

ノート

石油分を含む潤滑調製剤を中心とするスプレー缶入り製品の分析法について

勅使河原 尚行, 平 木 祐 恵, 秋 枝 毅, 猪 間 進*

Analysis of Aerosol Lubricating Preparations containing Petroleum.

Teshigawara Naoyuki, Hiraki Sachie, Akieda Takeshi, Inoma Susumu

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan,

Aerosol lubricating preparations containing petroleum were examined to determine the petroleum content.

It was found that some of gas content (except for carbon dioxide) were dissolved in the sprayed sample. It took a lot of time for these gas to be volatilized fully if they were hested at least 100 °C. On the other hand, volatile solvent were gradually volatilized at room temperature. Further the amount of remaining gas in the sprayed sample were different by the degree of pushing the botton, the remaining gas content in the aerosol, using the extended tube at the nozzle, etc.

From these results, we recommend the following method to determine the petroleum content in aerosol lubricating preparations that sample in the aerosol are sprayed to 2000 ml of erlenmeyer flask at 15°C completely, and the sprayed sample are stirred for 3 hours and left in the water bath at 15°C. After 24 hours from spraying the sprayed sample are determined the petroleum content as depopellant sample.

1 緒 言

石油分を含む潤滑調整品は、石油分の含有率等により HS 分類が異なっている。

スプレー缶入り製品の噴射剤の HS 分類上の取扱いが平成 5 年 1 月から変更された。石油分を含む潤滑調製剤を中心とするスプレー缶入り製品の場合、従来は噴射剤を含めた全含有量に対して石油分の含有率を求めているが、今後は、噴射剤を除外した重量に対して石油分の含有率を求めることとなった。

現在、石油分を含む潤滑調製剤を中心としたスプレー缶入り製品の分析は、各税関によって分析法が異なっており、噴射剤の定義も一致していない。

今回、スプレー缶入り製品の分析法について基礎的な実験を行い、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

各種鉱油系ベースオイル、各種溶剤、ブタンガス
スプレー缶製品：CRC5-56〔呉工業(株)製〕等

輸入品 A (“CRC5-56” と称するもの) 等

2.2 装 置

電子上皿天秤：島津 EB-620 S-A

ガスクロマトグラフ：島津 GC-14A

カラム：キャピラリーカラム HT-5, 0.22mm×25m
恒温槽

2.3 実験方法

(1) 試料採取方法について（従来法との比較）

試料として市販の CRC 5-56を用いた。

① 噴射法

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

100ml メスシリンダーに噴射物を採取し、室温で4時間静置する。揮散したものを噴射剤とする。石油分の測定は、関税中央分析所参考分析法 No. 12により行った。

② 開缶法

一夜冷蔵庫に入れてスプレー缶を冷却する。翌朝、千枚通しで細孔をあけ、徐々に噴射剤を揮散させる。噴射の圧力が弱まったのち、開缶する。ビーカーに移し、室温で8時間静置後、15分間湯浴上で温める。揮散したものを噴射剤とする。石油分の測定は、関税中央分析所参考分析法 No. 12により行った。

(2) 噴射及び採取の条件について

試料として市販の“CRC5-56”を用いた。

① 延長チューブなしの場合

15℃の恒温槽に1時間以上スプレー缶入り潤滑油製品を浸す。スプレー缶を取り出し、1分間振とうする。延長チューブを取付けない状態で1分間100ml メスシリンダー（15℃の恒温槽に1時間以上浸しておいたもの）に内容物を噴射する。スプレー缶を15℃の恒温槽に戻す。これを20分間隔で繰り返し行う。100ml メスシリンダーは15℃の恒温槽に浸しておき一定時間毎に重量を測定する。経過時間と揮発量の関係を求めた。

② 延長チューブを使用した場合

スプレー缶入り潤滑油製品に専用の延長チューブを取付け、①と同様に実験を行い、経過時間と揮発量の関係を求めた。

③ ボタンの押し方について

噴射された内容物を捕集する際、スプレー缶入り潤滑油製品のボタンを目一杯押した場合と跳ね返らない程度に調節しながら押した場合について、捕集された内容物の回収率、組成、操作性等について比較検討した。

④ 受器について

噴射された内容物を捕集する受器として、各種メスシ

リンダー、各種三角フラスコ、コニカルビーカー、ポリエチレン製の袋を使用し、捕集された内容物の回収率、組成、操作性について検討した。

(3) スプレー缶内容物の全量噴射について

試料として噴射剤に炭酸ガスを使用している輸入品 A を用いた。

スプレーを目一杯押し続けるには相当の力を要することから Fig. 1 に示すようにスプレー缶を台の上に置き、噴射先が受器（2000ml 共栓付三角フラスコ）の上部内壁の中心部分になるように受器を固定する。15℃の恒温槽に1時間以上浸したスプレー缶を5秒間激しく振とうした後、ノズルをつけた状態で50秒間目一杯噴射させる。内容物が全量噴射されるまで、1分毎にこの操作を繰り返した。

(4) 噴射された潤滑調製剤内容物中の溶存ガスについて

① 炭酸ガスの場合

(3)の噴射物3gを200ml 三角フラスコにとり、15℃の恒温槽中に放置し、経過時間と揮発量との関係を求めた。

② ブタンガスの場合

鉱油系ベースオイルにブタンガスを吹き込んだ試料を作成する。15℃の恒温槽中に放置し、経過時間と揮発量との関係を求める。更に24時間後加熱し、ブタンガスが完全に揮散するかどうか検討した。

③ LPG の場合

a. 放置温度について

LPG を噴射剤とする市販の CRC5-56 を使用し、(3)と同様に全量噴射させて得られた内容物のうち20ml を200ml 三角フラスコにとり、15℃及び室温（30℃）で一定時間放置し、経過時間と揮発量の関係を求めた。

b. 溶存する LPG の揮散について

LPG を噴射剤とする市販の CRC5-56 を使用し、(3)と同様に全量噴射させて得られた内容物のうち20

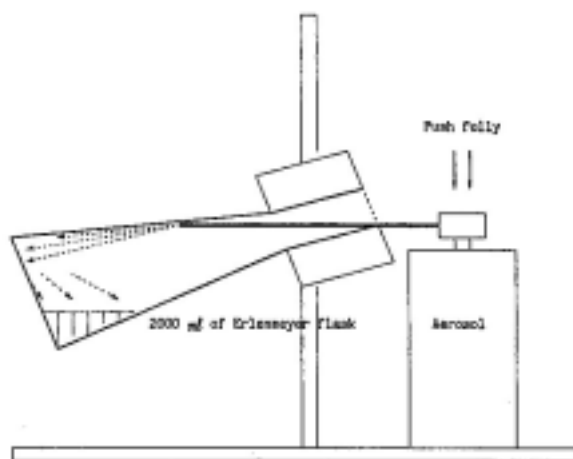


Fig. 1 Schematic diagram of spray method

ml を200ml 三角フラスコにとり、超音波、振とう及び攪拌（マグネチックスターを使用）の各操作を一定時間行い、その後、15℃の恒温槽中に放置し、揮散に与える影響について検討した。

(5) 揮発性溶剤について

鉱油系ベースオイルに揮発性の有機溶剤（約 30%）を加えて混合した試料を作り、揮発量と時間経過との関係を求めた。

(6) 揮発分の定量法について

試料として輸入品 A（軽油分を 75%程度含有するもので、噴射剤として二酸化炭素を使用しているもの）を用いた。

① 試料採取量について

噴射物1g, 2g 及び3g を丸底フラスコにとる。これらを105℃の乾燥器に入れ、不揮発分が恒量になる時間を求めた。

② 乾燥温度について

噴射物1g を丸底フラスコにとり、60℃及び80℃における経過時間と揮発量の関係を求めた。

各温度において丸底フラスコを複数準備し、一方に石油エーテル1ml を加え、揮発に及ぼす影響について検討した。

③ 実際の輸入品への応用

関税中央分析所参考分析法 No. 12の連続溶出カラムクロマトグラフィーによる輸入品の石油エーテル溶出分及びブランクとした輸入品をそれぞれ丸底フラスコにとり、105℃で乾燥して、経過時間に基づく揮発量及び石油分を求めた。

3 結果及び考察

3.1 試料採取方法による差異について

従来、スプレー缶入り製品の試料採取においては、スプレーで噴射させた後、得られた試料を検体とする方法（以後、噴射法と略す）及びスプレー缶に小さな孔を空け噴射剤を揮散させたものを検体とする方法（以後、開缶法と略す）の二つの方法が各税関において実施されており、その分析方法は統一されていない。しかも同一物品に対して同じ結果が得られるか否か十分検討されていない状況である。

今回、噴射法と開缶法により石油分等を測定した。試料は市販の CRC 5-56 を用いた。測定結果を Table 1 に示す。類似した定量結果が得られている。

Table 1 Weight% of propellant, petroleum and other

	Propellant(%)	Petroleum(%)	Other(%)
Spray method	29.8	59.9(85.3*)	10.3
Opening method	31.0	59.4(86.1*)	9.6

3.2 噴射及び採取の条件について

(1) 延長チューブについて

一般に石油分を含む潤滑調製剤を中心とするスプレー缶入り製品は、噴射する範囲を限定するため細い管の延長チューブが附属している場合が多いが、延長チューブのないスプレー缶製品も見られる。この延長チューブを使用した場合と使用しない場合とでは捕集した噴射物の組成が異なることが考えられるので、両者の差を測定した。

① 延長チューブを使用しない場合

噴射は計5回行った。Fig. 2 にその結果を示す。揮発分の減量が時間当たり0.1%以下となった噴射後29時間のものを試料の脱ガス分とした。この脱ガス分を100%とし、横軸に経過時間、縦軸に揮発したガス重量%をプロットした。噴射直後の溶存ガス量は7%~12%と一定しない。また、100ml メスシリンダーに内容物を噴射する際、延長チューブを使用しないと噴射域が広くなることからメスシリンダーから飛び出す内容物が多くなる。メスシリンダーとスプレー缶を両手で持ち噴射させる場合には飛び出してきた内容物で手が滑りやすくなることから、両者を固定した方法で行うことが望ましいものと考えられる。特に1回目の溶存ガス量が小さいのはボタンを目一杯押し続けられなかったことが原因と考えられる。

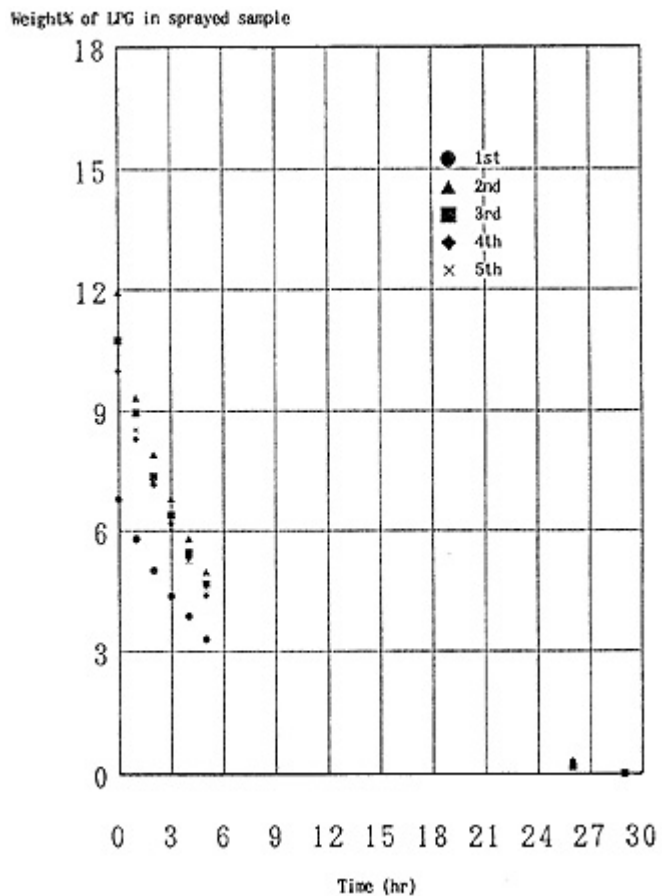


Fig. 2 Relationships between time and vaporization of LPG in sprayed sample without tube.

② 延長チューブを使用した場合

噴射は計7回行った。Fig. 3 にその結果を示す。噴射後30時間のものを脱ガス分とし、①と同様にプロットした。噴射直後の溶存ガス量は13%~16%と一定しない。溶存ガス量は噴射を重ねる毎に小さくなるが、これは噴射を重ねる毎に噴射剤の量が徐々に減少し、噴射圧力が小さくなることにより、ガスの溶解度が小さくなるためと考えられる。

両者を比較すると延長チューブを使用した場合の方が約5%溶存ガス分が多いことが分かる。この場合、内容物及び噴射剤が細い管を通して噴射され、噴射域が限定されるためガスの溶解度が増すとともにガスの揮散が抑えられるが、ノズルを使用しない場合、噴射域が霧状に広がりガスの揮散が進むためと考えられる。

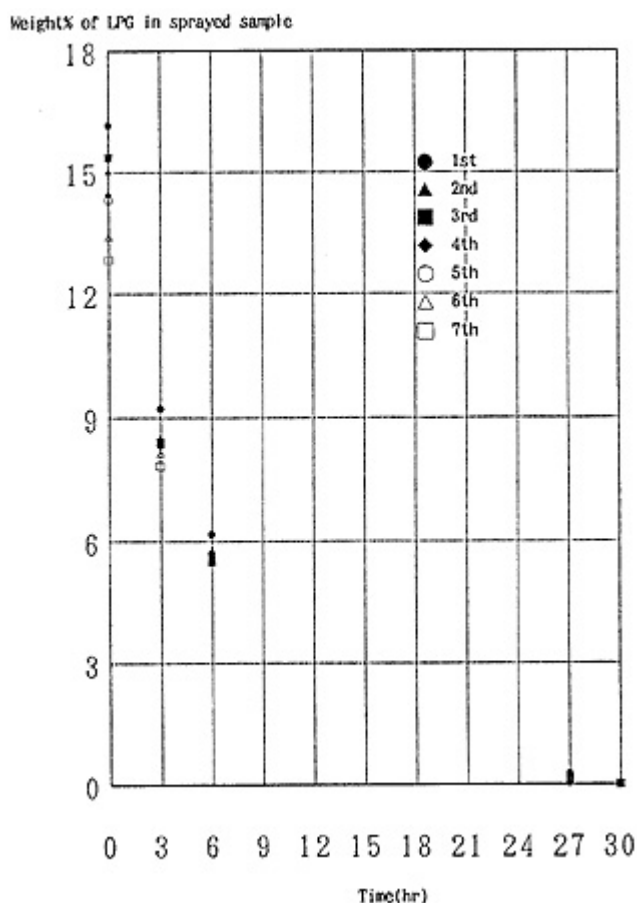


Fig. 3 Relationships between time and vaporization of LPG in sprayed sample with tube

(2) ボタンの押し方について

スプレー缶製品のボタンの押し方によって採取した検体の組成が異なる場合が考えられることから、ボタンを目一杯押した場合と跳ね返らない程度に調節しながら押した場合の差を測定した。延長チューブは取付けた状態で行った。測定結果をTable 2に示す。採取時の残存率は両者にほとんど違いはないが、溶存ガス量に4%の差が認められる。これは、跳ね返らな

い程度に押すほうが目一杯押すよりも噴射の速さが小さいため、缶内部で液化ガスが効率よく気化するためと考えられる。

Table 2 Method of pushing the button fully and under control

Method of pushing the button	Weight% of sprayed sample	Weight% of LPG in the sprayed sample*
Fully	81.1	11.2
Under control	79.9	7.2

Sampling vessel : 200 ml of measuring cylinder

Nozzle : with tube

Temperature : 15°C

* : Relative peak area of LPG by using GC

(3) 受器について

測定結果をTable 3 (延長チューブを使用しない場合) 及びTable 4 (延長チューブを使用した場合) に示す。Table 3 及びTable 4 中の“Polyethylene bag and beaker”は、Fig. 4 に示すように穴を開けたポリエチレンの袋を通してビーカーに噴射物を捕集する方法である。

Table 3 Difference by sampling vessel

Sampling vessel	Weight% of sprayed sample	Weight% of LPG in the sprayed sample*
200ml of Erlenmeyer flask	71.7	5.2
200ml of conical beaker	71.1	3.6
Polyethylene bag & beaker	77.4	5.8

Sampling period : 1 minute

Nozzle : without tube

Pushing method : fully

Temperature : 15°C

* : Relative peak area of LPG by using GC

Table 4 Difference by sampling vessel

Sampling vessel	Weight% of sprayed sample	Weight% of LPG in the sprayed sample*
200ml of Erlenmeyer flask	81.1	11.2
200ml of conical beaker	80.9	9.4
Polyethylene bag & beaker	79.6	9.7

Sampling period : 1 minute

Nozzle : with tube

Pushing method : fully

Temperature : 15°C

* : Relative peak area of LPG for GC

延長チューブを使用しない場合、溶存ガス量にあまり差はないが捕集時の残存量に差が認められる。これは、受器として三角フラスコ及びコニカルビーカーを使用した際、噴射時に内容物が飛散したり跳ね返ることにより受器の外に飛び出すためと考えられる。

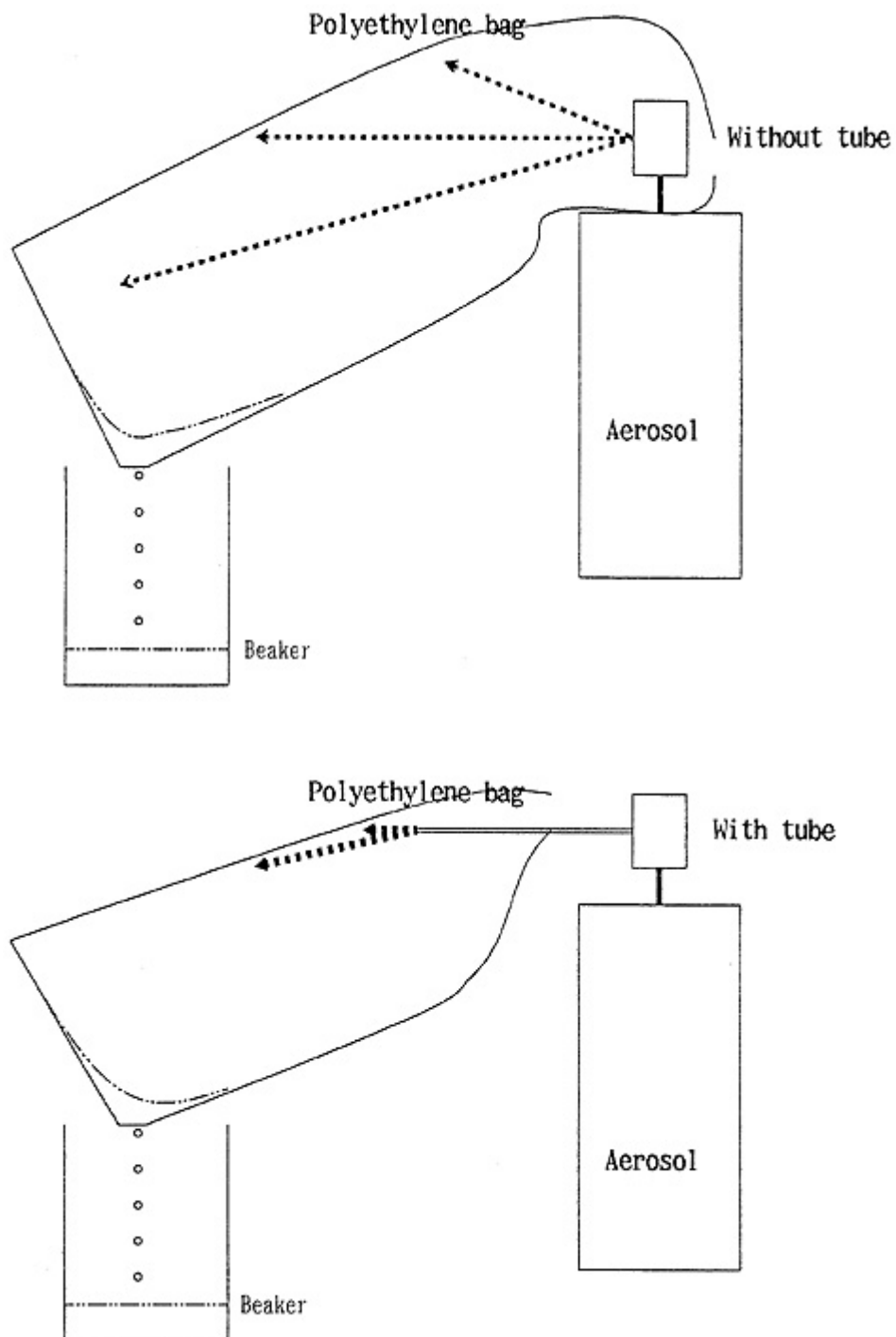


Fig. 4 schematic diagram of sampling method by using polyethylene bag and beaker.

延長チューブを使用した場合には、前者と比較して捕集時の残存量、溶存ガス量ともほとんど差は認められない。

このことから受器として三角フラスコ及びコニカルビーカーを使用したとしても、延長チューブを使用した場合には、内容物の飛散及び跳ね返りは特に考慮に入れる必要がないものと考えられる。

(4) 全量噴射について

輸入品が税番第 2710.00 号—1 に分類される場合には第 27 類の備考により、蒸留試験を行う必要があること及び噴射の初期～終期の各段階において噴射物中の溶存ガス量が異なることから、同一の採取条件とするため全量噴射について検討した。

1 分毎に 5 秒間激しく振とうし、50 秒間噴射させるという条件下で、内容物を全量噴射させることができた。噴射された内容物の温度は 10℃前後まで温度が低下する。噴射直後は噴射剤の揮発性が強く共栓の蓋を閉めることはできない。噴射剤による発泡は徐々に弱くなるが約 30 分間継続して起こる。発泡が強いことから試料の比重の測定を噴射直後に行うと誤差が大きくなるものと考えられる。

3.3 噴射物中の溶存ガスについて

(1) 炭酸ガスについて

噴射剤として炭酸ガスが使用されている輸入品 A の噴射物を 15℃で 1 日放置した場合、重量変化がほとんど認められないことから炭酸ガスは噴射と同時に揮散するものと考えられる。

(2) ブタンガスについて

ブタンガスと潤滑油基油とを混合した試料を室温で放置した場合の経過時間と残存率の関係を Fig. 5 に示す。ブタンガスは徐々に揮散しており、炭酸ガスのように瞬時に揮散することはない。ブタンガスも潤滑油基油と同じ炭化水素であることから、炭酸ガスに比較して潤滑油基油との相溶性が大きく、長時間溶存するものと考えられる。24 時間経過後、この試料を 50℃で 2 時間加熱後、デシケーター中で 1 時間冷却し、重量を測定して乾燥減量を求めた。以下同様に 3 時間間隔で 80℃及び 100℃で順に 2 時間加熱して乾燥減量を求めたが、完全に揮散するには長時間を要することがわかる。

(3) LPG について

LPG を噴射剤とする市販の CRC5-56 の噴射物について、経過時間と揮発量の関係を Fig. 6 に示す。

① 放置温度について

室温（約 30℃）で放置した場合、ガス分の揮散速度が速く、29 時間後には、15℃の恒温槽に放置したものと比較して約 1% 揮発分が多いことがわかる。温度が高いほど揮散速度が増加するものと考えられ、一定した分析結果を求めるためには、実験する場合に放置温度の許容差を小さくする必要があるものと考えられる。

② 超音波の作用について

試料に超音波を作用させることにより溶存ガスの揮散は進むが、捕集直後に超音波を作用させると突沸が起こること及び 10 分以上超音波を作用させると試料の温度が上昇

するという問題点が判明した。

③ 振とうについて

試料の振とうは同様に溶存ガスの揮散を促進する。

④ 攪拌について

ドラフト中でマグネチックスターラーを用いて攪拌を行った。試料の攪拌は同様に溶存ガスの揮散を促進する。

②～④の各操作は試料を机上に放置するよりも溶存ガスの揮散を促進するが、操作する段階で試料の温度を一定に保つためには恒温室等を利用する必要がある。

3.4 揮発性溶剤の時間経過と揮発量との関係

一般にスプレー缶入り潤滑油製品には、噴射剤と潤滑油の混和が進むように揮発性の溶剤が添加してある事例が多い。このような場合、放置すると溶存ガスが揮散するだけではなく、揮発性の溶剤も揮散することが考えられる。

Weight% of butane in mineral oil.

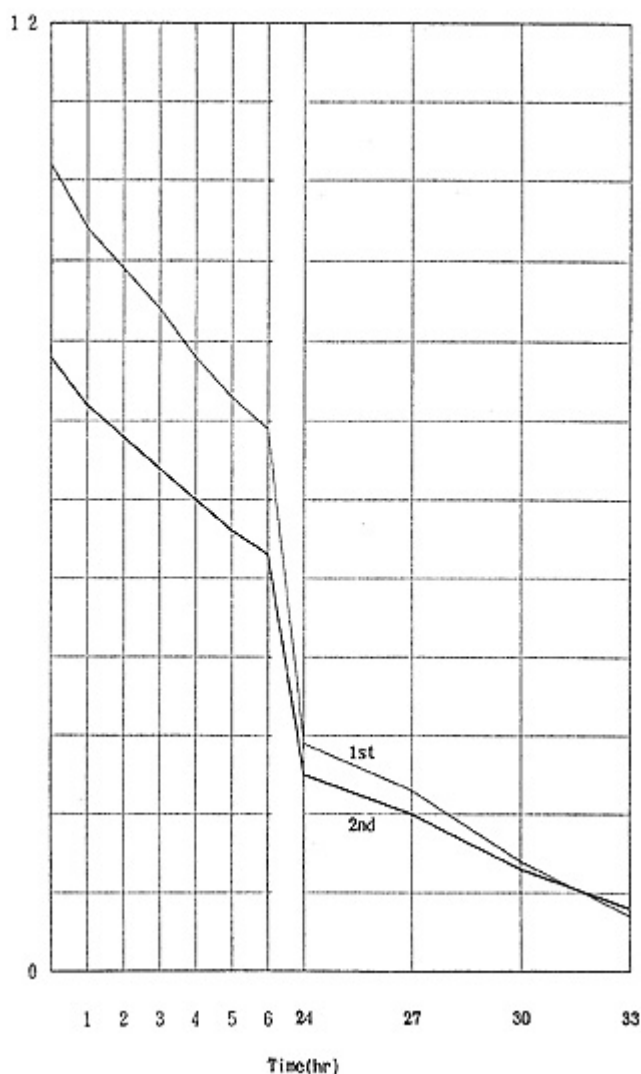


Fig. 5 Relationship between time and distillation of butane dissolved in mineral oil.

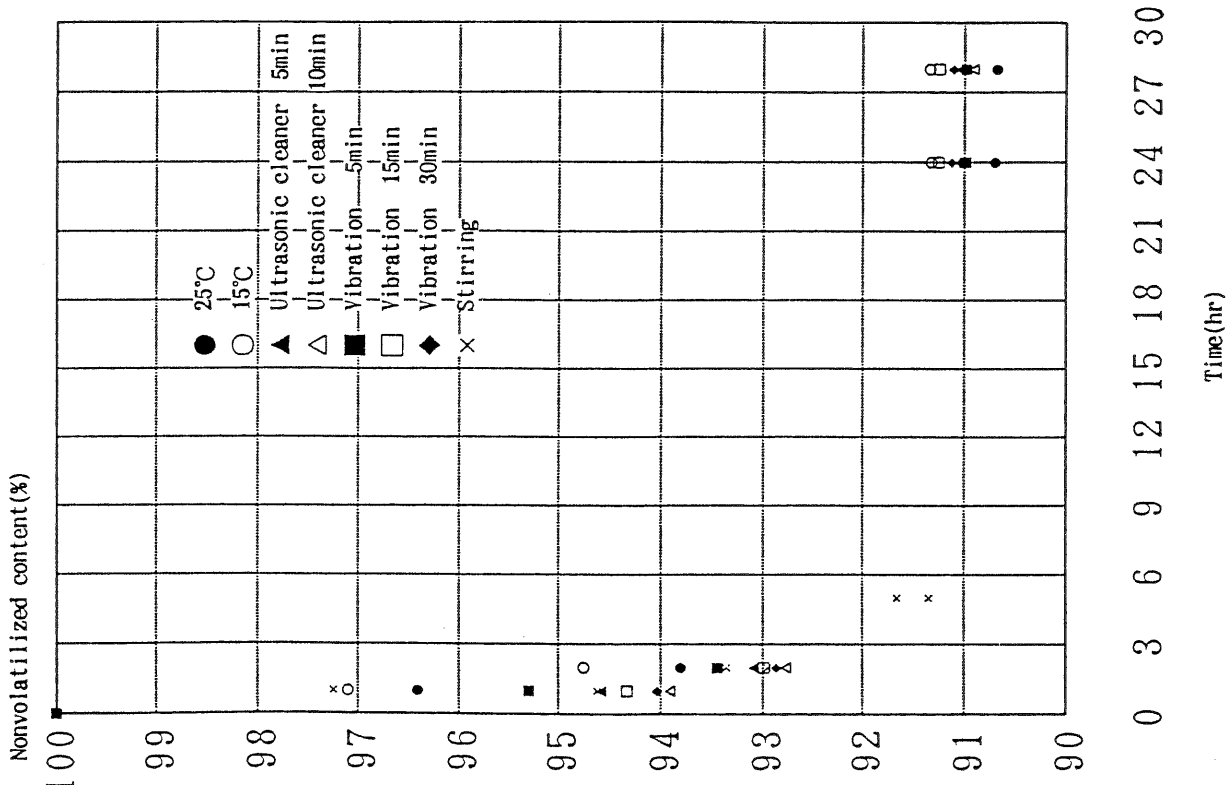


Fig. 6 Relationship between time and dry matter of sprayed sample by using ultrasonic cleaner, vibration, stirrer.

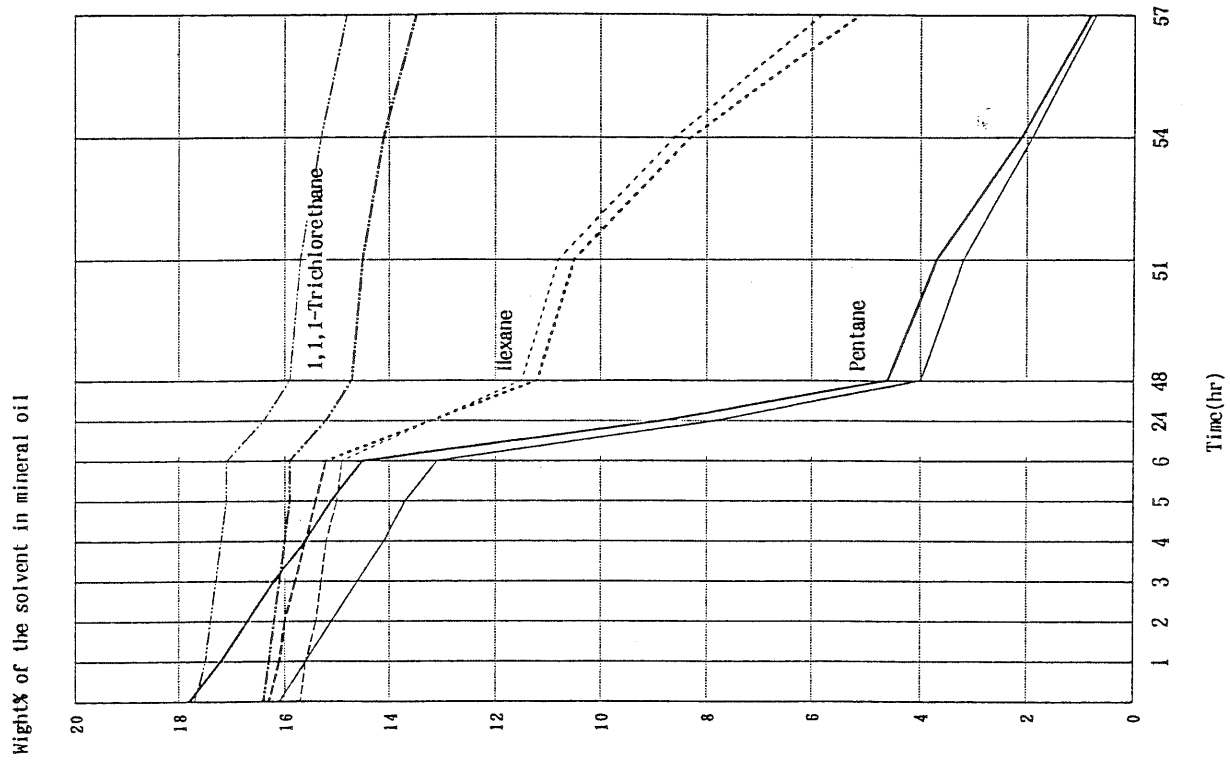


Fig. 7 Relationship between time and vaporization of solvent in mineral oil.

Fig. 7 に揮発性溶剤（ヘキサン、ペンタン及び 1, 1, 1-トリクロロエタン）を鉱油系ベースオイルと混合したものの経過時間と残存率との関係を示す。これらの揮発性溶剤のなかでは、沸点が低いものほど揮発率が高く、沸点の低い揮発性溶剤を試料中に含む場合には長時間開放状態で放置することにより溶存ガスが揮散するだけでなく揮発性溶剤も併せて揮散することがわかる。

3.5 揮発分の定量法について

スプレー缶入り潤滑油製品には、内容物として潤滑油の他、軽油系の炭化水素を相当量含有する事例が見られる。このような試料の揮発分を定量する場合、軽油分の炭化水素が徐々に揮発し、不揮発分（105℃）が恒量に達するには長時間を要する場合がある。連続溶出カラムクロマトグラフィー法により石油分を算出する時、不揮発分が恒量に達する以前に定量結果を算出すると、溶出分と試料（ブランク）との間に揮発時間に由来する差が生じた場合、分析結果が異なってくることが考えられる。揮発分を正確に定量するために、試料採取量、乾燥時間、乾燥温度等について検討を行った。

(1) 試料採取量

輸入品 A の噴射物（噴射剤は二酸化炭素）を検体として使用した。これを 1g、2g 及び 3g 丸底フラスコに正確にはかりとった。105℃で乾燥したものの乾燥時間と不揮発分との関係を Fig. 8 に示す。

試料採取量を 1g とした場合、40 時間程度まではほぼ直線的に減量した後、緩やかに減量し、80 時間以上で不揮発分がほぼ恒量となる。一方、試料採取量を 2g 及び 3g とした場合、不揮発分が恒量となるには更に長い乾燥時間を要することが分かる。従って、不揮発分の定量を行う際には、試料採取量を最小限度に抑えることが重要で、且つ、連続溶出カラムクロマトグラフィーにより溶出された石油分を定量するときには、溶出された石油エーテル分とともにブランク(揮発分測定用試料)もほぼ同量の試料採取を行い、揮発分を測定する必要があるものと考えられる。

(2) 乾燥温度

105℃で軽油分が揮散することから、この温度よりも低い 60℃及び 80℃での乾燥を試みた。乾燥時間と残存量との関係を Fig. 9 に示す。温度が低い 60℃の方が揮散する速度は緩やかであるが、同じ温度でも揮発速度にバラツキが認められる。80℃のものについて考えると 115 時間後には全サンプルが恒量の

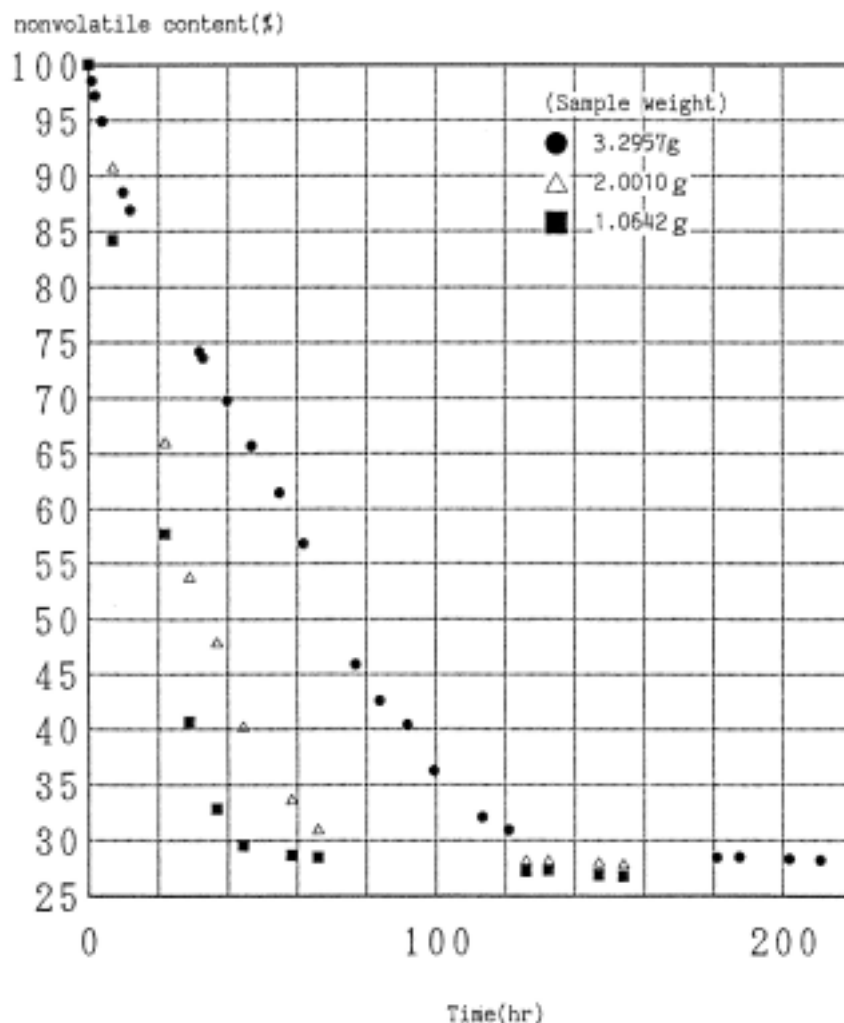


Fig. 8 Relationship between time and volatile matter of imported goods A. Temperature : 105℃

値に近づいていることから突沸等による誤差ではなく、乾燥器中の試料容器の置かれた位置により揮発速度の違いが生じるものと考えられる。これらのことから不揮発分を測定する際には、誤差を少なくするため置く場所を左右対称にして乾燥する等の工夫が必要と考えられる。

同時に、連続溶出カラムクロマトグラフィーにより石油分を溶出した場合には、受器に相当量の石油エーテルが残っている。ブランクとして不揮発分を測定する試料をそのまま乾燥した場合、残っている石油エーテルが蒸発する分だけ揮発速度が遅れることが考えられる。そこで、ブランク側にも同量の石油エーテルを加えて揮発分を測定することが望ましいので、石油エーテルを加えた試料と加えない試料とでどの程度の差が生じるか検討を行った。各温度で乾燥する際にまず試料を約1g 正確に

はかりとり、一方にのみ石油エーテル1ml を添加して混合したものを用意し、それぞれの温度で乾燥試験を行ったが、この程度の石油エーテルの添加量では差はほとんど認められなかった。

(3) 輸入品への応用

連続溶出カラムクロマトグラフィーの石油エーテル溶出分とブランク試料の揮発分測定の結果を Fig. 10 に示す。乾燥温度は105℃で、150 時間程度で不揮発分が恒量に達する。石油分の測定結果を“■”印で図中に示すが、不揮発分が恒量に達するまでの時間、石油分の数値は上下し、揮発分がほぼ恒量に達したのちその値が安定することから、石油分を計算する場合には、不揮発分がほぼ恒量となってから計算する必要があるものと考えられる。

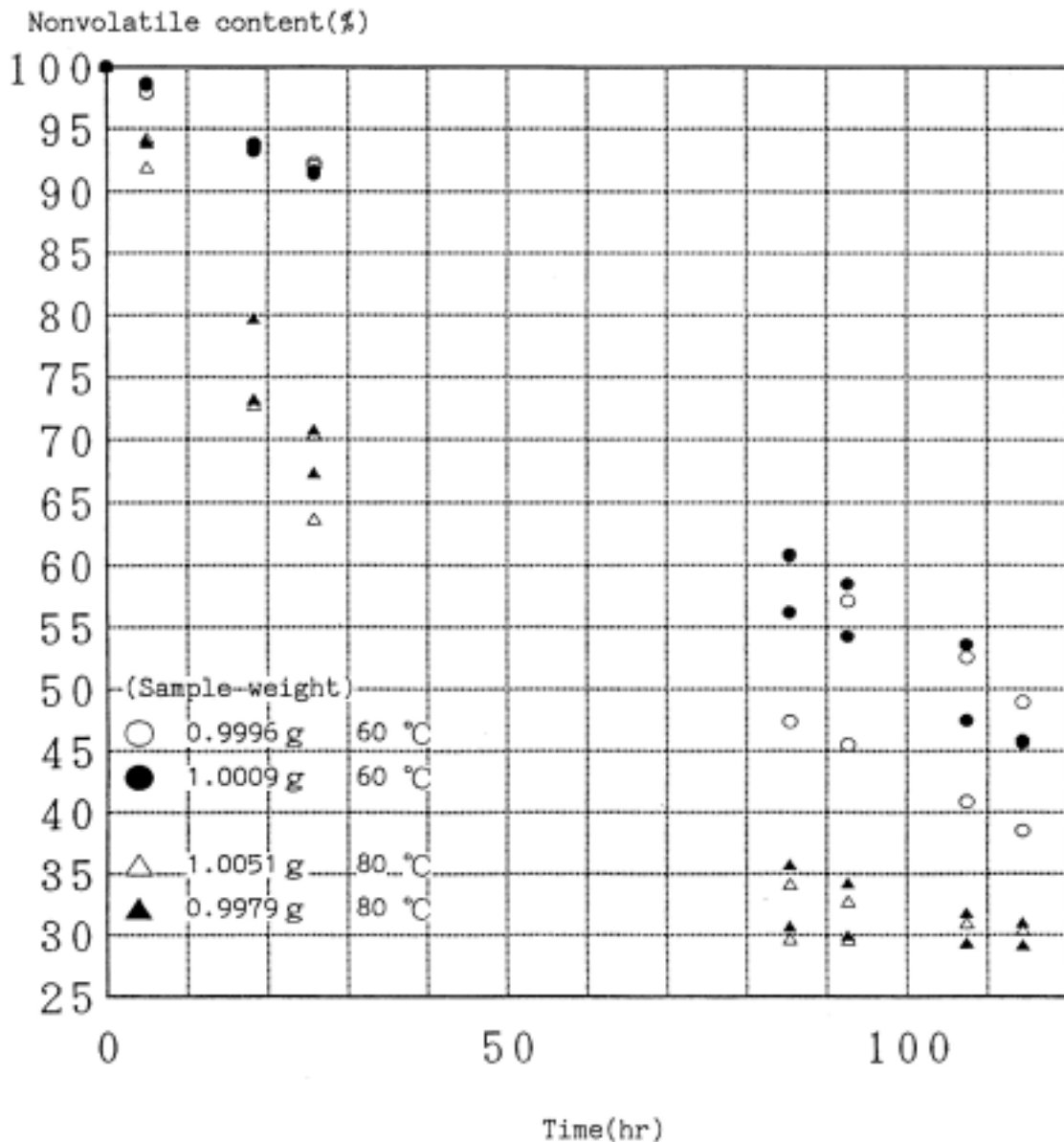


Fig. 9 Relationship between time and volatile matter of imported goods A Temperature : 60 and 80°C

●, ▲ : 1 ml of Petroleum ether was added

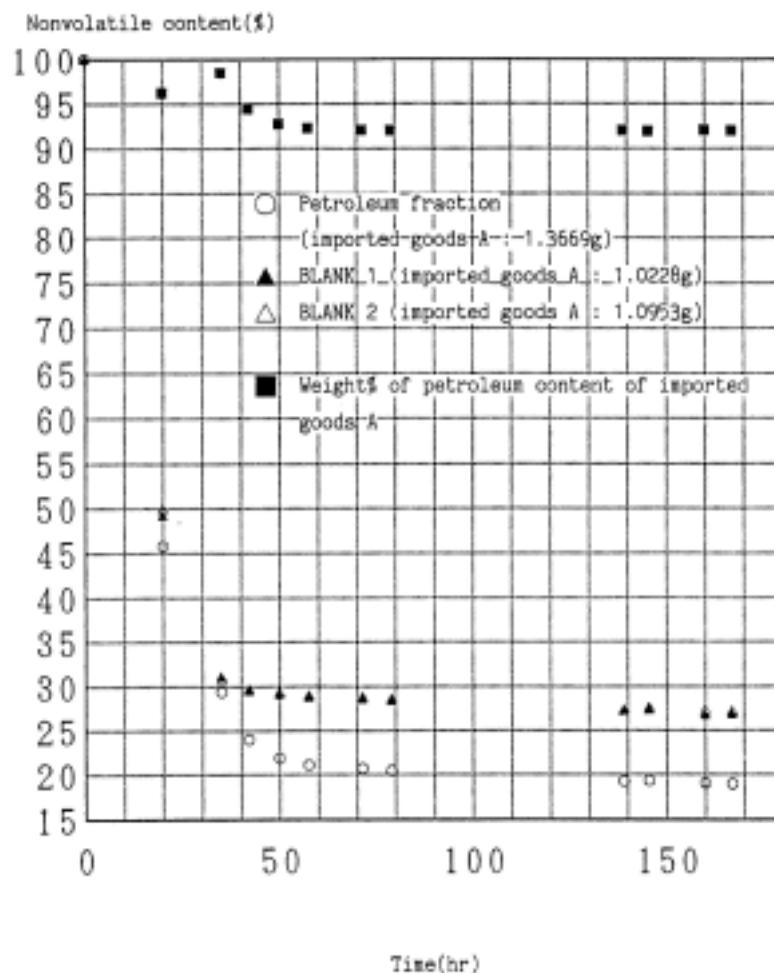


Fig. 10 Relationship between time and petroleum content of imported goods A Temperature:100°C

4 結 論

- (1) 噴射物中には炭化水素系のガスは相当量溶存している。
一昼夜15°Cで放置することにより大部分は揮散するが、100°Cで加熱を行っても完全に揮散させるには長時間を要する。炭酸ガスは噴射物を振とうすることにより容易に取り除くことができる。一方、沸点の低い揮発性溶剤が試料中に含まれる場合には徐々に揮散することもわかった。
- (2) 税番第2710.00号-1に分類される場合には、蒸留試験を行う必要があること及び噴射させる場合には、残量により噴射物中に残存するガス量が異なることから、同一の採取条件とするため全量噴射して得られた試料を用いる必要があるものと考えられる。
- (3) ボタンの押し方により溶存ガス量が異なること、噴射させるには相当の力があること等の操作の画一性を求めるため、Fig. 1のように受器の三角フラスコを固定し、スプレー缶を机

上に置いた状態でスプレーすることが適当と考えられる。

- (4) 延長チューブを使用した場合、操作性は良好であるが、溶存ガス量が大きくなる。一方、延長チューブを使用しない場合、乾燥性及び回収率は悪いが、溶存ガス量小さいことがわかった。

これらの結果から、石油分を含む潤滑調製剤を中心とするスプレー缶入り製品の分析法は、以下の方法によることとした。

「スプレー缶入り製品及び受器の2000ml三角フラスコを15°Cの恒温槽に浸す。1時間後これらを取り出し、ドラフト中でFig. 1のようにして内容物を全量噴射する。三角フラスコにマグネチックスターラーを入れ、約15°Cに調製した水浴中に浸し3時間攪拌する。攪拌終了後、ドラフトから取り出し、15°Cの恒温槽に浸す。全量噴射後、24時間経過したものを脱プロペラント分とする。」

最後に、本実験を行うにあたり、試料を提供していただいた横浜税関及び東京税関分析室の皆様に深謝いたします。