石油製品中の添加剤の分離と 機器分析の実際

藤 田 稔

昭和石油株式会社中央技術研究所
(神奈川県愛甲郡愛川町中津字桜台 4052-2)

Practice for Separation and Instrumental Analysis of Additives in Petroleum Products

Minoru FUJITA

Central Research Laboratory, Showa Oil Co., Ltd.
(Nakatsu, Sakuradai, Aikawa-machi, Aikō-gun, Kanagawa-ken)

1 ま え が き

石油製品の品質・性能は添加剤に大いに依存する。したがって、石油製品中の添加剤を分離・分析することは、品質管理上また市販品（競合品）の品質・内容を知る上において、また新製品の開発のためにも重要である。

石油製品の種類はきわめて多く、これに使用されている添加剤の種類も非常に多いので、これらのすべてについて述べることは困難であり、ここではごく代表的な添加剤についてその分離法と機器分析法の最近の進歩について述べることにする。

2 添加剤の種類

燃料油の添加剤としては、オクタン価向上剤、酸化防止剤、氷結防止剤、金属不活性化剤、タイ積物改質剤、腐食防止剤、サビ止メ剤、清浄分散剤、セタン価向上剤、静電防止剤、助燃剤、着色剤などがある。

潤滑油の添加剤としては酸化防止剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、腐食防止剤、サビ止メ剤、極圧添加剤、油性向上剤、乳化剤、抗乳化剤、消ホウ剤などがある。

グリースの添加剤としては、上述の酸化防止剤、サビ止メ剤、極圧添加剤などのほかに、充てん剤（グラファイト、二硫化モリブデンなど）、機械的安定性改良剤（ポリエチレン、ポリアルキレングリコールエステルなど）、油分離防止剤（高級アルコールや脂肪族多価アルコール縮合物など）などがある。

アスファルトの添加剤としてはゴムや各種のプラスチック、付着性向上剤などがある。

3 添加剤の分離法

添加剤の分離法としては、蒸留（常圧，減圧，分子），溶媒抽出，吸着クロマトグラフィー，薄層クロマトグラフィー（TLC），ペーパークロマトグラフィー（PC），ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC），イオン交換クロマトグラフィー，ゴム膜透析，酸分解法などがある。

4 添加剤の機器分析手段

添加剤成分中，有機成分の機器分析法としては，ガスクロマトグラフィー（GC），赤外線吸収スペクトル分析（IR），紫外線吸収スペクトル分析（UV），質量スペクトル分析（MS），核磁気共鳴スペクトル分析（NMR）などが行なわれる。

一方，添加剤成分中の金属，非金属元素の定性，定量分析には，発光スペクトル分析（カントメーター），X線回折，ケイ光X線分析，原子吸光分光分析法が有効に用いられている。

さらに今後，微量電量分析（マイクロロメトリー），電子スピン共鳴分析（ESR），光電子分光法（ESCA）などが添加剤類の分析に偉力を発揮するであろう。

図-1 燃料油中の添加剤分析法の概要

5 燃料油添加剤の分析

図-1 に分析法の概要を示す。

5.1 酸化防止剤の分析

ガソリンに用いられる酸化防止剤は、アルキルフェノール、アミノフェノール、フェニレンジアミンなどである。その含有量は数 ppm なので濃縮する必要がある。

表-1 ガソリン中の酸化防止剤の分析

酸化防止剤	$R_f \times 100$ (溶媒 I)	$R_f \times 100$ (溶媒 II)	発色 DCIQ*	色 SbCl ₅
2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール	62	80	黄	紫
4,4'-ビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)	82	88	黄-緑	カッ色
4,4'-ビス(2,6-メチル-6-第三ブチルフェノール)	22	55	黄-緑	赤-カッ色
混合第三ブチルフェノール	90	93	カッ色-赤	紫
2,4-ジメチル-6-第三ブチルフェノール	57	80	カッ色	黒
2,6-ジ第三ブチル- α -ジメチルアミノ- p -クレゾール	0	8	青-紫	黄-カッ色
N, N'-ジ第二ブチル- p -フェニレンジアミン	0	24	赤	灰色

溶媒 I : CCl₄

溶媒 II : n -ヘキサン-ジイソプロピルエーテル-メタノール (70+30+5 vol)

* 2,6-ジクロロキノン-4-クロロミン

非 hindered フェノール留分の NMR スペクトル

溶媒 : ヘキサメチルホスホルアミド

hindered フェノール留分の NMR スペクトル

溶媒 : 同左

図-2 フェノール系酸化防止剤の NMR スペクトル

表-2 ヘキサメチルホスホルアミド中のフェノール系酸化防止剤の OH 共鳴のシフト

酸化防止剤	化学シフト (δ ppm) TMS=0
2,4-ジメチル-6-第三ブチルフェノール	8.94
4,4'-ビス(2,6-ジ第三ブチルフェノール)	8.13
2,6-ジ第三ブチル-4-(N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)	8.03
2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール	7.85
4,4'-メチレンビス(2,6-第三ブチルフェノール)	7.78

100 ml のガソリンに 5 g の活性アルミナを加えてよく振とうし、酸化防止剤を吸着させ、次にアセトンで吸着物を抽出し、TLC 試料とする。一例を表-1 に示す¹⁾。

次に、酸化防止剤の分別分析法として、ヒンダードフェノールと非ヒンダードフェノールの分離に 2 種のイオン交換樹脂 (Amberlyst 15 : 陽イオン交換樹脂, Amberlyst 29 : 陰イオン交換樹脂) を交互に使用して巧みに行なっている例があり興味深い。NMR による分離物の確認結果を図-2 および表-2 に示す²⁾。

芳香族アミン系酸化防止剤も Amberlyst 15 に吸着させ、メタノール/エーテルで脱着し、TLC, IR および UV で同定することができる²⁾。

5.2 タイ積物改質剤の分析

100 ml のガソリンに 5 g のシリカゲル (ダビソン Gr 923, 28~200 mesh) を加えて 30 min 振とうし、吸着物をメタノールで抽出して TLC の試料とする (表-3)。

5.3 氷結防止剤の分析

試料 25 ml を 5 ml の水で抽出して補償液をつくる。試料 5 ml, 補償液 5 ml をそれぞれ CCl₄ で 25 ml に希釈して、NaCl セル, セル厚 1 cm, 補償法によって

表-3 リン酸エステルの TLC

添加剤	$R_f \times 100$			
	I	II	III	IV
トリメチルホスフェイト	36	29	25	13
トリエチルホスフェイト	43	49	38	34
トリ- n -ブチルホスフェイト	67	62	61	64
トリブトキシエチルホスフェイト	28	49	51	46
トリクロロエチルホスフェイト	50	50	39	22
トリフェニルホスフェイト	80	70	64	58
トリトリルホスフェイト	83	71	67	71

溶媒 I . メチレンクロリド-メチルエチルケトン (94+6)

II . ベンゼン-アセトン (90+10)

III . CCl₄-アセトン (70+30)

IV . n -ヘキサン-ジエチルエーテル-メタノール (70+30+5)

発色剤 : フルオレセインの 0.4% エタノール溶液および酢酸鉛の 1% 溶液

表-4 氷結防止剤の IR における特性吸収

添加剤	波数 (cm ⁻¹)
ヘキシレングリコール (CH ₃ -C(OH)-CH ₂ -C(OH)-CH ₃)	3,537
メトキシグリコール (HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C(OH)-CH ₃)	3,610
メチルセロソルブ (H ₃ COC ₂ H ₄ OH)	3,607
メタノール (CH ₃ OH)	3,645
イソプロパノール (H ₃ C-CH(OH)-H ₃ C)	3,629

IR を測定する。3,250~3,800 cm^{-1} の領域に現われる OH の特性吸収より、各氷結防止剤の同定が行なえる。また、検量線により定量もできる (表-4²⁾)。

同様な方法は、Powell⁴⁾、Jenkins ら⁵⁾ によっても報告されている。

5.4 オクタン価向上剤の分析

鉛化合物 (TEL, TML) の機器分析法の概略については、中村の総説⁶⁾で述べられているので省略する。

メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル (C_4H_5) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ は日光あるいは紫外線照射下で容易に分解して沈殿を生成するので、分離、灰化して Mn を定量する⁷⁾。

Zerbe⁸⁾ によるとオクタン価向上剤としては、四エチル鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、四メチル鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 、鉄カルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、ニッケルカルボニル $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、コバルトカルボニル $\text{Co}(\text{CO})_4$ 、モノメチルアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ 、アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 、キシリジン $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ などがあるが、現在まで、鉛化合物以外に決定的なものは見いだされていない。

5.5 金属不活性化剤の分析

ビスサリチリデンプロピレンジイミン、ベンツトリアゾール、キニザリンなどが代表的なものである。これらが金属イオンと錯化合物をつくることに着目し、Webster ら²⁾はイオン交換樹脂 Amberlyst 15 (Cu, Ni, Co 型) に金属不活性化剤の溶液を通し、錯体をつくらせたのち、メタノール/アンモニアで脱着すると、着色錯体が溶出した。この溶液は Beer の法則にしたがい吸光度定量が可能といっている (表-5)。

表-5 金属不活性化剤の金属錯体の特性

添 加 剤	金属	最大吸収波長 $\text{m}\mu$
ビスサリチリデンプロピレンジイミン	Co	384, 330
ビスサリチリデンプロピレンジイミン	Ni	402, 325
I-サリチラルアミノグアニジン誘導体	Co	378, 330
I-サリチラルアミノグアニジン誘導体	Ni	360, 290
ベンツトリアゾール	Co	620
キニザリン	Ni	572, 620
キニザリン	Co	550

5.6 セタン価向上剤の分析

アルミナイトレート、イソプロピルナイトレート、シクロヘキシルナイトレートなどが代表的なものである。プロピレンカーボネートで抽出後、比色分析を行なうことにより、定性、定量できる⁷⁾。

5.7 清浄剤の分析

蒸留およびシリカゲル・クロマトグラフィーによって吸着・濃縮後、TLC により同定する。

5.8 着色剤の分析

シリカゲル・カラムに大量の燃料油を通し、カラムの

図-3 潤滑油製品中の添加剤分析法の概要

最上部に吸着された染料を、アルコールで抽出し、脱溶剤してペーパークロマトグラフィーの試料とする。

ろ紙は東洋濾紙 50 を用い、固定相として流動パラフィンを持させ、移動相溶媒として 80% エチルアルコールを用いるとよい。一例として、*p*-ジメチルアミノアゾベンゼン R_f 0.60、*p*-ジエチルアミノアゾベンゼン R_f 0.47 の値を示す¹⁰⁾。

6 潤滑油添加剤の分析

図-3 に分析法の概要を示す。

6.1 酸化防止剤の分析

フェノール系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤の分析法は、前述の燃料油の場合とほぼ同じである。

Coates¹¹⁾ は潤滑油製品を冷メタノール抽出処理して添加剤濃縮物を得、TLC を行ない同定している。TLC には吸着剤として主としてシリカゲルが用いられている。分析しようとする添加剤の構造に応じて、 R_f 値に明りょうな差が出るように展開溶媒の組成を検討することが必要である。また、適当な発色剤を選ぶことが大切である。

溶媒抽出-紫外線吸収スペクトル法も有効であり、Jenkins ら¹²⁾は潤滑剤 40 ml にエチレングリコール 10 ml を加えて 30 min 機械的に振とうし、静置後、エチレングリコール相の紫外線吸収スペクトルを測定して酸化防止剤を同定した (表-6)。

溶媒抽出-赤外線吸収スペクトル法あるいは吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法も有効であり、

表-6 溶媒抽出-UV 法による酸化防止剤の同定

潤滑剤	抽出溶媒	酸化防止剤
合成モーター油	エチレングリコール	フェニル- α -ナフチルアミン
タービン油	"	2,4-ジメチル-6-第三-ブチルフェノール
グリースよりの抽出油	"	フェニル- α -ナフチルアミン
合成エステル油	エタノール	同上+フェノチアジン
合成エステル油	"	フェノチアジン

濃縮分離物について 3650 cm^{-1} 付近の OH の吸収のグループタイプ分析によって定性、定量が可能である¹³⁾。

また, Knight ら¹⁴⁾は高温用酸化防止剤 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ (3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン, 分子量 775 の純度検定を行なっている。

6・2 酸化・腐食防止剤の分析

最も代表的なものがジチオリン酸亜鉛 (Zn-DTP) で, その一般構造は次のとおりである。

吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法は簡便な分析法であり, 添加剤濃縮物について赤外線吸収スペクトルを測定し, C-O-P に基づく $1,000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯に着目し, 第一級アルキル基を有するものは $1,000\sim 997\text{ cm}^{-1}$ に第二級アルキル基を有するものは, 978 cm^{-1} に, アリル基のものは 925 cm^{-1} に特性吸収を示すので同定は容易である。P=S は 660 cm^{-1} 付近に吸収を示す。

Zimina ら¹⁵⁾は P-S の吸収帯よりアルキル基の C 数を定量した。

島津ら¹⁶⁾は赤外線吸収スペクトル法により Zn-DTP のタイプ決定について報告している (表-7)。

村田ら¹⁷⁾は TLC によって各種の Zn-DTP を分離している (表-8)。

清水¹⁸⁾は分配ペーパークロマトグラフィーによって各

表-7 Zn-DTP のアルキル基の型と C-O-P の吸収位置

アルキル基	級	状態	波数(cm^{-1})
イソブチル	1	S	1,006
第二ブチル	2	L	978
イソアミル	1	L	990
n-ヘキシル	1	L	996
第二ヘキシル	2	L	979
1,3-ジメチルブチル	2	L	978
2-エチルヘキシル	1	L	1,009
n-オクチル	1	L	998
デシル	1	L	997

表-8 各種アルキル Zn-DTP の TLC

アルキル基	R_f	展開溶媒
n-プロピル	0.33	アセトン:シクロヘキサン: ベンゼン:ジエチルアミン (50:34:17:2) 発色剤 塩化パラジウム試薬
イソブチル	0.40	
n-ブチル	0.47	
イソブチル	0.50	
n-アミル	0.52	
イソアミル	0.54	塩化パラジウム試薬
2-エチルヘキシル	0.69	
n-オクチル	0.78	
2-オクチル	0.79	
ラウリル	0.81	

種の Zn-DTP を分離・同定している。

中村⁶⁾は Zn-DTP の NMR スペクトルを測定し, アルキル基が第一級か第二級か, またはアリル基かの識別

図-4 各種 Zn-DTP の NMR スペクトル

図-5 市販 Zn-DTP の TLC クロマトグラム

図-6 清浄分散剤の赤外線吸収スペクトル

1. Ba-天然スルホネート+フェネート
2. Ba-天然スルホネート
3. Ca-合成スルホネート
4. Ba-合成スルホネート
5. Ca-フェネート
6. Ba-フェネート
7. Ca-サリチレート
8. Ca-カルボキシレート

展開溶媒：クロロホルム：アンモニア：2-プロパノール
(25：25：50) (金属イオンはアンモニウムイオンと交換され、金属は原点に $\text{Me}(\text{OH})_2$ としてのこる)

発色剤：Pinacryptol yellow の 0.25% 水溶液
350 mμ の紫外線照射で検出

図-7 市販清浄分散剤の TLC クロマトグラム

がつくと述べている (図-4)。

TLC による Zn-DTP の分離は前述のほか, Killer

表-9 特性吸収の帰属

添加剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
過塩基性 Ca-フェネート	1,307	C(芳香族)-O S.V
	1,250	C(芳香族)-O S.V
	862	C-H(芳香族) D.V(面外)
	3,330	O-H S.V
	860	CO ₃ ²⁻ S.V
過塩基性 Ca-スルホネート	1,176	-SO ₃ ²⁻ , S=O S.V
	1,060	-SO ₃ ²⁻ , S=O S.V
	862	C-H(芳香族) D.V(面外)
	3,330	O-H S.V
	860	CO ₃ ²⁻ S.V

S.V. 伸縮振動

D.V. 変角振動

ら¹¹⁾や Coates¹¹⁾ によっても報告されている。

Coates¹¹⁾ は潤滑油製品を冷メタノール抽出することによって Zn-DTP の濃縮物を得、ついで TLC を行ない同定している (図-5)。

6.3 清浄分散剤の分析

ゴム膜透析-赤外線吸収 スペクトル法あるいは吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収 スペクトル法によって、清浄分散剤の構造および含有量を知ることができる。代表的な清浄分散剤の赤外線吸収スペクトルとその特性吸収の帰属を 図-6 および 表-9 に示す。

一般に、マルチグレード油のような場合には、粘度指数向上剤と清浄分散剤がゴム膜透析分離においても、吸着クロマトグラフィーでも同様な挙動をするので、この両者を完全分離するためにはこの混合物について、塩酸分解-ジエチルエーテル抽出-吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル分析の一連の操作を行なって、ポリマーとスルホン酸、ナフテン酸、フェノール、サリチル酸を分別する。

Coates¹¹⁾ は潤滑油製品のゴム膜透析を行ない、残留物として得られる清浄分散剤濃縮物の TLC により同定した (図-7)。

Killer ら¹¹⁾は使用油中の清浄分散剤の変化を TLC で追跡した (図-8)。走行距離の増大とともに添加剤スポットの面積は減少してゆく。

また、過塩基性清浄分散剤中の炭酸塩の定量も大切である。試料を硫酸で分解し、発生した CO₂ を NaOH で吸収させ重量増より定量できる¹⁹⁾。また、Rimmer²⁰⁾は試料のアルコール溶液を塩酸分解し、発生した CO₂ をジオキサン-ベンジルアミン-無水アルコール (3:1:3) 混合液に吸収させ、Na- または K-メトキシドで滴定する方法を述べている。

無灰清浄分散剤も前述の金属系清浄分散剤と同様に分離・分析する Pliev⁹⁾ の報告が参考になる。

図-8 使用による潤滑油中の清浄分散剤の減少

図-9 粘度指数向上剤の赤外線吸収スペクトル

表-10 特性吸収の帰属

添加剤	波数 (cm ⁻¹)	帰属
ポリイソブチレン	1,401	C-H(-C(CH ₃) ₂ における)D.V
	1,372	
	1,233	C-C Sk.V
ポリメタクリレート	1,742	C-O S.V
	1,151	C-O S.V

Sk.V: 骨格振動

各種の無灰清浄分散剤の合成とその赤外線吸収スペクトルの特性吸収に関して渡辺²¹⁾の報告が参考になる。

6.4 粘度指数向上剤の分析

図-10 ポリメタクリレートを含む作動油の GPC

図-11 合成流動点降下剤の NMR スペクトル

ゴム膜透析-赤外線吸収 スペクトル分析,あるいは吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収 スペクトル分析によって同定できる。一例としてポリイソブチレンおよびポリメタクリレートの赤外線吸収スペクトルとその帰属を, 図-9 および 表-10 に示す。

ポリメタクリレート自体の分析法としては,これを 300~400°C で解重合し,生成したメタクリル酸エステルをガスクロマトグラフィーで分析すれば,もとの共重合体中のモノマー組成を定量しうる²²⁾。一般に C₁~C₄ アルキルメタクリレートの含有量が増大すると粘度指数向上能はよくなる。

また,ポリメタクリレートを含む作動油のゲルパーミエーションクロマトグラフィーの結果を 図-10 に示す²³⁾。分子量分布が大きくて,高分子量のポリマーを多く含むものほど,作動油の ASTM セン断安定性は劣った。

図-12 合成流動点降下剤の GPC

図-13 市販パッケージ型添加剤の TLC クロマトグラム

6.5 流動点降下剤の分析

流動点降下剤としては、前述のポリメタクリレート、ポリイソブチンのほかに、ナフタリン-塩素化パラフィン縮合生成物、フェノール-塩素化パラフィン縮合生成物が代表的である。これらは分子量が5千～数万なのでゴム膜透析法によって分離でき、赤外線吸収スペクトル法や核磁気共鳴吸収スペクトル分析法によって同定する。著者がナフタリンと塩素化パラフィンのフリーデルクラフツ反応によって合成した流動点降下剤の NMR スペクトルを図-11に示す²⁴⁾。

これよりみると明らかなように、ナフタリンのプロトンのピークは7~8 ppmに、アルキル側鎖の $-\text{CH}_2-$ のプロトンのピークは1.0~1.5 ppmに、末端メチル $-\text{CH}_3$ のプロトンのピークは0.5~1.0 ppmに現われている。

いま面積強度より、ナフタリン核の水素強度とアルキル側鎖中の水素強度比を求めると、1:12となり、分子量5,100および赤外線

図-14 抗乳化剤の赤外線吸収スペクトル

図-15 グリースの系統的分析法

図-16 市販グリース中の脂肪酸のメチルエステル化物のガスクロマトグラム

図-17 市販グリースのケイ光X線スペクトル

吸収スペクトルから得られた知見を総合し、次の構造をもつと推定された。また、この GPC より分子量20,000の成分を含むことがわかった(図-12)²⁴⁾。

6.6 極圧添加剤の分析

吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法が簡便である。

Coates¹¹⁾は、潤滑油製品より極圧添加剤を冷メタノール抽出して濃縮分離後、TLCを行なうとよいと述べている(図-13)。

塩素化パラフィンの TLC は、ふつう、シクロヘキサンとクロロホルムの混合溶媒で展開し、酸-ジクロメートで発色あるいはフルオレセインやローダミン B で発色させる。

FIA 法によるパラフィン、モノクロルパラフィン、ポリクロルパラフィンの定量²⁵⁾や、赤外線吸収スペクトル法による塩素化パラフィンの構造の研究²⁶⁾も有用である。

また、清水²⁷⁾は金属ジアルキルジチオカーバメイト、 $\text{Me}[\text{R}_2\text{NCS}_2]$ 、 $\text{R} : \text{CH}_3 \sim \text{C}_6\text{H}_{11}$ 、 $\text{Me} : \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Pb}$ の分配ペーパークロマトグラフィーによる分離と確認を行なっている。

6・7 腐食防止剤とサビ止メ剤の分析

ふつうは吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法で分析できる。Coates¹¹⁾ は次のような TLC の方法を述べている。

高分子量のカルボン酸とスルホン酸はシリカゲルによる TLC で分離できる。展開溶媒はクロロホルム：アンモニア：2-プロパノール (25 : 25 : 50%) を用いる。酸はアンモニウム塩となり、プレート上を移動する。スポットは Pinacryptol yellow の 0.25% 水溶液で発色させ 350 m μ の紫外線でみる。スルホン酸はオレンジ～黄色のケイ光、カルボン酸は青～緑に発色する。

脂肪族アミンとその塩は、フェノール-水あるいはアルコール-酢酸の溶媒で展開する。発色は 2,6-ジクロルベンズキノン-4-クロリミンで行なう。

ベンゾチアゾールとメチルカプトベンズチアゾールの分離は、エチルアセテート-イソオクタン (20:80~50:50) 溶媒で展開する。発色は 2,6-ジクロルベンズキノン-4-クロ

表-11 ケイ光X線分析法による添加剤元素の定量

研究者 (文献)	対象物	方法	分析元素-濃度範囲 (wt%)	分析時間 (min)
Louis ³⁴⁾	モーター油 の新油および使用油	灰化ボラックス ビード法	Ba (分析値) 0.24, 0.50 Ca (") 0.088, 0.15 Zn (") 0.12, 0.097 P (") 0.085, 0.10, 0.22 S (") 0.50, 0.36 Fe (") 0.007, 0.0008 Cu (") 0.0004	
Davis ³⁵⁾	潤滑油	直接法	Ba 0.08~0.51 Ca 0.02~0.59 Zn 0.068~0.103	3~12
梶川 ³⁶⁾	潤滑油	直接法	S 0.32~3.20 Ca 0.023~0.14 Ba 0.038~0.268	10
Burke ³⁷⁾	潤滑油	直接法 (内部標準法)	Ca } Ba } 0~1 Zn }	
Haycock ³⁸⁾	潤滑油	直接法 (内部標準法)	Ba 0.1~0.4 Ca 0.01~0.1 Zn 0.03~0.16	30~40 min/1 元素
平田 ³⁹⁾	グリース	間接法 (溶剤抽出→キレート→ ロ紙片)	Zn 0.007~0.24	40
藤田 山内	グリース	直接法	Mo 0.1~5.0	20
	潤滑油	直接法	S 0~2.6 Ca 0~1.0 Ba 0~0.68 Zn 0~0.08	30
	ギヤ油	直接法	P 0~0.30 Cl 0~3.0 S 0~3.0 Zn 0~0.20	30

表-12 潤滑油および添加剤中の S, Ca, Ba および Zn の定量

	S		Ca		Ba		Zn	
	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析
ガソリンエンジン油 A	0.27	0.27	0.15	0.15	—	—	0.038	0.039
ガソリンエンジン油 B	1.53	1.40	0.073	0.078	0.053	0.055	0.052	0.052
ディーゼルエンジン油 A	0.59	0.60	—	—	0.74	0.74	0.10	0.10
船用シリンダー油 B	0.47	0.46	2.22	2.22	—	—	—	—
添加剤 A	2.6	2.84	2.30	2.32	—	—	1.28	1.12

表-13 ギヤ油中の S, Cl, P および Zn の定量

	S		Cl		P		Zn	
	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析
ギヤ油 A	0.86	0.86	0.76	0.80	0.04	0.03	0.01	0.01
ギヤ油 B	1.81	2.03	0.85	0.87	0.23	0.22	0.19	0.19
ギヤ油 C	1.20	1.26	1.04	1.04	0.19	0.18	0.21	0.20
添加剤 A	8.92	8.11	25.0	24.7	0.67	0.61	—	—

表-14 使用グリース中の鉄分および銅分，未使用グリース中の MoS_2 の定量

	Fe		Cu		MoS_2	
	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析	化学分析	X線分析
使用グリースA	0.018	0.016	0.014	0.014	—	—
使用グリースB	0.026	0.026	0.014	0.013	—	—
使用グリースC	0.079	0.079	0.030	0.032	—	—
未使用グリースA	—	—	—	—	0.90	0.90
未使用グリースB	—	—	—	—	6.28	6.56
未使用グリースC	—	—	—	—	17.2	17.4

リミンで行なう。ベンズチアゾールとその誘導体は灰色〜カッ色，メルカプトベンズチアゾールはオレンジ色に発色する。

このほか，フェノール系酸化防止剤と Zn-DTP およびサビ止剤アルケニルコハク酸混合物より，イオン交換クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法により，サビ止剤のみを分離，定量することもできる²³⁾。

6.8 抗乳化剤の分析²⁴⁾

抗乳化剤はフェノールとアルキレンオキシドの縮合物である。ふつうは Zn セッケンとともに 100 ppm 程度添加して用いられる。したがって，この両者を分離する必要があるが，両者は Amberlyst（カーボネート型）に吸着される。抗乳化剤はメタノールで脱着され，Zn セッケンは CO_2 飽和メタノールで脱着される。分離物の赤外線吸収スペクトルを図-14 に示す。

6.9 その他

油性向上剤，乳化剤，消泡剤なども吸着クロマトグラフィーで濃縮分離し，赤外線吸収スペクトル測定により，同定できる。

また，Dennis ら²⁸⁾は MIL-H-6083 C に合格する作動油の添加剤を赤外線吸収スペクトル法で直接定量し，品質管理を行なっている。配合と IR のキーバンド (cm^{-1}) は次のとおりである。Ba-スル

ホネート 5% (1,045)，ソルビタンモノオレエート 1〜3% (3,400)，DBPC 0.5% (3,630)，TCP 0.5% (1,580)，ポリメタクリレート 10〜15% (1,262)，基油はナフテン系油。

7 グリース添加剤の分析

図-15 に分析法の概要を示す。

グリース添加剤は，潤滑油添加剤とほぼ同様，ゴム膜透析油について，吸着クロマトグラフィー-赤外線吸収スペクトル法あるいは溶媒抽出-TLC の方法により分析できる。

Mostert ら²⁹⁾はグリース中のフェノール系酸化防止剤，アミン系酸化防止剤の TLC を行ない同定している。また，脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィーにより脂肪酸組成を定量している。

図-18 使用ギヤ油中の固形不溶分のX線回折

図-19 使用船舶潤滑油中の固形不溶分のX線回折

表-15 原子吸光分光分析法による金属元素の定量

研究者(文献)	対象物	方法	分析元素・濃度範囲, ppm
Mostyn ⁴³⁾	潤滑油	直接法(試料 0.25 g を <i>n</i> -ヘプタン 50 ml で希釈)	Zn 1~7
Slavin ⁴⁴⁾	使用潤滑油(エンジン, クランクケース油)	直接法(試料をキシレンで 1:10 に希釈)	感度 Cu 0.015 Fe 0.05 Ba 2.0 Cr 0.3 Na 0.01 Pb 0.5 Ag 0.05
Slavin ⁴⁵⁾	使用潤滑油(航空エンジン使用油)	直接法(試料をメチルイソブチルケトンで希釈)	Fe, Ni Cr, Mg, Pb, Cu, Ag
Burrows ⁴⁶⁾	使用潤滑油(鉄道使用エンジン油)	直接法(試料を <i>n</i> -ヘプタン, 燈油, 2-メチル-4-ペンタノンの混合溶媒で 1:5 に希釈)	Cu 0~10 Cr 0~10 Fe 0~10 Pb 0~20 Ag 0~1
田子 ⁴⁷⁾	使用潤滑油	灰化法(灰分を塩酸で処理したのち水溶液とする)	Fe } 0~20 Cu } Ca 0~10
樫本 ⁴⁸⁾	潤滑油	直接法(試料をメチルイソブチルケトンで希釈)	Ca, Ba, Zn
Mostyn ⁴³⁾	グリース	灰化法(グリース中の MoS_2 を MoO_3 としアンモニアに溶かして水溶液とする)	Mo 0~75
Kägler ⁴⁹⁾	グリース	抽出法(試料+ <i>n</i> -ブタノール+塩酸, 分解抽出後酸液を使用)	Li } Na } 0~15 Ca }
鈴木 ⁵⁰⁾	使用グリース	抽出法(試料+ <i>n</i> -ブタノール+ <i>n</i> -ヘキサン+塩酸, 分解抽出後塩酸+ <i>n</i> -ブタノール液を使用)	Li } Fe } 0~10 Cu }

松元³⁰⁾は、グリース中のセッケンをエタノール-ベンゼン (1:1) 混液で溶出し、1% 三フッ化ホウ素メタノール溶液でメチルエステル化し、脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィー (カラム: 1.5%SE-30/クロモソープ W 60~80 mesh, 4 mm 径×2.25 mm 長, 温度 220°C, 水素炎イオン化検知器) を行なって脂肪酸組成を分析している。ガスクロマトグラムの一例を 図-16 に示す。

また、GC-MS により、ガスクロマトグラフィーで分離した成分を質量分析することにより、構造決定が行なえるので、このような場合有効である。また、グリースの赤外線吸収スペクトル分析研究も最近盛んに行なわれており^{31), 32)}, Putinier³³⁾ の報告によると、補償法赤外線により、グリース中の遊離酸、エステル、Ca-, Na-, Li-セッケン量を巧みに定量している。

8 アスファルト添加剤の分析

アスファルトに添加されたゴム、プラスチックなどはゴム膜透析分離 (溶媒: 石油エーテル) によりゴム膜内に濃縮残留するので赤外線吸収スペクトルにより構造が推定できる。

9 添加剤中の金属、非金属元素の機器分析法

添加剤の分離分析法と並行して行なうべき重要な仕事であり、これにより、油中の添加剤の構造や濃度を知ることができ、また、油の使用における添加剤の減耗状態が把握でき、また、異種潤滑油の混入のチェックが可能となる。

定量法には化学分析法と機器分析法があるが、分析の自動化、迅速化のために、最近はほとんど機器分析法で行なわれるようになった。

9.1 ケイ光 X 線分析法

図-17 に著者らが測定した市販グリースの定性分析例を示す。他の知見から総合して、このグリースは有機増ちょう剤としてカルシウムセッケンを、また無機増ちょう剤としてチタン化合物 (TiO₂) を用いており、かつ、添加剤として塩素系の極圧添加剤を加えていると推定された。

表-11 には各種の金属および非金属元素の定量例を示す。表-12, 13, 14 は著者らが開発した方法によって潤滑油製品、添加剤、グリースについて分析した例である。化学分析値とケイ光 X 線分析値はよく一致した。

9.2 X 線回折分析法

一例として Louis³¹⁾ が測定した使用ギヤ油中の固形不溶分の X 線回折図を 図-18 に示す。歯車材料の摩耗物が油中に混入してきていることが明らかである。

また、著者らが測定した使用船用潤滑油中の固形不溶

分の X 線回折図を 図-19 に示す。主成分は CaCO₃ と CaSO₄・2H₂O であり、前者は油の添加剤成分に由来するものであり、後者は添加剤成分と高イオウ燃料によって生成した硫酸との反応生成物であることがわかる。

9.3 発光分光分析法

カントレット方式の直読発光スペクトル分析による多種類金属の同時定量は、アメリカの石油会社では日常分析として行なわれているが、わが国でも各社が設置する気運にある。製品中の添加剤濃度の管理に有効に実用される。また、ASTM では、1968 年に使用ディーゼル潤滑油中の摩耗金属 (Fe, Cr, Pb, B, Si, Cu, Ag, など) の定量法を提案している。

9.4 原子吸光分光分析法

とくに微量の金属元素の定量に偉力を発揮する。表-15 に応用例を示す。

10 あとがき

本稿では添加剤の分離法と機器分析法について概説した。今日、機器分析法はめざましい速度で進歩しつつあるので、絶えず、これに注目して有効なものを積極的にとり入れてゆかねばならない。また、一方、わが国における工業、産業のめざましい発展に伴って、各所で使用される潤滑剤に対する要求も力酷になりつつあり、新しい潤滑剤や添加剤が次々に開発されている。したがって、これらを迅速に解析できるようにふだんから態勢を整えておくことが大切である。

(昭和 48 年 5 月 7 日受理)

文 献

- 1) F.C.A. Killer *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **52**, 315 (1966)
- 2) P.V. Webster *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **56**, 50 (1970)
- 3) R.K. Ritchie *et al.*, *Anal. Chem.*, **42**, 1080 (1970)
- 4) H. Powell, *J. Appl. Chem.*, **6**, 488 (1965)
- 5) G.I. Jenkins *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **49**, 176 (1963)
- 6) 中村, 油化学, **16**, 165 (1967)
- 7) E.G. Nottes, *Erdöl Kohle*, **22**, 404 (1969)
- 8) C Zerbe, "Mineralöle u. verwandte Produkte" Zweite Auflage, Erster Teil, Springer-Verlag (1969)
- 9) T.N. Pliev *et al.*, *Khim. Prom. Ukr.*, (1), 44 (1969)
- 10) 清水, 油化学, **17**, 35 (1968)
- 11) J.P. Coates, *J. Inst. Petrol.*, **57**, 209 (1971)
- 12) G.I. Jenkins *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **51**, 1 (1965)
- 13) 島津ら, 石油誌, **8**, 267 (1965)
- 14) H.S. Knight *et al.*, *Anal. Chem.*, **38**, 1221 (1966)
- 15) K.I. Zimina *et al.*, *Chem. & Tech. of Fuel & Oils*, No. 1, 62 (1966)
- 16) 島津ら, 潤滑, **11**, 195 (1966)
- 17) 村田ら, 潤滑, **12**, 286 (1967)
- 18) 清水, 石油誌, **9**, 963 (1966)
- 19) V.P. Muzychenko *et al.*, *Chem. & Tech. of Fuel & Oils*, No. 3, 239 (1965)
- 20) A. Rimmer, *J. Inst. Petrol.*, **51**, 308 (1965)
- 21) 渡辺, 石油誌, **13**, 268 (1970)
- 22) 杉浦ら, 石油誌, **13**, 363 (1970)
- 23) C. Lindhe, *Anal. Chem.*, **41**, 1463 (1969)

- 24) 藤田ら, 石油誌, **15**, 117 (1972)
- 25) T.A. Washall, *Anal. Chem.*, **41**, 971 (1969)
- 26) M.N. Gusev, *Petrol. Chem.*, **8**, 138 (1968)
- 27) 清水, 油化学, **19**, 1025 (1970)
- 28) W. Dennis *et al.*, *ASLE Transactions*, **13**, 99 (1970)
- 29) B. Mostert *et al.*, *Schmiertechnik Tribologie*, **17**, 64 (1970)
- 30) 松元, 分析機器, **7**, 19 (1969)
- 31) J.J. Elliott *et al.*, *NLGI Spokesman*, **34**, 84 (1970)
- 32) G.M. Stanton, *NLGI Spokesman*, **34**, 166 (1970)
- 33) R.A. Putinier, *NLGI Spokesman*, **34**, 204 (1970)
- 34) R. Louis, *Erdöl Kohle*, **20**, 286 (1967)
- 35) E.N. Davis *et al.*, *Anal. Chem.*, **26**, 973 (1954)
- 36) 梶川ら, 分析化学, **13**, 93 (1964)
- 37) W.E. Burke *et al.*, *Anal. Chem.*, **36**, 2404 (1964)
- 38) R.F. Haycock, *J. Inst. Petrol.*, **50**, 123 (1964)
- 39) 平田ら, 分析化学, **16**, 99 (1967)
- 40) 藤田ら, 潤滑, **17**, 150 (1972)
- 41) 藤田ら, 石油誌, **14**, 37 (1971)
- 42) 藤田ら, 潤滑, **17**, 561 (1972)
- 43) R.A. Mostyn *et al.*, *J. Inst. Petrol.*, **53**, 101 (1967)
- 44) W. Slavin *et al.*, *Atomic Absorption Newsletter*, **2**, 4 (1963)
- 45) W. Slavin *et al.*, *Atomic Absorption Newsletter*, **4**, 367 (1965)
- 46) J.A. Burrows *et al.*, *Anal. Chem.*, **37**, 579 (1965)
- 47) 田子ら, 石油誌, **11**, 686 (1968)
- 48) 榎木ら, 第4回応用スペクトロメトリー-東京討論会要旨集, **2A**, 19 (1968)
- 49) S. Kägler, *Erdöl Kohle*, **19**, 897 (1966)
- 50) 鈴木, 日本潤滑学会, 潤滑に関する講演会前刷, 10 (1965)
- 51) R. Louis, *Erdöl Kohle*, **18**, 187 (1965)
- 2) W.T. Stewart, F.A. Stuart, "Lubricating Oil Additives, Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Vol. VII (1963) New York Interscience
- 3) C.M. Larson, R. Larson, "Lubricant Additives Standard Handbook of Lubrication Engineering", McGraw-Hill Book. Co. (1968)
- 4) C.V. Smalheer, R.K. Smith "Lubricant Additives" (1967) The Lezius-Hiles Co.
- 5) "潤滑ハンドブック" 日本潤滑学会編, (1970) 養賢堂
- 6) 桜井, 岡部, "潤滑・潤滑剤" 工業化学全書, **48**, (1961) 日刊工業新聞社
- 7) 桑田, 山本編, "新しい工業材料の科学, 潤滑と潤滑剤" (1970) 金原出版
- 8) J.F. Ford, *J. Inst. Petrol.*, **54**, 198 (1968)
- 9) 潤滑油添加剤特集号, 潤滑, **15** (6), (1970)
- 10) 藤田, 石油と石油化学, **14** (6), 150 (1970)
- 11) 桜井, 油化学, **19**, 369 (1970)
- 12) 渡辺, 表面, **8**, 618 (1970)
- 13) F. Pass, *Schmiertechnik Tribologie*, **17**, 163 (1970)
"添加剤の機器分析法について (著者発表のもの)"
- 1) 潤滑剤の機器・化学分析法, 藤田, 潤滑, **15**, 163 (1970)
- 2) 分子蒸留による分離法, 藤田, 真空化学, **15**, 97 (1968)
- 3) ゴム膜透析による分離法, 藤田, 小野山, 潤滑, **11**, 257 (1966)
- 4) 吸着クロマトグラフィーと赤外吸収スペクトルによる分析, 藤田, 津田, 真空化学, **16**, 101 (1969)
- 5) 薄層クロマトグラフィーによる分析, 藤田, 岩崎, 石油誌, **11**, 200 (1968)
- 6) 液体クロマトグラフィーによる分析, 藤田, 熊本, 分析機器, **8**, No. 3, 5, 6 (1970)
- 7) ゲルパー ミュエーションクロマトグラフィーによる分析, 藤田, 熊本, 石油誌, **15**, 747 (1972)
- 8) けい光X線分析法とその応用, 藤田, 山内, 化学の領域, **25**, 1086 (1971)
- 9) 原子吸光分光分析法とその応用, 藤田, 分析機器, **6**, 739 (1968)
- 10) 液体クロマトグラフィー分析 } 藤田, 山内, 津田, "石油
- 11) 赤外吸収スペクトル分析 } 機器分析の実際" (1972)
- 12) X線回折分析 } 南江堂

参 考 文 献

“添加剤一般の化学的構造や作用機構について”

- 1) P.H. Molyneux "Chemical Additives, Lubrication and Lubricants", E.R. Braithwaite, Elsevier Pub. Co. (1967)