

ベンゼンを用いない潤滑油中の石油分の定量分析法の検討

西村 康彦*，行本 剛*，大崎 伸明*，勅使川原尚行*

Study of a benzene-free quantitative analysis method for petroleum content in lubricants

Yasuhiko NISHIMURA*, Takeshi YUKIMOTO*, Nobuaki OSAKI*, and Naoyuki TESHIGAWARA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

In the Customs Tariff Schedule, common lubricants are classified differently depending on their petroleum or bituminous oil content. Therefore, to classify lubricants, it is necessary to accurately quantify the content of petroleum or bituminous oil.

“The quantitative method for analyzing the petroleum content in lubricants” as defined in the Customs Analytical Method uses benzene in the analysis process which has been proven to be carcinogenic and therefore possibly dangerous to the health of the analysts. Thus, a quantitative analysis method which does not use benzene but can measure petroleum content accurately is desired. In this study we investigated alternative solvents for benzene, and found that by using toluene as a substitute, accurate quantitative analysis of the petroleum content in lubricants is possible.

1. 緒 言

潤滑油とは、物体間の摩擦を軽減するための油であり、自動車又は船舶のエンジンオイル、ギアオイル、油圧作動油等として利用されている。

鉱油系の潤滑油は、原油を精製して製造した潤滑油基油と用途に応じて加えられる種々の潤滑油添加剤から成っている。関税率表において、潤滑油は、石油又は歴青油の含有量(以下、「石油分」という。)により関税分類が異なり、かつ税率格差もあることから、潤滑油中の石油分を正確に定量することは重要である。

税関において潤滑油中の石油分は、税関分析法「潤滑油中の石油分の定量分析法」(以下、「税関分析法」という。)に従い分析している^{1)～5)}。この分析法は、充填剤としてアルミナ又はシリカゲルを用いて潤滑油中に含まれる種々の潤滑油添加剤を石油エーテル及びベンゼンを溶離液とした連続溶出カラムクロマトグラフィーにより分離し、溶出した石油分を定量する方法である。ここで、同法において使用しているベンゼンについては、国際がん研究機関発表の発がん性リスク一覧において、Group1(ヒトに対する発がん性が認められる)に分類され、非常に有害性の高い物質として指定されている⁶⁾⁷⁾。このことから、ベンゼンを使用する現行の税関分析法は分析担当者の健康管理上好ましくない分析方法と考えられ、潤滑油中の石油分を分析する際に、ベンゼンを使用せず、かつ、石油分を正確に定量できる分析方法が望まれている。

そこで、本研究では、ベンゼンより有害性が低く、かつ、ベンゼンと比較的極性が近い溶媒であるトルエン、クロロホルム及び

ジクロロメタンをベンゼンの代替として使用し、潤滑油中の石油分の定量分析が可能か否かを検討した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試 料

潤滑油基油(ニュートラル油、ライトストック油)
潤滑油添加剤4種(酸化防止剤3種、極圧剤1種)

2.1.2 試 薬

石油エーテル(和光純薬工業製、試薬特級)
ベンゼン(和光純薬工業製、試薬特級)
トルエン(和光純薬工業製、試薬特級)
クロロホルム(和光純薬工業製、試薬特級)
ジクロロメタン(和光純薬工業製、試薬特級)
シリカゲル(100～200メッシュ)(使用前に140℃で4時間活性化したもの)(和光純薬工業製)
活性アルミナ(200メッシュ)(使用前に140℃で4時間活性化したもの)(和光純薬工業製)(以下、「アルミナ」という。)

2.2 分析装置

連続溶出カラムクロマトグラフィー用クロマト管(税関分析法規定のもの)

フーリエ変換赤外分光光度計 Nicolet 6700(サーモフィッシュサイエンティフィック製)

2.3 実験方法

2.3.1 潤滑油基油の回収率の測定

潤滑油基油（ライトストック油）について、税関分析法に準拠して、石油エーテルにより連続溶出カラムクロマトグラフィーを16時間行った後、(a)ベンゼン、(b)トルエン、(c)クロロホルム、(d)ジクロロメタンにより連続溶出カラムクロマトグラフィーを8時間を行い、それぞれの回収率（石油エーテル溶出分に各溶媒の溶出分を加算した値）を求めた。なお、試料の潤滑油基油は、105、4時間の条件において、揮発分が認められないものを使用した。

また、トルエンについては沸点が100以上あるため、マントルヒーターを使用して連続溶出カラムクロマトグラフィーを行った。（以下の2.3.2の実験についても同じ。）

2.3.2 潤滑油添加剤溶出の有無の確認

潤滑油基油（ニュートラル油）に各種潤滑油添加剤を約5%加えたものを作製し（以下、「作製試料」という。）作製試料について、(a)ベンゼン、(b)トルエン、(c)クロロホルム、(d)ジクロロメタンにより連続溶出カラムクロマトグラフィーを8時間行った。その他の手順については税関分析法に準拠した。

それぞれの溶出物の赤外吸収スペクトルを測定し、加えた潤滑

油添加剤及び作製試料の赤外吸収スペクトルと比較することで、潤滑油添加剤溶出の有無を判定した。

3. 結果及び考察

3.1 ベンゼンの代替溶媒の検討

3.1.1 各溶媒における潤滑油基油の回収率の比較

3.1.1(1) 充填剤としてシリカゲルを使用した場合の回収率

2.3.1について、充填剤としてシリカゲルを使用した場合の結果をTable 1に示す。相対標準偏差（RSD、%）は、0.0367 - 0.136%であり、いずれの溶媒を使用した場合でも測定値のばらつきは少なかった。また、試料として揮発分が認められない潤滑油基油を使用しているため、回収率の理論値を100%とし、t検定（有意水準：5%）により理論値と実測値の比較を行った結果をTable 2に示す。検定の結果、トルエンを使用した場合は、統計量tの絶対値 $|t|$ が $|t|$ の臨界値（2.571）より小さいため、理論値と実測値の間に有意差がないと判断されたが、ベンゼン、クロロホルム及びジクロロメタンを使用した場合は、 $|t|$ が $|t|$ の臨界値（2.571）より大きいため、理論値と実測値の間に有意差があると判断された。

Table 1 Recovery of base oil by continuous elution chromatography using silica gel as a filler

	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
average (% , n=6)	99.6	100.0	100.1	100.3
SD	0.135	0.107	0.0670	0.0368
RSD (%)	0.136	0.107	0.0669	0.0367

SD : standard deviation

RSD : relative standard deviation

Table 2 t-test results of recovery of base oil (filler: silica gel)

t	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
-7.26	0	3.66	20.0	
Comparison with the theoretical value	×		×	×

： significant difference was not observed at the 5% significance level

× : significant difference was observed at the 5% significance level

3.1.1(2) 充填剤としてアルミナを使用した場合の回収率

2.3.1について、充填剤としてアルミナを使用した場合の結果をTable 3に示す。相対標準偏差（RSD、%）は、0.0627 - 0.177%であり、いずれの溶媒を使用した場合でも測定値のばらつきは少なかった。また、3.1.1(1)と同様に、t検定（有意水準：5%）により、理論値と実測値の比較を行った結果をTable 4に示す。検定

の結果、溶離液にトルエンを使用した場合は、 $|t|$ が $|t|$ の臨界値（2.571）より小さいため、理論値と実測値の間に有意差がないと判断されたが、ベンゼン、クロロホルム及びジクロロメタンを使用した場合は、 $|t|$ が $|t|$ の臨界値（2.571）より大きいため、理論値と実測値の間に有意差があると判断された。

Table 3 Recovery of base oil by continuous elution chromatography using activated alumina as a filler

	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
average (% , n=6)	99.5	100.0	100.2	100.3
SD	0.158	0.172	0.178	0.0629
RSD (%)	0.158	0.172	0.177	0.0627

SD : standard deviation

RSD : relative standard deviation

Table 4 t-test results of recovery of base oil (filler : activated alumina)

	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
t	-7.75	0	2.75	11.7
Comparison with the theoretical value	×		×	×

: significant difference was not observed at the 5 % significance level

× : significant difference was observed at the 5 % significance level

3.1.1(3) 回収率に対する考察

充填剤としてシリカゲル及びアルミナのどちらを使用した場合においても、溶離液にトルエンを使用した場合は、t 検定において理論値と実測値の間に有意差がないと判断されたが、クロロホルム及びジクロロメタンを使用した場合は、t 検定において、理論値と実測値の間に有意差が認められると判断されたことから、クロロホルム及びジクロロメタンはベンゼンの代替溶媒としては不適当と考えられた。

3.1.2 各溶媒における潤滑油添加剤溶出の有無の比較

3.1.2(1) 潤滑油基油、潤滑油添加剤及び作製試料の赤外吸収スペクトル

2.3.2 について、使用した潤滑油添加剤の成分を Table 5 に示す。また、使用した潤滑油基油及び各種潤滑油添加剤の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に、作製試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

Table 5 Component of the lubricant additives

lubricant additive	component
antioxidant	4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol)
antioxidant	β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic octadecyl ester
antioxidant	alkylated diphenylamine
extreme pressure	zinc dialkyl dithiophosphate

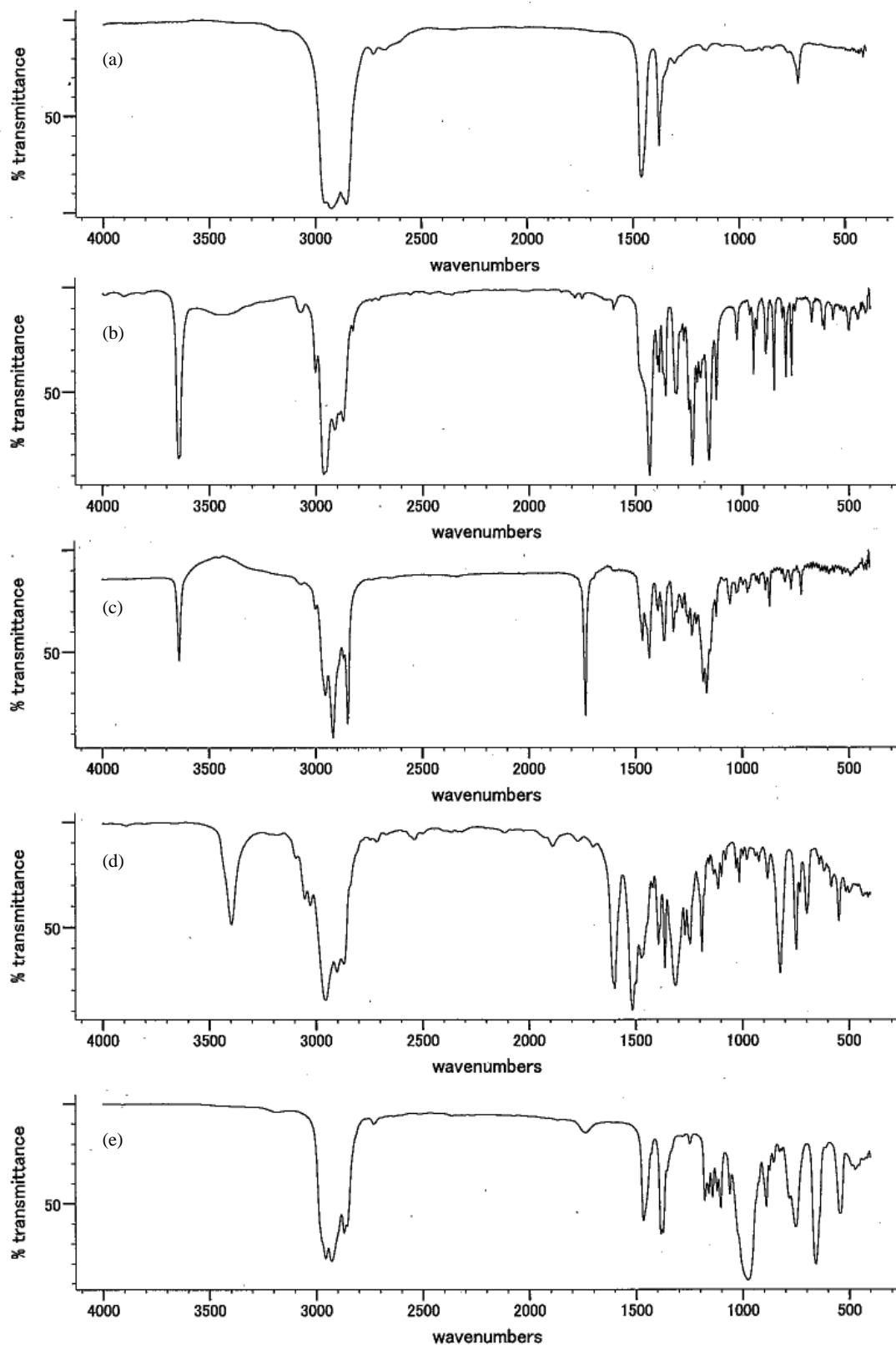


Fig. 1 Infrared spectra of base oil and lubricant additives

- (a) base oil (neutral oil)
- (b) antioxidant
- (c) antioxidant
- (d) antioxidant
- (e) extreme pressure (including base oil 20 - 30 %)

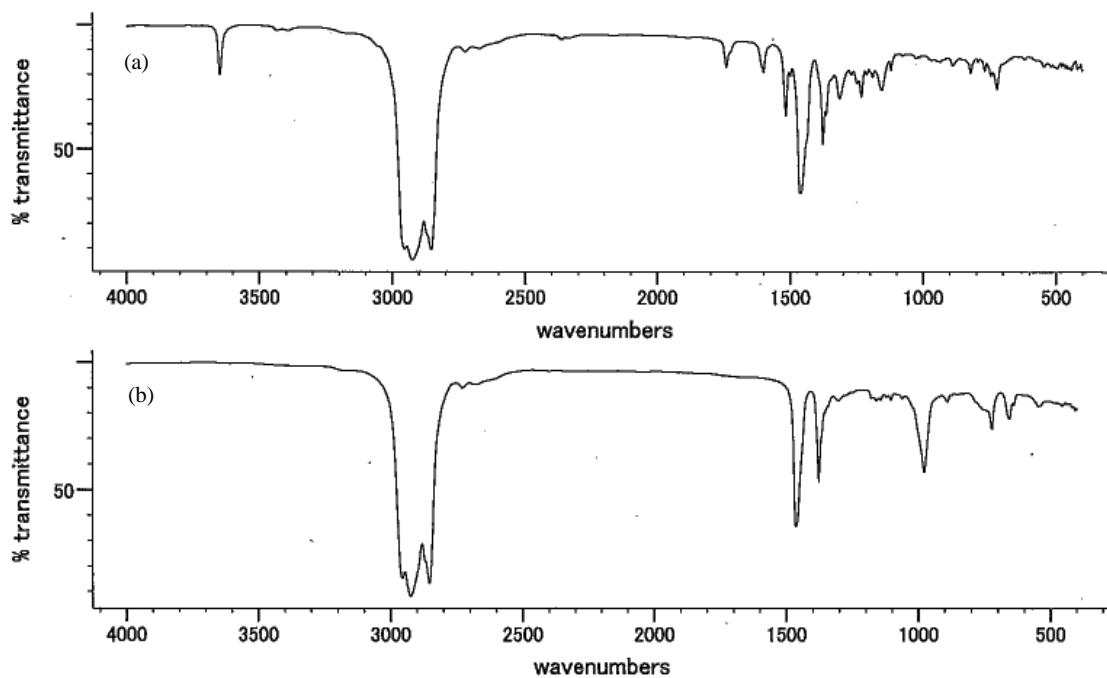


Fig. 2 Infrared spectra of mixture of base oil and lubricant additives

(a) mixture of base oil (neutral oil, about 85 %) and antioxidant (each about 5 %)
 (b) mixture of base oil (neutral oil, about 95 %) and extreme pressure (about 5 %)

3.1.2(2) 充填剤としてシリカゲルを使用した場合の潤滑油添加剤の溶出の有無

2.3.2について、充填剤としてシリカゲルを使用した場合の各溶媒の溶出物の赤外吸収スペクトルを Fig. 3-1 及び Fig. 3-2 に示す。また、Fig. 1 及び Fig. 2 の赤外吸収スペクトルとの比較により判定

した各種潤滑油添加剤の溶出の有無の結果を Table 6 に示す。この結果から、充填剤としてシリカゲルを使用した場合については、各溶媒間において潤滑油添加剤溶出の有無に差は見られないことがわかった。

Table 6 Adsorption of the lubricant additives for silica gel

lubricant additive	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
extreme pressure	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)

(+ +): additives are fully eluted

(+): additives are partially eluted

(-): additives are fully adsorbed

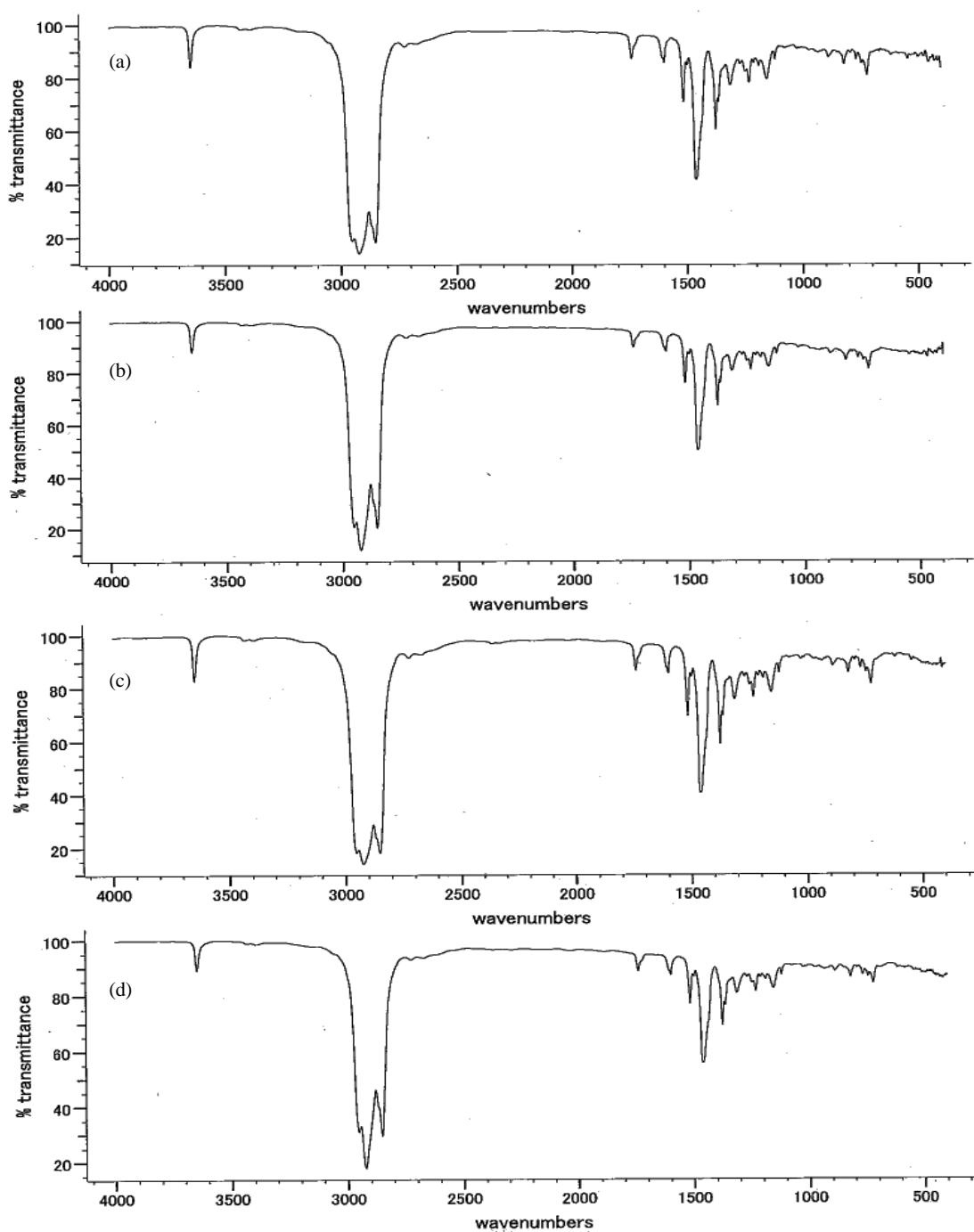


Fig. 3-1 Infrared spectra of eluates by continuous elution chromatography using silica gel as a filler

- (a) benzene eluate
- (b) toluene eluate
- (c) chloroform eluate
- (d) dichloromethane eluate

Sample: mixture of base oil (neutral oil, about 85 %) and antioxidant , , (each about 5 %)

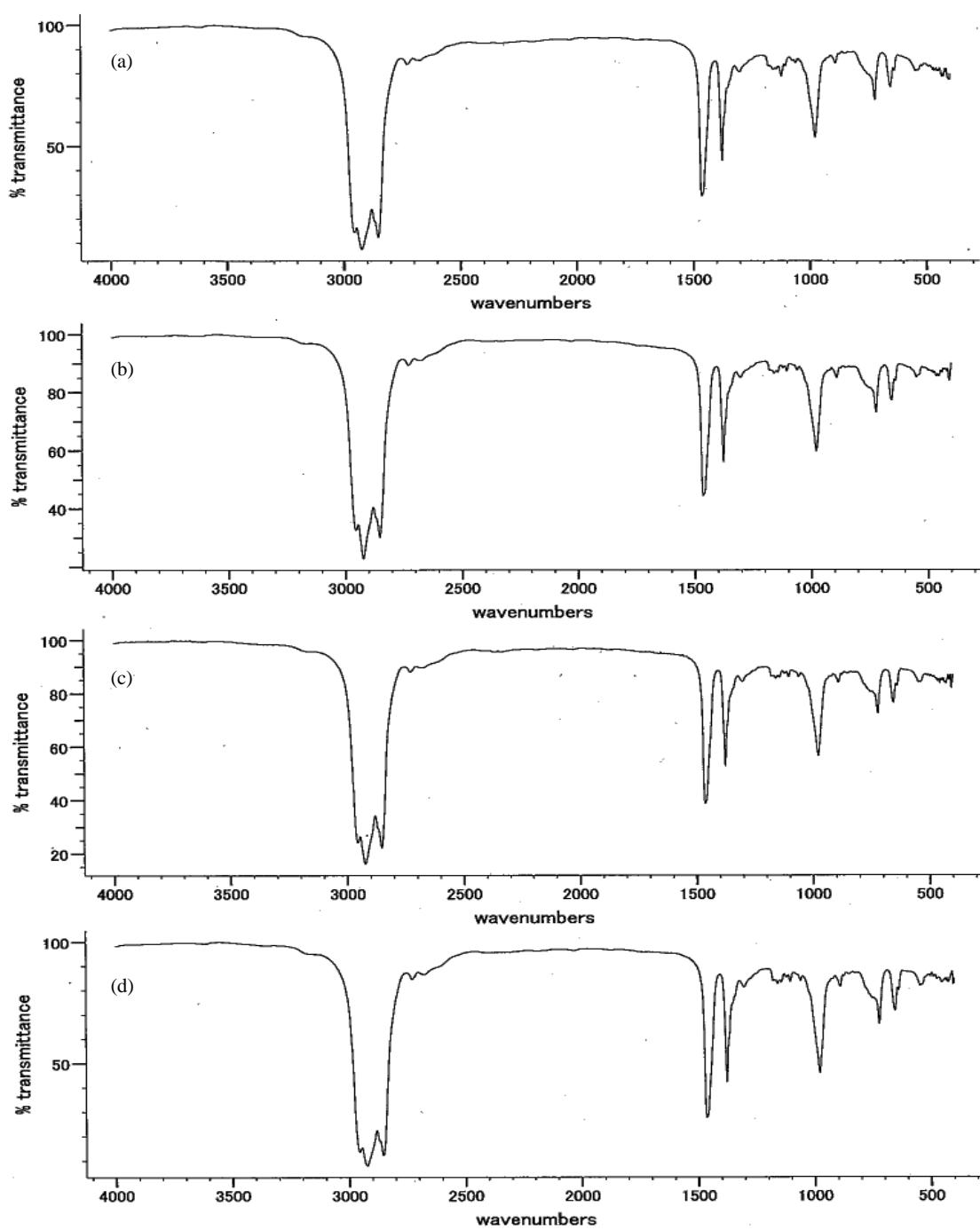


Fig. 3-2 Infrared spectra of eluates by continuous elution chromatography using silica gel as a filler

- (a) benzene eluate
- (b) toluene eluate
- (c) chloroform eluate
- (d) dichloromethane eluate

Sample: mixture of base oil (neutral oil, about 95 %) and extreme pressure (about 5 %)

3.1.2(3) 充填剤としてアルミナを使用した場合の潤滑油添加剤の溶出の有無

2.3.2について、充填剤としてアルミナを使用した場合の各溶媒の溶出物の赤外吸収スペクトルを Fig. 4-1 及び Fig. 4-2 に示す。また、Fig. 1 及び Fig. 2 の赤外吸収スペクトルとの比較により判定した各種潤滑油添加剤溶出の有無の結果を Table 7 に示す。

Fig.4-2において、ジクロロメタンの溶出物の赤外吸収スペクト

ルには、1000 cm^{-1} 付近にジアルキルジチオリン酸亜鉛を主成分とする極圧剤由来のピークが検出されたが、ベンゼン、トルエン及びクロロホルムの溶出物の赤外吸収スペクトルには検出されなかつた。したがつて、ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、ベンゼン、トルエン及びクロロホルムを使用した場合、アルミナに吸着されるが、ジクロロメタンを使用した場合は石油分とともに溶出することがわかつた。

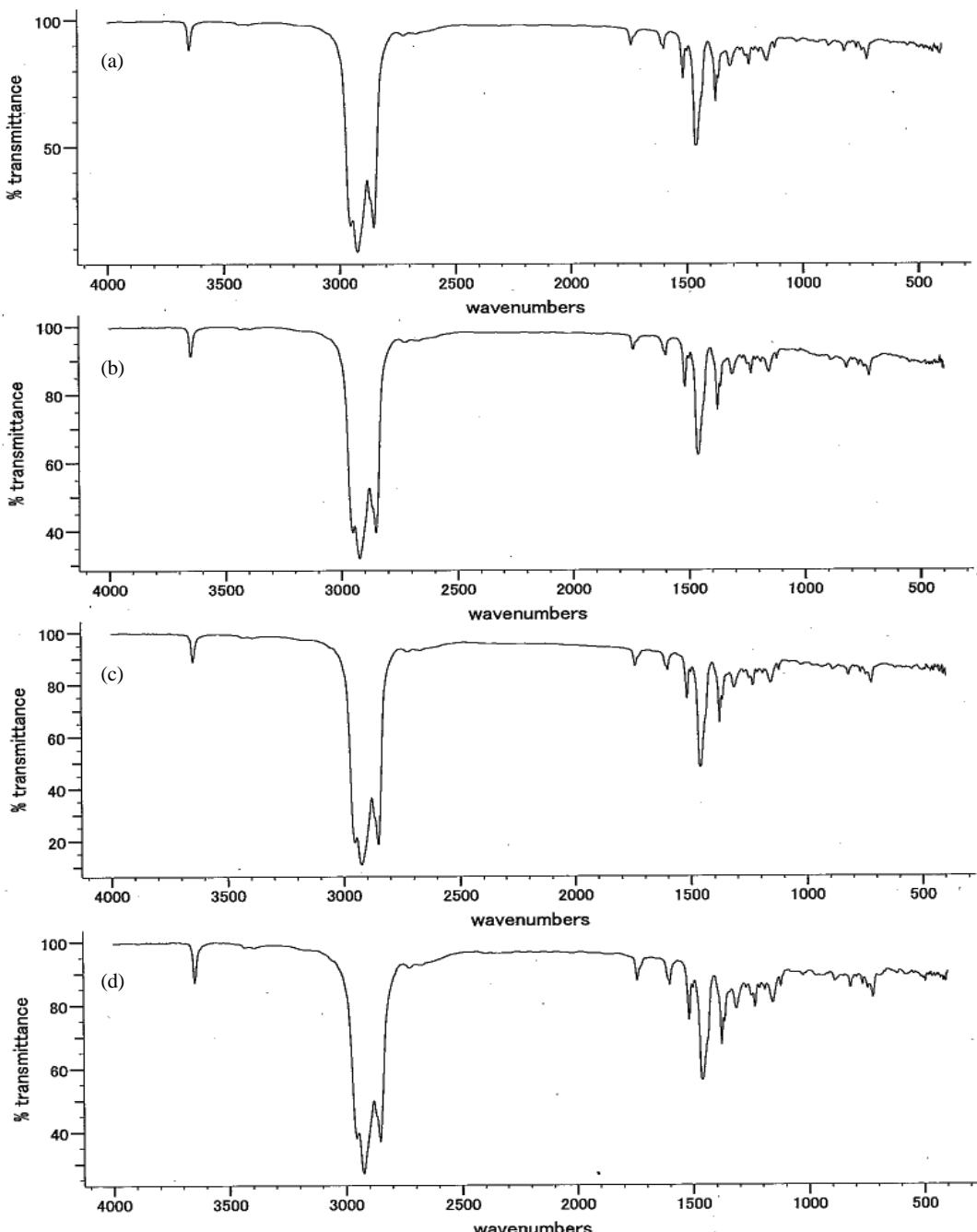


Fig. 4-1 Infrared spectra of eluates by continuous elution chromatography using activated alumina as a filler

- (a) benzene eluate
- (b) toluene eluate
- (c) chloroform eluate
- (d) dichloromethane eluate

Sample: mixture of base oil (neutral oil, about 85 %) and antioxidant , , (each about 5 %)

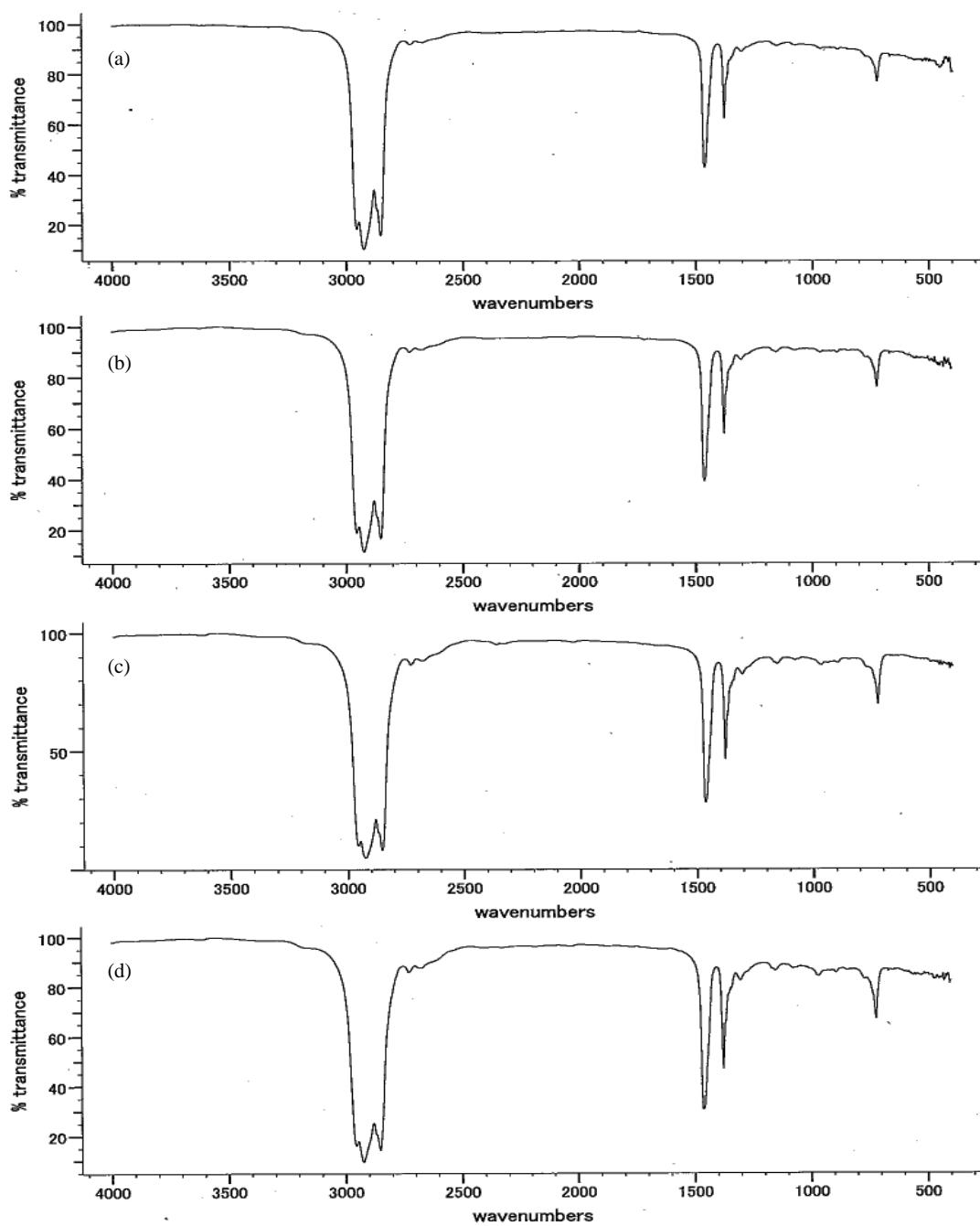


Fig. 4-2 Infrared spectra of eluates by continuous elution chromatography using activated alumina as a filler

(a) benzene eluate

(b) toluene eluate

(c) chloroform eluate

(d) dichloromethane eluate

Sample: mixture of base oil (neutral oil, about 95 %) and extreme pressure (about 5 %)

Table 7 Adsorption of the lubricant additives for activated alumina

lubricant additive	eluant			
	benzene	toluene	chloroform	dichloromethane
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
antioxidant	(+ +)	(+ +)	(+ +)	(+ +)
extreme pressure	(-)	(-)	(-)	(+)

(+ +): additives are fully eluted

(+): additives are partially eluted

(-): additives are fully adsorbed

3.1.2(4) 潤滑油添加剤溶出の有無に対する考察

溶離液にベンゼン、トルエン及びクロロホルムを使用した場合は、充填剤としてシリカゲル及びアルミナのどちらを使用した場合においても、潤滑油添加剤の溶出の有無に差は認められなかつた。しかし、ジクロロメタンを使用した場合は、充填剤としてアルミナを使用した場合にベンゼンを使用した場合と比較して一部潤滑油添加剤溶出の有無に差が認められたことから、ジクロロメタンはベンゼンの代替溶媒として不適当と考えられた。

3.2 代替溶媒に対する考察

溶離液にトルエンを使用した場合は、充填剤としてシリカゲル及びアルミナのどちらを使用した場合においても、回収率の理論値と実測値の間に有意差が認められず、かつ、ベンゼンを使用した場合と比較して潤滑油添加剤溶出の有無に差が認められないことから、ベンゼンの代替としてトルエンを使用することで潤滑油中の石油分の定量分析を行うことが可能と考えられた。

4. 要 約

潤滑油中の石油分の定量分析法について、有害性の高いベンゼンを使用せず、石油分を正確に定量できる分析方法の検討を行つた。ベンゼンの代替として、有害性がベンゼンより低く、かつ、ベンゼンと比較的極性の近い溶媒であるトルエン、クロロホルム及びジクロロメタンを使用して分析が可能か否かを検討した結果、潤滑油基油の回収率については、トルエンを使用した場合に理論値に最も近い値が得られた。また、潤滑油添加剤溶出の有無については、ベンゼン、トルエン及びクロロホルムは同様であるが、ジクロロメタンは一部異なるものが認められた。したがつて、ベンゼンの代替としてトルエンを使用することで潤滑油中の石油分の定量分析を行うことが可能と考えられた。

(謝 辞)

本研究にあたり、試料の提供にご協力下さいました横浜税関業務部分析部門の皆様に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 関税中央分析所ホームページ：税関分析法「潤滑油中の石油分の定量分析法」
(http://www.customs.go.jp/ccl_search/analysis_search/a_301_j.pdf)
- 2) 大野幸雄, 節田功, 井沢賢司：関税中央分析所報, 3, 65(1966).
- 3) 入江隆夫, 大野幸雄：関税中央分析所報, 12, 95(1971).
- 4) 大野幸雄, 入江隆夫：関税中央分析所報, 12, 101(1971).
- 5) 大野幸雄, 入江隆夫：関税中央分析所報, 19, 1(1978).
- 6) IARC Monographs, 29, 93(1982).
- 7) IARC Monographs, Supplement, 7, 59(1987).