

ノート

ポリアルファオレフィンを含有する調製潤滑剤中の石油分の定量について

山崎 幸彦*，平井 丈功*，倉嶋 直樹*，鈴木 稔*

Determination of Petroleum Content in Lubricating Oil Preparations including Poly - - olefins

Yukihiko YAMAZAKI*, Takenori HIRAI*, Naoki KURASHIMA* and Minoru SUZUKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba, 271-0076 JAPAN

Recently, lubricating oil preparations including poly - - olefins are increasing. Lubricating oil preparations including lubricating oil more than 70% are classified into chapter 27, other preparations are classified into chapter 34. So it is necessary for customs to determine the contents of lubricating oil in the preparations. Usually, separation of lubricating oil and its additives is conducted by customs laboratory method No.301. But by using this method, we can not separate lubricating oil and poly - - olefins. And even if we use gas chromatography for separating lubricating oil and poly - - olefin, we can not separate them because they have almost the same molecular weight.

In this time, we studied determination of lubricating oil by gas chromatography using least square method and multivariate analysis method.

1. 緒 言

石油が基礎的な成分を成す調製潤滑剤は、石油又は歴青油の含有量（以下石油分）により関税率表上の分類が決定され、石油分の含有量が70%以上のものは第27.10項に、石油分の含有量が70%未満のものは第34.03項に分類される。

さらには、第27.10項に分類されるものは石油税が課されるため、石油分の含有量を正確に定量することが重要な問題となり、これまで幾多の報告がなされてきた^{1), 2), 3), 4)}。

従来、調製潤滑剤には主たる潤滑成分である石油とその目的に応じた添加剤が含有されていたが、近年、石油成分に類似した物理的特性を有するポリアルファオレフィン（以下PAO）が開発され、潤滑成分の一部又はすべてがPAOである調製潤滑剤が増加してきた。

PAOはデセンを重合させたものであり、その重合度によってPAO2（デセンの2量体を主としたもの）、PAO4（デセンの3量体を主としたもの）、PAO6（デセンの3~5量体からなるもの）等が製造されている。これらのPAOについては、関税率表第27類注2に記載されている分留性状によりその分類が決定される。すなわち、関税率表第27類注2に記載されている減圧蒸留

試験の結果、留出量60%のものは第27類に、留出量が60%未満のものは第39類に分類される。現在までの研究において、3量体以上の高分子量のPAO、すなわちPAO4、PAO6等は、39類に分類されることが明らかにされている⁵⁾。

ところで、現行の関税分類では関税率表に記載されている石油分とは第27類に分類される脂肪族炭化水素を主としたものをいい、39類のPAOについては石油分とみなされない。また、調製潤滑油中の石油分の定量は税関分析法No.301により行うこととなっているが、この分析法を用いた場合、石油分である潤滑油と39類に分類されるPAOが混合された調製潤滑剤については、潤滑油とPAOが合算して算出され、正確な石油分の定量ができない。また、ガスクロマトグラフを使用した場合、潤滑油及びPAOは、その保持時間がほとんど一緒であり、ピークが分離しないため従来の面積比による定量を行うことができない。

現在、このようなガスクロマトグラフで分離できないものの定量方法として最小二乗法が使われており、すでに最小二乗法を用いた潤滑油とPAOの混合物における石油分の定量が研究報告されている⁶⁾。

今回、我々はこの方法に再度着目して種々の潤滑油とPAOの混合物における石油分の定量について再度検討するとともに、

*大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 千葉県松戸市岩瀬531

統計的手法であり近年鑑識化学や調製油脂の分析などで報告されている多変量解析^{7), 8)}を用いて、当該調製潤滑剤の原料である潤滑油及びPAOの入手の必要性について論じることとした。

2. 実験

2.1 試料

潤滑油: SAE10相当のもの3種(A社, B社, C社)

SAE20相当のもの2種(A社, B社)

SAE30相当のもの2種(A社, B社)

SAE50相当のもの1種(A社)

PAO: PAO4(D社)

他社製造のPAO4相当のもの2種(E社, F社)

PAO6(D社)

他社製造のPAO6相当のもの2種(E社, F社)

現行の関税分類において、石油分の含有量が70%付近のものが分析上問題となってくる。

従って、最小二乗法及び多変量解析に用いる試料として、入手した潤滑油及びPAOのほか、潤滑油及びPAOを9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5に混合したものを使用した。

2.2 分析機器

ガスクロマトグラフ: HP6890 (Hewlett Packard)

カラム: DB-1HT 30m × 0.25mm 膜厚 0.1 μm

オープン温度: 100 (0min) - 380 (15min) 升温速度
10 / min

注入温度: 400

検出器: FID, 400

キャリアーガス: He 流量 1ml / min

注入モード: スプリット (20:1)

2.3 定量計算

最小二乗法及び多変量解析の計算は市販のソフトを用いた。

最小二乗法及び多変量解析の計算に用いるガスクロマトグラムの処理は、以下の手順で行った。

2.3.1 最小二乗法

標準の潤滑油、PAO及び潤滑油とPAOの混合物のガスクロマトグラムをそれぞれ1分単位でピーク分割する(Fig.1)。標準の潤滑油、PAO及び潤滑油とPAOの混合物の各分割ピーク(15~20個程度)の面積から、各分割ピークについて

$$Y_i = aX_{1i} + bX_{2i} + C$$

$$\begin{cases} Y_i: \text{潤滑油とPAOの混合物のピーク (i本目)} \\ X_{1i}: \text{潤滑油のピーク (i本目)} \\ X_{2i}: \text{PAOのピーク (i本目)} \end{cases}$$

が成り立ち、15~20個程度のピークについて誤差が最も小さくなるa, bを最小二乗法で求め、潤滑油の含有率(a/(a+b))とPAOの含有率(b/(a+b))を算出した。

2.3.2 多変量解析

データベースの作成

Fig.1で分割したピーク(潤滑油、PAO及び潤滑油とPAOの混合物)をそれぞれ他のピークで割り、マトリックスを作成する(Table 1)

各ピークの評価

マトリックスのなかで最も標準偏差の小さいピークを選択する。

市販ソフトによる計算

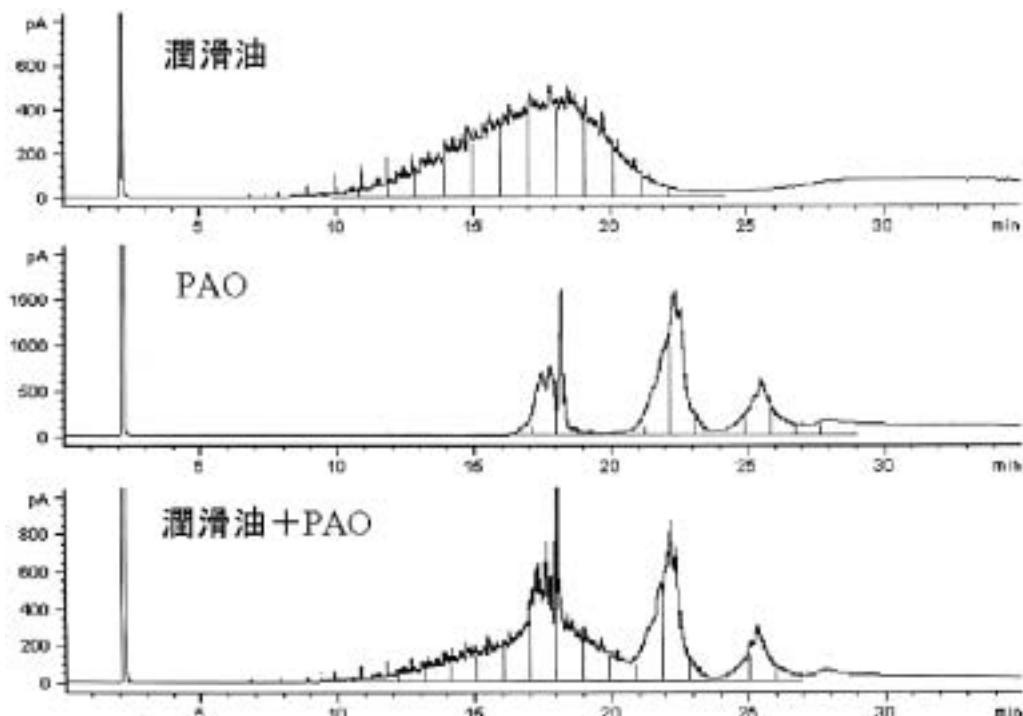


Fig.1 Treatment of chromatogram of mineral oil, PAO and these mixture

Table 1 Matrix data

PAO4 : SAE10 = 5 : 5

Area	244	724.7	1544.5	2842.1	4807.8	7179	9142.1	18745	55012	25722.6	9406.1	5279.2	8553.1	4711.2
244	1.0336691	0.15798	0.0858552	0.050751	0.033988	0.02689	0.013017	0.004435	0.009486	0.025941	0.046219	0.028528	0.051791	
724.7	2.970082		1.0469213	0.254988	0.150734	0.100947	0.079271	0.039861	0.013173	0.028174	0.077046	0.137275	0.08473	0.153825
1544.5	6.329918	2.131227		1.0543436	0.321249	0.215141	0.168944	0.082395	0.028076	0.060044	0.164202	0.292563	0.180678	0.327836
2842.1	11.64795	3.921761	1.840142		1.0591144	0.395891	0.31088	0.151618	0.051663	0.11049	0.302155	0.538358	0.332289	0.603265
4807.8	19.7041	6.634193	3.112852	1.691636		1.0669703	0.525897	0.255484	0.087395	0.186891	0.511136	0.910706	0.562112	1.020504
7179	29.42213	9.906168	4.648106	2.525949	1.493199		1.0705268	0.382982	0.130499	0.279093	0.763228	1.358865	0.839345	1.523816
9142.1	37.46762	12.61501	5.919132	3.216671	1.901514	1.27345		1.0487709	0.166184	0.355411	0.971933	1.731721	1.068864	1.940503
18745	76.82377	28.86588	12.13661	6.595475	3.898873	2.611088	2.050404		0.340744	0.728737	1.992856	3.550727	2.191603	3.978816
55012	225.459	75.91003	35.818	19.38611	11.44224	7.662906	6.017436	2.934756		1.2138664	5.8484545	10.42052	6.43182	11.67688
25722.6	105.42026	35.49414	16.65432	9.050561	5.350181	3.580304	2.813642	1.372238	0.467582		1.2734872	4.872443	3.007401	5.459883
9406.1	38.54959	12.9793	8.090062	3.30955	1.955425	1.310224	1.028877	0.501792	0.170983	0.365675		1.1.781728	1.00973	1.99854
5279.2	21.63607	7.28467	3.418064	1.8575	1.098049	0.735367	0.57746	0.281632	0.065965	0.205236	0.561253		1.0.617227	1.120564
8553.1	35.05309	11.80226	5.537779	3.00943	1.779005	1.191405	0.835873	0.456287	0.155477	0.332513	0.909314	1.620151		1.1.815482
4711.2	19.3082	6.500697	3.050308	1.657648	0.979908	0.656247	0.51533	0.251331	0.085039	0.183154	0.500866	0.892408	0.550818	
average	45.05662	15.17016	7.110041	3.868201	2.286662	1.531385	1.202548	0.586493	0.199844	0.427399	1.168796	2.082477	1.28536	2.333549
standard deviation	59.37159	19.98988	9.37952	5.097171	3.01316	2.017923	1.584611	0.772828	0.263337	0.563188	1.540135	2.744103	1.693733	3.074942

選択したピークにつき偏差値を算出し、その偏差値を用いて市販ソフトにより定量計算を行う。

3. 結 果

3.1 最小二乗法

まず、調製潤滑剤の原料である潤滑油及び PAO が入手できた場合、最小二乗法を用いて分析ができるか否か検討した。

最小二乗法による計算結果と実際の配合割合との相関関係を Fig.2 及び Table2 に示す。PAO4, PAO6 と潤滑油の混合物についていずれも相関係数が約 0.999 の良好な直線が得られた。す

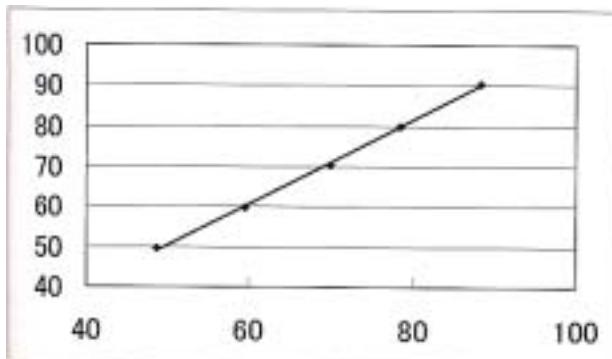


Fig.2 Relationship between calculation result and mixture rate
PAO4 + SAE10

X-axis : mixture rate (%) Y-axis : calculation results (%)

Table 2 Relationship between calculation result and mixture rate by least square method

X = mixture rate, Y = calculation result

D社	PAO4		PAO6	
	equation	r _s	equation	r _s
SAE10	Y=1.0357X-1.4356	0.9989	Y=1.0163X-3.2762	0.9932
SAE20	Y=0.9584X+4.8702	0.9987	Y=1.1440X-10.734	0.9987
SAE30	Y=1.0346X-0.6259	0.9988	Y=1.0946X-9.7442	0.9998
SAE50	Y=0.9438X+4.8910	0.9988	Y=1.0282X-1.2158	0.9981

なわち、この検量線を用いることで計算結果から実際の配合割合を算出できる。このことから、原料である潤滑油及び PAO の入手が可能な場合、定量分析は可能である。

3.2 多変量解析

実際に輸入される調製潤滑剤について、原料の入手が困難な場合が多い。よって、原料が入手できない場合を想定して多変量解析による定量分析が可能か否か検討した。

多変量解析による計算結果を Table 3~4 に示す。原料である潤滑油が入手でき、PAO が入手できなかった場合、定量結果と実際の配合割合との差は 3% 以内という結果となった (Table 3)。今回入手した PAO についてガスクロマトグラムを比較してみると (Fig.3~4)、PAO4, PAO6 ともにメーカーの違いによるクロマトパターンの違いはほとんどみられないため、多変量解析による定量分析では計算結果と実際の配合割合との間に 3% 以内の差が生じる結果となったものと考えられる。

次に、原料である PAO は入手でき、潤滑油が入手できなかた場合の結果を Table 4 に示す。SAE10 相当の潤滑油が入手できなかた場合、定量結果と実際の配合割合の間に 5% 程度の差が生じる結果となった。今回入手した SAE10 相当の潤滑油につ

いてガスクロマトグラムを比較してみると(Fig.5)、各メーカーから入手した SAE10 相当の潤滑油では、ピーク形状が異なっていることがわかる。多変量解析はピークを分割し最も寄与率の高い成分を抽出して計算する方法であるが、SAE10 相当のも

のではピークの形状がかなり異なっているため、定量結果に影響を及ぼすものと思われる。

一方、SAE20 相当の潤滑油、SAE30 相当の潤滑油については、原料である潤滑油が入手できなかった場合、定量結果と実際の

Table 3 Calculation results of lubricating oil contents by multivariate analysis method

Using for calculation		Calculation results by Multivariate analysis (lubricating oil)	Mixture rate (lubricating oil)	actually mixed	
Lubricating oil	PAO			lubricating oil	PAO
A社 SAE10	D社 PAO4	70.2%	70.2%	A社 SAE10	E社
A社 SAE20	D社 PAO4	69.8%	69.8%	A社 SAE10	E社
A社 SAE30	D社 PAO4	69.2%	70.3%	A社 SAE10	E社
A社 SAE10	D社 PAO6	66.6%	69.5%	A社 SAE10	F社
A社 SAE20	D社 PAO6	70.0%	69.8%	A社 SAE20	F社
A社 SAE30	D社 PAO6	71.7%	69.8%	A社 SAE30	F社

Table 4 Calculation results of lubricating oil contents by multivariate analysis method

Using for calculation		Calculation results by Multivariate analysis (lubricating oil)	Mixture rate (lubricating oil)	actually mixed	
Lubricating oil	PAO			lubricating oil	PAO
A社 SAE10	PAO4	66.4%	69.6%	B社 SAE10	PAO4
A社 SAE10	PAO4	67.9%	69.9%	C社 SAE10	PAO4
A社 SAE10	PAO6	69.6%	70.0%	B社 SAE10	PAO6
A社 SAE10	PAO6	64.9%	69.6%	C社 SAE10	PAO6
A社 SAE20	PAO4	67.6%	69.5%	B社 SAE20	PAO4
A社 SAE30	PAO4	67.5%	69.6%	B社 SAE30	PAO4
A社 SAE20	PAO6	69.1%	69.5%	B社 SAE20	PAO6
A社 SAE30	PAO6	72.1%	69.8%	B社 SAE30	PAO6

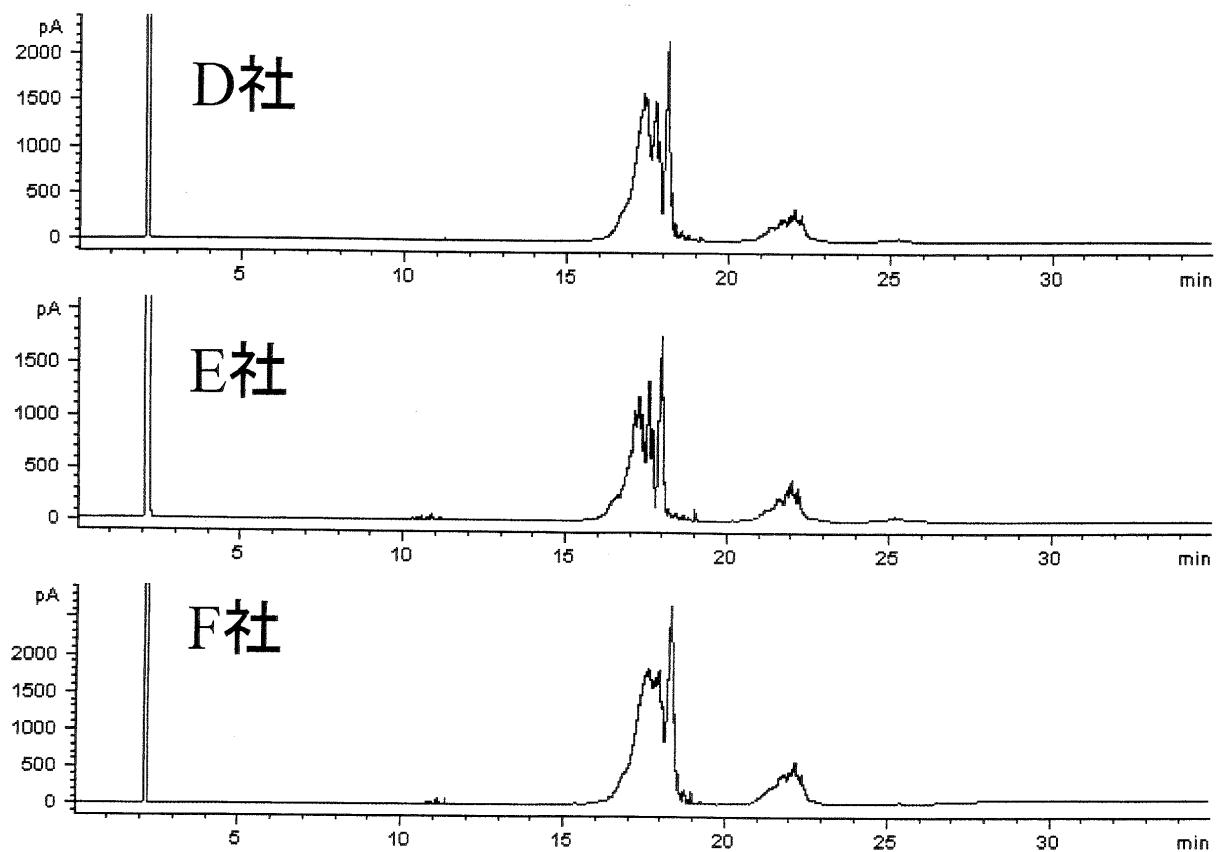


Fig.3 Gas - chromatogram of Poly - - olefins (PAO4)

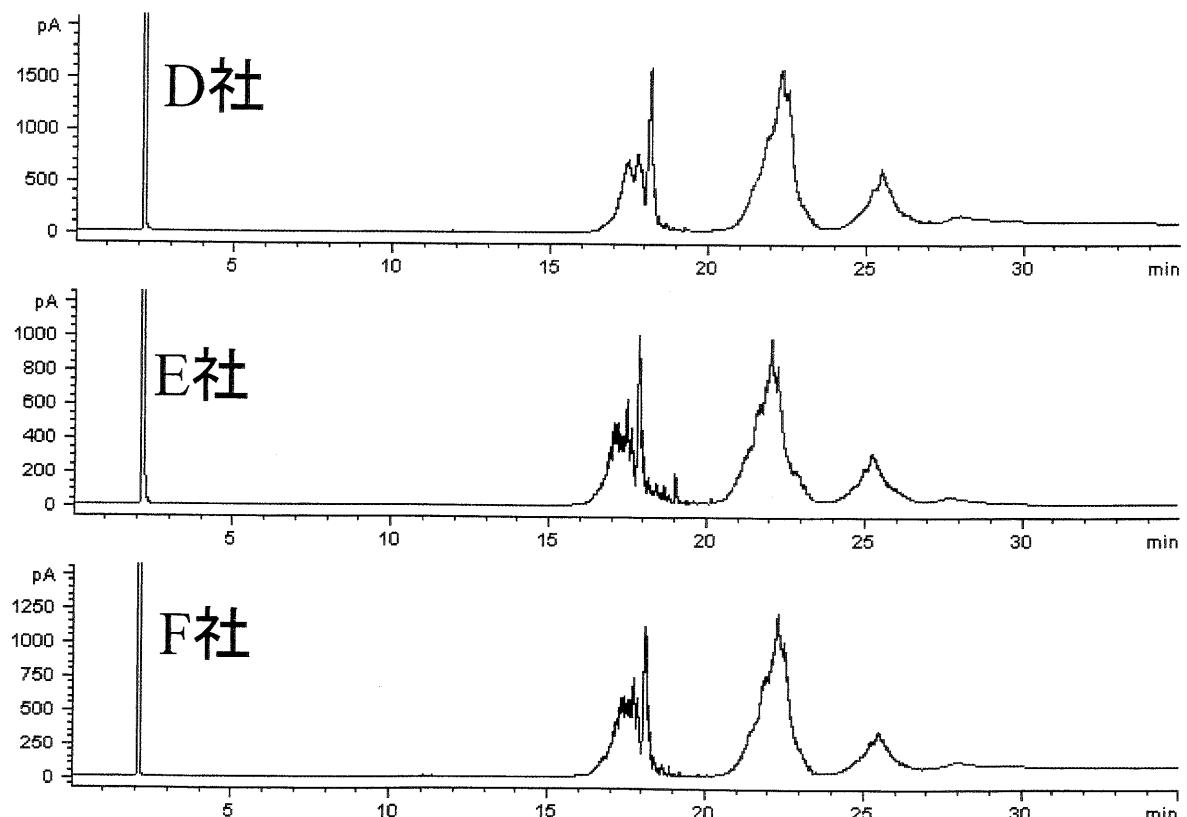


Fig.4 Gas - chromatogram of Poly - - olefins (PAO6)

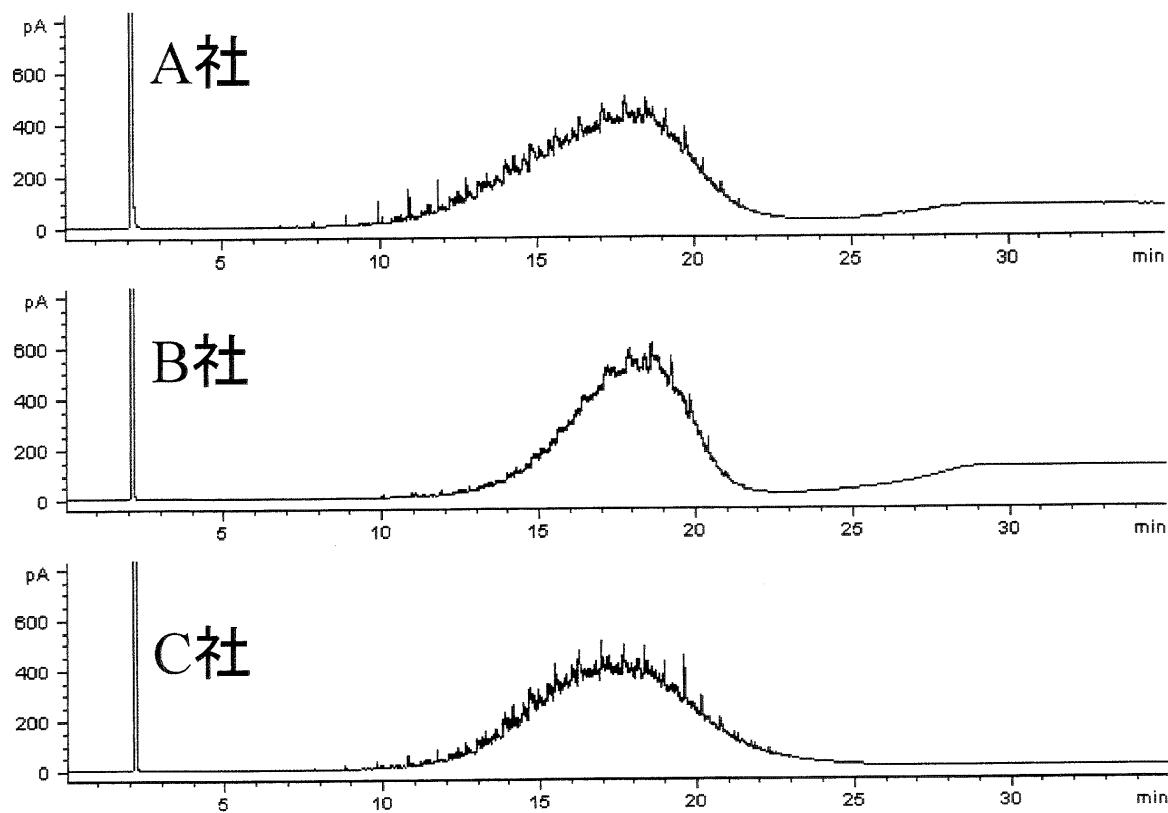


Fig.5 Gas - chromatogram of lubricating oil (SAE10)

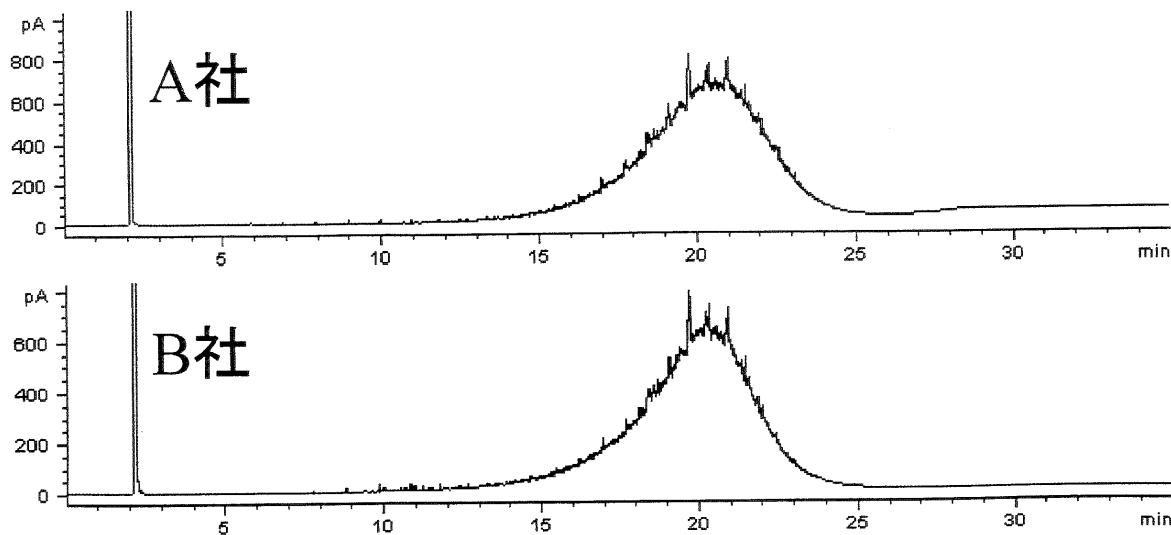


Fig.6 Gas - chromatogram of lubricating oil (SAE20)

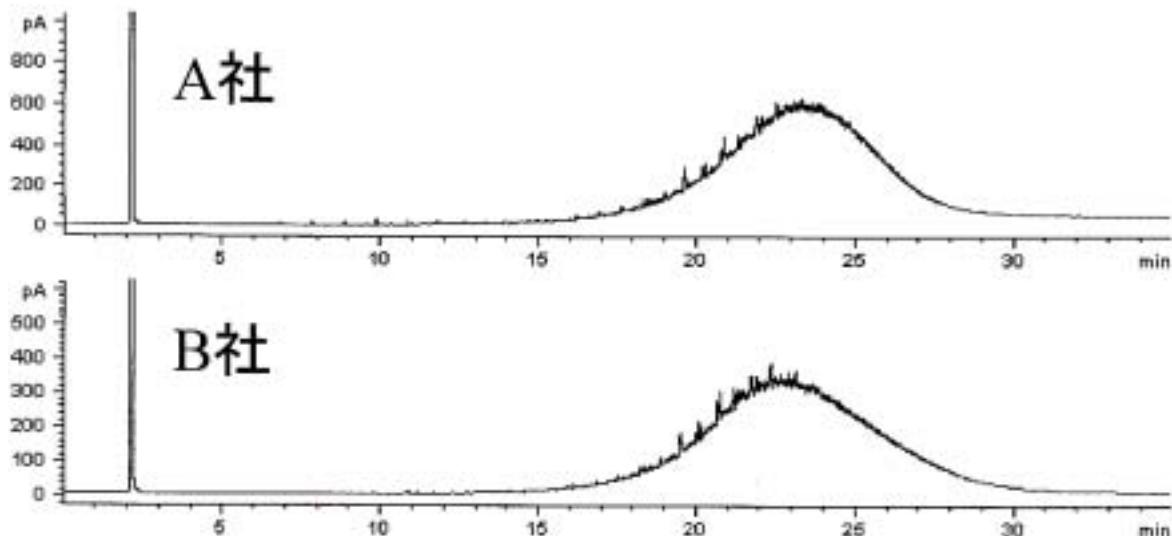


Fig.7 Gas - chromatogram of lubricating oil (SAE30)

配合割合との差は2%程度であった。今回入手した潤滑油のガスクロマトグラム(Fig.6~7)ではピーク形状が類似しているため、定量分析への影響が少ないものと考えられる。

4. 要 約

PAOを含む調製潤滑剤中の石油分の定量分析結果は以下のとおりである。

- 1) 原料である潤滑油及びPAOの入手が可能な場合、最小二乗法を用いて定量分析は可能である。
- 2) 原料である潤滑油入手し、他社製のPAOを使用した場合、多変量解析を用いて3%程度の差を生じる場合がある。

3) 原料であるPAO入手し、他社製の潤滑油を使用した場合、多変量解析を用いて5%程度の差を生じる場合がある。

以上これらの結果をまとめてみると、PAOを含有する調製潤滑剤の石油分を定量する場合、当該調製潤滑剤の原料である潤滑油及びPAOの入手が必要であると考えられる。

最後に、本研究を遂行するにあたり、多変量解析の手法について適切な助言を下さった愛知県警察刑事部科学捜査研究所三井利幸氏及び潤滑油及びPAOを提供していただいた横浜税関業務部分析部門の方々に深く感謝の意を申し上げます。

文 献

- 1) 大野幸雄：関税中央分析所報 19, 1 (1978)
- 2) 早野弘道、大野幸雄：関税中央分析所報 19, 119 (1978)
- 3) 有銘政昭、加藤時信：関税中央分析所報 24, 81 (1983)
- 4) 加藤時信、杉本成子：関税中央分析所報 24, 85 (1983)
- 5) 長井哲也、岩本秀平、天野千秋：関税中央分析所報 31, 41 (1992)
- 6) 長井哲也、藤村徹：関税中央分析所報 33, 75 (1994)
- 7) 三井利幸：分析化学のための多変量解析法（日本図書出版協会、1993）
- 8) 伊藤聰美、武藤辰雄、古橋輝彦、長井哲也、三井利幸：関税中央分析所報 39, 21 (2000)