

## 技術論文

## フローインジェクション分析法による酸化試験潤滑油の全塩基価測定

渡邊 朋美<sup>1</sup>, 佐々木 憲<sup>1</sup>, 城之園恵子<sup>1</sup>, 宗 伸明<sup>1</sup>,  
今任 稔彦<sup>®1</sup>, 今住 則之<sup>2</sup>, 中西 正幸<sup>2</sup>, 八木 純一<sup>2</sup>

Flow-injection determination of the total base number of lubricants  
for oxidation tests

Tomomi WATANABE<sup>1</sup>, Ken SASAKI<sup>1</sup>, Keiko JYONOSONO<sup>1</sup>, Nobuaki SOH<sup>1</sup>, Toshihiko IMATO<sup>1</sup>,  
Noriyuki IMAZUMI<sup>2</sup>, Masayuki NAKANISHI<sup>2</sup> and Jun-ichi YAGI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-8581

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

(Received 27 November 2003, Accepted 19 January 2004)

A flow-injection titration method proposed by us was applied to the determination of the total base number (TBN) in a lubricant during an oxidation test. The method is based on measurements of the absorbance change of an indicator contained in an acid-base buffer solution or the potential change of a pH glass electrode detector, which is generated due to a neutralization reaction of base compounds in the lubricant with the acid-base buffer solution. To measure the absorbance change, a three-channel manifold with a spectrophotometric detector was constructed, i.e., a carrier stream of a mixed solvent (toluene 52%/H<sub>2</sub>O 1%/2-propanol 47% v/v), a stream of perchloric acid and a stream of tetrabutylammonium salt of trifluoroacetic acid solution containing an indicator (*m*-cresol purple). The absorbance change of an acidic form of *m*-cresol purple was proportional to the total concentration of the base compounds in the lubricants. When the method was applied to the determination of TBN in lubricants during oxidation test, a good linear correlation was observed for the analytical results between our proposed method and a conventional neutralization titration method. However, some lubricant samples with a deep-brown color after the oxidation test deviated from a linear correlation. This was due to the fact that light absorption of the colored lubricant interferes with the absorbance measurement of the color change of the indicator. For a measurement of the potential change, the same manifold as that for a measurement of the absorbance change was used, except for the pH glass electrode detector and a stream of tetrabutylammonium salt of trifluoroacetic acid solution without *m*-cresol purple. TBN in the lubricants during the oxidation test, which were determined by our proposed method based on measurements of the potential change, was in good agreement with that determined by the conventional titration method, even for the lubricant samples with a deep-brown color.

**Keywords** : total base number; oxidation test; lubricant; potentiometric FIA; pH buffer solution.

## 1 緒 言

潤滑油にはその用途に応じて多くの機能と特性が要求される。そのために潤滑油には、ベース油に特殊な機能を付与する添加剤が加えられる。代表的な添加剤としては、酸

<sup>1</sup> 九州大学大学院工学研究院応用化学部門: 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

<sup>2</sup> 出光興産株式会社営業研究所: 299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 24-4

化防止剤、清浄分散剤、油性剤、極圧剤などがある。例えば、塩基性添加剤である Ca スルホネートは、清浄分散剤として潤滑油に加えられている。この種の潤滑油は、エンジンやタービンなどの高温にさらされる機械部品に用いられ、添加剤の Ca スルホネートはベース油の劣化生成物やすすなどの油不溶物質の凝集沈殿を防ぎ、潤滑油中に分散させる働きを持っている<sup>1)</sup>。

潤滑油中の酸性成分及び塩基性成分の総量は、それぞれ全酸価及び全塩基価と呼ばれる。これらの値は、試料油 1 g 中に含まれる全酸性成分又は全塩基性成分を水酸化カリウム相当量に換算して表される (単位 mg KOH/g)。この全酸価及び全塩基価の測定は、潤滑油の製造工程における品質管理や使用に伴う劣化状態を表す指標として重要な試験事項である。全酸価及び全塩基価の値は、ベース油に元来存在する物質、添加された酸性あるいは塩基性添加剤及び使用による劣化に伴い生じる酸性あるいは塩基性物質の存在により決定される。

従来、潤滑油の全酸価及び全塩基価の測定はバッチ系での非水溶媒中和滴定により行われている<sup>2)</sup>。この手法では、潤滑油試料を所定の溶剤に溶かし、指示薬又は pH ガラス電極を滴定の終点検出に用いる。指示薬法では全塩基価測定に適した指示薬が少なく、また、この方法は淡色で比較的添加剤の少ない油以外には適さない。多くの場合、潤滑油の全酸価及び全塩基価測定はガラス電極を用いる電位差滴定法により行われるが、非水溶液中の電位差滴定ではガラス電極の電位が安定するまでの時間が長く、終点を検出するまでに時間を要する。また、これらバッチ系の滴定法では潤滑油試料を溶解するのに多量の有機溶媒を用いる。したがって、測定の迅速化、簡便化と同時に試料量のダウンサイジング化が要求されている。更に使用する有機溶媒は有害性が強く、引火性を持つため、健康面や安全面において閉鎖系で測定を行うことが望まれる。

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 (FIA) 滴定法”を潤滑油の全酸価及び全塩基価測定に応用してきた<sup>3)~8)</sup>。これまでの研究から、溶媒として石油製品中和価試験用滴定溶剤であるトルエン-水-イソプロパノール混合溶媒 (以下、混合溶媒と略記) を用いた FIA/吸光度分析法により、潤滑油の全酸価を迅速に測定できることが分かった<sup>9)</sup>。また、適切な指示薬を探索し、全塩基価測定用のフロー系も同様に確立した<sup>10)</sup>。これらの FIA 滴定法による潤滑油の全酸価及び全塩基価の測定値は、従来のバッチ系での滴定により得られた値と良い相関を持つことが分かった。更に酸性成分と塩基性成分が共存する試料についても、全酸価と全塩基価を別々に測定することができることも分かった<sup>11)</sup>。しかしながら、潤滑油自体が着色している場合や、添加剤とフロー系に用いている緩衝液との反応により、懸濁物が生成する

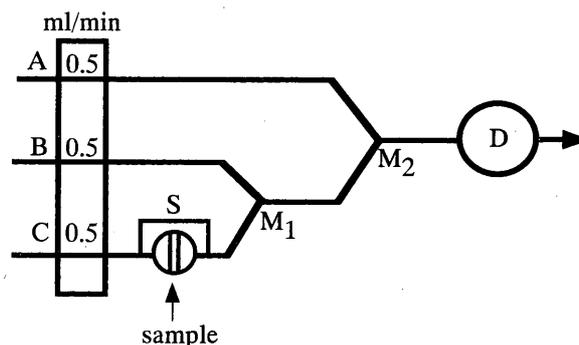


Fig. 1 Flow diagram for the determination of total base number in lubricant

A: 10 mM TFA·TBA containing 0.2 mM *m*-cresol purple; B: 5 mM HClO<sub>4</sub>; C: carrier (mixed solvent of toluene/H<sub>2</sub>O/2-propanol, 52/1/47 v/v%); M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>: merging points; S: sample injector; D: spectrophotometric detector or pH glass electrode detector; coil length and diameter: S-M<sub>1</sub>, 10 cm × 0.5 mm i.d.; M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>, 40 cm × 0.5 mm i.d.; M<sub>2</sub>-D, 200 cm × 0.5 mm i.d., TFA·TBA: tetrabutylammonium trifluoroacetate, Sample volume: 200 μl, 20 μl or 5 μl

場合には、吸光光度検出が困難であった。

潤滑油は使用により劣化すると暗褐色となることが多く、また、使用油には酸化により生じる酸性物質や劣化物など多くの不純物が含まれる。そこで本報では、先に報告した FIA/吸光度分析法を使用油の全酸価及び全塩基価測定に適用することを目的とし、酸化試験を行った潤滑油試料の全塩基価測定を行うとともに、従来法との相関性を検討した。その際、懸濁や着色などの吸光光度検出法における問題点を解消するため、ガラス電極を検出器とする FIA/電位差分析法を導入し、潤滑油の全酸価及び全塩基価測定法としての本法の適用性を検討した。

## 2 FIA による全塩基価測定の原理

本研究で用いた全塩基価測定用のフロー系の模式図を Fig. 1 に示す。流路 A には酸-塩基指示薬である *m*-cresol purple (*m*-CP) を 0.2 mM の濃度で含む 10 mM トリフルオロ酢酸・テトラブチルアンモニウム塩 (TFA·TBA) 溶液を流し、流路 B には 5 mM HClO<sub>4</sub> 溶液を流す。この二つの溶液の流れは、M<sub>2</sub> 点で合流し、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含む酸 TFA と塩基 TFA·TBA の濃度比が 1:1 の酸-塩基緩衝液となる。流路 C にはキャリアーとして混合溶媒を流し、この流れに試料を注入する。キャリアーの流れに注入された試料は M<sub>1</sub> 点で 5 mM HClO<sub>4</sub> 溶液と合流し、試料中の塩基性成分は中和される。この中和に対して過剰の HClO<sub>4</sub> は M<sub>2</sub> 点で流路 A 中の TFA·TBA と反応する。この結果、塩基試料を注入すると、TFA·TBA から成る酸-塩基緩衝液の酸 TFA と塩基 TFA·

TBA の濃度比が変化する。緩衝液中に含まれる指示薬 *m*-CP の酸解離定数は、緩衝液を構成する酸 TFA のそれとほぼ等しいので、この濃度変化は、*m*-CP の吸光度変化を引き起こす。これを吸光度検出器で測定する。ここでは検出器の測定波長を 536 nm とし、*m*-CP の酸型の吸光度の減少を検出している。

既報で示したように、緩衝液を構成する酸 TFA と指示薬 *m*-CP の酸解離定数がほぼ等しければ、注入する塩基試料の濃度  $C_B$  と酸型 *m*-CP の濃度変化  $\Delta C_{CP}$  には次の関係が成立する<sup>11)</sup>。

$$\Delta C_{CP}/C_{CP}^T = -C_B/3C_{TFA \cdot TBA} \quad (1)$$

ここで、 $C_{CP}^T$  は指示薬の全濃度で、 $C_{TFA \cdot TBA}$  は流路 A 中の TFA・TBA 塩溶液濃度である。式(1)より塩基試料濃度と指示薬の濃度変化量とは直線関係にあることが分かる。ただし、この場合、酸型 *m*-CP の減少量を検出しているので  $\Delta C_{CP}$  は負の値である。

また、指示薬濃度  $C_{CP}$  と緩衝液の吸光度との間には Lambert-Beer の法則が成り立つので、塩基試料を注入したときの吸光度変化を測定すれば、その試料の塩基濃度が定量できる。

また、電位差測定においては、流路 A の 10 mM TFA・TBA 溶液に指示薬を添加せず、検出器としてフロー用 pH ガラス電極を用いる。試料を注入しない場合の pH ガラス電極検出器の電位は次式で表される。

$$\Delta E = E^\circ + 0.059 \log (C_{TFA \cdot TBA}/C_{TFA}) \quad (25^\circ\text{C}, \text{V}) \quad (2)$$

ここで、 $C_{TFA \cdot TBA}$  及び  $C_{TFA}$  はそれぞれ検出器部分における TFA・TBA 及び TFA の濃度である。

すなわち、 $M_2$  点で生成する酸-塩基緩衝液によって pH ガラス電極検出器の電位が定まる。

一方、塩基試料を注入すると  $M_1$  点で  $\text{HClO}_4$  溶液と合流し、塩基試料と  $\text{HClO}_4$  の中和反応によって  $\text{HClO}_4$  濃度が減少する。その結果、 $M_2$  点での酸-塩基緩衝液の組成が変化する。このときの電位変化  $\Delta E$  は、流路 B 中に含まれる  $\text{HClO}_4$  濃度  $C_{\text{HClO}_4}$  と流路 A 中に含まれる TFA・TBA 濃度  $C_{TFA \cdot TBA}$  を用いて次式で表される。

$$\Delta E = 0.059 \log \left[ \frac{(1 - C_B / C_{\text{HClO}_4})}{1 + C_B / (C_{TFA \cdot TBA} - C_{\text{HClO}_4})} \right] \quad (3)$$

ここで、 $C_{TFA \cdot TBA} = 2C_{\text{HClO}_4}$  となるように設定しているので、式(3)は式(4)に簡略化できる。

$$\Delta E = 0.059 \log \left\{ \frac{(1 - C_B / C_{\text{HClO}_4})}{(1 + C_B / C_{\text{HClO}_4})} \right\} \quad (4)$$

式(4)の  $\Delta E$  を  $C_B$  に対して図示すると、 $C_B$  が  $C_{\text{HClO}_4}/2$  程度の濃度までは、 $C_B$  と  $\Delta E$  の間に直線関係が成立する。したがって、pH ガラス電極検出器の電位変化を測定すれば、試料の塩基濃度が定量できる。

### 3 実 験

#### 3.1 試料の調製

試料溶液はすべて石油製品中和価試験用滴定溶剤 A (トルエン 52%-水 1%-イソプロピルアルコール 47%, 以下“混合溶媒”と略記: 和光純薬製, 特級) を用いて調製した。具体的な調製法は既報のとおりである<sup>11)</sup>。

#### 3.2 酸化試験潤滑油の全塩基価測定

潤滑油の代表的な塩基性添加剤である Ca スルホネート及び Ca サリチレート単独に 0.5 wt% 及び 1.0 wt% 含む潤滑油をインディアナスターリング酸化安定度試験 (Indiana stirring oxidation test, ISOT) により実験的に酸化させた。ISOT は内燃機関用潤滑油酸化安定度試験方法と呼ばれる日本工業規格に定められた酸化試験法である<sup>12)</sup>。この試料について、酸化試験前、24 時間、及び 48 時間の酸化試験後の全塩基価を本 FIA 法で測定するとともに、従来法である中和滴定法により測定し、両者の方法により求めた値の相関性を調べた。ISOT による酸化試験では、厚さ 0.5 mm × 幅 26 mm × 長さ 121.4 mm の鋼板と厚さ 0.5 mm × 幅 26 mm × 長さ 60.4 mm の銅板を合わせ、一つの円柱状のものを作製した。これを内径 73 mm, 高さ 127 mm の容器に潤滑油 250 ml とともに設置した。これを 165.5°C に加熱し、かくはん翼により 1300 rpm でかくはんした。

#### 3.3 FIA 装置と実験操作

FIA 装置は既報<sup>11)</sup>とほぼ同様である。TFA・TBA 溶液、 $\text{HClO}_4$  溶液及びキャリアー液の流量はすべて  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  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。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 DM2M1024 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 536 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  $\mu\text{l}$  のループ管を接続して使用した。

電位差測定においては、流路 A に指示薬を含まない TFA・TBA 溶液を用い、検出器として東亜 DKK 製フロー用 pH ガラス電極を用いた。

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

Composition		Kinematic viscosity (40°C, mm <sup>2</sup> /s)	Total base number <sup>a)</sup> (mgKOH/g)	Color
Calcium sulfonate				
0.5 wt%	New oil	8.029	2.47	light-yellow
	ISOT 24 h <sup>b)</sup>	8.716	1.68	orange
	ISOT 48 h <sup>c)</sup>	10.8	0.6	dark-brown
1 wt%	New oil	8.108	4.84	light-yellow
	ISOT 24 h	9.44	3.16	red-orange
	ISOT 48 h	10.13	2.91	dark-brown
Calcium salicylate				
0.5 wt%	New oil	8.019	0.81	orange-brown
	ISOT 24 h	8.034	0.48	orange-brown
	ISOT 48 h	9.226	0.25	orange
1 wt%	New oil	8.084	1.6	brown
	ISOT 24 h	8.104	0.97	brown
	ISOT 48 h	9.27	0.81	yellow

a) The values determined by the conventional titration method; b) ISOT 24 h means the lubricant oil after oxidation for 24 h according to the Indiana Stirring Oxidation Test; c) ISOT 48 h means the lubricant oil after oxidation for 48 h according to the Indiana Stirring Oxidation Test

#### 4 結果及び考察

##### 4.1 酸化試験に伴う潤滑油の全塩基価の変化

本研究で使用した潤滑油試料の添加剤の組成や性状と従来の中和滴定法により測定した全塩基価の値を Table 1 に示す。潤滑油の酸化によって生じる酸性物質が塩基性添加剤を中和するため、酸化試験の時間が長いほど全塩基価が低いことが分かる。また、酸化試験によって潤滑油が淡黄色から茶褐色に変化した。

##### 4.2 FIA/吸光光度分析法による酸化試験油の全塩基価測定

本 FIA/吸光光度分析法による全塩基価測定では、種々の塩基性添加剤を含む潤滑油について、添加剤の種類によらず濃度とピーク高さの間に同一の検量線が得られることを既報で示した<sup>11)</sup>。

そこで、酸化試験油中の全塩基価測定に対する本法の適用性について調べた。まず、試料を希釈することなく直接測定することを目的として Fig. 1 の全塩基価測定用 FIA 装置の試料注入器に 5 µl のサンプルループをセットし、Ca スルホネート酸化試験油を直接注入して全塩基価を測定した。また、Ca サリチレートの場合には、試験油中の塩基性添加剤の濃度を考慮して 20 µl のサンプルループを用い、試料を直接注入して全塩基価を測定した。

これにより得られたピーク高さ、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。潤滑油中の塩基性添加剤の容量モル濃度 ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ ) と全塩基価 TNB の変換には次の関係式を用いた。

$$1 M = 56.1/\rho \text{TNB (mgKOH/g)} \quad (5)$$

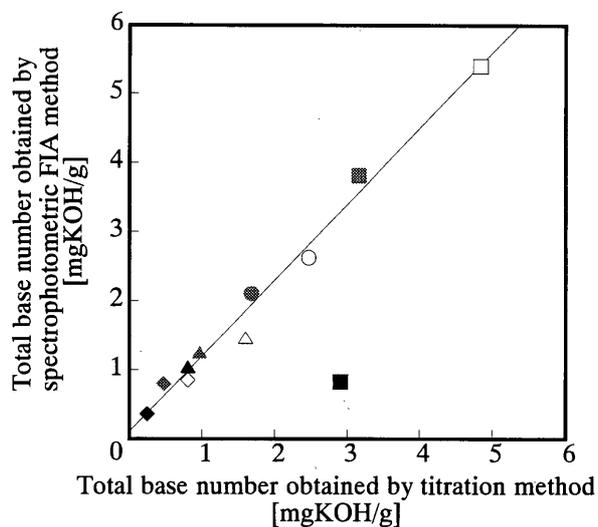


Fig. 2 Correlation of total base number of oxidation test oils between titration method and spectrophotometric FIA method

sample: ○ 0.5 wt% Calcium sulfonate, □ 1 wt% Calcium sulfonate, ◇ 0.5 wt% Calcium salicylate, △ 1 wt% Calcium salicylate, open keys are lubricants before oxidation test, keys filled with gray are lubricants after oxidation test for 24 h, keys filled with black are lubricants after oxidation test for 48 h.

Slope of correlation: 1.10; Correlation coefficient: 0.992

ただし、 $\rho$  は試験油の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) である。

本 FIA/吸光光度分析法により求めた全塩基価と、中和滴定法により求めた全塩基価との相関図を Fig. 2 に示す。1 wt% Ca スルホネート ISOT 48 h 試料及び 0.5 wt% Ca スルホネート ISOT 48 h 試料の値を除くと、本 FIA/吸光光度分析法により測定した全塩基価は、中和滴定法により求めた値と良い相関性を示した。1 wt% Ca スルホネート

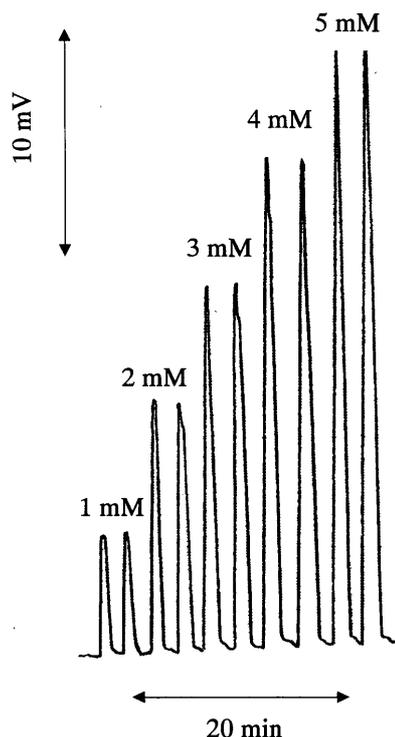


Fig. 3 FIA peaks for Calcium sulfonate

Flow conditions are given in Fig. 1, where the pH glass electrode was used as the detector. Sample volume: 200  $\mu$ l

ISOT 48 h 試料の値は相関直線から大きくずれている。これは 48 時間の酸化試験の結果、試料油が茶褐色に着色したため、吸光光度検出器に正の誤差を与え、したがって、測定値に対して負の誤差を与えたためである。また、0.5% Ca スルホネート ISOT 48 h 試料については、着色の度合いが更に大きく、吸光光度検出による測定値が得られなかったため、全塩基価は算出できなかった。これら二つの試料では油自体が着色して光を吸収するため、吸光度検出に妨害を与え、全塩基価測定に誤差を与える。この問題を解決する一つの方法として、油による光吸収が小さい長波長域に吸収帯のある指示薬や蛍光指示薬の利用が考えられるが、根本的な解決ではないように思われる。そこで、pH ガラス電極検出器を用いる方法について検討した。

#### 4.3 pH ガラス電極検出器を用いる FIA/電位差分析法による酸化試験油の全塩基価測定

まず、pH ガラス電極を用いた電位差測定結果について述べる。Fig. 1 の全塩基価測定用 FIA 装置の流路 A に指示薬を含まない 10 mM TFA-TBA 溶液を流し、検出器として pH ガラス電極を用いてフロー系を構成した。試料注入器には 200  $\mu$ l のサンプルループをセットした。これに、混合溶媒で調製した 1~5 mM の塩基性添加剤試料を注入し、電位差検出に基づくピーク高さを測定した。Fig. 3 に

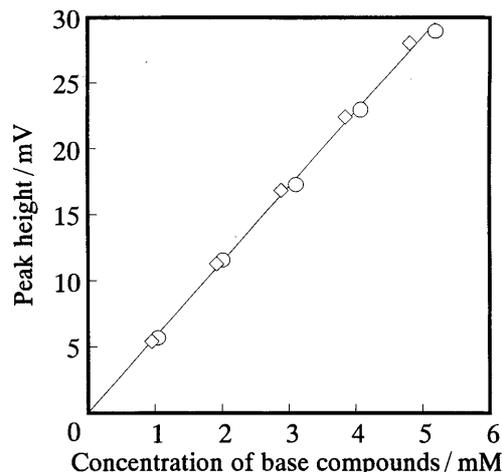


Fig. 4 Calibration curves for base compounds

Sample:  $\circ$  Calcium sulfonate,  $\diamond$  Calcium salicylate

Ca スルホネートの検量線ピークを示す。2 で示した関係式(4)と一致して、電位差に基づくピーク高さは試料濃度と直線関係にある。同様にして Ca サリチレート標準溶液に対しても測定を行い、得られた 2 種の塩基試料に対する検量線を Fig. 4 に示す。2 種の塩基試料に対して、同一の検量線が得られ、電位差検出に基づくピーク高さから、試料中の塩基性添加剤濃度が測定できることが分かった。

次に、Fig. 1 の試料注入器に 5  $\mu$ l のサンプルループをセットし、Ca スルホネート酸化試験油を直接注入して全塩基価を測定した。また、Ca サリチレート酸化試験油の場合は、試験油中の濃度を考慮して 20  $\mu$ l のサンプルループを用い、試料を直接注入して測定した。

ガラス電極を検出器とする FIA/電位差分析法を用いた場合、FIA/吸光光度分析法では着色して測定できなかった 0.5 wt% Ca スルホネート ISOT 48 h 試料においても、正常なピーク信号が得られ、全塩基価測定が可能であった。FIA/吸光光度分析法の場合と同様に、得られた電位差のピーク高さと検量線を用いて、式(5)より酸化試験油の全塩基価を算出した。

本法によって求めた全塩基価と中和滴定法により求めた値との相関図を Fig. 5 に示す。本法では試料の着色に関係なく、従来の中和滴定法により求めた値と良い相関性が得られている。これにより、本 FIA/電位差分析法を用いて、潤滑油の酸化に伴う全塩基価の変化を迅速に測定できることが分かった。

## 5 結 言

本論文において、著者らが開発した FIA 中和滴定法を塩基性添加剤を含有する酸化潤滑油試料の全塩基価測定に適用した。FIA/吸光光度分析法では、淡色の試料につい

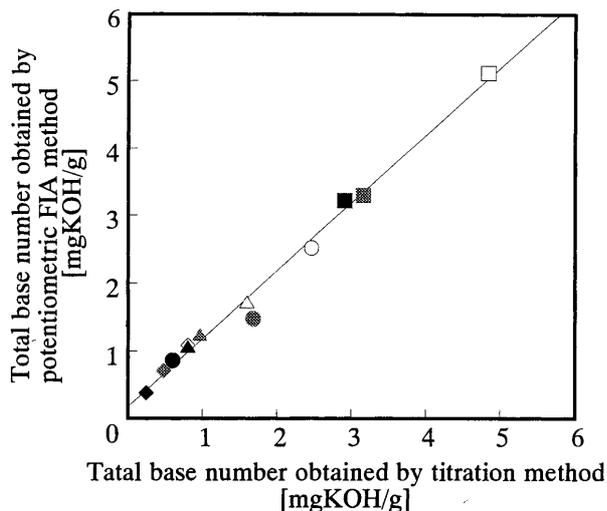


Fig. 5 Correlation of total base number of oxidation test oils between titration method and potentiometric FIA method

sample: ○ 0.5 wt% Calcium sulfonate, □ 1 wt% Calcium sulfonate, ◇ 0.5 wt% Calcium salicylate, △ 1 wt% Calcium salicylate, open keys are lubricants before oxidation test, keys filled with gray are lubricants after oxidation test for 24 h, keys filled with black are lubricants after oxidation test for 48 h.

Slope of correlation: 1.00; Correlation coefficient: 0.995

では、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。しかし、酸化により濃色となった試料では、試料自体の光吸収が指示薬の吸光度変化の検出を妨害し、正確な全塩基価測定は行えなかった。これらの試料について、pHガラス電極を検出器とするFIA/電位差分析法により測定したところ、濃色の試料についても試料の着色による妨害を受けることなく全塩基価の測定が可能であり、中和滴定法による値と良好な相関性が得られた。これによ

り、FIA/電位差分析法に基づき潤滑油の使用に伴う全塩基価の変化を測定することが可能であり、潤滑油の劣化状態を評価できることが分かった。本法の分析速度は、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5mlであり、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いえる。

本研究で使用したpHガラス電極検出器を提供いただいた東亜DKK(株)の伊東 哲博士に感謝します。

## 文 献

- 1) 石油学会編: “新石油辞典”, p. 472 (1982), (朝倉書店).
- 2) JIS K 2501, 石油製品中和価試験方法 (2003).
- 3) T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **1**, 481 (1985).
- 4) N. Ishibashi, T. Imato: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 244 (1986).
- 5) N. Ishibashi, T. Imato, K. Tsukiji: *Anal. Chim. Acta*, **190**, 185 (1986).
- 6) H. Ohura, T. Imato, S. Yamasaki, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **3**, 453 (1987).
- 7) T. Imato, A. Katafuchi, T. Hamazoe, J. Yagi, K. Takahara, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **5**, 777 (1989).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) K. Jyonosono, T. Imato, N. Imazumi, M. Nakanishi, J. Yagi: *Anal. Chim. Acta*, **438**, 83 (2001).
- 11) 渡邊朋美, 城之園恵子, 宗 伸明, 今任稔彦, 今住則之, 中西正幸, 八木純一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 41 (2003).
- 12) JIS K 2514, 潤滑油-酸化安定度試験方法 (1996).

## 要 旨

著者らが提案したフローインジェクション滴定分析法を酸化試験潤滑油中の全塩基価測定に適用した。本法は、潤滑油中の塩基性添加剤と酸-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あるいはpHガラス電極の電位変化を測定するものである。吸光度測定法では、吸光度検出器を備えた3流路のフロー系を構成した。すなわち、非水溶媒から成るキャリアー、過塩素酸溶液の流れ及び指示薬(メタクレゾールパープル)を含むトリフルオロ酢酸テトラブチルアンモニウム塩溶液の流れである。吸光度の変化は潤滑油中の全塩基試料濃度に比例した。本提案の方法により得られた酸化試験油中の全塩基価は、従来の中和滴定法による値と良い相関性を示した。しかし、酸化によって濃色となった潤滑油試料については、吸光度測定に妨害を与えるため、相関直線からの偏りが見られた。指示薬を含まないトリフルオロ酢酸テトラブチルアンモニウム塩溶液の流れを用いる3流路のフロー系で、ガラス電極を検出器とする電位測定法では、酸化して濃色となった潤滑油についても、得られた全塩基価は従来の中和滴定法によって得られた値と良い相関を示した。