルに対する吸着量に起因する。したがって,連続溶出法による基油の回収率(99.6%)を補正した値と比較すれば定量値は実験誤差の範囲内で一致し,ゴム膜透析法の正確性が実証できた。

以上の結果から,透析法を金属スルホネート系清浄分散剤及びその他の添加剤を含有する潤滑油製品の分析に応用する場合,先ずゴム膜透析法で清浄分散剤を分離後,シリカゲルを吸着剤とする連続溶出法でジアルキルジチオリン酸亜鉛,塩素化パラフィンなどの添加剤成分を分離すれば基油の分離定量が可能となる。この場合,基油の定量誤差は連続溶出法による基油の回収率に依存するが,すでに示したように Neutral 系基油の回収率は一般に 99.5%以上あるので,ゴム膜透

析法も添加剤の分離手段として十分利用できるものと考えられる。

第3節 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる金属スルホネートの分離^{2,5)}

連続ゴム膜透析法による金属スルホネート系清浄分散剤の分離性状の検討^{2,3)}で、油中においてコロイダ的溶存状態に違いを示す中性の金属スルホネートは透析法による定量的分離が難しいことを示した。

しかし、金属スルホネート類は有機溶媒中でミセルを形成する場合、ミセル中の会合分子数は非極性溶媒では溶媒が決まると活性剤濃度の影響を受けずにほぼ一定値を示し^{2,4)}、基油と見掛け分子量分布に違いが生じるので、分子サイズによる GPC 分離の可能性が考えられる。このようなミセル会合の傾向はテトラヒドロフランやクロロホルム溶液よりもベンゼン溶液中において著しい点に着目し、ベンゼンを溶出溶媒に用い GPC による各種金属スルホネート類の一括分離を検討した。

この方法は、油中でミセル会合性を異にする金属スルホネート類を塩基度に関係なく、迅速かつ画一的に分離しようとするものである。

3・3・1 GPC 用溶出溶媒の選択

GPC による潤滑油添加剤の分離には一般にテトラヒドロフランやクロロホルムが用いられ、すでにポリブテン、ポリアクリレート¹⁵⁾あるいは流動点降下剤パラフロー¹⁶⁾などの非会合性高分子添加剤の分離または分子量分布の測定がなされている。しかし、分離定量を目的とする場合にテトラヒドロフランは溶媒除去の過程で重合を起こし、多量の不揮発成分を残すため障害となる。

また、クロロホルムも純度、溶媒除去の容易さあるいはミセル形成の大きい過塩基性金属スルホネートの分離性からみると優れた溶媒といえるが、中性金属スルホネートの分離には難点がみられた^{2,3)}。

油中においてミセルを形成することにより安定に溶存している金属スルホネート系清浄分散剤を GPC で分離する場合、見掛けの分子サイズに直接関係する会合数が大きい程分離し易いことになる。そこで、スルホネート類の会合数と溶媒の溶解パラメーターの関係^{2,4)}からみると、クロロホルムよりむしろベンゼンを用

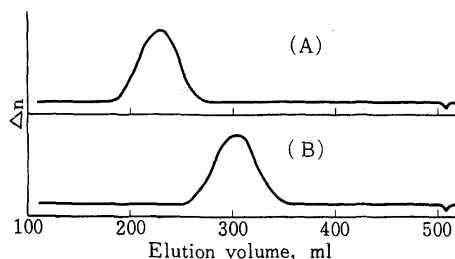


Fig. 3・3・1 GPC chromatograms of base oils

(A) Bright stock 150

(B) Neutral 150

Column : Jaigel 4 (25Å), 20mm×600mm

Eluent : benzene, 3ml/min

いた方が溶媒中における金属スルホネートのミセル会合数の増加が予想され、またポリスチレンゲルはベンゼンにも安定であるので溶出溶媒としてベンゼンの使用を試みた。

3・3・2 潤滑油基油の GPC

潤滑油の製造に用いられている軽質基油と重質基油の GPC 曲線を Fig. 3・3・1 に示した。n-アルカン標準で作成した検量線を用いて計算したこれら基油の分子量分布は軽質基油が 180~430、重質基油が 360~760 の範囲にあった。この数値は基油の構造の複雑さに反し単純に n-アルカン基準にしたため実際の値より低めにでているが^{4,5)}、基油の種類によりその分子量分布にかなりの違いがあることは明らかである。したがって、GPC で金属スルホネート類を分離する場合は、分子量分布が極端に違いのあるポリアクリレートやポリブテンと異なり、スルホネート類のミセル会合性と共に共存する基油もその構造によっては分離に影響する可能性もある。

3・3・3 GPC による金属スルホネート類の分離

Fig. 3・3・2 は中性、塩基性及び過塩基性カルシウムスルホネートを含む市販清浄分散剤のクロマトグラムである。

ベンゼンを溶出溶媒に用いた場合、中性のカルシウムスルホネートもクロマトグラム上はテトラヒドロフ

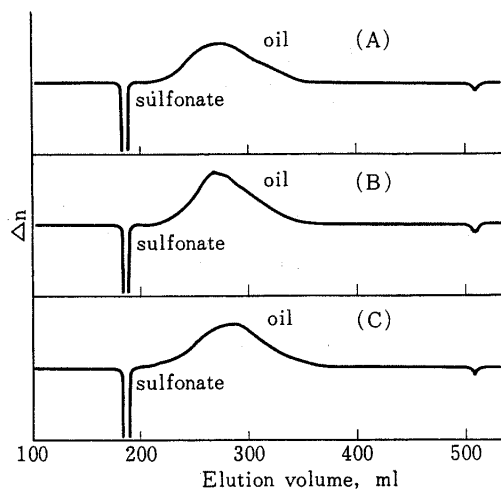


Fig. 3・3・2 GPC chromatograms of commercial metallic detergent - dispersants

A: Neutral calcium sulfonate

B: Basic calcium sulfonate

C: Overbased calcium sulfonate

Column: Jaigel 4 (25Å), 20mm×600mm

Eluent: benzene, 3ml/min

ランやクロロホルムの場合に比べ低分子量側へのテーリングがなくなり、基油との間に明瞭な分離がみられた。これは中性の金属スルホネートがベンゼン中においてはよりミセル会合し易いことによるものと考えられる。

Fig. 3・3・2 のクロマトグラムのうち、最も分離しにくい中性塩の分離画分を分取し、赤外吸収スペクトルでその分離性状を検討した (Fig. 3・3・3)。

溶出容量 180~190ml 間にシャープなピークとして現れる第 1 画分は淡かっ色のもろい樹脂状物質で、赤外吸収スペクトルにより中性カルシウムスルホネートと同定した。この分離物はゴム膜透析法で分離したものと全く同一で、基油成分の混入はみられなかった。なお、GPC 分離に用いた JAI - Gel 4 カラムの分離可能な分子量範囲は 1,000 以下であるため、会合性の金属スルホネート類はすべてこの位置に一括して溶出してくる。

第 1 画分を分取後、20ml の溶出分より回収した第 2 画分は全溶出量の 2% 程度で、基油成分の混入がみ

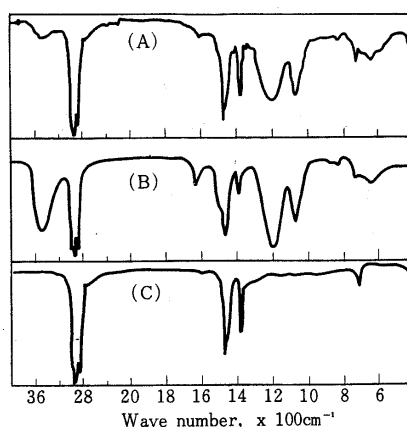


Fig. 3・3・3 Infrared spectra of commercial metallic detergent - dispersants and GPC fractions

A: Commercial metallic detergent-dispersant containing calcium sulfonate (liq.film)

B: Fraction 1, neutral calcium sulfonate (KBr disc)

C: Fraction 3, base oil (liq. film)

The characteristic absorption bands in Fig. 3・3・3 (A) and (B) are assigned to:

1190cm⁻¹, 1060cm⁻¹,.....sulfonate (RSO₃⁻).

られた。実際、この溶出容量に対応する分子量は 730~670 であり、Fig. 3・3・1 から明らかなように重質基油中の高分子量成分が一部溶出する位置に対応する。

第 3 画分は溶出容量 210ml 以上に溶出するもので、透明な油状物である。赤外吸収スペクトルよりスルホネートは完全に分離されていることが判明した。したがって、第 2 画分は少ないため第 1 画分と第 3 画分を分取することにより金属スルホネートと基油の近似量を迅速に知ることができた。

このような画一的な分離は溶出溶媒にテトラヒドロフランやクロロホルムを用いた際には得られなかったもので、ベンゼンを溶出溶媒に用いた効果が認められた。また、金属を異にした塩基性及び過塩基性のバリウム塩、マグネシウム塩も同様の分離性状を示し、いずれの場合でも第 2 画分にスルホネートと基油の混合

物が2～3%分取される。

GPC 分離に用いた配合用清浄分散剤の濃度が5%で、CMCをはるかに越えた高濃度であるため低濃度の場合と同様に一定のミセル会合数をもつかどうか明らかでないが⁴²⁾、非会合金属スルホネートの平均分子量が中性で1000～1200、過塩基性で1500～1900程度⁴²⁾であることを考えると、かなり低分子量領域にまで少量のスルホネートの分布がみられるのは金属スルホネートの炭化水素部の分布⁴³⁾が関与している可能性も考えられる。

GPC 法は溶液中でミセル会合する金属スルホネート類の分離に塩基性に関係なく適用できる点に特徴があり、吸着クロマトグラフィーやゴム膜透析法の難点を考えると迅速性、簡易性のある添加剤の分離手段と云えよう。

第4節 赤外吸収スペクトル法による潤滑油中のポリブテンの定量³¹⁾

ポリブテンはその重合条件により低重合度と高重合度のものに分かれ、いずれもイソブチレンを主体にした高分子量重合体である²⁶⁾。これらは光及び熱的安定性が大きく、絶縁抵抗、耐電圧などの電気的特性にすぐれているほか炭化水素類との相溶性がよく、石油に添加することにより石油の温度変化に対する粘度変化特性を改善させる効果があるため、潤滑油の粘度指数向上剤として重要なものである。この種の添加剤は基油にポリブテンを多量に加え粘度指数向上用配合潤滑油として市販され、また輸入される場合も多い。

潤滑油基油中に添加されているポリブテンの分離手段として、カラムクロマトグラフィー¹⁾やゴム膜透析法が試みられたが、基油と類似した吸着性状を示すこと及び分子量2,000以下のものは透析されるなどの難点があった。また、基油と分子量分布に著しい違いがある場合はGPC法も応用できるが、適用範囲の点に多くの問題が残されている²⁷⁾。

一方、ポリブテンの直接定量法に関してはKresse²⁸⁾、香月²⁹⁾、戸田³⁰⁾の報告もみられるが、市販ポリブテンの1230 cm⁻¹吸収帯をKey bandとする検量線を検討するとポリマーの重合度によって傾斜にかなりの差がみられ、赤外法を輸入品のような未知試料中のポリブテンの定量に応用することは無理であった。そこで、未知試料に応用できる方法として分別沈殿法で試料中

の添加ポリマーを分離し、これを定量用標準物質にして赤外法で定量する方法を確立し、添加剤分析に応用した。

3・4・1 ポリブテンの検量線

重合度の異なるポリブテンの検量線をFig. 3・4・1に示した。いずれのポリマーでも70mg/ml以下の濃度範囲では良好な直線性を示すが、重合度の低下につれて検量線の傾斜にかなりの違いを生じている。これはポリマーの製造過程に起因するn-ポリブテンの含

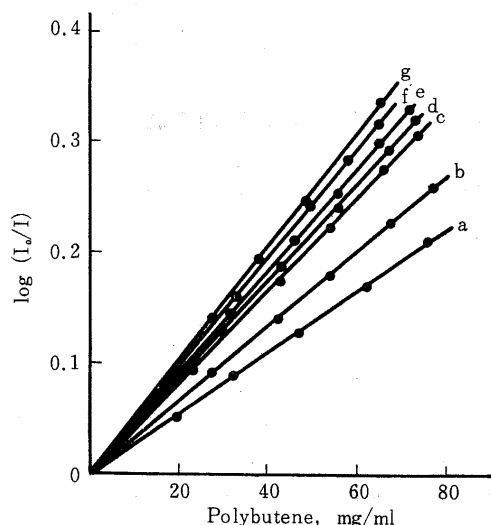


Fig. 3・4・1 Calibration curve of polybutenes

有量²⁶⁾の違いによるもので、潤滑油製造工場における品質管理分析のように添加ポリマーが既知の場合には問題とならない。しかし、輸入試料の分析ではポリブテンは未知であるため、検量線作成用ポリブテンの選び方で定量値を著しく変えることになる。そこで、添加ポリマーと基油が既知の場合といずれも未知の時の分析法について検討した。

3・4・2 標準法によるポリブテンの定量

添加ポリマー及び基油が既知の場合は1230 cm⁻¹のKey bandにおける吸光度から補償法用検量線を用いて定量する。こゝで補償法を採用した理由は基油組成の違いでKey band附近におけるBack groundの強度が変化し分析精度に影響するためである。例えば、

Opanol B・3 と Base oil SAE を用いた補償法検量線は補償用基油濃度が 100mg/ml のとき吸光度のパラツキは 0.0017, ポリブテン濃度になると 0.5mg/ml にあたり, 試料濃度が 100~180mg の範囲にある場合は 0.3~0.5% 程度の精度になり, 実用上満足できる結果が得られる。

3・4・3 標準法が適用できない時の定量

添加ポリマーや基油が未知の一般的な場合は 3・4・2 の方法は適用できない。そこで, 試料中のポリマーを分離し検量線標準物質に用い, また基油は手持ち基油で代用し得る可否が実験的に検討した。

3・4・3・1 分別沈殿法の適用範囲

混合系におけるポリマーの選択的分離は分別沈殿法が最も簡便であるが, 標準物質として利用するためには分離物が試料中のポリマーを代表する分子量分布を有する必要がある。したがって, 分離溶媒も制限され, 基油 ポリブテン系では石油エーテル アセトン, 石油エーテル エタノール系を使用する必要があった。

基油に重合度の異なるポリブテンを添加した混合試料をこれらの溶媒系で分別沈殿し, 分離ポリマーの検量線の傾斜を比較したのが Fig. 3・4・2 である。分別沈殿法は比較的高重合体には極めて効果的であるが, 低重合度の液状ポリマーの場合は平均分子量の低下とともに添加ポリマーと分離ポリマーには分布に差を生ずようになる。これはポリマー中の比較的高重合物が沈殿し, 低重合物及び n -ポリブテン分などが使用した溶媒系では沈殿しにくく母液中に溶存する結果によるものである。また, 極性溶媒量の増加は基油中の芳香族系炭化水素との相互分離性を阻害する結果になる。この直接分別沈殿法の適用限界は平均分子量が 2,000 以上であった。

しかし, 基油の組成分析に応用されているシリカゲルカラムクロマトグラフィーを併用して芳香族成分を吸着分離後^{2), 46)}, パラフィン分と共に溶出するポリマー画分について分別沈殿を行えば極性溶媒の比率を高めることができ, この適用限界の拡張が可能になる。Fig. 3・4・3 は平均分子量 800 及び 1,000 程度のポリマーについての分離例である。

3・4・3・2 補償用基油の選択

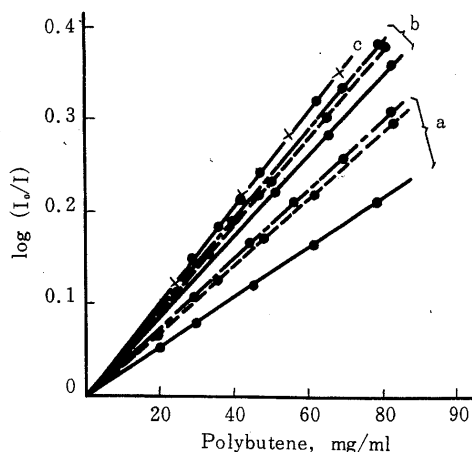


Fig. 3・4・2 Comparison of calibration curves

a : Polyisobutylene HV-100

b : Opanol B-3

c : Vistanex LMMS

— Added polymer

--- Recovered polymer (pet.ether-ethanol)

- · - Recovered polymer (pet.ether-acetone)

補償用基油は試料中のポリマーが高重合度の場合には減圧蒸留法または分別沈殿法の母液を精製し, 容易に利用することができるが, 低重合度のポリマーを含む場合, 一般に基油として比較的高粘度油が使用されているため減圧蒸留法ではポリマーの分解が起る。そこで, 試料中の基油と異なる基油で補償した場合, 定量値に及ぼす影響について考察した。

すなわち, 潤滑油基油の赤外吸収スペクトル (1300~1100 cm^{-1}) を比較すると, Key band (1230 cm^{-1}) 附付における基油の Back ground には構造上の違いからある程度の有意差を示すものもあるが, 基油濃度が 100mg/ml 程度の実用濃度ではその差は少ない。例えばポリマー濃度が 30% の標準混合試料を調製し, 10 種の異なる基油で補償してポリブテンを定量した結果標準偏差は 0.6% で実際には問題がなかった。

このことは平均的な吸収強度を示すような構造上類

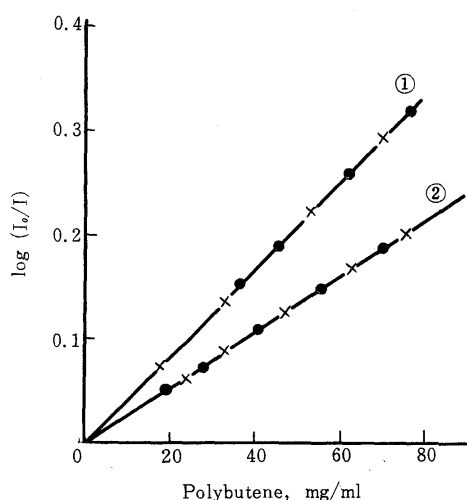


Fig. 3・4・3 Comparison of calibration curves of liquid polybutenes recovered by column chromatography - fractional precipitation method

(1) Oronite #32-Neutral oil (50 : 50)

(2) Polyisobutylene HV-100—

Bright stock-150 (50 : 50)

●—● Added polymer

—×— Recovered polymer

似の基油を使用すれば、代用基油でも定量値への影響は少なく十分利用できることを示唆する。

3・4・3・3 共存添加剤の影響

一般に、市販の潤滑油製品には粘度指数向上剤のほか用途により極圧剤、酸化防止剤、清浄分散剤、凝固点降下剤など種々の添加剤が含まれ、清浄分散剤や極圧剤などの添加量はそれぞれ2～10%で、全添加量が10%を越える場合も少なくない。

粘度指数向上用配合油の場合にはこれらの添加剤の種類及び量も少ないので本法の定量条件では定量結果に殆んど影響を与えない。これに対し、潤滑油製品ではKey band 附近に吸収を示す添加剤もあるので無視できない。しかし、3・1で述べた連続溶出法はこの

ような場合前処理法として添加剤分離に効果があった。これはポリブテンが連続溶出法ではシリカゲルやアルミナに全く吸着されない性質が利用できるからである。

実際、各種添加剤を含む市販の高級潤滑油に既知量のポリブテンを添加した混合試料を用い、連続溶出法でポリブテン以外の添加剤を分離したのち標準法でポリブテンを定量した結果、良好な値が得られた(Table 3・4・1)。

以上のように、潤滑油中のポリブテンを定量するため添加されたポリマーの重合度に応じた分析法を新たに確立し、輸入品分析に応用した。本法は適用範囲が広い点に特徴を有するが、迅速性については問題もあり現在GPC法によるポリブテンの迅速分離定量法について検討中である⁵³⁾。

第5節 核磁気共鳴法による石油製品中の塩素化炭化水素の迅速分析³⁷⁾

潤滑剤や塗料のはく離剤あるいは機械部品の洗浄などに用いられる石油製品には数%～20%程度の塩素化メタン、エタン誘導体が単一又は複合して添加されている場合が多い。輸入されるこの種の石油製品は組成及び用途によって関税率表の取り扱いが異なるため塩素化炭化水素の含有量を知る必要が生じている。

低沸点石油成分をにした多成分系試料中の特定成分の定量分析にはガスクロマトグラフィーが一般的で、ガソリン³²⁾、ナフサ³²⁾、燈油成分³³⁾などの分離に適した条件、塩素化炭化水素の相互分離に適した液相の開発^{34)～36)}など既に多数の研究があり応用もしやすい。しかし、ガスクロマトグラフィーは石油製品の分析、特に工場における品質管理分析の場合には優れた方法で利用もしやすいが、輸入品の場合は石油成分が未知であるため必ずしも画一的条件では分析できない点に問題があり、定量条件の設定にも時間を要する。

これに対し、核磁気共鳴法(NMR法)による定量分析は理論的にはプロトン数に比例してシグナルの大きさを得ることができるので、検量線を書くことなく測定できる特長があり、成分数の多い場合には非常に簡便となる。そこで、塩素化炭化水素のプロトン化学シフトが石油成分と独立して現れることに着目し、これらの同定及び定量の簡易、迅速化を図るため塩素化メタン、エタン誘導体の石油成分中での化学シフトを検討して、溶媒効果を考慮したシフト図表を作成する

Table 3・4・1 Determination of polybutene* added in commercial lubricating oil**

No.	Lub. Oil (g)	Polymer		Found (%)	Dif. (%)
		Added (g)	Added (%)		
1	1.3918	1.0358	42.7	42.1	-0.6
2	1.3980	0.7010	33.3	33.5	+0.2
3	1.5540	0.4460	22.3	22.0	-0.3

* Opanol B-3

**Dia queen 10W-3CHD

とともに、シグナル強度でこれらを直接定量する実用的な方法を研究した。

3・5・1 各種溶媒系における塩素化炭化水素の化学シフト

石油成分に関連した溶媒中における塩素化炭化水素のプロトン化学シフトを Table 3・5・1 に示した。四塩化炭素溶液で測定した燈油の NMR スペクトルには 0.5~2.0ppm にアルカンのメチル、メチレン、メチンプロトンが、2.0~3.0ppm 及び 6.5~7.5ppm に芳香族炭化水素の環に直結したメチル、メチレン、メチンプロトン及び環プロトンに起因する吸収が現れる。ア

ルケンプロトンは通常含有量が少ないため測定濃度ではほとんど吸収を示さない。これに対し、塩素化炭化水素のプロトンの多くは燈油成分による吸収のない位置にそれぞれ独立して吸収を示す。

一方、パラフィン系炭化水素を主体とする石油エーテルや脱芳香族燈油中における塩素化炭化水素のプロトン化学シフトは四塩化炭素溶液の場合と比べ、相対的に 0.1~0.2ppm 低磁場に移動する程度である。しかし、ベンゼン溶液においては各プロトン類の高磁場側シフトが著しく、0.6~0.9ppm に及ぶ。この傾向はトルエンやキシレン溶液の場合でも認められた。このよ

Table 3・5・1 Proton chemical shifts of chlorinated hydrocarbons in various solvents †

Solvent	Chlorinated hydrocarbon								
	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	(a) (b) CH ₂ CHCl ₂	CH ₂ ClCH ₂ Cl	CH ₂ CCl ₃	(b) (a) CHCl ₂ CH ₂ Cl	CCl ₃ CH ₂ Cl	CHCl ₂ CHCl ₂	CCl ₃ CHCl ₂
Carbon tetrachloride	7.28	5.32	a:2.02, 2.12 b:5.72~6.03	3.72	2.74	a:3.90, 4.00 b:5.65~5.85	4.30	5.94	6.10
Petroleum ether	7.15	5.17	a:1.93, 2.03 b:5.63~5.94	3.58	2.65	a:3.78, 3.89 b:5.53~5.74	4.18	5.82	6.01
Kerosene	6.81	4.97	a:1.80, 1.90 b:5.46~5.77	3.43	2.55	a:3.57, 3.67 b:5.28~5.49	3.96	5.45	5.66
Kerosene††	7.12	5.17	a:1.92, 2.02 b:5.63~5.94	3.58	2.63	a:3.78, 3.88 b:5.53~5.74	4.19	5.82	6.01
Benzene	6.26	4.39	a:1.42, 1.52 b:5.09~5.39	2.98	2.15	a:3.11, 3.21 b:4.86~5.06	3.52	5.02	5.23
Toluene	6.20	4.41	a:1.45, 1.55 b:5.07~5.37	3.02	2.18†††	a:3.10, 3.20 b:4.82~5.02	3.46	4.96	5.14
o-	6.11	4.41	a:1.46, 1.56 b:5.04~5.36	2.98	2.19	a:3.04, 3.14 b:4.72~4.92	3.40	4.85	4.97
Xylene m-	6.15	4.41	a:1.46, 1.56 b:5.04~5.36	3.02	2.20†††	a:3.08, 3.18 b:4.77~4.97	3.43	4.85	5.01
p-	6.15	4.41	a:1.46, 1.56 b:5.04~5.36	2.99	2.20	a:3.05, 3.15 b:4.74~4.94	3.42	4.87	5.00

† NMR spectra were measured at the concentration of 100mg/ml solvent using TMS as internal reference.

†† Kerosene is paraffinic hydrocarbons obtained by sulfonation of commercial kerosene with 98% sulfuric acid.

††† Methyl proton of 1,1,1-trichloroethane was overlapped with that of toluene or m-xylene.

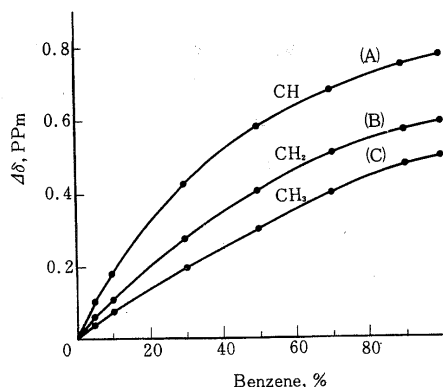


Fig. 3・5・1 The observed shifts of the CH, CH₂ and CH₃ protons of chlorinated ethanes as a function of benzene contents

$\Delta\delta$ (observed shift) = δ (solute in paraffinic hydrocarbon-benzene mixture) - δ (solute in paraffinic hydrocarbon)

A : 1.1.2.2-Tetrachloroethane
B : 1.2-Dichloroethane
C : 1.1.1-Trichloroethane

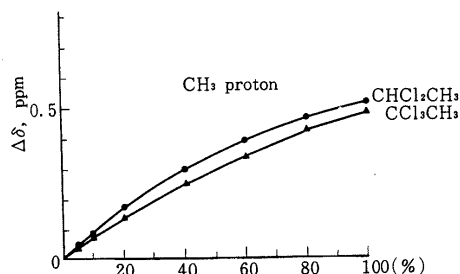


Fig. 3・5・2 The observed shifts of the CH₃ proton of chlorinated ethane derivatives as a function benzene content

(observed shift) = δ (solute in paraffin-benzene mixture) - δ (solute in paraffinic hydrocarbon)

うな高磁場シフトの原因は既に Reeves ら⁵⁰⁾や Pang ら⁵¹⁾がクロロホルムや 1, 1, 1, -トリクロロエタンなどの化学シフトの溶媒効果で明らかにしたように, 水素原子と芳香環 電子系とが弱い水素結合をつくるため芳香環の面上に塩素化炭化水素の水素原子が位置し, 芳香

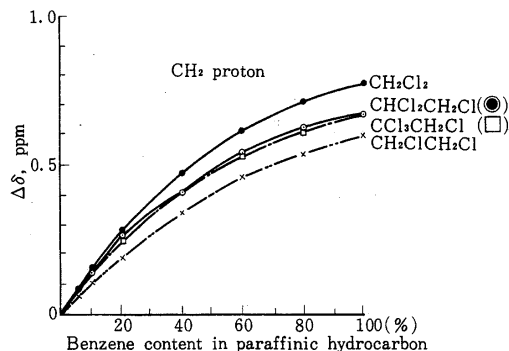


Fig. 3・5・3 The observed shifts of the CH₂ proton of chlorinated methane and ethane derivatives as a function of benzene content

(observed shift) = δ (solute in paraffin-benzene mixture) - δ (solute in paraffinic hydrocarbons)

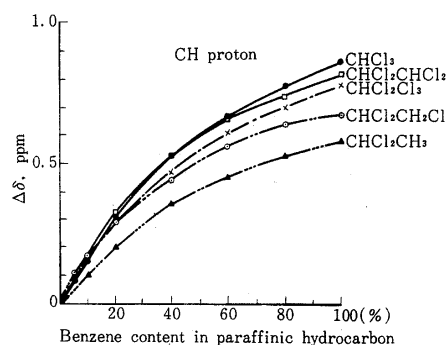


Fig. 3・5・4 The observed shifts of the CH proton of chlorinated methane and ethane derivatives as a function of benzene content

(observed shift) = δ (solute in paraffine-benzene mixture) - δ (solute in paraffinic hydrocarbon)

族の磁気異方性効果を受けるためと考えられる。Fig. 3・5・1~Fig. 3・5・4は塩素化メタン, エタン誘導体プロトンの溶媒効果を示したもので⁵²⁾高磁場シフトはメチン>メチレン>メチルプロトンの順に, また, ベンゼン含有量の高いほど大になる傾向がみら

れた。このことはシフト幅が芳香族成分の含有量に直接関係することを示唆する。

一方、各種塩素化炭化水素の混合物を四塩化炭素や石油エーテル溶液で測定した際に見られる各プロトンの化学シフトは個々に測定したものより僅かに低磁場側に移る程度で、溶質間の相互作用による化学シフトの変化については考慮する必要がないことが判明した。したがって、石油系炭化水素油中に存在する C_1 、 C_2 の塩素化炭化水素は共存する芳香族成分の含有量に直接関係するプロトンの高磁場シフトに着目すれば NMR スペクトルからこれらの定性分析が容易にできることになる。

Fig. 3・5・5 は溶媒効果を考慮し、定性分析用に作成した燈油中の塩素化メタン及びエタン誘導体のプロトンシフト図表である。各シフト幅は芳香族含有量が 0 ~ 100% の場合に対応するもので、塩素化炭化水素のプロトンシグナルは芳香族成分の含有量を問わず

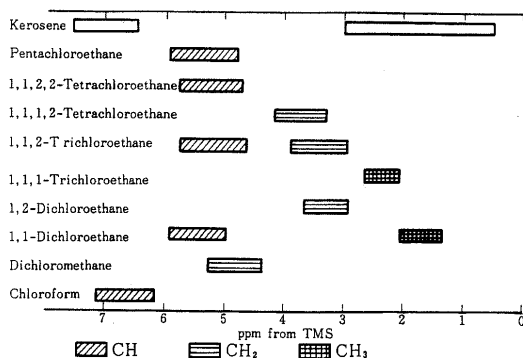


Fig. 3・5・5 Ranges of methane, methylene and methyl proton chemical shifts of chlorinated hydrocarbons in aliphatic-aromatic hydrocarbon solvent

これらのシフト範囲内に出現する。したがって、未知試料中の塩素化炭化水素はこの図表を用いて予知でき、更に標準添加法を併用して直接かつ迅速にこれらを同定することが可能になった。

3・5・2 石油製品中の塩素化炭化水素の直接定量

3・5・2・1 内部標準物質の選択と定量条件

NMR 法により石油成分と共存する塩素化炭化水素の定量に用いた内部標準物質は、これらの成分に起因する吸収と重ならず独立したプロトンシグナルを示し、高純度試薬の入手が容易で、かつ定量成分との間に相互作用のないものとして安息香酸メチル及び塩化ベンジルを選定した。前者はメチル基をもつ 1,1-ジクロロエタン及び 1,1,1-トリクロロエタン定量用、後者はメチレン、メチンプロトンの吸収を対象にし、その他の塩素化パラフィンの定量に用いた。標準混合試料の NMR スペクトルは Fig. 3・5・6 である。塩化ベンジルは 4.46ppm にメチレンプロトンの吸収を示し、塩素化メタン及びエタン誘導体定量用プロトンシグナルと

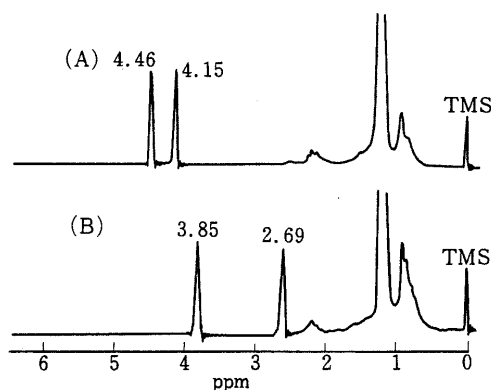


Fig. 3・5・6 NMR spectra of standard mixtures

A : 1,1,1,2-Tetrachloroethane (4.15ppm), Benzylchloride (4.46ppm)

B : 1,1,1-Trichloroethane (2.69ppm), Methylbenzoate (3.85ppm)

重ならず、すべてに共通して使用できる点で内部標準物質として優れていた。

塩素化炭化水素のうち、1,1-ジクロロエタンのメチルプロトンは燈油中で 1.80 及び 1.90ppm に二重線の吸収を示し燈油成分による吸収のすそと重複するため、5.5 ~ 5.8ppm に出現するメチンプロトンの多重線を使用する必要があった。また、クロロホルムのメチンプロトン (6.81ppm) は芳香族成分の減少につれて環プロトンの吸収に重複する傾向にあったが、試料調製の

際にベンゼン溶液にすれば 0.5ppm 程度の高磁場シフトが可能になるので直接定量ができる。

3・5・2・2 標準混合試料による定量性

石油製品中に添加されている代表的な塩素化炭化水素として 1,1,1-トリクロロエタン及び 1,1,1,2-テトラクロロエタンを選び、これらを 5～50%の濃度になるよう燈油と混合し調製した標準混合試料を用い、安息香酸メチル、塩化ベンジルを内部標準として NMR 法で定量した (Table 3・5・2, Table 3・5・3)。

Table 3・5・2 Determination of 1,1,1-trichloroethane in standard mixtures †

No.	1,1,1-Trichloroethane						
	Taken (%)	Found (%) ††					Ave. (%)
1	3.5	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2	11.3	11.9	12.1	11.9	11.9	11.7	11.9
3	18.1	18.6	18.2	18.2	18.5	19.1	18.5
4	28.6	29.9	29.6	29.4	29.2	29.3	29.5
5	39.3	39.4	39.6	39.1	39.8	39.5	39.5
6	49.6	48.7	50.4	49.4	49.8	49.2	49.5

a:0.71; $t_a:1.59 < 2.78(t_{0.05})$; $\sigma:0.59$; b:0.998; $t_b:0.80 < 2.78(t_{0.05})$; † 1,1,1-Trichloroethane was determined using methyl benzoate as an internal standard substance. †† Peak intensities were measured by peak height ratio method.

各濃度につき平均値を用いて添加量に対する t 検定を行った結果、標準偏差はいずれも 0.6%であった。これは危険率を 5%とした場合、NMR 法はこの濃度範囲において添加量との間に有意差がなく定量法として利用できることを示すものである。なお、1,1,1-トリクロロエタンの定量に際し、ピーク強度の算出にピーク高さをを用いた理由は、燈油成分のうちアルキル置換芳香族炭化水素類のメチンプロトンが定量領域にまですそを引き、1,1,1-トリクロロエタンのメチルプロトンと重なる傾向にあるためである。この重複による影響はベースライン法で容易に除去できた。

以上の方法は混合系においても適用ができる。例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタンの 3 種共存系においても

Table 3・5・3 Determination of 1,1,1,2-tetrachloroethane in standard mixtures †

No.	1,1,1,2-Tetrachloroethane						
	Taken (%)	Found (%) ††					Ave. (%)
1	4.1	4.2	4.2	4.0	4.4	4.0	4.2
2	11.4	10.4	10.9	11.1	11.5	10.4	10.9
3	21.2	21.2	20.3	20.4	20.4	20.7	20.6
4	29.6	28.4	30.1	29.2	29.2	29.8	29.3
5	40.1	38.5	38.7	40.4	38.7	40.4	39.3
6	49.6	46.6	45.4	50.2	46.6	48.3	47.4

a:0.27; $t_a:0.57 < 2.78(t_{0.05})$; $\sigma:0.60$; b:0.962; $t_b:2.43 < 2.78(t_{0.05})$; † 1,1,1,2-Tetrachloroethane was determined using benzyl chloride as an internal standard substance. †† Peak intensities were measured by integrator.

塩化ベンジルを内部標準として同時定量が可能である⁵²⁾。

以上のように、本法は高純度の標準物質を用いて検量線を作成する必要がないので、多成分系試料の分析においては簡易、迅速性があり実用的な方法と考えられる。

第 4 章 総 括

連続溶出カラムクロマトグラフ法、ゴム膜透析法、GPC 法、赤外吸収スペクトル法、核磁気共鳴法などによる石油添加剤の分離分析法の研究を行い、次のような知見が得られた。

4・1 連続溶出カラムクロマトグラフィーによる潤滑油基油と添加剤の分離性状

() 石油エーテルを展開溶媒とする連続溶出法において、シリカゲルを吸着剤に用いた場合は Neutral 系基油では 99.5%以上、Bright stock 系重質基油でも 98%程度の回収率が得られ、飽和及び芳香族成分の殆んが回収できた。アルミナでは多環芳香族成分の吸着性が増加し、Neutral 系基油が 98%、重質基油では 92～94%の回収率となった。しかし、ベンゼン溶出を考慮するとアルミナでも基油の回収率が 99.5～98%となり連続溶出法の実用性を実

証できた。

- () 連続溶出法による 30 種類の添加剤の分離性状を検討した結果、粘度指数向上剤以外の添加剤はシリカゲルまたはアルミナに吸着され基油と分離できた。しかし、金属スルホネート系清浄分散剤の吸着性はミセル会合性に依存するため、定量的分離にはアルミナとのゲル比を厳密に規定する必要があった。

4・2 ゴム膜透析法による基油と金属スルホネートの分離

潤滑油基油とミセル会合性物質との透析分離法を検討し、次の結果を得た。

- () 潤滑油基油のゴム膜透析においては 99.3%以上の回収率が得られ、分子サイズに違いをもつ高分子系添加剤の分離に応用できることを示した。
- () ミセル会合性の大きい塩基性及び過塩基性金属スルホネートは透析法で完全に分離できるが、中性のスルホネートは一部が透析されることを示した。この原因は油中におけるミセル会合分子の分子量分布に違いがあるためで、GPC 法による検討から透析限界は約 2,000 と推定した。

4・3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる金属スルホネートの分離

添加剤の GPC 分離においては、ベンゼンを溶離剤に用いると金属スルホネートのミセル会合性が助長することを見いだし、透析法と異なり塩基度に関係なくスルホネートと基油を分離することができた。本法は吸着クロマトグラフィーやゴム膜透析法と比較し迅速、簡便な添加剤の分離法であることを示した。

4・4 赤外吸収スペクトル法によるポリブテンの定量

吸着クロマトグラフィーでは分離できない潤滑油中のポリブテンの直接定量法を赤外法、分別沈殿法を用いて検討し、次の結果を得た。

- () 粘度指数向上剤用のポリブテンは重合度により Key band となる 1230 cm^{-1} 吸収帯の強度に顕著な違いを示すことを見い出した。これは合成原料の C_4 留分に由来するもので、赤外法でポリブテンを定量する場合は検量線用標準ポリマーの有無により定量法を選択する必要性のあることを示した。
- () 添加ポリマー及び基油が既知の場合は 1230 cm^{-1} の吸収を Key band にし、基油を補償用に用いると標準偏差 0.5% でポリブテンが定量できる。ポリマー及び基油が未知の場合の取扱法として、ポリブテンの重合度に応じ分別沈殿法または吸着クロマト法を併用した分別沈殿法でポリマーを分離し、これを検量線用標準物質に利用する方法を確立した。この場合は標準偏差 0.6% でポリブテンの定量ができた。
- () 本法は平均分子量 800 以上のポリブテンに適用でき、GPC 法^{5,3)}にくらべ迅速、簡易性がおとるが適用範囲が広い点に特徴を見い出した。

4・5 核磁気共鳴法による石油製品中の塩素化炭化水素の迅速分析

従来、GC 法が利用されていた低沸点石油製品中の塩素化炭化水素の分析に、NMR 法の導入による迅速化を検討し、次の結果を得た。

- () 石油中における C_1 , C_2 塩素化炭化水素のプロトン化学シフトを検討し、芳香環の磁気異方性にもとづく溶媒効果を考慮したシフト図表を作成して塩素化炭化水素の直接同定を可能にした。
- () 塩化ベンジルまたは安息香酸メチルを内部標準にして各種の塩素化炭化水素を標準偏差 0.6% 以下で迅速に定量することができた。

3・1 節～3・5 節で得られた諸結果は参考分析法“潤滑油中の石油分の定量分析法”の骨子となり、系統的に添加剤を分離し石油分を一括して定量する場合に広く応用することができた。

本研究にあたり種々ご指導、ご助言を載いた東京大学工学部教授 田中誠之博士に厚く感謝します。

第5章 文 献

- 1) M. Fujita and Y. Aoki : *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **3** , 46 (1961) .
- 2) G. I. Jenkins and G.M.A. Humphreys : *J. Inst. Petrol.*, **51** , 1 (1965) .
- 3) I. Berthold : *Erdol u Kohle*, **21** , 614 (1968) .
- 4) A. B. Carel : *J. Inst. Petrol.*, **58** , 34 (1972) .
- 5) J. P. Coates : *J. Inst. Petrol.*, **57** , 209 (1971) .
- 6) 藤田 稔, 小野山益弘 : 潤滑 , **11** , 25 (1966) .
- 7) 藤田 稔 : 真空化学 , **15** , 97 (1968) .
- 8) H. S. Knight : *Anal. Chem.*, **38** , 1221 (1966) .
- 9) F. C. A. Killer and R. Amos : *J. Inst. Petrol.* , **52** , 315 (1966) .
- 10) L. Geldern : *Erdol u Kohle*, **18** , 545 (1965) .
- 11) 村田 陟, 奥津雅志 : 潤滑 , **12** , 286 (1967) .
- 12) D. Leighton , G. I. Moody and J. D. R. Thomas : *Analyst* , **99** , 442 (1974) .
- 13) R. B. Delves : *J. Inst. Petrol.*, **48** , 283 (1962) .
- 14) 清水 勲 : 石油誌 , **9** , 963 (1966) .
- 15) C. Lindhe : *Anal. Chem.*, **41** , 1463 (1969) .
- 16) 若菜 章, 藤田 稔 : 石油誌 , **15** , 122 (1972) .
- 17) 日本関税協会 : 実行関税率表 , (1977) .
- 18) 桜井俊夫 : 潤滑 , **15** , 301 (1970) .
- 19) 大野幸雄, 田中誠之 : 分化 , **24** , 694 (1975) .
- 20) P. I. Brewer : *J. Inst. Petrol.*, **58** , 41 (1971) .
- 21) 大野幸雄, 入江隆夫 : 本誌 , **No.11** , 59 (1971) .
- 22) 藤田 稔 : 石油誌 , **16** , 636 (1973) .
- 23) 大野幸雄, 田中誠之 : 分化 , **25** , 98 (1976) .
- 24) R. C. Little : *J. Physic. Chem.*, **68** , 3441 (1976) .
- 25) 大野幸雄, 三輪三郎, 田中誠之 : 分化 , **26** , 352 (1977) .
- 26) 建林賢二, 神谷 武 : 化学工業 , **12** , 221 (1961) .
- 27) 大野幸雄 : 未発表データ
- 28) K. E. Kress : *Anal. Chem.*, **30** , 287 (1958) .
- 29) 香月国良, 近藤利雄, 増田雅彦 : 古川電工時報 , **No.19** , 39 (1959) .
- 30) 戸田昭三, 小島幸雄 : 神奈川工試報告 , **No.10** , 247 (1964) .
- 31) 田中誠之, 大野幸雄 : 分化 , **14** , 501 (1964) .
- 32) W. N. Sanders and J. B. Maynard : *Anal. Chem.*, **40** , 527 (1968) .
- 33) G. C. Blytas and P. L. Peterson : *Anal. Chem.*, **39** , 1434 (1967) .
- 34) P. Uron , J. E. Smith and R. J. Katnik : *Anal. Chem.*, **34** , 476 (1962) .
- 35) G. W. Warren , L. J. Priestley , Jr., J.H. Haskin and V. A. Yarborough : *Anal. Chem.*, **31** , 1013 (1959) .
- 36) O. L. Hollis and W. V. Hays : *Anal. Chem.*, **34** , 1223 (1962) ,
- 37) 大野幸雄, 佐藤宗衛, 三輪三郎, 田中誠之 : 分化 , **25** , 824 (1976) .
- 38) 三輪三郎, 大野幸雄, 佐藤宗衛 : 本誌 , **No.17** , 95 (1977) .

- 39) 田中誠之, 大野幸雄: 分化, **14**, 500 (1965).
- 40) 石丸正義, 渡辺治道: 潤滑, **15**, 21 (1970).
- 41) J. B. Peri: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 10 (1958)
- 42) 矢野 久: 昭石技術資料, **No.53**, 15 (1974).
- 43) C. V. Smalheer: *Lubricant Additives*, **25**, 3 (1967) Leizius - Hiles.
- 44) J. A. Shrosphire: *J. Colloid Interface Soc.*, **25**, 389 (1967).
- 45) 中西 啓, 北原多美男, 渡辺一郎: 分化第 25 年会講演要旨集, 414 (1976).
- 46) 古賀雄造, 梶川正雄, 川口 勝: 日化第 15 年会講演要旨集, 105 (1963).
- 47) 藤田 稔: 燃協, **37**, 519 (1958).
- 48) G. W. Povers: *J. Inst. Petrol.*, **43**, 184 (1954).
- 49) N. Feldman: *Anal. Chem.*, **36**, 347 (1964).
- 50) R. W. Reeves and W. G. Schneider: *Can. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
- 51) T. S. Pang and Soon NG: *Spectrochim. Acta*, **29A**, 207 (1973).
- 52) 佐藤宗衛, 大野幸雄, 三輪三郎: 本誌, **No.17**, 33 (1977).
- 53) 早野弘道, 大野幸雄: 本誌, **No.19**, 投稿中.

Studies on Separation and Analysis of Additives in Petroleum Products

Yukio OHNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

A variety of techniques have been, described for separating, identifying, and determining lubricant additives. Among these, chromatographic method for the analysis of lubricating oils was the subject of a number of reports. However, systematic method of collective separation of base oil or additives in petroleum products have not been reported hitherto.

Under present tariff schedules, the content of petroleum oils is very important to determine the classification of petroleum products. Many attempts have been reported to solve the problems by developing a method of collective separation of petroleum oils or direct determination of additives in lubricating oils. A new elution method circulating petroleum ether through the column continuously was applicable for the purposes.

This review covers the basic studies of continuous elution liquid chromatography, together with additional instrumental methods. Descriptions and evaluations of the methods were discussed.

The chief subjects included here are as follows :

1. Separation of lubricating base oils and additives by continuous elution chromatography
2. Separation of metallic sulfonates and base oils by rubber membrane dialysis method
3. Separation of metallic sulfonate and base oils by gel permeation chromatography
4. Determination of polybutenes in lubricating oils by infrared spectrometry
5. Rapid analysis of chlorinated hydrocarbons in petroleum products by NMR method

Received Sept. 4, 1978