

固相抽出法による潤滑油中の石油分の定量法

宮澤 慎介*、池田 英貴*、鈴木 稔*

Determination of Petroleum Content in Lubricant by Solid Phase Extraction

Shinsuke MIYAZAWA*, Hideki IKEDA* and Minoru SUZUKI*

*Yokohama Customs Laboratory

2-1-10, Shin-Urashima-chou, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0031 Japan

Petroleum-base and bituminous-oil-base lubricants are given different tariff numbers according to specific gravity and the content of petroleum or bituminous oil, resulting in variations in tariffs. Therefore, the petroleum content must be determined for lubricant classification. The method provided in Customs Analytical Method No. 301: "Quantitative method for analyzing the petroleum content in lubricant" has disadvantages in that it includes a time-consuming step for the elution of the petroleum content and that a large amount of solvent must be used. To reduce both the time and amount of solvent used for the elution, we experimented on determining the petroleum content by solid phase extraction and found that the method could be useful for quickly and easily determining the petroleum content in lubricant.

1. 緒 言

潤滑油とは、固体表面に存在することにより、固体同士の接触又は摩擦による劣化や破損を防止するためのものである。自動車又は船舶のエンジンオイル、ギアオイル、コンプレッサー等の機械の作動油、金属加工油等に幅広く使用されており、機械を円滑に作動させるための非常に重要な役割を果たしている。多くの潤滑油は、一般にベースオイルと呼ばれる石油及び歴青油を主成分としており、用途に応じた添加剤を含有している。潤滑油の性質は、主にこの添加剤の種類及びその含有量により大きく異なる。

石油又は歴青油を基とする潤滑油は、比重及びその主成分である石油又は歴青油の含有量（以下、石油分と略称する。）により税表番号が決定される。また、税率格差もあることから、当該潤滑油を分類するためには石油分の定量が重要となる。

潤滑油中の石油分の定量は、税関分析法 No.301「潤滑油中の石油分の定量分析法」に規定されているソックスレー抽出法により行なっている^{1)~4)}。ソックスレー抽出法は、良好な定量結果が得られる分離精製法であるが、石油分の溶出に長時間を要する、多量の有機溶媒が必要である等の問題点が存在する。

分離精製法には、1970 年代に高速液体クロマトグラフィーの理論展開の過程で考案された固相抽出法（以下、SPE 法と略記する。）がある。SPE 法とは、固相－液相あるいは固相－気相間の物質の分配を利用する分離法であり、化学結合型シリカ、アルミナ、活性炭等の充填剤を固定相とし、これに試料を保持・吸着させた後、

移動相として適当な溶媒を用い、目的物質を選択的に抽出・分離精製を行う方法である。

SPE 法は、ソックスレー抽出法と同じ原理であるが、1 回の抽出で分析が終了するため、短時間かつ少量の溶媒による分析が可能である。また、その有用性が実証されるに伴い、適用範囲も拡大し、医学、薬学、食品、化学工業及び環境分野で広く採用されている。

そこで、本研究では、SPE 法を用いた迅速かつ簡便な石油分の定量を試みたので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 試料

石油分が既知の潤滑油 2 種（出光興産提供）
潤滑油基油 2 種（出光興産提供）
ジフェニルアミン系酸化防止剤（出光興産提供）
潤滑油 6 種（分析依頼された輸入品）

2. 1. 2 試薬

石油エーテル（和光純薬工業製）、ベンゼン（和光純薬工業製）、トルエン（和光純薬工業製）、メタノール（和光純薬工業製）、シリカゲル（100～200 メッシュ）（和光純薬工業製）、活性アルミナ（200 メッシュ）（和光純薬工業製）

* 横浜税関業務部 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 2-1-10

2. 2 分析器具及び分析機器

2. 2. 1 分析器具

ソックスレー抽出管（桐山製作所製）、
固相抽出管（バリアン製、島津ジーエルシー製）
ボンドエルト（シリカゲル、シアノプロピル、アルミナ）
STRATA（シリカゲル、アミノプロピル、アルミナ）
SPE 用ポリプロピレン製リザーバー 60 ml（スペルコ製）

2. 2. 2 分析機器

フーリエ変換赤外分光光度計 Nicolet 750 II（サーモフィッシャー
サイエンティフィック製）

2. 3 実験

2. 3. 1 SPE 法の最適条件の検討

2. 3. 1 (1) 充填剤の種類及びその使用量の検討

税関分析法と同じシリカゲル、アルミナの他に潤滑油の分析例がみられる⁵⁾シリカゲルをシアノプロピル基で修飾したものについて、試料として輸入品 1 を用い、市販品の充填量の異なる数種類の固相抽出管を用いて検討した。

2. 3. 1 (2) 使用溶媒及びその使用量の検討

溶出に使用する溶媒に関して、その種類及び使用量を検討した。試料は上記 2. 3. 1 (1) と同様に輸入品 1 を用いた。

2. 3. 2 税関分析法 No.301 との比較

10 種類の試料について、税関分析法 No.301 及び今回採用した条件による SPE 法により石油分を定量し、比較した。

3. 結果及び考察

3. 1 SPE 法の最適条件

3. 1. 1 充填剤の種類

約 150 mg の試料に対し、シリカゲルを 500 mg 充填した固相抽出管を用いた場合の石油エーテル溶出分及びトルエン溶出分の赤外吸収スペクトル（以下 IR スペクトルと略記する。）を Fig.1 に示す。SPE 法は、税関分析法 No.301 と同様に良好な分離結果が得られることがわかる。

一方、シアノプロピル基で修飾したシリカゲルを充填した固相抽出管を用いた場合、メタノールによる溶出の際、淡黄色の特異臭を有する不純物が大量に発生したため、定性・定量には適さないと判断し、充填剤にはシリカゲル及びアルミナを採用することとした。

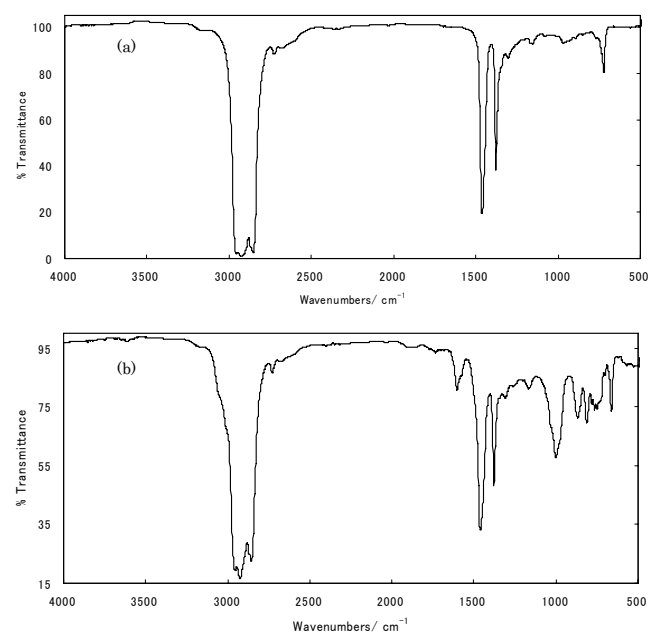


Fig.1 Infrared spectra of petroleum ether and toluene elution by SPE

(a) petroleum ether elution

(b) toluene elution

sample: import 1, 150 mg

filler in SPE : silica gel, 500 mg

3. 1. 2 充填剤の量

試料採取量は、税関分析法 No.301 において約 1 g と規定されており、SPE 法においても、原理は同様であるため、最終的な定量法は税関分析法と同様とした。SPE 法は、固相充填量の 5% の物質を吸着できると言われている⁶⁾。一般的に、潤滑油中の添加剤の量は 10~30% であるため、石油分の定量には、計算上では 6 g 程度の固相を充填したものを用いればよいことになる。しかし、輸入品全般を分析対象としているため、石油分の含有量が極端に低い試料にも対応しなければならないことから、10~20 g 程度の充填剤が必要であると判断した。

市販されている固相抽出管は、シリカゲル 10 g 及びアルミナ 2 g を充填したものもあるが、単価が比較的に高額（900 円前後/1 本）であるため、低単価であるポリプロピレン製の固相抽出用リザーバーを用い、市販のシリカゲル約 10 g 及びアルミナ約 6 g を充填する方法を採用した。

3. 1. 3 使用溶媒及びその使用量

税関分析法 No.301 では、脂肪族炭化水素の溶出溶媒として石油エーテル、芳香族炭化水素の溶出溶媒としてベンゼンが規定されている。

ベンゼンは、発がん性が認められ、極めて有害な物質であり、分析担当者の健康管理面において好ましくないことから、本研究ではベンゼンの代替としてトルエンを用いた。

シリカゲル約 10 g 及びアルミナ約 6 g を充填した固相抽出管に輸入品 1 を約 1 g 保持させ、分析を行なった。SPE 法及び税関分析法 No.301 による、導入した石油エーテル量と溶出した物質量の関係を Fig.2 に示す。また、SPE 法及び税関分析法 No.301 による、

導入したトルエン量又はベンゼン量と溶出した物質量の関係を Fig.3 に示す。

Fig.2 から、SPE 法の石油エーテル溶出分に関しては、税関分析法 No.301 により定量した石油エーテル溶出分に徐々に近付き、120 ml 流したところで両者の差は約 1 % となることがわかる。この差は、SPE 法では石油分が全量溶出せずに固相抽出管内に留まっているためと考えられる。

Fig.4 及び Fig.5 に示すとおり、SPE 法による石油エーテル溶出分及びトルエン溶出分の I R スペクトルは、各々、税関分析法による石油エーテル溶出及びベンゼン溶出分の I R スペクトルとほぼ一致する。

このことから、芳香族炭化水素の溶出溶媒をベンゼンからトルエンに変更した場合も、溶出される物質に差はなく、石油分と添加剤との分離は良好なことがわかる。また、トルエン溶出分に関しては、Fig.3 から、20 ml 流したところで全量回収していることがわかる。

以上から、石油エーテルの使用量は 120 ml、トルエンの使用量は 40 ml とし、メタノールについては、トルエンと同様に 40 ml とした。

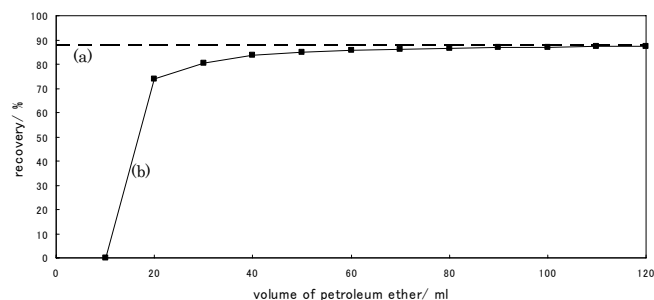


Fig.2 Relationship between volume of petroleum ether and recovery
(a) final recovery by Soxhlet extraction method
(b) recovery by SPE method
sample: import 1, 1 g
filler in SPE: silica gel 10 g and alumina 6 g

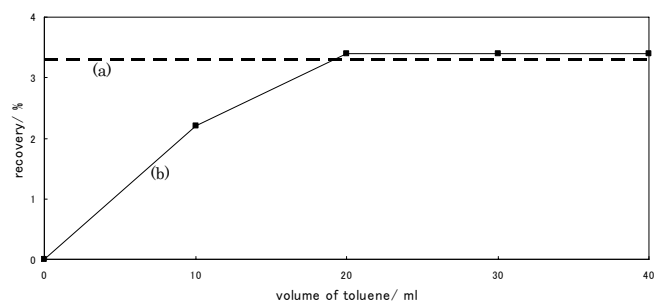


Fig.3 Relationship between volume of toluene and recovery
(a) final recovery by Soxhlet extraction method
(b) recovery by SPE method
sample: import 1, 1 g
filler in SPE: silica gel 10 g and alumina 6 g

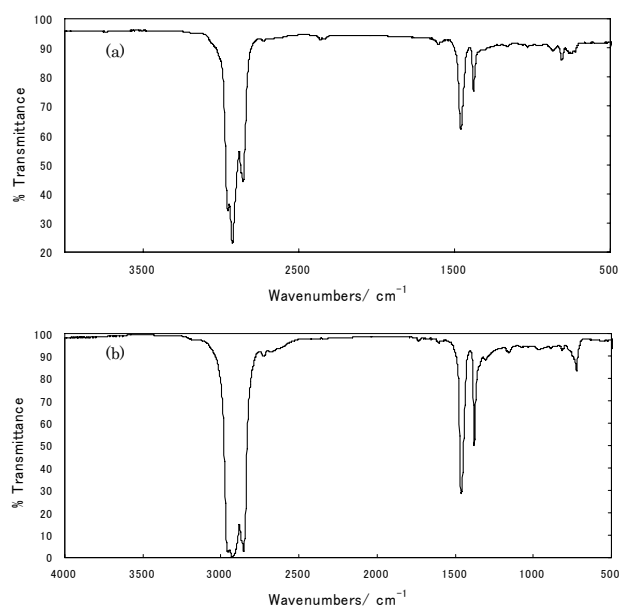


Fig.4 Infrared spectra of petroleum ether elution by SPE and Soxhlet extraction method
(a) SPE method
(b) Soxhlet extraction method
sample: import 1, 1 g

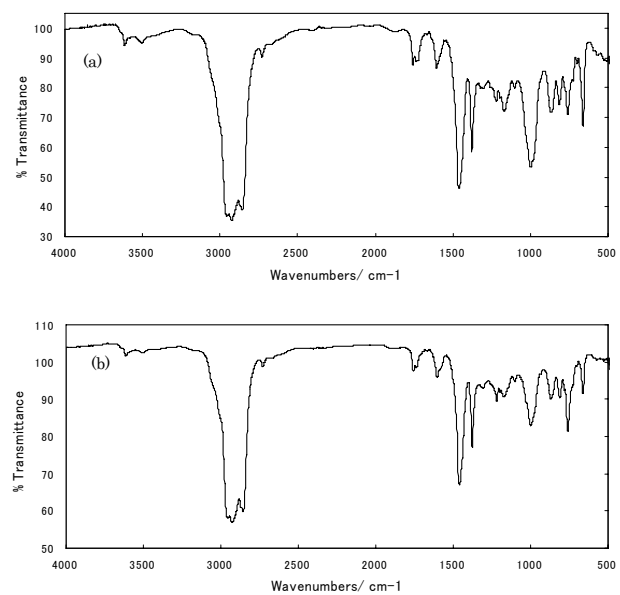


Fig.5 Infrared spectra of toluene elution by SPE method and benzene elution by Soxhlet extraction method
(a) toluene elution by SPE method
(b) benzene elution by Soxhlet extraction method
sample: import 1, 1 g

3. 2 SPE 法と税関分析法 No.301 の比較

各種試料及び動粘度の異なる 2 種の潤滑油基油にジフェニルアミン系酸化防止剤を約 5 wt%になるように添加したものについて、税関分析法 No.301 及び今回採用した SPE 法の条件で定量した値を Table 2 に示す。SPE 法による石油エーテル溶出分に関しては、動粘度の違いに関わらず、すべての試料において、税関分析法と比較して約 1%低い定量結果となった。

輸入品 2 については、Fig.6 の石油エーテル溶出分の IR スペクトルを各々比較すると、SPE 法を用いた場合も税関分析法を用いた場合と同様に脂肪族炭化水素を分離していることがわかる。また、Fig.7 のベンゼン溶出分及びトルエン溶出分の IR スペクトルから、芳香族炭化水素の溶出溶媒をベンゼンからトルエンに変更した場合も溶出する物質に差はないことがわかる。

Table1 Recovery of base oils by SPE and Soxhlet extraction method

sample	Recovery by SPE/ %	Recovery by Soxhlet extraction/ %
import 1	86.9	87.6
import 2	94.6	95.9
import 3	98.9	99.4
import 4	0	0
import 5	87.3	88.4
import 6	88.3	89.2
commercial 1 (base oil content 90-95 %)	91.3	92.8
commercial 2 (base oil content 70-80 %)	73.8	74.9
standard 1 (base oil content 94.9 %)	93.5	94.3
standard 2 (base oil content 95.0 %)	93.6	94.5

4. 要 約

SPE 法を用いた潤滑油中の石油分の定量法の最適条件を検討し、当該法を用いた石油分の定量値と税関分析法 No.301 による定量値とを比較した。

SPE 法による定量値は、税関分析法 No.301 と比較して約 1 % 低い値を示したが、分析時間及び使用溶媒量は、大幅に削減することができた。さらに、有害性の高いベンゼンをトルエンに変更することにより、健康管理面においても改善が図れた。

今後は、より迅速かつ簡便な分析のため、分析試料（石油分の含有量）に応じ、充填剤の充填量及び使用溶媒量をさらに検討する必要があると考える。

本実験にあたり、試料の提供とともに、貴重なご助言をくださいました出光興産株式会社菅野法仁氏に厚く感謝申し上げます。

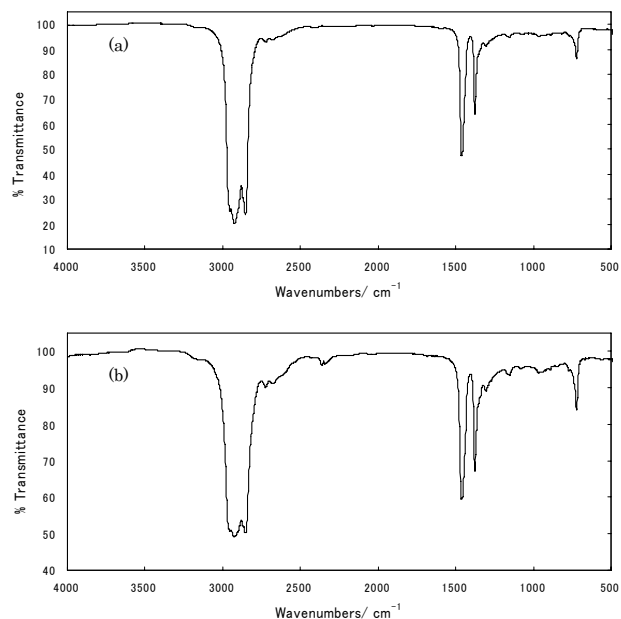


Fig.6 Infrared spectra of petroleum ether elution by SPE and Soxhlet extraction method
(a) SPE method
(b) Soxhlet extraction method
sample: import 2, 1 g

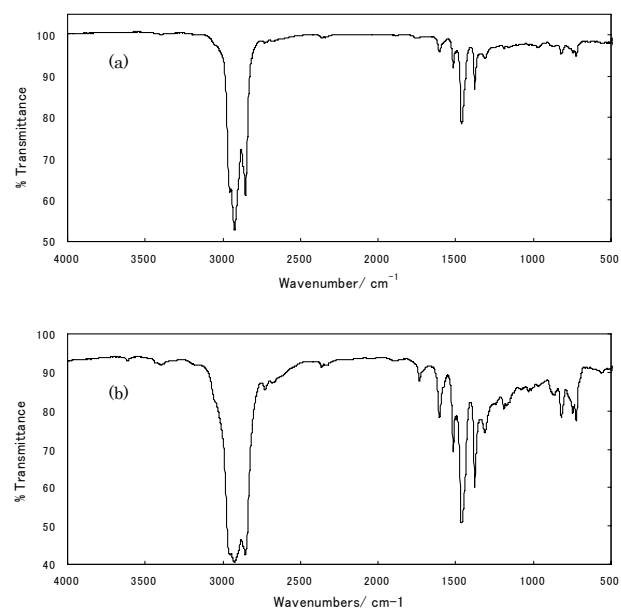


Fig.7 Infrared spectra of toluene elution by SPE method and benzene elution by Soxhlet extraction method
(a) toluene elution by SPE method
(b) benzene elution by Soxhlet extraction method
sample: import 2, 1 g

文 献

- 1) 大野幸雄, 節田功, 井沢賢司: 関税中央分析所報, 3,65 (1966).
- 2) 入江隆夫, 大野幸雄: 関税中央分析所報, 12,95 (1971)
- 3) 大野幸雄, 入江隆夫: 関税中央分析所報, 12,101 (1971)
- 4) 大野幸雄, 入江隆夫: 関税中央分析所報, 19,1 (1978)
- 5) 奥野正彦, 森本晴子: “海上保安庁研究成果報告書”, 平成 14 年度版
- 6) Nigel Simpson, K.C. Van Horne: “最新固相抽出法ガイドブック”, 第 1 版, p.26 (1996), (ジーエルサイエンス株式会社)