

¹H-NMR を用いた PAO を含有する潤滑油中の石油分の定量法について

小川 浩史*, 山岡 裕貴*, 鈴木 洋介*, 樋野 千寿*, 渡瀬 順司*

A Method for Determination of Petroleum Content in Lubricating Oil Preparations including Poly- α -olefins by ¹H-NMR

Hirofumi OGAWA*, Yuki YAMAOKA*, Yousuke SUZUKI*, Chitoshi HINO* and Junji WATASE*

*Tokyo Customs Laboratory, 2-7-11, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

Lubricating oil preparations containing poly- α -olefin (PAO) have increased since poly- α -olefin was developed. Lubricating oil preparations containing more than 70% petroleum oil are classified into chapter 27. Other preparations are classified into chapter 34. Therefore, it is necessary for customs to determine the petroleum oil contents in the preparation. Generally, separation of petroleum oil and additives in a lubricating oil preparation is conducted by customs laboratory method No.301. However, this method is not able to separate petroleum oil and poly- α -olefin.

In this paper, we studied a quantification method of petroleum content by using ¹H-NMR, and report obtained results.

1. 緒 言

エンジンオイルなどの調製潤滑油は、その石油又は歴青油の含有量（以下「石油分」という。）により関税率表上の所属が決定され、石油分が 70%以上のものが第 27.10 項、石油分が 70%未満のものが第 34.03 項にそれぞれ分類される。加えて、第 27.10 項に分類される潤滑油には関税の他に内国消費税として石油石炭税が課されるのに対して第 34.03 項の潤滑油は石油石炭税の対象とならないことから税率格差が大きいため、調製潤滑油中の石油分の正確な定量は重要である。現在、税関における調製潤滑油中の石油分の定量には、税関分析法 No.301 で定める連続溶出カラムクロマトグラフィー等を用いて石油分とそれ以外の成分とを分離する定量法（以下「従来法」という。）が用いられている。

従来の潤滑油は潤滑油基油として鉱物油が用いられていたが、これらの鉱物油と類似の物理特性を有するポリアルファオレフィン（以下「PAO」という。）が開発されて以降、潤滑油基油として PAO のみまたは鉱物油と PAO の混合物を用いたものが増加してきた。

PAO はデセンなどを重合させた合成ポリオレフィンであり、第 27 類注 2 に記載されている減圧蒸留法による分留性状によって、第 27 類の石油及び歴青油に含まれるか、第 39 類のポリマーに分類されるかが決定される。

石油分に当たらない第 39 類に分類される PAO を含有する潤滑油中の石油分の定量は、従来法では鉱物油と PAO を分離できないために、正確な石油分を算出できないという問題がある。鉱物油と PAO の分離は、ガスクロマトグラフィー（以下「GC」という。）を用いても保持時間が重なる場合が多いため、正確な石油分の算

出は困難である。このような PAO を含有する潤滑油中の石油分の定量法としては、GC による最小二乗法を用いた方法（以下「GC 法」という。）が報告されている¹⁾²⁾。しかしながら、この方法は測定データの処理が煩雑であることから多くの手間や時間がかかってしまう。

今回、我々は PAO の分子構造が鉱物油と比較して炭素鎖の枝分かれが少なく、全プロトンにおけるメチレンプロトンの比率が鉱物油に比べて高くなるという予想に基づき、¹H-NMR を用いた、より簡便な鉱物油と PAO の混合物中の石油分の定量法の検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料

鉱物油（市販品）：4 種（試料 A,B,C,D）

PAO（39 類）（市販品）：粘度 4cSt 相当 1 種（E 社）、粘度 6cSt 相当 2 種（E 社、F 社）、粘度 8cSt 相当 1 種（E 社）（cSt（センチストークス）= mm²/s）

2.2 分析機器及び測定条件

2.2.1 核磁気共鳴分光光度計(NMR)

機器：ECZ400S

溶媒：重クロロホルム（0.05 vol%TMS 含有）

パルス角：90°

待ち時間：10 s

積算回数：8 回

解析ソフト：JEOL Delta v5.1.3

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

2.2.2 ガスクロマトグラフィー (GC)

装置 : Agilent6890
カラム : DB-1HT 15 m×0.25 mm 膜厚 0.1 μm
オープン温度 : 100 °C(0 min) - 380 °C(15 min)
昇温速度 10 °C/min
注入口温度 : 400 °C
検出器 : FID, 400 °C
キャリアーガス : He 流量 1 mL/min
注入モード : スプリット (20:1)

2.3 実験方法

2.3.1 鉱物油及び PAO の ¹H-NMR スペクトル測定及び解析

鉱物油及び PAO の 10%重クロロホルム溶液をそれぞれ調製し、¹H-NMR スペクトルを測定した。得られたスペクトルについて、まず重クロロホルム中のトリメチルシランのシグナルを用いて、化学シフト値の補正を行った。補正後のスペクトルについて、まず鉱物油及び PAO の脂肪族炭化水素に由来するシグナルが全て含まれる様に積分範囲を 2.1–0.5ppm として積分を行った後、その積分範囲の低磁場側のシグナルをメチレンプロトン及びメチンプロトン、高磁場側のシグナルをメチルプロトンにそれぞれ由来するピークと見做して、1ppm を境に積分範囲を分割した(Fig.1). 分割して得られた低磁場側のシグナル強度をメチレンプロトン及びメチンプロトンに由来するシグナル強度 (以下、「メチレンプロトンシグナル強度」という.)、高磁場側のシグナル強度をメチルプロトンに由来するシグナル強度 (以下、「メチルプロトンシグナル強度」という.) とした。得られたメチレンプロトンシグナル強度とメチルプロトンシグナル強度から Eq.(1)によりメチレンプロトンシグナル強度比(%)を算出した。

$$R = \{A_1/(A_1+A_2)\} \times 100 \tag{Eq.(1)}$$

R:メチレンプロトンシグナル強度比(%)
A₁:メチレンプロトンシグナル強度
A₂:メチルプロトンシグナル強度

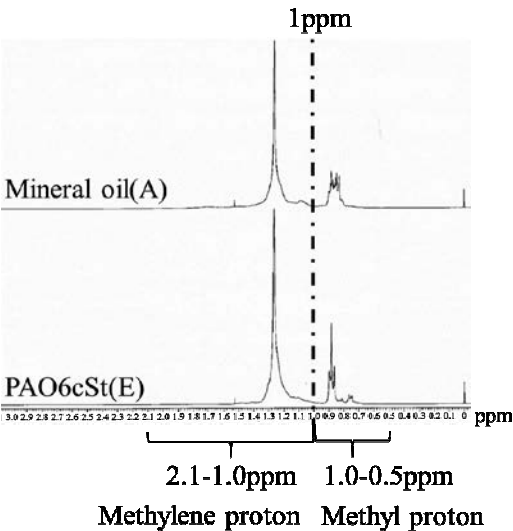


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of Mineral oil (A) and PAO6cSt (E)

2.3.2 鉱物油及び PAO の混合物の ¹H-NMR スペクトル測定及び解析

鉱物油及び PAO を 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 の比率で混合したサンプルを調製して、2.3.1 と同様に ¹H-NMR スペクトルの測定及び解析を行った。

2.3.3 検量線の作成及び GC 法との比較

2.3.2 で得られた鉱物油及び PAO の混合物の測定データから鉱物油の混合比(%)とメチレンプロトンシグナル強度比の相関関係を求め、得られた直線を検量線とした。また 2.3.2 で調製した鉱物油及び PAO の混合物について GC 法によっても石油分 (ここでは混合物中の鉱物油の割合) を算出し、¹H-NMR によって作成した検量線から算出される石油分と比較した。

2.3.4 原料の必要性の検討

実際に輸入される調製潤滑油については、原料の入手が困難であることが多いことから、2.3.3 で求めた検量線を、鉱物油及び PAO の組み合わせが検量線に使用したものと異なる組み合わせに対して適用し石油分を算出した。これにより、原料が入手できない場合に、原料でない入手可能な他の鉱物油及び PAO を用いて検量線を作成することで石油分が定量できるか検討した。

3. 結果及び考察

3.1 鉱物油と PAO のメチレンプロトンシグナル強度比の傾向

まず、PAO が鉱物油に比べて全プロトンにおけるメチレンプロトンの比率が高いことを確認するために、試料の鉱物油及び PAO の ¹H-NMR スペクトルを測定し、2.3.1 の通りにそれぞれのメチレンプロトンシグナル強度比を求めた。その結果を Table1 に示す。鉱物油については、ばらつきが大きいものの 70%前後の値となっているのに対して、PAO は 78–80%の範囲に収まっており、PAO の方が鉱物油に比べてメチレンプロトンシグナル強度比が大きい傾向にあることが確認できた。また PAO については粘度が高いほどメチレンプロトンシグナル強度比が大きいことが確認できた。

Table 1 Signal intensity ratio of the methylene proton

mineral oil	signal intensity ratio of methylene proton (%)	PAO	signal intensity ratio of methylene proton (%)
A	73.3	4cSt(E)	78.2
B	69.5	6cSt(E)	78.7
C	72.1	8cSt(E)	79.9
D	73.9	6cSt(F)	78.4

3.2 鉱物油と PAO の混合物の測定結果

本研究に用いた鉱物油 4 種及び PAO4 種の全ての組み合わせにおいて、鉱物油の混合比とメチレンプロトンシグナル強度比の相関関係は相関係数約 0.999 の直線となった (Fig.2, Table2). すなわち得られた直線を検量線として用いることで、¹H-NMR スペクトルのメチレンプロトンシグナル強度比から鉱物油と PAO の混合物中の鉱物油の混合比を算出できる。

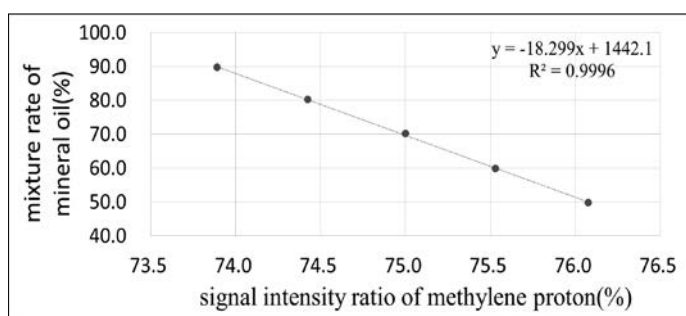


Fig. 2 Relationship between the mixture rate of mineral oil and signal intensity ratio of methylene proton mineral oil (A) and PAO 6cSt (E)

Table 2 Correlation coefficient (r2) of the relationship between mixture rate of mineral oil and signal intensity ratio of the methylene proton

mineral oil	A	B	C	D
PAO				
4cSt(E)	0.9984	0.9982	0.9989	0.9993
6cSt(E)	0.9996	0.9997	0.9994	0.9994
8cSt(E)	0.9991	0.9992	0.9996	0.9995
6cSt(F)	0.9996	0.9987	0.9990	0.9999

3.3 GC 法との比較

3.2 で求めた鉱物油の混合比とメチレンプロトンシグナル強度比の相関式を検量線として用いて各混合物中の石油分を算出し、その結果を GC 法による定量結果と比較した (Table3)。¹H-NMR 法, GC 法のどちらの手法によっても実際の鉱物油の混合比に対して誤差 1%未満のよい定量結果が得られた。このことから¹H-NMR を用いることで, GC 法と同様に石油分の定量が可能である。

Table 3 Comparison of calculation results by the GC method and by the ¹H-NMR method

Mixture rate of mineral oil (%)	Calculation results by	
	GC method (%)	¹ H-NMR method (%)
89.7	89.7	90.0
80.2	80.3	80.2
70.2	70.4	69.7
59.9	60.2	60.0
49.8	50.1	50.0

3.4 原料の必要性の検討結果

3.2 で PAO についてはその粘度とメチレンプロトンシグナル強度比に相関が確認できたことから, 原料の PAO が入手できない場合に粘度が同じ入手可能な PAO と原料の鉱物油によって作成した検量線によって石油分の定量が可能か検討を行った。粘度が同じでメーカーの異なる 6cSt 相当の PAO2 種と各鉱物油の混合物に

ついて, それぞれ別メーカーの PAO の検量線を用いて石油分の算出を行った。その結果を Table4 に示す。実際の鉱物油の混合比との誤差は最大で 3%程度であった。PAO は分子構造が決まっており, また潤滑油においてその粘度と平均分子量には相関があることから³⁾, 粘度が同じ PAO については, ¹H-NMR におけるメチレンプロトンシグナル強度比も同じになると考えられる。そのため粘度が同じ別メーカーの PAO の検量線を用いても誤差が 3%程度に収まったと考えられる。一方鉱物油については, メチレンプロトンシグナル強度比のばらつきが大きいため, 別の鉱物油の検量線を用いて石油分を算出しても誤差が非常に大きく, 石油分の定量は不可能であった。

Table 4 Calculation results of petroleum content by using the calibration curve of other mixtures

Actually mixed		Calculation results (%)	Mixture rate of mineral oil (%)	Calibration curve	
mineral oil	PAO			mineral oil	PAO
A	6cSt(E)	68.6	70.2	A	6cSt(F)
A	6cSt(F)	70.6	69.7	A	6cSt(E)
B	6cSt(E)	68.3	69.8	B	6cSt(F)
B	6cSt(F)	70.7	70.1	B	6cSt(E)
C	6cSt(E)	67.2	69.7	C	6cSt(F)
C	6cSt(F)	71.2	69.9	C	6cSt(E)
D	6cSt(E)	69.6	70.5	D	6cSt(F)
D	6cSt(F)	70.5	69.8	D	6cSt(E)

4. 要 約

本研究では, ¹H-NMR を用いた PAO を含有する潤滑油中の石油分の新規定量法の検討を行った。

鉱物油及び PAO の ¹H-NMR スペクトルから, メチレンプロトン由来のシグナル強度は鉱物油に比べて PAO の方が大きい傾向にあることが確認できた。

その傾向を利用し, 原料の鉱物油と PAO を任意の割合で混合して鉱物油の混合比と ¹H-NMR スペクトルにおけるメチレンプロトンシグナル強度比の相関関係を求めることで, その相関式を検量線として PAO を含有する潤滑油中の石油分の定量が可能である。また PAO については, GC で原料と同粘度であることが確認できている別の PAO による検量線を用いた場合, 誤差 3%程度で石油分を算出できる。鉱物油については, メチレンプロトンシグナル強度比のばらつきが大きく, 別の鉱物油による検量線を用いての石油分の算出は困難であった。

これらの結果から, 原料の鉱物油及び PAO が入手できた場合には, ¹H-NMR を用いることで GC 法に比べて簡便に PAO を含有する潤滑油中の石油分を定量することが可能である。

文 献

- 1) 長井 哲也, 藤村 徹: 関税中央分析所報 33, 75 (1994)
- 2) 山崎 幸彦, 平井 丈功, 倉嶋 直樹, 鈴木 稔: 関税中央分析所報 40, 37 (2000)
- 3) 小川 勝: 日本船用機関学会誌, 26, 685 (1991)