技術論文

フローインジェクション/吸光光度分析法による酸塩基混合物を含む潤滑油の全塩基価及び全酸価測定

渡邊 朋美¹, 城之園恵子¹, 宗 伸明¹, 今任 稔彦^{®1},
今住 則之², 中西 正幸², 八木 純一²

Spectrophotometric flow-injection analysis of the total base number and the total acid number in lubricants containing both acid and base compounds

Tomomi WATANABE¹, Keiko JYONOSONO¹, Nobuaki SOH¹, Toshihiko IMATO¹,
Noriyuki IMAZUMI², Masayuki NAKANISHI² and Jun-ichi YAGI²

¹ Department of Chemical Systems and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

² Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd 24-4, Anegasakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107

(Received 23 August 2002, Accepted 21 October 2002)

A spectrophotometric FIA method for the determination of the total base number (TBN) and the total acid number (TAN) in a lubricant, where a nonaqueous solvent (toluene 52%/H₂O 1%/2-propanol 47% v/v) is used as an acid-base buffer solution, is proposed. The method is based on measurements of the absorbance change of an indicator contained in the acid-base buffer solution, which is generated due to a neutralization reaction of an acid or base in the lubricant with the acid-base buffer solution. For determining of TBN, a lubricant sample was injected into the carrier of the nonaqueous solvent and merged with a stream of perchloric acid (HClO₄) solution prepared with the nonaqueous solvent. The base compound in the sample solution was neutralized with HClO₄. An excess of HClO₄ after the neutralization reaction was subsequently merged with a stream of tetrabutylammonium salt of trifluoroacetic acid (TFA·TBA) solution containing an indicator (*m*-cresol purple); the mixed stream was led to a spectrophotometric detector. As a result of mixing three streams, the composition of the TFA/TFA·TBA buffer changed. This change gave rise to an absorbance change of the acidic form of *m*-cresol purple at 536 nm. The absorbance change was monitored with a spectrophotometric detector, and a peak-shape signal was obtained for the base sample. An identical linear relationship between the peak height and the concentration of the base sample was obtained for several base additives of a lubricant, such as calcium sulfonate and calcium phenate etc, irrespective of their basicity. The TBN of a lubricant sample, which contained both base and acid additives, could be determined by the proposed method without interference from the coexistence of acid additives. A good linear correlation was found between the TBN obtained by our FIA method and that obtained by a conventional neutralization titration method. For the determination of that, a similar flow system to that for the determination of TBN was constructed from the streams of a carrier, a tetrabutylammonium hydroxide solution and tetramethylguanidine of hydrochloric acid solution containing α -naphtholbenzein. A single linear calibration line was obtained for several acid additives of a lubricant, such as zinc dialkyldithiophosphate and oleic acid. A good correlation for the analytical results of TAN was also obtained between the two methods. The proposed method was successfully applied to the determination of TBN and TAN of real lubricants with a sampling rate of 20 h⁻¹, and solvent consumption was as low as 4.5 ml/sample.

Keywords : total base number; total acid number; lubricant; spectrophotometric FIA; pH buffer solution.

1 緒 言

潤滑油には、その使用目的に応じて種々の添加剤が使用されている。これらの添加剤の中には、酸性あるいは塩基性を示す物質がある。例えば、酸性添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) は耐摩耗剤として用いられ、金属表面に保護膜を形成し、金属の摩耗を防止する¹⁾。また、可溶化した炭酸カルシウムを含む Ca スルホネートは塩基性添加剤であり、エンジン油中で生成する劣化物を分散し、スラッジの生成を抑制する²⁾。

潤滑油に含まれる酸性成分及び塩基性成分の総量は、KOH 相当量に換算してそれぞれ全酸価及び全塩基価と呼ばれ、これらは潤滑油製造工程における品質管理あるいは潤滑油の劣化状態を知る上で重要な値である。非水溶媒中と滴定により行われている従来の潤滑油全酸価及び全塩基価測定法は、一般に時間のかかる方法で、製造工程などで要望されるオンラインでの測定は現在のところ行われていない³⁾⁴⁾。そのため、この非水溶媒中と滴定法を迅速化し、使用する有機溶媒量を低減化するとともに、健康又は安全の観点から閉鎖系でしかもオンラインで行える新規測定法の開発が強く望まれている。最近、潤滑油の全酸価及び全塩基価の新しい測定法が報告されている。Kauffman は、油試料を支持電解質とともにアセトン又はエタノール溶液に添加し、その溶液のサイクリックボルタモグラムの測定して全酸価及び全塩基価を求めている⁵⁾。この方法では、試料の全酸価及び全塩基価を酸化ピーク電流値から算出しているが、添加剤の種類によってピーク電位や使用すべき溶媒及び支持電解質が異なり、多数の添加剤を同時に含む潤滑油試料への応用には解決すべき問題点が多い。

著者らは、先に提案した緩衝液の流れを利用する“フローインジェクション滴定法 (FIA 滴定法)”^{6)~11)}を潤滑油試料の全酸価測定に応用した。すなわち、溶媒として石油製品中和価試験用溶剤であるトルエン-水-イソプロピルアルコール混合溶媒を用い、 α -ナフトールベンゼインを指示薬として利用する FIA 中和滴定/吸光光度検出法を考案し、酸強度の異なる種々の酸性試料を測定した¹²⁾。その結果、混合溶媒中での酸性試料の見掛けの酸解離定数の大小にかかわらず同一感度で測定することが可能で、考案した方法により得られた潤滑油の全酸価は、バッチ系での従来

の滴定による測定結果と良い相関があることが分かった。また、同様に潤滑油中の全塩基価測定のためのフロー系を考案し、緩衝液の種類や指示薬などフロー条件の最適化を行った¹³⁾。その結果、塩基性添加剤である Ca スルホネートや Ca サリチレートなどを含む潤滑油中の全塩基価測定値が、従来のバッチ系での滴定法による値とよく相関することが分かった。

さて、一般に潤滑油中には酸性を示す成分と塩基性を示す成分の両方が添加される場合が多いので、全酸価及び全塩基価測定において、それぞれの成分の影響を調べる必要がある。すなわち、酸-塩基混合試料において、酸性成分の影響を受けることなく全塩基価を定量できることが望まれる。また、全酸価の測定についても同様である。そこで、本報では、まず先に報告した FIA 全塩基価測定法¹³⁾において、対象とする塩基性試料の種類を拡大することを目的とし、種々の塩基性添加剤を試料として全塩基価測定を行った。更に潤滑油中に酸性成分と塩基性成分を同時に含む試料について、全酸価及び全塩基価測定に及ぼす影響を検討した。

2 全塩基価測定法の原理

全酸価測定法の原理は既報¹²⁾に示しているので、ここでは、全塩基価測定の原理について述べる。FIA 系の模式図を Fig. 1 に示す。全塩基価測定における測定条件の検討

Fig. 1 Flow diagram for the determination of total base number in lubricant

A: 10 mM TFA·TBA containing 0.2 mM *m*-cresol purple; B: 5 mM HClO₄; C: carrier (mixed solvent of toluene/H₂O/2-propanol, 52/1/47 v/v%); M₁, M₂: merging points; S: sample injector; D: spectrophotometric detector; Coil length and diameter: S-M₁, 10 cm × 0.5 mm i.d.; M₁-M₂, 40 cm × 0.5 mm i.d.; M₂-D, 200 cm × 0.5 mm i.d.; TFA·TBA: tetrabutylammonium trifluoroacetate; Sample volume: 200 µl, 20 µl or 5 µl

¹ 九州大学大学院工学府化学システム工学専攻: 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

² 出光興産(株)営業研究所: 299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 24-4

により, 酸-塩基緩衝液及びこれに含ませる指示薬としては, トリフロロ酢酸 (TFA)-トリフロロ酢酸テトラブチルアンモニウム塩 (TFA・TBA) 溶液と *m*-クレゾールパープル (*m*-CP) の組み合わせが適していることが分かった¹³⁾.

三流路系において, 流路 A に *m*-CP を含む 10 mM TFA・TBA 溶液を, 流路 B に 5 mM HClO₄ 溶液を流している. これら二つの流路は M₂ 点で合流して過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含む TFA と TFA・TBA から成る酸-塩基緩衝液となる. 流路 C にキャリアーとして混合溶媒を流し, この流路に塩基試料を注入する. この流れは M₁ 点で 5 mM HClO₄ 溶液と合流し, 塩基試料は中和される. この流路 B と流路 C の合流流れは, 更に M₂ 点で 10 mM TFA・TBA 溶液の流れと合流する. M₁ 点で塩基試料の中和に対して過剰な HClO₄ は M₂ 点で流路 A 中の TFA・TBA を中和するので, TFA・TFA・TBA から成る酸-塩基緩衝液中の TFA と TFA・TBA の濃度比が変化する. この変化は酸-塩基緩衝液に加えている *m*-CP 指示薬の吸光度変化を引き起こす. この変化を吸光検出器 (D) で検出する. 定量の原理は, 次の注入試料濃度と吸光度変化の関係に基づいている¹³⁾.

まず C 流路に試料を注入する前の検出器における指示薬の濃度を考える. M₁ 点では流路 B 中の HClO₄ がキャリアーにより希釈され, M₂ 点で HClO₄ が流路 A 中の TFA・TBA と次式のように反応して, TFA と TFA・TBA から成る酸-塩基緩衝液が生成する.

A, B 及び C の三つの流路の溶液が合流してできるこの緩衝液中の TFA の濃度を C_{HA} , TFA・TBA 濃度を C_{A} , 指示薬 *m*-CP の酸型及び塩基型の濃度をそれぞれ C_{HIn} , C_{In} とすると, 式 (1) が成り立つ.

$$\text{p}K_{\text{a,HA}} + \log (C_{\text{A}}/C_{\text{HA}}) = \text{p}K_{\text{a,HIn}} + \log (C_{\text{In}}/C_{\text{HIn}}) \quad (1)$$

$K_{\text{a,HA}}$ 及び $K_{\text{a,HIn}}$ はそれぞれ TFA 及び *m*-CP の酸解離定数である. この二つの酸解離定数の比を $K = K_{\text{a,HA}}/K_{\text{a,HIn}}$ とおくと, 式 (1) から式 (2) の関係が得られる.

$$C_{\text{A}}/C_{\text{HA}} = K (C_{\text{In}}/C_{\text{HIn}}) \quad (2)$$

ここで, C_{HA} , C_{A} を流路 A, B を流れる TFA・TBA 及び HClO₄ の濃度, $C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0$ 及び $C_{\text{HClO}_4}^0$ で表すと

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HClO}_4}^0/3 \quad (3)$$

$$C_{\text{A}} = (C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 - C_{\text{HClO}_4}^0)/3 \quad (4)$$

となる. また, 緩衝液中の指示薬 *m*-CP の物質収支は式 (5) で表される.

$$C_{\text{HIn}} + C_{\text{In}} = C_{\text{In}}^{\text{T}}/3 \quad (5)$$

ここで, C_{In}^{T} は, 流路 A 中の *m*-CP の全濃度である. 式 (3)~(5) を式 (2) に代入すると, 緩衝液中の酸型 *m*-CP の濃度が求められる.

$$C_{\text{HIn}} = C_{\text{In}}^{\text{T}} K C_{\text{HClO}_4}^0 / 3 \{ C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 + C_{\text{HClO}_4}^0 (K - 1) \} \quad (6)$$

次に, C 流路に濃度 C_{B} の塩基試料 B⁻ を注入した場合の検出器における指示薬の濃度を考える. 注入された塩基試料 B⁻ は, M₁ 点で流路 B 中の HClO₄ によって中和される.

M₁ 点の中和に対して過剰な HClO₄ は, M₂ 点で流路 A 中の TFA・TBA と反応する. このとき, A, B 及び C の三つの流路の溶液が合流してできる緩衝液中の TFA 及び TFA・TBA 濃度をそれぞれ C'_{HA} , C'_{A} とする. これらは式 (7), (8) で表される.

$$C'_{\text{HA}} = (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}})/3 \quad (7)$$

$$C'_{\text{A}} = \{ C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 - (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}}) \} / 3 \quad (8)$$

C'_{HA} , C'_{A} についても式 (2) が成立するので, 塩基試料 B⁻ を注入したときの酸型の *m*-CP の濃度 C'_{HIn} は

$$C'_{\text{HIn}} = C_{\text{In}}^{\text{T}} K (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}}) / 3 \{ C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 + (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}}) (K - 1) \} \quad (9)$$

となる. したがって, 塩基試料 B⁻ の注入に伴う酸型 *m*-CP の濃度変化 ΔC_{HIn} は, 塩基試料を注入した場合と注入する前との差であり, 次式で表される.

$$\begin{aligned} \Delta C_{\text{HIn}} / C_{\text{In}}^{\text{T}} &= C'_{\text{HIn}} - C_{\text{HIn}} \\ &= K (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}}) / 3 \{ C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 + (C_{\text{HClO}_4}^0 - C_{\text{B}}) (K - 1) \} \\ &\quad - K C_{\text{HClO}_4}^0 / 3 \{ C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 + C_{\text{HClO}_4}^0 (K - 1) \} \end{aligned} \quad (10)$$

緩衝液を構成する酸 TFA と緩衝液に含まれる指示薬 *m*-CP の酸解離定数が等しいとき, すなわち $K=1$ のとき, 式 (10) は式 (11) のように簡略化することができる.

$$\Delta C_{\text{HIn}} / C_{\text{In}}^{\text{T}} = -C_{\text{B}} / 3 C_{\text{T} \cdot \text{T}}^0 \quad (11)$$

すなわち, ΔC_{HIn} と C_{B} の間には直線関係が成立するの

で、*m*-CP の吸光度変化を測定することにより塩基試料の濃度を求めることができる。*K* の値が 1 に近い系であれば直線関係が成立するので、*K* の値としては 1 に近い値が望まれる。また、*m*-CP の塩基型の濃度変化についても、式 (11) と同様に試料の濃度に対して比例関係が得られ、塩基型の吸光度変化 ΔC_{in} を測定することによっても塩基試料を定量できる。

全酸価測定のプロセスの詳細は、既報¹²⁾で述べたとおりであり、Fig. 1 において流路 A に 0.2 mM の α -ナフトールベンゼイン (α -NB) を含む 10 mM 1,1,3,3-テトラメチルグアニジン・塩酸塩 (TMG·HCl) 溶液を、流路 B に 5 mM 水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAOH) 溶液を流すフロー系を設定する。この場合にも式 (11) と同様の関係が成立する。

3 実 験

3.1 試薬及び溶液の調製

溶液調製にはすべて石油製品中和価試験用滴定溶剤（トルエン 52%–水 1%–イソプロピルアルコール 47% 溶液、以後“混合溶媒”と略記、和光純薬製、特級）を用いた。

3.1.1 全塩基価測定用試薬 0.5 M TFA 原液：TFA（キシダ化学製、特級）3.9 cm³ を採取し、混合溶媒で 100 cm³ に希釈した。0.5 M HClO₄ 原液：HClO₄（キシダ化学製、特級、60%）5.4 cm³ を採取し、混合溶媒で 100 cm³ に希釈した。0.02 M TBAOH 原液：10% TBAOH 水溶液（和光純薬製、特級）を 13.0 cm³ を採取し、混合溶媒で 250 cm³ に希釈した。2 mM *m*-CP 原液：*m*-CP（キシダ化学製、特級）を 0.08 g 採取し、蒸留水 25 cm³ に分散させた。これに 1% TBAOH 水溶液を *m*-CP が溶解するまで加えた後、溶媒をエバポレーターで減圧除去し、紫色の残留物を得た。この物質を混合溶媒に溶解し、100 cm³ に希釈した。10 mM TFA·TBA 溶液：上記により調製した 0.5 M TFA 溶液 5 cm³、0.02 M TBAOH 溶液 125 cm³ 及び 2 mM *m*-CP 溶液 25 cm³ を混合し、混合溶媒で 250 cm³ に希釈した。5 mM HClO₄ 溶液：上記により調製した 0.5 M HClO₄ 溶液 2.5 cm³ を混合溶媒で 250 cm³ に希釈した。

3.1.2 全酸価測定用試薬 0.1 M TMG 原液：TMG（東京化成製、特級）3.2 cm³ を採取し、混合溶媒で 250 cm³ に希釈した。0.1 M 塩酸原液：塩酸（キシダ化学製、特級、35%）2.2 cm³ を採取し、混合溶媒で 250 cm³ に希釈した。なお、TBAOH 及び TMG 溶液は 0.1 M 塩酸溶液を用いて、TFA、HClO₄ 及び塩酸原液は 0.1 M KOH 標準溶液を用いて、滴定により標定した。20 mM α -NB 原液： α -NB（キシダ化学製、特級）を 0.39 g 採取し、混合溶媒に溶解して全量を 50 ml とした。10 mM TMG·HCl 溶液：上記により調製した 0.1 M TMG 溶液 25 cm³、0.1 M HCl 溶液 25 cm³ 及び 20 mM α -NB 溶液 2.5 cm³ を混合し、混合溶媒で

250 cm³ に希釈した。

3.1.3 注入用塩基試料及び酸塩基混合試料 塩基性添加剤試料としては、Ca スルホネート 5 種類（塩基価：15, 83, 300, 400, 495）、Ba スルホネート 1 種類（塩基価：163）、Ca フェネート 2 種類（塩基価：70, 255）、ポリブテニルコハク酸イミド (PBSI) 及びポリメタクリレート (PMA) の 10 種類を用いた。これらの塩基性添加剤は炭素数 10～20 のアルキル基をもつ油溶性の化合物である。いずれの試料も混合溶媒を用いてそれぞれ 0.05～0.1 M 溶液を調製し、3.2 で述べるように、バッチ系において 0.1 M HClO₄ 溶液を試料に一定量添加した後、0.02 M TBAOH 標準溶液を用いて逆滴定（電位差法）を行い、標定した。酸性添加剤試料としては、オレイン酸と ZnDTP を用いた。これらの試料についても、混合溶媒を用いて 0.05～0.1 M 溶液を調製し、0.02 M TBAOH 標準溶液で電位差滴定により標定した。次に、上記の酸性及び塩基性試料溶液を適宜混合溶媒で希釈し、FIA 用注入試料を調製した。酸性及び塩基性成分を同時に含む試料は、3 mM の Ca スルホネートに対して 1～5 mM のオレイン酸を含む混合試料を調製した。同様に、3 mM の Ca スルホネートに対して 1～5 mM の ZnDTP を含む混合試料を調製した。また、3 mM のオレイン酸又は ZnDTP に 1～5 mM の Ca スルホネートを含む溶液についても同様に調製した。潤滑油の実試料としては、ベース油に二、三の酸性添加剤と塩基性添加剤を混合した試験油を用いた。試験油の組成と中和滴定法により求めた全酸価及び全塩基価の値を Table 1 に示す。また、比較のために、オレイン酸、ZnDTP 及び Ca スルホネートを 5 wt% の濃度で単独にベース油に添加して調製された潤滑油も用いた。オレイン酸と ZnDTP 含有潤滑油の全酸価は、それぞれ 7.52 及び 6.54 mgKOH/g であり、Ca スルホネート含有潤滑油の全塩基価は 24.7 mgKOH/g である。本 FIA 法によるこれらの試料の全酸価及び全塩基価の測定の際には、混合溶媒により 1/5, 3/20, 1/10 及び 1/20 倍に希釈して用いた。

3.2 電位差滴定

調製した 0.05～0.1 M 塩基性添加剤試料溶液の 4 cm³ を 50 cm³ ビーカーに採り、これに約 15 cm³ の混合溶媒を加えた。更に 0.1 M HClO₄ 溶液 5 cm³ を加え、ガラス電極（電気化学計器製、6156-0.65W 型）を浸せきした。溶液をマグネチックスターラーでかくはんしながら 0.02 M TBAOH 標準溶液を滴下し、このガラス電極の電位をイオンメーター（電気化学計器製、IOL-50 型）で読み取り、塩基性添加剤試料溶液を標定した。塩基試料の塩基性の強さの指標としての半中和点電位を比較するために、調製した 0.05～0.1 M 塩基試料溶液を混合溶媒で 10 倍に希釈し、この溶液 25 cm³ を 50 cm³ ビーカーに採り、これを

Table 1 Composition, property and total acid and base number of test oil used in this work

Composition	Test oil 1	Test oil 2	Test oil 3
High-purity paraffin mineral oil*	90.0	84.5	89.0
Acidic compounds			
ZnDTP	5.0	5.0	—
Oleic acid	—	—	5.0
Benzotriazole	—	—	0.5
Basic compounds			
Calcium sulfonate	5.0	5.0	—
Polybutenylsuccinimide	—	5.0	5.0
Diphenylamine	—	0.5	0.5
Property			
Kinematic viscosity (40°C, mm ² /s)	35.14	44.73	39.39
Density (15°C, g/cm ³)	0.8876	0.8915	0.8703
Color	yellow	yellow-orange	red-orange
Total acid number by titration (mgKOH/g)	7.19	7.30	11.9
Total base number by titration (mgKOH/g)	25.5	26.4	1.44
Total acid number by FIA (mgKOH/g)	7.90 ± 0.43	5.95 ± 0.85	11.5 ± 0.6
Total base number by FIA (mgKOH/g)	28.0 ± 0.8	30.0 ± 1.4	1.23 ± 0.14

* Property of base oil; Kinematic viscosity (40°C, mm²/s): 30.98, Density (g/cm³): 0.8630, Total acid number (mgKOH/g): 0.01

0.1 M HClO₄ 溶液を滴定剤として滴定曲線を作成した。

3.3 FIA 装置と実験操作

FIA 装置は既報¹³⁾とほぼ同様である。酸-塩基緩衝液、HClO₄ 溶液あるいは TBAOH 溶液及びキャリア液の流量はすべて 0.5 cm³ min⁻¹ に設定した。配管には内径 0.5 mm のテフロンチューブを用いた。フロー系は Fig. 1 に示すとおりである。試料注入からピーク頂点の検出までの時間は約 2 分であったので、試料注入の時間間隔を 4 分とした。送液ポンプにはサヌキ工業製プランジャーポンプ DMX-2000 型及び RX-703T 型を用いた。検出器には相馬光学製波長可変可視分光検出器 S-3250 型を用い、検出波長を全塩基価測定においては 536 nm とし、全酸価測定においては 680 nm とした。検出器からの信号の記録には理化電気製記録計 R01A 型又は横河電機製記録計 3066 型を用いた。試料注入器は Rheodyne 製手動切り替えバルブ (7125) に 5, 20 又は 200 µl のループ管を接続して使用した。

4 結果及び考察

4.1 混合溶媒中における塩基試料の塩基性強度の評価

本研究では、潤滑油中の全塩基価測定を目的としているので、塩基の種類（塩基性強度）によらず同じ感度を示すことが望ましい。まず、ガラス電極を用いる電位差滴定により混合溶媒中における塩基試料の塩基性強度を評価した。Fig. 2 に混合溶媒中での種々の塩基試料の HClO₄ 溶液による滴定曲線を示す。塩基試料名の括弧内の数値は全塩基価に対応している。Ca スルホネート (15) 及び Ba スルホネート (163) の滴定曲線は 2 段階になっているが、これは塩基性の強さの異なるものが 2 種含まれているためと考えられる。滴定曲線の半中和点の値を Table 2 に

Fig. 2 (a) Titration of base compounds with HClO₄ in nonaqueous solvent^{a)}

Sample: ○ calcium sulfonate(495), □ calcium sulfonate(400), ◇ calcium sulfonate(300), △ barium sulfonate(163), ▽ calcium sulfonate(83), ● calcium sulfonate(15); ^{a)} toluene/H₂O/2-propanol(52/1/47 v/v%)

示す。滴定曲線の半中和点での電位が塩基試料の共役酸の見掛けの pK_a に対応すると考えられる。これにより塩基性強度を判断すると、Ca スルホネート (15) 及び Ba スルホネート (163) を除くと、スルホネート系試料については {Fig. 2(a)}, Ca スルホネート (83) ≥ Ca スルホネート (495) ≥ Ca スルホネート (400) > Ca スルホネート (300) の順に塩基性強度が小さいことが分かる。また、スルホネート系以外の塩基性試料については {Fig. 2(b)}, Ca フェネート (70) > PBSI > Ca フェネート (255) ≥ PMA の順に試料の塩基性強度が小さいことが分かる。

4・2 フロー系における種々の塩基試料に対する検量線

Fig. 1 のフロー系を用いて、注入量を 200 μ l とし、1～4 mM の塩基性添加剤試料に対する吸光光度検出に基づくピーク高さを測定した。Fig. 3 に Ca スルホネート(495) の検量線ピークを示す。2 で示した予測と一致して、ピーク高さは試料濃度と直線関係にある。同様にして得られた種々の塩基試料に対する検量線を Fig. 4 に示す。試料濃度とピーク高さの関係は、Ca スルホネート(495) の検量線の勾配(感度)を基準にすると、Ca スルホネート(400)、Ca スルホネート(300)、Ca フェネート(255) 及び PBSI に対する感度はほぼ 1.0 であるが、Ba スルホネート(163)、Ca スルホネート(83) に対する感度はそれぞれ 0.94 及び 0.90 とやや小さい。これらの試料については塩基性強度にやや差があるにもかかわらず、ほぼ同じ感度で塩基価を測定することができると考えられる。一方、Ca スルホネート(15)、Ca フェネート(70) 及び Ca スルホネート(83)

の測定値は、Ca スルホネート(495) に対する検量線の勾配の $\pm 10\%$ を示す破線から外れている。特に、Ca スルホネート(15) については、勾配は Ca スルホネート(495) のそれよりやや小さい程度であるが、原点を通らない直線になっている。これら 3 種の塩基性試料の塩基性強度は 4・1 で述べたように、Ca スルホネート(83) > Ca スルホネート(15) > Ca フェネート(70) の順に小さくなるので、検量線からのずれは試料の塩基性の強度とは直接的には関係していない。このずれの理由の一つとして、試料自身の着色によるピーク高さへの影響が考えられる。そこで、本

Fig. 2 (b) Titration of base compounds with HClO_4 in nonaqueous solvent^{a)}

Sample: ■ calcium phenate(255), ◆ calcium phenate(70), ▲ polybutenyl succinimide, ▼ polymethacrylate; ^{a)} toluene/ H_2O /2-propanol(52/1/47 v/v%)

Fig. 3 FIA peaks for calcium sulfonate(495)
Flow conditions are given in Fig. 1. Sample volume: 200 μ l

Table 2 Results of neutralization titration of various base compounds

Base sample	Total base number obtained by titration method/ mgKOH g^{-1}	Electrode potential at half neutralization point/ mV
Calcium sulfonate(495)	461	137
Calcium sulfonate(400)	406	153
Calcium sulfonate(300)	307	191
Barium sulfonate(163)	171	(159, 268)
Calcium sulfonate(83)	82.7	115
Calcium sulfonate(15)	14.9	(-37, 220)
Calcium phenate(255)	261	123
Calcium phenate(70)	70.0	42
Polybutenyl succinimide	49.7	81
Polymethacrylate	6.45	143

研究で使した塩基性試料溶液 (濃度 1~4 mM) の中で着色している Ca スルホネート (15), Ca フェネート (70), Ca フェネート (255), PBSI, PMA の各 4 mM 溶液の可視吸収スペクトルを測定した。結果を Fig. 5 に示す。Ca スルホネート (15) 及び Ca フェネート (70) の試料溶液について、本フロー系の検出波長である 536 nm 付近に吸収が

見られる。本法では 536 nm における吸光度の減少を測定しているので、着色試料は負の誤差として観測される。したがって、Ca スルホネート (15) 及び Ca フェネート (70) の検量線からのずれは、試料の着色による検出波長における吸光度の増加による負の誤差が原因であると考えられる。

Fig. 4 Calibration curves for base compounds

Flow condition are given in Fig. 1.

Sample: ○ calcium sulfonate(495), □ calcium sulfonate(400), ◇ calcium sulfonate(300), △ barium sulfonate(163), ▽ calcium sulfonate(83), ● calcium sulfonate(15), ■ calcium phenate(255), ◆ calcium phenate(70), ▲ polybutenyl succinimide, ▼ polymethacrylate; Sample volume: 200 µl

Fig. 5 Absorption spectra of sample solution of base compounds

Concentration of base sample: 4 mM

4.3 酸-塩基混合試料の全塩基価測定

Fig. 1 のフロー系において注入量を 200 µl とし、3.0 mM Ca スルホネートを含む 1.0~5.0 mM のオレイン酸又は 1.0~5.0 mM の ZnDTP の混合試料を注入した。得られたピーク高さについて、3.0 mM Ca スルホネート単独試料のピーク高さを 1.00 とした相対値として算出した。この値を Table 3 に示す。オレイン酸を添加した酸-塩基混合試料の相対ピーク高さは、その添加濃度によらず、3.0 mM Ca スルホネートの単独試料に対する誤差は 1% 程度であった。すなわち、酸性成分であるオレイン酸の影響を受けずに塩基性成分である Ca スルホネートを定量できることが分かる。一方、3.0 mM Ca スルホネートに対して 1.0~5.0 mM の ZnDTP を添加した試料の相対ピーク高さは、添加した ZnDTP 濃度の増加に伴い、わずかではあるが増加する傾向が見られる。その増加率は、添加した ZnDTP 濃度に対して増加する塩基濃度の割合が 0.06 である。ZnDTP の添加による全塩基濃度の増加は、ZnDTP 自身が塩基性の性質も持つためと考えられる。実際、ZnDTP は酸性及び塩基性両方を示す化合物であり、滴定法により求めた ZnDTP 自身の全酸価及び全塩基価はそれぞれ 140 mgKOH/g 及び 9.6 mgKOH/g である。この滴定法から求めた値から、ZnDTP 自身の塩基としての割合は、酸としての量を 1 とすると 0.068 になるので、Table 3 から算出された 0.06 の誤差の増加率を説明することができる。したがって、ZnDTP の添加によって塩基濃度が増加するの

Table 3 Effect of addition of base or acid compound on peak height for acid or base sample^{a)}

	Base sample ^{b)}		Acid sample ^{b)}	
	Ca sulfonate		Oleic acid	ZnDTP
Added compound:	Oleic acid	ZnDTP	Ca sulfonate	
Concentration of added compound				
0.0 mM	1.00	1.00	1.00	1.00
1.0 mM	1.01	1.06	1.03	1.01
2.0 mM	1.01	1.06	1.03	1.01
3.0 mM	1.01	1.08	1.05	1.02
4.0 mM	1.01	1.11	1.05	1.01
5.0 mM	1.01	1.11	1.05	1.01

a) Peak height for base or acid sample containing acid or base compound relative to the same sample without acid or base compound; b) Concentration of sample: 3.0 mM

は、ZnDTP 自身の塩基性によるものと考えることができ、酸性成分の影響を受けることなく塩基性成分の定量が可能であることが分かる。

4.4 酸-塩基混合試料の全酸価測定

全酸価測定のプロロー系において、試料注入量を 200 μ l とし、酸-塩基混合試料の全酸価測定を行った。すなわち、3.0 mM オレイン酸を含む 1.0～5.0 mM Ca スルホネートの混合試料を注入し、ピーク高さを測定した。得られたピーク高さについて、全塩基価測定の場合と同様にオレイン酸単独試料に対する相対値を計算した (Table 3)。混合試料の相対ピーク高さは、添加した Ca スルホネートの濃度の増加に従ってやや増加する傾向が見られるが、その誤差はオレイン酸単独の場合の 5% 以内である。

同様に、3.0 mM ZnDTP を含む 1.0～5.0 mM Ca スルホネート混合試料についても、酸濃度測定に及ぼす Ca スルホネートの影響を調べた。この場合、これらの混合試料を注入したところ、ベースラインが大きく変動し、特にピークの前後では吸光度が激しく上下した。これは、試料の成分である ZnDTP と Ca スルホネートが共にフロー系の流路に用いている TBAOH と反応して、亜鉛イオンやカルシウムイオンの水酸化物として沈殿を生じ、これによる光散乱が吸光検出を妨害するためと考えられる。実際、ZnDTP 溶液や Ca スルホネート溶液を TBAOH 溶液に加えると白色沈殿を生じた。この問題を解消するため、流路にフィルターを導入し、検出器に到達する前に沈殿を除去する方法を試みた。すなわち、Fig. 1 の全酸価測定用フロー系の M₂-D 間に、孔径 10 μ m のテフロンフィルター (ジーエルサイエンス製、フレアー型ラインフィルター) を設置し、上記の酸-塩基混合試料の見掛けの全酸濃度を測定した。ベースラインはやや下降したが、ピーク前後の激しい変動はなくなった。生成した沈殿がフィルターにより取り除かれ、吸光度検出に対する妨害を軽減することができた。このようにして得られた結果を Table 3 に示す。Ca スルホネートを含む ZnDTP の酸濃度は、ZnDTP 単独試料と誤差 2% 以内であり、ZnDTP の酸濃度測定には共存する Ca スルホネートの影響をほとんど受けないと言える。

4.5 潤滑油実試料のプロロー系による全塩基価測定

本法の潤滑油実試料への適用性を調べるために、Table 1 に示す潤滑油について検討した。まず、全塩基価測定用 FIA 系を構成し、試料注入量を 5 μ l (試験油 3 のみ 200 μ l) とし、試験油 1～3 を 1/5、3/20、1/10 及び 1/20 倍に希釈した試料を注入した。比較のために 5 wt% Ca スルホネートを単独に含む潤滑油試料についても同様の希釈を行い、濃度の異なる 4 種の試料についてピーク高さを測定

Fig. 6 (a) Correlation of total base number of test oils including oil containing calcium sulfonate between titration method and FIA method

Sample: ○ test oil 1, □ test oil 2, ◇ test oil 3, △ calcium sulfonate; Slope of correlation: 1.11; Correlation coefficient: 0.999

した。得られたピーク高さと Ca スルホネート試料によりあらかじめ作成した検量線を用いて、試験油の全塩基価を算出した。酸、塩基試料の容量モル濃度 (M) と全酸価あるいは全塩基価の変換は次の関係式を用いた。

$$1 \text{ M} = 56.1/\rho \text{ mgKOH/g}$$

但し、 ρ は試料溶液の密度 (g/cm^3) である。これらの値を中和滴定法により得られた全塩基価に対してプロットした。結果を Fig. 6(a) に示す。中和滴定法と本 FIA 法による全塩基価は良い相関性を示した (相関係数 0.999)。試験油 1～3 は添加剤によりやや着色しているが、本 FIA 法で全塩基価が測定できることが分かる。また、得られた相関直線の傾きは 1.11 で、中和滴定法より本 FIA 法による測定値のほうがやや大きくなる傾向が見られた。

4.6 潤滑油実試料のプロロー系による全酸価測定

全酸価測定用 FIA 系において試料注入量を 20 μ l とし、試験油 1～3 及び 5 wt% オレイン酸又は ZnDTP を含む潤滑油を、混合溶媒で適宜希釈した試料を注入した。得られたピーク高さから算出した全酸価と滴定法により得られたそれとの相関性を調べた。結果を Fig. 6(b) に示す。相関直線の勾配は 0.922 であり、相関係数は 0.962 である。相関係数は全塩基価測定に比べて低いものとなった。これは 4.4 で述べたように、全酸価測定のプロロー系に用いている TBAOH 溶液と、試料中の添加剤との反応によって生じる白色沈殿による光散乱が吸光検出を妨害しているためであると考えられる。実際、試験油 1, 2 に含まれる ZnDTP

Fig. 6 (b) Correlation of total acid number of test oils including oils containing oleic acid or ZnDTP between titration method and FIA method

Sample: ○ test oil 1, □ test oil 2, ◇ test oil 3, ▲ oleic acid, ▼ ZnDTP; Slope of correlation: 0.922; Correlation coefficient: 0.962

と Ca スルホネートは TBAOH 溶液と混合すると白色沈殿を生じる。4・4 で用いたフィルターを検出器の前に組み込み、沈殿の除去を試みたが、試験油のマトリックスはやや粘調な潤滑油であるため、沈殿物がフィルターを目詰まりさせ、フィルターの効果を利用することができなかった。ここでは、フィルターを用いず測定を行ったところ、Fig. 6(b) のように、得られた値は滴定法との相関性は劣るものの、沈殿が流路内の流れを閉そくすることはなかった。

5 結 言

本論文において、著者らが開発した FIA 中和滴定法を種々の塩基性及び酸性成分を含む潤滑油試料に適用し、得られた値が従来の中和滴定法と良い相関があることを示した。本法の測定速度は、1 時間当たり約 20 試料であり、

潤滑油中の全塩基価及び全酸価を迅速に定量できる。本法は連続分析への応用が可能であるのでオンライン分析に適用できると考えている。更に、本法における 1 試料当たりの非水溶媒の使用量は約 4.5 ml あり、従来の滴定法の 1/20 に低減することができ、閉鎖系で行えるため非水溶媒の環境中への漏れも少なく、安全面においても優れた分析法であると言える。しかし、検出器として吸光度法を利用しているので、流れの中で生成する白色沈殿や潤滑油自身の着色性が影響する場合もあることが分かった。この点に対する改善としては、pH ガラス電極を検出器とする電位差測定法が考えられる。この方法について今後検討する予定である。

(2001 年 11 月, 日本分析化学)
(会第 50 年会において一部発表)

文 献

- 1) 石油学会編: “新石油辞典,” p. 472 (1982), (朝倉書店).
- 2) 北野幸雄: トライボロジスト, **40**, 337 (1995).
- 3) JIS K 2501, 石油製品中和価試験方法 (1980).
- 4) JIS K 2501, 石油製品中和価試験方法 (1995).
- 5) R. E. Kauffman: *Lubrication Engineering*, **54**, 39 (1998).
- 6) T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **1**, 481 (1985).
- 7) N. Ishibashi, T. Imato: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 244 (1986).
- 8) N. Ishibashi, T. Imato, K. Tsukiji: *Anal. Chim. Acta*, **190**, 185 (1986).
- 9) H. Ohura, T. Imato, S. Yamasaki, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **3**, 453 (1987).
- 10) T. Imato, A. Katafuchi, T. Hamazoe, J. Yagi, K. Takahara, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **5**, 777 (1989).
- 11) 片淵明子, 今任稔彦, 八木純一, 高原孝三, 石橋信彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 109 (1990).
- 12) 城之園恵子, 今任稔彦, 今住則之, 八木純一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 189 (2000).
- 13) K. Jyonosono, T. Imato, N. Imazumi, M. Nakanishi, J. Yagi: *Anal. Chim. Acta*, **438**, 83 (2001).

要 旨

非水溶媒を用いた酸-塩基緩衝液を利用するフローインジェクション/吸光光度分析法による潤滑油の全塩基価及び全酸価測定法を提案した。本法は、潤滑油中の酸性あるいは塩基性添加剤と酸-塩基緩衝液の中和反応によって引き起こされる指示薬の吸光度変化を測定するものである。全塩基価の測定の場合は、潤滑油試料を非水溶媒のキャリアーに注入し、 HClO_4 の流れと混合させる。このとき試料中の塩基性添加剤は HClO_4 によって中和される。中和反応後、過剰な HClO_4 の流れは続いて指示薬 *m*-クレゾールパープル (*m*-CP) を含むトリフロロ酢酸テトラブチルアンモニウム塩 (TFA·TBA) 溶液の流れと合流し、吸光光度検出器に導入される。三つの流れが合流することにより、TFA/TFA·TBA 緩衝液の組成が変化する。この組成変化は酸型 *m*-CP (536 nm) の吸光度変化を引き起こす。この吸光度変化を吸光光度検出器で測定し、塩基試料に対するピークを得た。Ca スルホネートなど数種の塩基試料について、濃度とピーク高さの間に同一の検量線が得られた。本法により、塩基性添加剤と酸性添加剤の両方を含む潤滑油試料の全塩基価を共存する酸性添加剤の影響を受けることなく測定することができた。本 FIA 法で測定した全塩基価は、従来の中和滴定法による値と良い相関性を示した。また、全酸価測定のためのフロー系をキャリアー、水酸化テトラブチルアンモニウム溶液及び α -ナフトールベンゼイン指示薬を含む 1,1,3,3-テトラメチルグアニジン・塩酸塩溶液の 3 流路から構成した。このフロー系を用いて、ジアルキルジチオリン酸亜鉛やオレイン酸などの数種の酸性添加剤に対して同一の検量線が得られ、本法による測定値は、従来法による値とよく相関した。本法では、分析速度 20 試料/h で潤滑油の全塩基価及び全酸価を迅速に測定することが可能で、溶媒消費量も 1 試料当たり 4.5 ml 以下であった。