

ノート

ポリアルファーオレフィンを含有する潤滑油中の石油分の定量

長井哲也, 藤村徹*

Analysis of Lubricating Oil Containing Poly Alpha Olefin

Tetsuya NAGAI, Toru FUJIMURA*

*Kobe Customs Laboratory

12-1 Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe-shi, 650 Japan

The method to separate and determine petroleum oil in lubricating oil including poly alpha olefin (decene oligomer) were investigated by gas chromatography.

It was found that the digital convert method by PCM were more effective than other known methods for determination of petroleum oil in lubricating base oil.

1 緒言

輸入される調製潤滑油は、石油分の含有量により関税率表上の所属が異なるため、石油を主成分とする潤滑油中の石油分の定量は税関分析における重要な問題の一つである。

従来の潤滑油はベースオイルと呼ばれる高沸点の石油を基油とし、用途に応じて少量の添加物を加えたものが主流であったが、最近の欧米産のモーター油の中には、物理的特性が石油に類似したデセンオリゴマー(単一では関税率表上は液状高分子に所属するタイプのもの) 等の合成ポリオレフィンを基油とするものが見受けられるようになった。

筆者らは本誌第31号において、ガスクロマトグラフィーによる石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーの簡易識別法、並びに、それらの分離定量について報告した。しかしその時点では、分析検体数が少ないと及びガスクロマトグラムのピーク分離が著しく悪いことなどの理由から、ガスクロマトグラフィーでの効果的な定量法を確立するには至らなかった。

ところで、最近のパソコン及び分析用ワークステーションによるデータ処理技術の進歩は著しく、それに伴い、これまで分析関係の論文ではあまり見受けられなかった多変量解析による未知試料の同定及び定量が分析化学等の専門誌に掲載されるようになった。それらのなかでも名古屋科搜研の三井氏らのグループによる論文^(1~3)は、税関分析と類似したサンプルをガスクロマトグラフ等の一般的な分析機器で測定し、そのデータをもとに処理するもので極めて興味深いものである。

それにヒントを得た筆者らは、ガスクロマトグラフィーでの潤滑油中の石油分の定量に関し、従来の方法(相対面積百分率、

内部標準法等) とは異なる方法で種々検討を行った。

その結果、石油とデセンオリゴマーからなる潤滑油基油中の石油分の定量には、ガスクロマトグラムのアナログ波形を Pulse Code Modulation(PCM) で数量化し、それを標準化したのち最小二乗法で石油分を求めるという方法(仮称... デジタル変換法) が比較的良好な方法であることが判明したので報告する。

2 実験

2.1 試料

石油系潤滑油基油

日鉱 / 水島 : D - 2*, D - 3*

三菱 / 水島 : 10H*, 20H*, 80N 他2点

輸入潤滑油 : 2点 (石油分95%以上のもの)

デセンオリゴマー

C社製(USA) : PAO - 4CST*, PAO - 6CST*, (2 タイプ)

G社製(USA) : G - 1 (4CST), G - 2 (6CST), G - 3 (8CST)

輸入調製潤滑油

現品に Synthetic 表示がある小売用最終製品...数点

(注) *印のものは第27回の研究発表時に使用したもの

2.2 装置及び測定条件等

2.2.1 ガスクロマトグラフィー

装置 : GC - 9A, GC - 12A, GC - 15A (島津)

*神戸税関業務部分析部門 〒650 神戸市中央区新港町12-1

カラム : DEXSIL 300 GC (2%) - 50cm

温度 : 140~350, 7 / min, Inj - 380

その他 : Chart speed = 2 or 8, 注入液 = 約25%キシレン溶液

2.2.2 データ処理装置

CR - 4A (島津製インテグレーター)

* GC の一般測定及び CR - 4A に付属の拡張ベーシックでの FID 信号電圧の数量化に使用

Panasonic / A1 - GT (松下製16bit パソコン)

* 標準化計算及びグラフ化による再解析に使用

FXN - 860 PVC (カシオ製プログラム電卓)

* 情報量が50以上の最小二乗法の計算に使用

(注)データ処理に使用する機種に関しては、ガスクロマトグラフに標準装備された CR - 4A 以外は特に限定しない。

2.3 測定及びデータ処理

石油系潤滑油基油及びデセンオリゴマーについては直接、輸入調製潤滑油については潤滑油中の石油分の分離定量法(参考分析法 No.12)に基づき試料中の石油分を定量した後、得られた石油分の約 25%キシレン溶液でガスクロマトグラフィーを実施した。

また、PCM を応用したデジタル変換法によるデータ処理については 2 とおりの方法(ハンドプロット、FID 信号電圧)で実施した。Table. 1 にその処理方法の概略を示す。

3 結果及び考察

3.1 定量法の検討

Fig. 1 にモーターオイルの基油に使用される代表的なデセンオリゴマー(6 CST タイプ)、国内産石油系潤滑油基油及びフランス産の調製潤滑油(Semi synthetic oil)のガスクロマトグラムを示す。

筆者らは本誌第 31 号において、石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーの特性確認及び判別にはガスクロマトグラフィーが

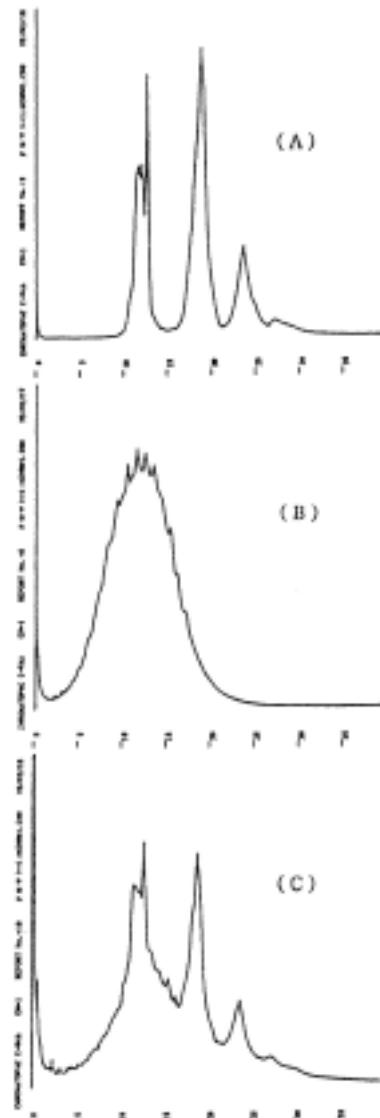


Fig. 1 Gas chromatograms of lubricating base oils

(A) Decene oligomer (PAO-6 CST)

(B) Petroleum lubricating base oil

(C) Imported goods (Semi synthetic type)

Table 1 Outline of digital convert method

方法 A (ハンドプロット)	方法 B (FID信号電圧)
① ガスクロマトラフィー (一般的な方法で、標準 A, B, 標本を測定)	① ガスクロマトグラフィー
② Chart Speed 8 で再解析	(1) 各種パラメーターの設定
③ ②を方眼紙に転写	(2) ベーシック画面でプログラムをロードしリストで確認
④ ピーク高さで PCM 处理をする (情報量は最低 50 とする)	(3) CR - 4 A 側の R UN キーで測定を開始
⑤ ④のデータを全体を 100 として標準化	(4) 10 秒後 GC 本体のスタートボタンを押す
⑥ 最小二乗法で石油分を算出	(5) その後、直ちにサンプルを注入
	CR - 4 A が 5 秒間隔で電圧をプリントアウト開始
	画面は自動的に通常モードに移行
	(6) 3 分後ベーシックをストップ(手動)
	(7) 40 分後測定終了
② データの標準化	
(1) ハンドプロット参照(手作業の場合)	
(2) パソコン入力(計算及び再解析)	
③ 最小二乗法で石油分を算出	

有効であることを報告したが、実際の輸入モーター油に含まれる基油の多くは Fig. 1 の下段のような極めて分離の悪いピークパターンを示すため、その後の研究においては、(1)ピーク分離及び再現性をより向上させ最適 GC 条件の検索、(2)ピーク分離が不明瞭な多成分系ガスクロマトグラム中の主要成分のより効果的な定量法の確立について検討した。

その結果、(1)についてはクロマトグラムの再現性を幾分向上させることができたものの、最適条件を見つけるには至らず現在も検討中であるが、(2)については PCM を応用したデジタル変換法が、内部標準法等の一般的な分析法と比較してより効果的であることが判明した。

3.2 PCM 处理及び標準化

PCM (Pulse Code Modulation) は一般に音声波形等の不規則でかつ不連続なアナログデータの数量化(デジタル変換)に用いられる技法の一つである。

ガスクロマトグラフィーでの一般的な定量法としては、相対面積百分率法や内部標準法等があるが、これらはガスクロマト

グラムに出現した個々のピーク面積(又はピーク強度)をもとに各成分の含有量を求めるため、ピーク分離の良否が測定精度に著しい影響をあたえる。それに引き換え、PCM はピークという概念を全く無視し、ガスクロマトグラムに描かれた波形(パターン)の一部を一定の間隔に縦切りにして、その高さを個々の情報とするものである。

Fig. 2 に PCM (ハンドプロット) の概略図を示す。この図では分割数を 25 としているが、実際の測定は分割数を 50 とし、必要に応じ 75 ~ 100 まで分割した。なお、ハンドプロットによる PCM においては分割数を増加させほど測定精度は上昇するが、その反面、データ処理がより複雑かつ時間を要するようになる。研究開始当初、筆者らは上記のハンドプロットで数量化をしていたが、この方法では著しく時間がかかり熟練を要するため、より簡易でかつ正確な方法について検討した。その結果、CR-4A (ガスクロマトグラフに標準装備されたインテグレーター) の拡張ペーパーで FID 信号電圧をプリントアウトし、その数値をもとに標準化するという方法が迅速かつ正確であることが判明した。

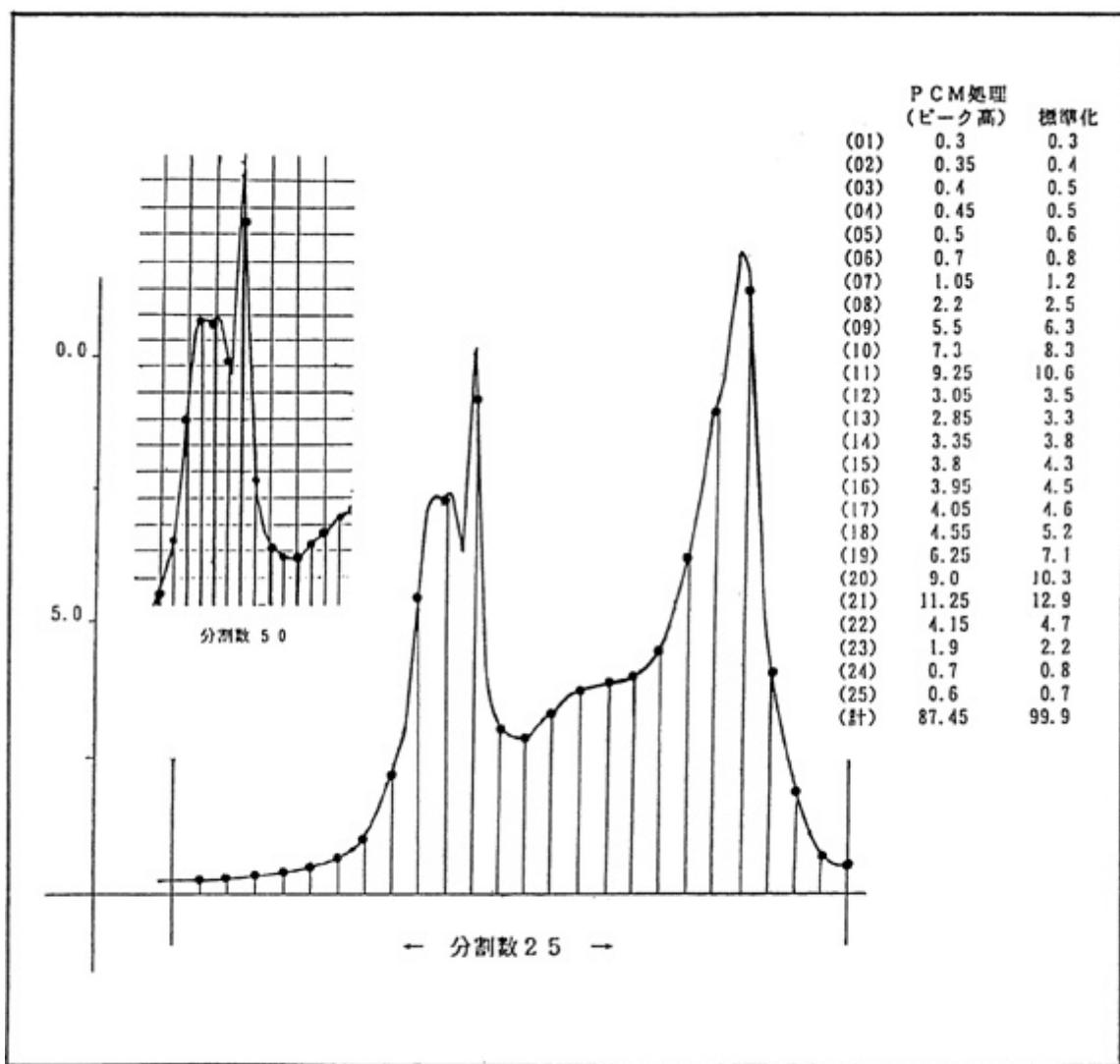


Fig. 2 Chart of PCM (Pulse Code Modulation) by hand plot

Table. 2に CR - 4A (FID 信号電圧) での PCM の概略を示す。この図にプリントされている多数の数値は CR - 4A で5秒間隔 (左上がスタート) にサンプリングした FID 信号電圧である。この数値を全量使用して標準化した場合、情報量は約360で理論精度はより向上するが、その後のデータ処理が困難なため、実際の測定では A のブロック (情報量 - 50, 30秒

間隔)、または、B のブロック (情報量 - 80, 15秒間隔) を使用した。なお、一見したところ A と B では数値にかなりの差異が見受けられるが、デジタル変換法ではこの数値をもとに標準化し、さらに最小二乗法で算出するため、最終結果 (石油分の定量値) の変動は極僅しか認められなかった。

Table 2 Sampling data of FID voltage by CR - 4A

-18.8	-16.8	1.18709E6	→	41184.2	18139.2	10647.8
5579.6	4261.4	3402.8		2799.2	2387	2088.4
1693.6	1556.6	1445.2		1332.4	1337	1285.6
1113.2	1113.2	1120.4		1090.4	1099.4	1350.8
1168.6	A 1107.4	1159.6		1212.2	1277.4	1322.4
1402	1614.8	1653.4		1517.8	1466.6	1561.2
1738.6	1837.4	1902		1888.6	1907.6	2104.6
2282.2	2188.6	2196.8		2369.8	2551.8	2675.8
2983.8	3003.4	2910.2		2975	3231.4	3429
3493	3648.4	3926		4137.4	4297	4513
4754.6	4668.8	4713.8		5063.8	5442.2	5678.4
6080.8	6409.2	6623.2		6718.6	6840.2	7021
7117.6	7202.6	7591		8066.2	8354	8552.6
9245.8	9467.2	9449.2		9454.2	9587.4	9775.2
10029.8	10305.6	10621		10902.2	11220.6	11698.8
12048.6	11852.2	11793.2		11967.8	12291	12573.6
12679.4	12750.4	13076		13792.4	14574.4	14943.4
14744.6	14796.4	15086.4		15486.4	15851	16169.6
17596.4	19365.6	21308.8		22747.8	23339.6	23338
22854	22320.6	22024.2		22071	22173.2	22067.8
21297.8	21555.6	23757.4		25952.6	24835.4	21478.8
17603.2	16644.6	16225.2		16263.6	16253.4	15923.8
15321.6	14928.4	14556.4		14395	14286	14033.8
13915.6	13852.6	13624		13357.8	13013	12594.4
12211.2	12069.4	12006		12193.4	12486.8	12528.2
11762	11166.2	10672.4		10337.6	10150.4	10159.8
10411.2	10216.8	9828.8		9481.6	9192.4	9019.2
8957.4	9135.6	9468.4		9792	10022.2	10204.4
10735.6	11116.2	11435.4		11826	12398.4	13279.4
15144.6	15735.8	15901		16188.2	16947.8	18195.8
20770.4	20923	19850.4		18606.8	17621.8	16020
11950.8	10294.4	9052.2		8132.6	7405.6	6848
6068	5660.8	5277.2		4910.8	4575	4234.8
3688.8	3424.6	3212.2		3033.8	2884.2	2773.2
2631	2563.4	2492.4		2435.6	2391.4	2366.6
2393	2439.4	2497.4		2569.4	2674.2	2802.6
3071	3268.8	3485.8		3682.4	3863	4090
4834.4	5246.4	5483.6		5680.8	5996.8	6334.4
6153.8	5620	5023.6		4483.4	4042.2	3624
2953.8	2676.2	2441.4		2250.4	2073.4	1918.6
1677.6	1554.4	1455		1369.4	1297.8	1234.2
1115.6	1063.6	1050.2		1054.6	1071.6	1063
1014.6	1015	1039		1082	1133.4	1196
1326.4	1400	1459.8		1481.8	1481	1470.8
1399.8	1337.2	1270.8		1210.2	1166.2	1119.8
1037.4	995	967.6		942	919.6	899.2
873.8	856.6	842		826	826	829
807.4	811	813		811.8	807.6	804.6
797.6	793.4	776.2		754.8	734.4	719.2
688	672.8	654.4		633.2	619.6	607.8
582	572.2	564		555.2	545	531
521	509.8	498.8		493.6	486.2	478.2
471.4	470	459.6		457	453.8	455.6
447.8	443.4	440.2		434.4	433	430.2
423	419.8	412.2		411	408.6	403
396.6	393.8	388.8		387.4	384.6	383.2
381.6	377.2	375.4		370.8	371.4	370.6
363.4	362	363.4		358.8	355	352.6
349.6	347.6	349.2		345.2	344	343.4
343.4	340.8	341.8		339.8	342.4	339.4
338	334.4	331.2		332.8	334.4	335.8

A Sampling-50
(30 sec')

B Sampling-80
(15 sec')

3.3 混合物の定量

Table. 3 に石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーの混合物のデジタル変換法での定量結果を、また、Fig. 3 に Mix - A, Mix - B 及び Mix - C のガスクロマトグラムを示す。なお、これらの混合物は国内産潤滑油基油と代表的なデセンオリゴマー（輸入品）を実験室で配合したもので、石油分の含有量は重量

Table 3 Determination of petroleum in compound base oil
(by digital convert method)

Compound oil	Raw material	Petroleum content	
		Actual	
MIX : A *	PAO-6CST (A) × COSMO	60.7 w%	57.6%
MIX : B *	PAO-6CST (B) × 80%	57.6 w%	55.6% (58.7%)
MIX : C *	PAO-6CST (B) × 10%	59.8 w%	61.9%
MIX : D	PAO-4CST × 30%	69.6 w%	69.2%
MIX : E	PAO-6CST (B) × 20%	36.5 w%	33.3% (36.9%)
MIX : F	PAO-6CST (A) × 30%	69.5 w%	61.4% (67.1%)
MIX : G	PAO-4CST × 80%	89.8 w%	94.0% (91.5%)
MIX : H	PAO-6CST (A) × 10%	36.0 w%	40.4%
MIX : I	PAO-4CST × 20%	19.7 w%	16.9%
MIX : J	PAO-6CST (B) × 0-2	54.8 w%	56.1%

比である。

今回測定した混合物のガスクロマトグラムのピークパターンは、そのいずれもが石油系潤滑油基油のブロードな山型ピークの上にデセンオリゴマーの比較的鋭敏なピークがオシレートした極めて分離が不明瞭なものである。また、Fig. 3 で示した Mix - A, B, C は石油分が 57 ~ 60% とほぼ同一であるにもかかわらず、それらのガスクロマトグラムは全く異なったピークパターンを示した。そのため内部標準法等の従来法では定量そのものが極めて困難であったが、デジタル変換法での定量結果は誤差率 0 ~ 5% と比較的良好な値が得られた。

3.4 再解析

Fig. 4 に混合物 (Mix - A, B, C) 及びその原料をパソコンで再解析したグラフを示す。

この棒グラフはガスクロマトグラムのアナログ波形を PCM

でデジタル変換したのち、全体を 100 として標準化して得た数値を再度グラフ化したものである。これらのグラフの全体の形は、当然なことながら、もとのガスクロマトグラムのピークパターンに近似するが、個々の情報がすでにデジタル標準化されているため、もとのガスクロマトグラムとは本質的には異なったものである。

なお、この棒グラフで再解析をすることの利点は、グラフの情報量のトータルを完全に一致させているため、石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーの混合物のように、原料のガスクロマトグラムのピーク強度比が著しく異なる場合には原料の同定及び特性確認がより明確にできることである。

3.5 輸入品の定量

上記 3.1 ~ 3.4 で得た知見をもとに、デジタル変換法で輸入調製潤滑油数点（現品に Semi synthetic 表示のある小売

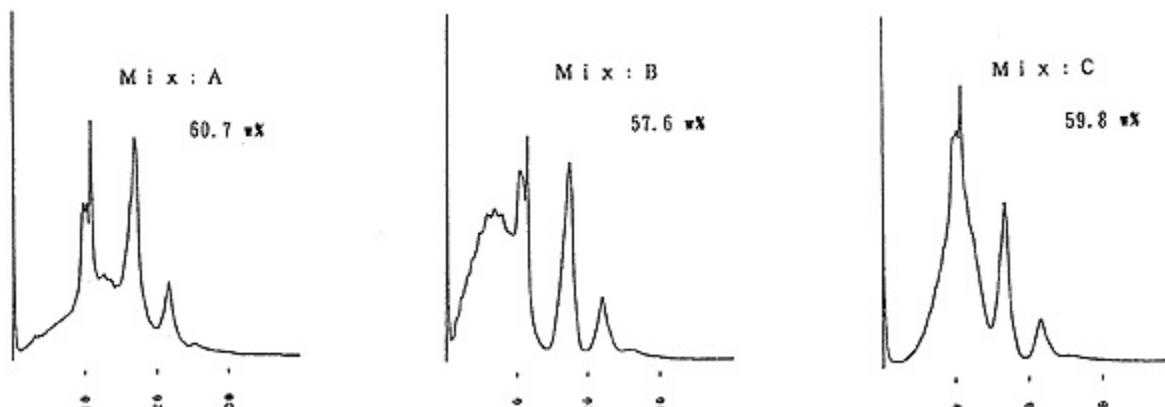


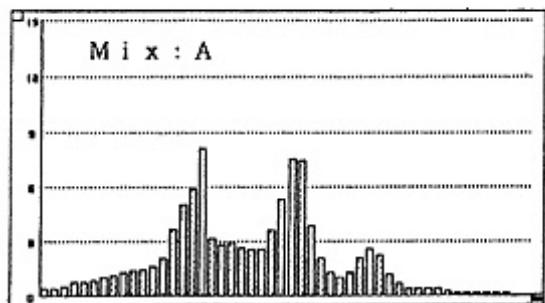
Fig. 3 Gas chromatograms of compound oils (Mix : A, Mix : B and Mix : C)

容器入のモーターオイル)の石油分の定量を実施した。

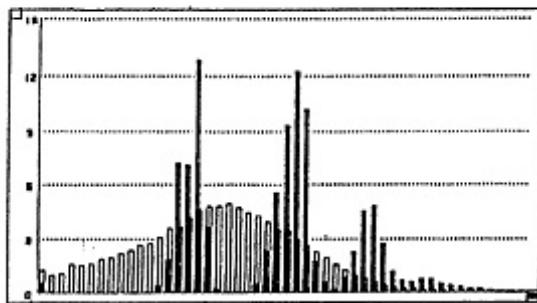
Fig. 5に輸入品 A の分析事例を再解析グラフで示す。

輸入品 A は実験室で配合した混合物とは異なり、基油に含まれる石油とデセンオリゴマーの特性が全くわからず、石油分

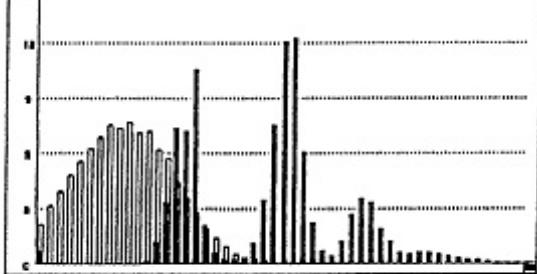
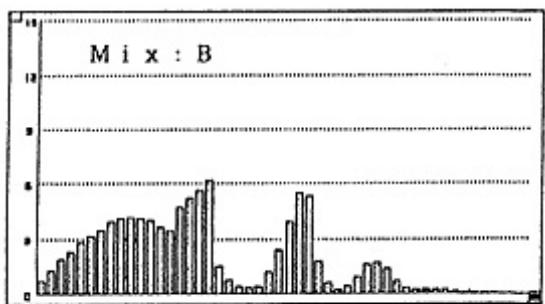
Compound oil



Raw materials



Mix : B



Mix : C

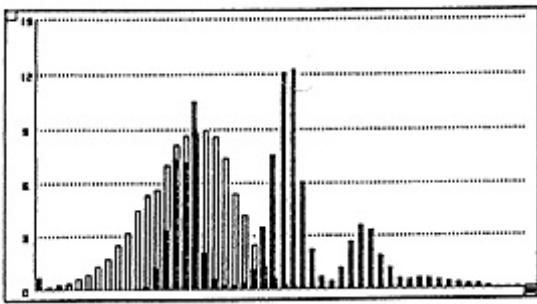
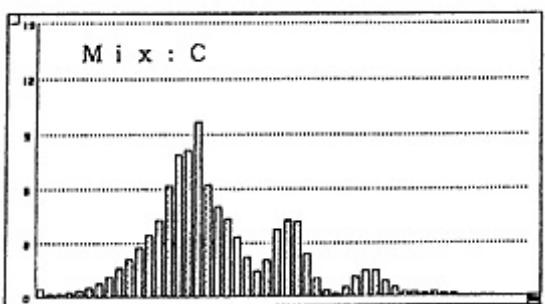


Fig. 4 Digital bar graphs of compound oils

(Mix : A, Mix : B, Mix : C)

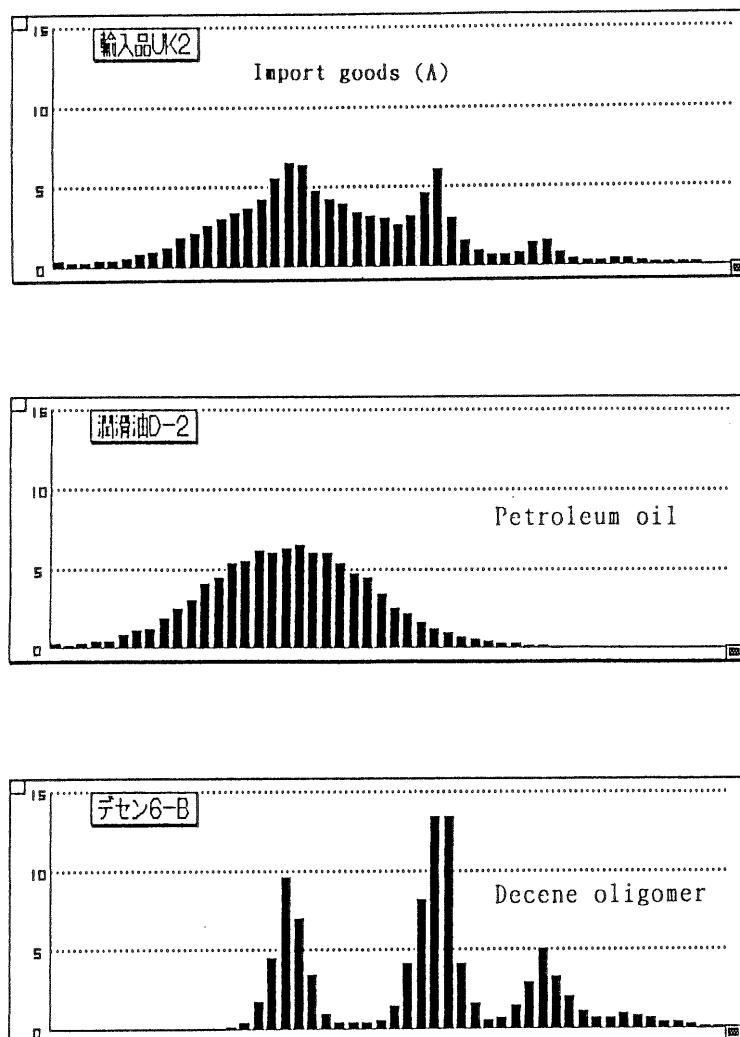


Fig. 5 Digital bar graphs of Import goods (A) and the standard

の含有量も不明確なものである。そのため、定量にあたっては試料のガスクロマトグラフィーを実施した直後に一度再解析グラフを作成して原料の特性を検討したのち、税関分析室所有の石油系潤滑基油とデセンオリゴマーの中から最も近似するものを選択し、それを標準として再度ガスクロマトグラフィーを実施してデジタル変換法で石油分を求めた。

その結果、輸入品 A の基油中の石油分は約 69% (全重量の約 48%) となり、添付資料に記載された値 (45%) に近似した。

なお、上記の輸入品 A の場合はその原料である石油系潤滑油基油及びデセンオリゴマーが税関所有の標準品と近似していたため比較的良好な結果が得られたが、輸入品に使用されてい

る石油系潤滑油基油は製造会社ごとにその特性が異なり、また、6 CST タイプのデセンオリゴマーにも数種類のバリエーションが見受けられることから、輸入品の分析にあたっては原料の特性確認が極めて重要であると考えられる。

4 要 約

デセンオリゴマーを含有する潤滑油基油中の石油分の分離定量についてガスクロマトグラフィーで検討した。

その結果、PCM を応用したデジタル変換法が従来の方法 (相対面積百分率法、内部標準法等) に比較してより効果的であることが判明した。

文 献

- 1) 三井利明、肥田宗政、藤村義和：分析化学，39 - 8, p 427 (1990)
- 2) 三井利明：ぶんせき，206 - 1992 / 2, p 91 (1992)
- 3) 三井利明、奥山修司、野村俊明、藤村義和：分析化学，42 - 2, p 61 (1993)