潤滑油のガスクロマトグラフィーによる分類

中 川 茂・津 田 滋

大阪府立工業奨励館 (大阪市西区江の子島)

Classification of Lubricating Oils by Gas Chromatography

Shigeru NAKAGAWA and Shigeru TSUDA

Industrial Research Institute Osaka Prefecture (Enoko-jima, Nishi-ku, Osaka)

Authors attempted to presume the sort of lubricating oils by using eluogram that shows relation between the eluted quantity of oil and retention time, prepared from the chromatogram by programmed temperature gas chromatography.

By the use of this eluogram, the groups of spindle oils, machine oils, and engine oils were able to discriminate. The eluograms of electric insulating oils and liquid paraffin belonged to spindle oil group, and those of cylinder oils to engine oil group, and they could not differentiate from another, although the shapes of eluograms were different each other.

1 ま え が き

近年サビ止メ油や機械加工油などの利用が広がるにつれ、添加剤の研究とともに、それらの基油であるスピンドル油、マシン油または陸用内燃機関潤滑油（以下エンジン油という）など石油系潤滑油の性状を調べる必要が起こってくる。これらの潤滑油基油はいうまでもなく多数の炭化水素の混合物からなっているが、屈折率(n_D^{20})、比重(d_4^{20})、分子量(M)などを測定して環分析を行ない、また液体クロマトグラフィーを行なうことによってほぼその性状、組成を知ることができる^{1), 2)}。

このような組成分析が要求される一方、その油がスピンドル油、マシン油またはエンジン油などのどのような分類に属する油であるかを知れば足りることもある。この目的のためには、日本工業規格 (JIS-K) に従って、粘度その他の試験を実施すれば判明する。しかし、そのためにはかなり多量の油を必要とし、人手と時間を要する。

そこで本報では非常に微量の試料で、しかも迅速に油種を判定するために潤滑油の昇温ガスクロマトグラフィーを行ない、そのガスクロマトグラムから、溶出量と保持時間との関係を示す溶出曲線を作成し、その溶出曲線から潤滑油の種類を推定しようと試みた。原理的には油の蒸留あるいは熱テンビンと類似した方法と考えられる。

2 実 験 の 部

2.1 試 料

主として市販品のうち、たまたま入手し得たものを対

象とした。

Table-1 に示したスピンドル油 5 種、マシン油 5 種、エンジン油 5 種、シリンダー油 2 種、流動パラフィン 1 種と、ほかに電気絶縁油 2 種と精製工程中におけるスピンドル油 1 種である。いずれも添加剤を含まぬ潤滑油基油である。なお分子量は ASTM, D 2502-66 T に基づき、100°F, 210°F の動粘度より求めた。

2.2 実験方法

ガスクロマトグラフ装置は水素炎イオン化検出器付きの日立製 F 6-D 型を下記条件で使用した。

カラム: ステンレススチール 3 mmφ, 50 cm

充テン剤: 10% SE-30/Chromosorb W (80~100 mesh)

カラム温度: 120~300°C, 5°C/min, 300°C 以後恒温

注入口温度: 約 400°C

検出器温度: 約 400°C

キャリアーガス: N₂, 20 ml/min (at 300°C)

試料注入量: 約 1.2 μl

減衰率: 10³×8

得られたガスクロマトグラムそのままからでは油種の判定がしにくいので、蒸留曲線に類似すると考えられる溶出曲線を考えて比較することにした。すなわち、クロマトグラムより試料注入後 1 min ごとにピークを切り取って重量を測定し、溶出量と保持時間をプロットして溶出曲線を求めた。

各種の油に対する溶出曲線を **Fig.-1~5** に示す。

3 考 察

3.1 スピンドル油

Fig.-1 に見るように、試料 1 と試料 2 はきわめてよく類似している。また試料 4 と試料 5 は 50% 溶出時間

Table-1 Sorts of lubricating oils.

No.	Oil	Supplier	n_D^{20}	Viscosity (cst)		Mol. wt
				100°F	210°F	
1	No. 1 Spindle oil	A	1.4960	7.53	2.03	320
2	No. 1 Spindle oil	B	1.5033	10.56	2.39	
3	No. 1 Spindle oil	C	1.4801	8.10	2.24	
4	No. 1 Spindle oil	D	1.4658	11.20	2.83	
5	No. 2 Spindle oil	E	1.5129	26.29	3.89	
6	No. 1 Machine oil	E	1.5195	60.64	5.94	340
7	No. 1 Machine oil	B	1.5167	56.47	5.89	340
8	No. 1 Machine oil	D	1.5014	37.27	5.44	380
9	No. 1 Machine oil	D	1.5060	37.66	5.19	364
10	No. 2 Machine oil	D	1.5037	51.29	6.41	410
11	Grade 1 No. 4 Engine oil	B	1.5287	423.84	15.49	400
12	Grade 1 No. 3 Engine oil	D	1.4937	114.22	11.16	490
13	Grade 1 No. 4 Engine oil	A	1.5250	193.86	13.57	470
14	Grade 1 No. 4 Engine oil	E	1.4948	159.25	13.71	540
15	Grade 1 No. 4 Engine oil	D	1.4969	162.02	13.81	545
16	No. 1 Cylinder oil	B	1.5310	795.74	22.27	420
17	No. 2 Cylinder oil	B	1.5350	1,390.77	32.10	500
18	No. 1 Liquid paraffine	C	1.4636	10.42	2.65	304

はほとんど同じであるが、試料5の方がいくらか分子量分布が広い。試料4は1号スピンドル油、試料5は2号

Fig-1 Eluograms of spindle oils. 10% SE-30/Chromosorb W(80~100 mesh), 50 cm column. 120~300°C programmed 5°C/min. N_2 ca. 20 ml at 300°C. Hydrogen flame ionization detector. Numbers of oils are as same as in Table-1.

Fig-2 Eluograms of machine oils.

Fig-3 Eluograms of engine oils.

Fig-4 Eluograms of cylinder oils.

スピンドル油で粘度は著しく異なるが、溶出曲線があまり異ならないのは分子量に大きい違いがないからであろう。

3.2 マシン油

試料6と試料7はよく一致し、同じ基油を用いているのではないかとされる。試料8は50%付近の溶出時間が試料6,7に類似しているが、高沸点部分が多く含まれているため溶出終了までの時間がはるかに長い。試料9は試料6,7,8に比して60%までの溶出時間がいくらか遅いが、高沸点部分では反対に早く溶出している。試料10は他のマシン油よりはるかに溶出時間が遅いが、高沸点部分の溶出時間が試料9よりわずかに早い。このようにマシン油の溶出曲線を比較すれば個々の区別

は、はっきり分離した溶出曲線群を与える。

3.3 エンジン油

いずれの試料も低沸点部分ではかなり類似しているが、中・高沸点部で異なり個々の区別はできる。いずれもスピンドル油類、マシン油類とはっきり分離した溶出曲線を与える。

3.4 シリンダー油

試料16の1号と試料17の2号シリンダー油とでは

Fig.-5 Eluogram of liquid paraffine.

はっきりと区別できる幅広い溶出曲線を示す。しかしながらこの範囲内にエンジン油類はいり個々の異同はわかって、溶出曲線だけでエンジン油かシリンダー油かの判定はできない。この両者は粘度には大きく差異があるが、分子量がよく似ているためにこのような結果が生まれたと思われる。

3・5 流動パラフィン

試料 18 の 1 号流動パラフィン、スピンドル油クラスに類似した溶出曲線を示す。屈折率などから他の潤滑油と異なるのを推定できる程度である。

3・6 そ の 他

このほかに電気絶縁油 2 種は試料 1, 2 のスピンドル油に一致した。これも溶出曲線だけでは油種の判定は不可能である。

また別に白スピンドル油原料を 10, 20, 30% 量の硫酸で精製したものについて試験した結果では、硫酸精製

は油の溶出に認めうるほどの変化を与えなかった。

なおカラム充テン剤を 3% SE-30 / Chromosorb W に変えたほかは既述の条件で測定した一部のスピンドル油、マシン油の溶出曲線を Fig.-6 に示す。溶出時間が短縮されるが、曲線の形状は 10% SE-30 カラムの場合とあまり変わらない。

Fig.-6 Eluograms of oils by 3% SE-30 column.

本方法をさらに発展させるためには操作条件の標準化または油の物理的、化学的性質ならびに炭化水素組成と溶出曲線との関連を求めること、極性を異にする他の固定相液体による溶出曲線の作成などについてさらに検討する必要がある。

(昭和 43 年 6 月 8 日受理)

文 献

- 1) 藤田, 昭石技報, **4**, 215 (1960)
- 2) 藤田, 分析機器, **5**(9), 63(1967); **5**(10), 51(1967)

統 計

昭和 43 年上半期家庭用合成洗剤生産実績

単位: t

	鉱油系	高級アルコール系	そ の 他	計
粉 末	171,969	15,267	3,134	190,370
液 体	41,017	14,722	2,161	57,900
そ の 他	104	60	24	188
計	213,090	30,049	5,319	248,458

(活面活性剤等統計資料) (野中正夫)