

## ノート

## 潤滑油中のジアルキルポリスルフィドの分析

加藤時信, 杉本成子\*

## Analysis of Dialkyl Polysulfides in Lubricating Oils

Tokinobu KATO and Shigeko SUGIMOTO\*

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

Analytical methods for detection and determination of dialkyl polysulfides (di-*tert*-nonylpolysulfide or di-*tert*-dodecylpolysulfide) in lubricating oils were investigated.

Differential infrared spectrometry and thin layer chromatography were useful for detection of dialkyl polysulfides in lubricating oils.

It was suggested that dialkyl polysulfides in lubricating oils could be determined by double wave zigzag scanning densitogram (sample: 300nm, Ref: 645nm) of thin layer chromatogram (silica gel plate) developed with petroleum ether.

- Received Aug. 24, 1983 -

## 1 緒言

ジアルキルポリスルフィド [R-(S)<sub>n</sub>R], n=1~8] のうち, ジ-*tert*-ノニルポリスルフィド及びジ-*tert*-ドデシルポリスルフィドは潤滑油の極圧剤として輸入されている。著者らは, 先にこれらの商品の薄層クロマトグラフィーによる分離について報告した。<sup>1)</sup>

税関においては, このような潤滑油添加剤を含む潤滑油が輸入されると, 石油分(潤滑油基油の重量割合)により関税率表の番号が異なるので, 分析により確認することが多い。

税関分析における潤滑油中の石油分の定量法は主として大野による多種類の潤滑油添加剤についての検討結果<sup>2)</sup>等を参考として作製された関税中央分析所参考分析法 No.12<sup>3)</sup>に従って行われているが, これらの文献を含め, ジアルキルポリスルフィドを含む潤滑油の分析法に関する報告は見当たらない。

予備実験として, 潤滑油基油とジアルキルポリスルフィドの混合物を用い, 連続溶出シリカゲルカラムクロマトグラ法を基本とした参考分析法 No.12に従って, その分離定量を試みたが, この方法では潤滑油基油とジアルキルポリスルフィドが同じ挙動を示し, 適用できないことが判明した。従って, 本報では, 潤滑油基油とジアルキルポリスルフィドの混合物を試料として, 試料中のジアルキルポリスルフィドの存在確認法と定量法について検討したので報告する。

## 2 実験

## 2・1 試薬及び試料

n-ヘキサン, 石油エーテル及びよう素は市販(和光純薬製)の試薬特級を使用した。シリカゲル薄層板は, E. Merck 製の Kieselgel 60 (20×20cm, 厚さ 0.25mm) を使用した。

試料としてナフテン系の潤滑油基油, ジ-*tert*

\* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

- ノニルポリスルフィド,ジ-*tert*-ドデシルポリスルフィド(いずれも輸入品)及びモデル潤滑油として上記の潤滑油基油にジ-*tert*-ノニルポリスルフィドを1~10%含む混合試料5種並びに潤滑油基油にジ-*tert*-ドデシルポリスルフィドを1~10%含む混合試料5種を調製して用いた。

## 2・2 装 置

赤外分光器は日本分光製のR-3型,デンシトメーターは島津製作所製の2波長クロマトスキャナCS-910を使用した。

## 2・3 操 作

### 2・3・1 確 認 法

#### a) 赤外吸収スペクトルの測定

赤外分光器の試料側にモデル潤滑油の10%n-ヘキサン溶液,補償側に潤滑油基油の10%n-ヘキサン溶液を入れた固定セル(光路長:0.2mm,窓板KBr)を置き,補償スペクトルを測定した。

#### b) 薄層クロマトグラフィー

潤滑油基油,ジ-*tert*-ノニルポリスルフィド及びジ-*tert*-ドデシルポリスルフィドは10%n-ヘキサン溶液,モデル潤滑油は50%n-ヘキサン溶液として,それらの各1μlをシリカゲル薄層板にスポットした。これを石油エーテルを展開溶剤として原点から約14cmまで展開し,室温で風乾後よう素蒸気で発色させた。

### 2・3・2 定 量 法

上記薄層クロマトグラフィーの条件により展開し,乾燥したシリカゲル薄層板を発色させることなくデンシトメーターによりデンシトグラムとピーク面積強度を同時測定した。

デンシトメトリ-の条件は次のとおりである。

測定モード:二波長ジグザグスキャン

波 長:試料側=300nm,補償側=645nm

記 録:感度=×2,チャートスピード=20mm/min.

## 3 結果及び考察

### 3・1 確 認 法

### 3・1・1 赤外吸収スペクトル法

液膜法(補償側は空気)により測定した試料の赤外吸収スペクトルをFig.1に示した。潤滑油基油とジアルキルポリスルフィドのスペクトルは低波数領域(1200~490cm<sup>-1</sup>)の弱い吸収において特徴的

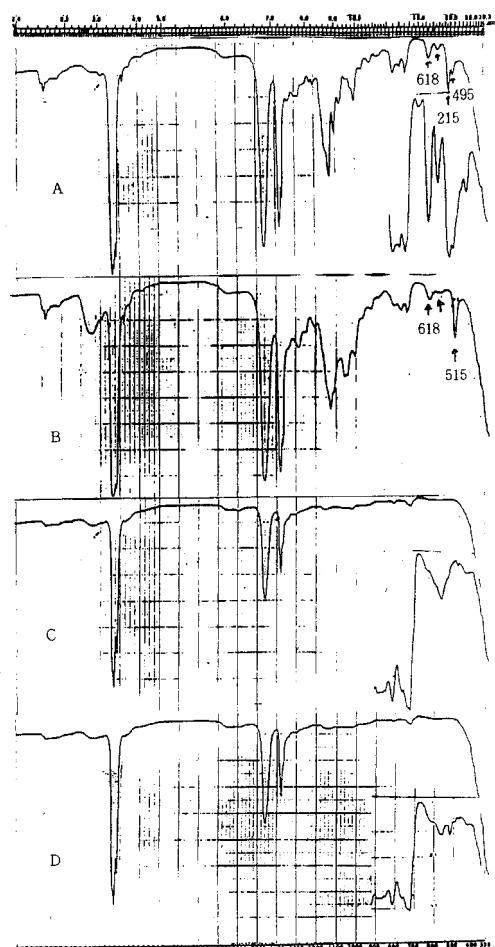


Fig.1 IR spectra of samples

A : Di-*tert*-nonylpolysulfide

B : Di-*tert*-dodecylpolysulfide

C : Base oil

D : Lubricating oil containing 5%

di-*tert*-nonylpolysulfide in base oil

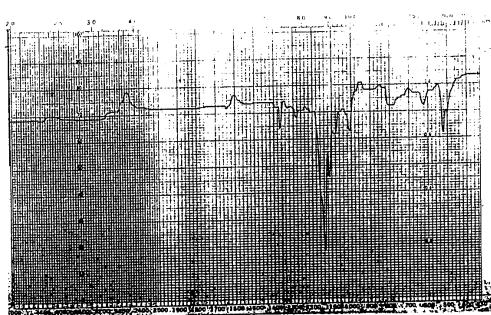


Fig.2 Differential IR spectrum of lubricating oil

Sample side : Lubricating oil containing 5% di - *tert* - nonylpolysulfide in base oil

Reference side : Base oil

な違いが観察される。ジアルキルポリスルフィド相互間では、ジ - *tert* - ノニルポリスルフィドに観察される  $495\text{cm}^{-1}$  の吸収がジ - *tert* - ドデシルポリスルフィドには存在しないことなど僅かな相違が認められる。ジ - *tert* - ノニルポリスルフィドを 5% 含むモデル潤滑油のスペクトルは潤滑油基油とほとんど相違がない。

2・3・1-a)に記載した方法により測定したモデル潤滑油の補償スペクトルは Fig.2 に示したとおりであり、5%含まれているジ - *tert* - ノニルポリスルフィドによる低波数領域の特徴的な吸収が明瞭に観察される。この方法により潤滑油に少量含まれているジアルキルポリスルフィドの存在が容易に確認できることが判明した。

### 3・1・2 薄層クロマトグラフィー

全試料について 2・3・1-b)に記載した方法により行って得られた薄層クロマトグラム Fig.3 に示す。モデル潤滑油中にジアルキルポリスルフィドが 1% 含まれている場合でもその存在は容易に確認できる。また、ジ - *tert* - ノニルポリスルフィドとジ - *tert* - ドデシルポリスルフィドのスポットの形状の違いから両者の判別も可能である。なお、Fig.3において溶媒先端付近のスポットは潤滑油基油中のパラフィン分(約 80%)で、オレフィンその他の潤滑油基油成分は原点から長くテーリングしている。

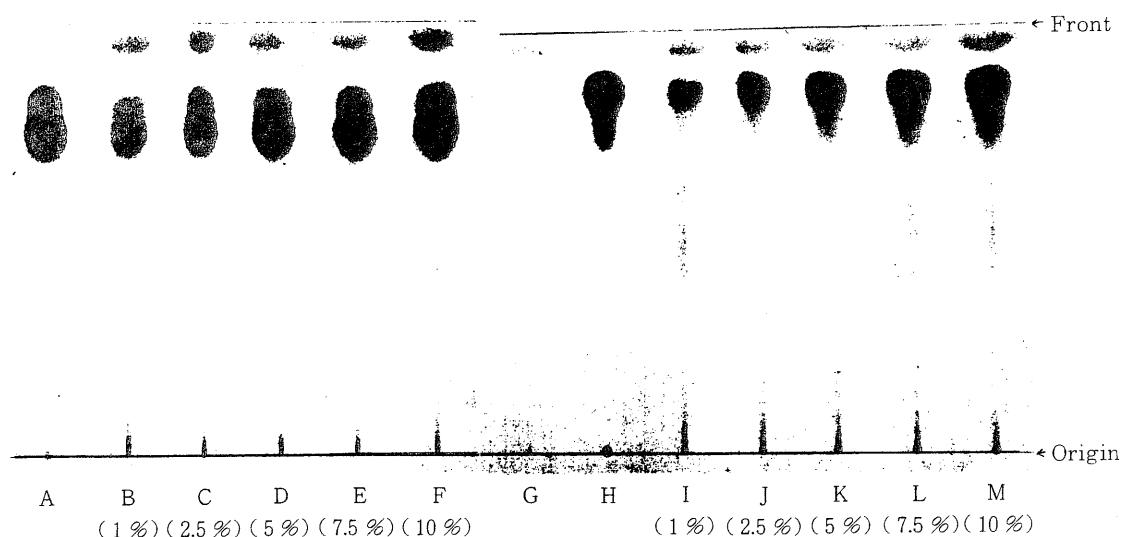


Fig.3 TLC of samples

Conditions are cited in 2・3・1-b A : di - *tert* - nonylpolysulfide, B ~ F : Lubricating oils containing 1 ~ 10% di - *tert* - nonylpolysulfide in base oil, G : Base oil, H : di - *tert* - dodecylpolysulfide, I ~ M : Lubricating oil containing 1 ~ 10% di - *tert* - dodecylpolysulfide in base oil

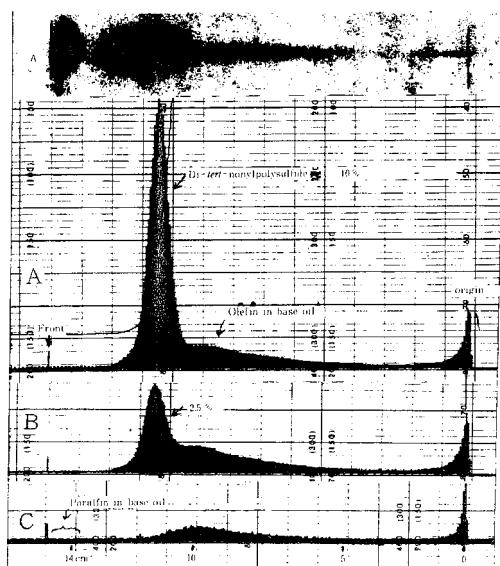


Fig.4 TLC densitograms of samples

Conditions are cited in 2・3・2

- A : Lubricating oil containing 10% di - *tert* - nonylpolysulfide in base oil
- B : Lubricating oil containing 2.5% di - *tert* - nonylpolysulfide in base oil
- C : Base oil

### 3・2 定量法

2・3・2に記載した条件により記録したデンシトグラムの数例をFig.4に示す。モデル潤滑油のデンシトグラムは、このデンシトメトリーの条件により主成分の潤滑油基油によるピークを弱め、ジアルキルポリスルフィドによるピーク強度を選択的に強めることができた。ジアルキルポリスルフィドによるピーク面積強度を比較することにより、この方法が定量法として有効であることが判明した。

なお、定量精度についての詳細な検討及び内部標準物質を用いる方法については今後の検討課題にしたい。

### 4 要 約

潤滑油中のジアルキルポリスルフィド(ジ-*tert*-ノニルポリスルフィド及びジ-*tert*-デシルポリスルフィド)の確認法と定量法について検討した。

潤滑油中のジアルキルポリスルフィドの存在は補償スペクトル法により測定した赤外吸収スペクトル及び薄層クロマトグラフ法により確認できた。

定量法には展開溶剤として石油エーテルを用いるシリカゲル薄層クロマトグラフ法が有効であることが判明した。

### 文 献

- 1) 加藤時信, 杉本成子: 本誌, No.23, 27 (1983)
- 2) 大野幸雄: 本誌, No.19, 1 (1978)
- 3) 大蔵省関税中央分析所: 参考分析法 No.12 潤滑油中の石油分の定量分析法 (1976)