

赤外吸収法による廃水中の油分定量

名川 吉信[®]，植松 喜稔，徳永 修三*

(1979年4月13日受理)

一定濃度の種々の鉱物油及び動植物油を非分散形赤外線分析計及び赤外分光光度計を用いて測定し、測定値の分散及び両分析計で得られた測定値の相関性について検討した。測定値の範囲はB重油を基準として両分析計でともに $\pm 20\%$ 程度であった。又、非分散赤外線分析計を用いて得られた測定値の標準偏差パーセントは 10.7% であり、赤外分光光度計の場合では 8.5% であった。非分散形赤外線分析計による測定値と赤外分光光度計によるスペクトルの 2925cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度との相関係数は 0.21 であった。又、相関係数は三つの吸収帯の平均の吸光度を用いると 0.75 となり、吸収スペクトルの面積を用いると 0.94 となった。

赤外線吸収法による油分定量の標準物質として用いられているB重油、セタン、標準混合物などは相互にかなり異なる測定値を示すことが知られた。

1 緒 言

水環境に対する、いわゆる油分の様々な影響を防止する目的で、排水基準（水質汚濁防止法）などで基準値が定められ、油分の排出について規制が行われている。

工場排水試験方法（JIS K 0102）では、ヘキサンで抽出された物質の質量を測定するヘキサン抽出物質が油分として規定されている。しかし、この分析法には問題点が少なくない¹⁾。環境水中の油分定量法として、ヘキサン抽出質量測定法の他に、赤外線分析法、紫外線分析法、けい光分析法、乳化-濁度分析法など多くの方法が検討されている^{2)~4)}。これらの分析法のうち、赤外線分析法はJIS K 0102に参考法として採用され、比較的簡便かつ迅速に油分を測定できることから、広く用いられている。

赤外線分析計は分光器を用いた赤外分光光度計と、それを用いない非分散形赤外線分析計に大別される。後者は小型で、使いやすく、感度が高いなどの特徴を有することから、油分の測定用として普及してきている。しかし、非分散形赤外線分析計と赤外分光光度計には測定方法に原理的な差異がある。又、油分と総称されるものが1種類の化合物でないことから、同一試料について非分散形赤外線分析計と赤外分光光度計で測定を行うと定量値が一致しない場合があると想定される。

本報告では、種々の鉱物油及び動植物油について両分析計によって得られた測定値の分散及び相関性について検討し、有用な結果を得たので報告する。又、赤外線吸収法によって油分を定量する場合に用いられる数種類の標準物質についても検討を行った。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

次の鉱物油、動植物油を試料として用いた。

鉱物油：A重油，B重油，軽油，燈油，スピンドル油，クウェート産原油

動物油：魚油，精製漂白魚油，ナガス鯨油

植物油：オリーブ油，ナタネ油，ゴマ油，米ヌカ油，大豆油

溶媒としては、赤外分光光度計には和光純薬製赤外吸収スペクトル用四塩化炭素を用い、非分散形赤外線分析計には半井化学製油分濃度測定用四塩化炭素を用いた。油分測定の標準物質として検討したベンゼン、2,2,4-トリメチルペンタン、セタン、ヘキサンは市販の特級試薬を使用した。

2.2 試料の調製

マイクロシリンジで油の一定量を採り、四塩化炭素に溶かし、適宜希釈して試料とした。

赤外分光光度計では試料の濃度を 2g/l とし、非分散形赤外線分析計には 10mg/l として用いた。

* 工業技術院化学技術研究所：茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

2.3 装置

赤外分光光度計として日立製作所製 IR 295 型を用いた。

非分散形赤外線分析計として堀場製作所製 OCMA 200 型 (正フィルター型) を用いた。

3 結果及び考察

3.1 標準物質の検討

赤外吸収法により油分を定量する場合、通常、波数 (2800~3000) cm^{-1} (波長 3.4 μ 付近) の吸収が用いられる。この吸収域には主にメチル、メチレン、メチン基の C-H 伸縮振動による吸収が現れる⁵⁾。これらの C-H 伸縮振動の赤外吸収には加成性があり、実際の化合物では Fig. 1 に示すようなスペクトルが得られる。つまり、物質におけるメチル基、メチレン基、メチン基の含有量の割合によって (2800~3000) cm^{-1} の領域の赤外吸収スペクトルの形が異なることになる。鉱物油及び動植物油では、2960 cm^{-1} 、2925 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 付近に吸収スペクトルが現れる。

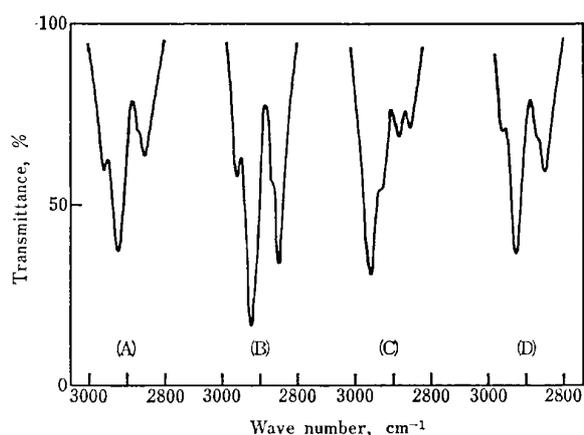


Fig. 1 Infrared spectra over the range of about 2800 to 3000 cm^{-1}

(A) B fuel oil; (B) Cetane; (C) 2,2,4-Trimethylpentane; (D) Rape oil

以上のことから、油分を測定する場合の標準物質として用いられている数種類の化合物について、非分散形赤外線分析計を用いて得られた同一濃度における測定値 (以下、この値を油分値と呼ぶことにする) 及び赤外分光光度計を用いて得られた同一濃度における 2960 cm^{-1} 、2925 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度を 3000 cm^{-1} 付近と 2800 cm^{-1} 付近の吸収極小値点を結ぶベースライン法により求めて比較した。B 重油を基準としてそれらの比を Table 1 に示す。

2,2,4-トリメチルペンタン及びセタンを 37.5% ず

Table 1 Relative oil content obtained with non-dispersive infrared analyzer and relative absorbance obtained with infrared spectrophotometer for various standard materials

Standard material	Relative oil content	Relative absorbance of the peak		
		2960 cm^{-1}	2925 cm^{-1}	2850 cm^{-1}
B fuel oil	1.00	1.00	1.00	1.00
Isooctane	1.29	2.79	0.49	1.42
Cetane	1.66	1.18	1.82	2.09
Hexane	1.50	2.48	1.00	1.17
Standard mixture†	1.15	1.40	0.95	0.99

† A mixture of 37.5% 2,2,4-trimethylpentane, 37.5% cetane, and 25% benzene

つ、ベンゼンを 25% 混合したものは、油分測定用の標準物質として Standard Method⁶⁾ などで採用されているもので、以下標準混合物と略記する。

非分散形赤外線分析計を用いた場合では、セタン、ヘキサンは B 重油に比較して 1.5 倍以上の油分値を示した。又、標準混合物は比較的 B 重油に近い油分値を示した。赤外分光光度計を用いた場合では、通常、定量に用いられる最大吸収帯である 2925 cm^{-1} 付近の吸収帯において、セタンは B 重油の 1.8 倍以上の吸光度を示し、ヘキサン及び標準混合物は B 重油とほぼ同様な吸光度であった。B 重油に比較して、ヘキサン及び標準混合物は 2960 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度が大きく、セタンでは 2925 cm^{-1} 及び 2850 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度が大きくなった。又、Fig. 1 から分かるように、2,2,4-トリメチルペンタンは油分値及び吸光度がともに B 重油とかなり異なる数値を示した。

JIS K 0102 の参考法では、標準物質として B 重油を用いているが、B 重油には成分組成が一定でないなどの問題点がある。又、産業廃棄物より溶出する油分の試験方法⁷⁾ では、標準物質としてセタンが採用されている。更に、前述したように標準混合物を標準物質として用いる場合もある。ここで示したように、B 重油、セタン、標準混合物は相互に異なった油分値及び吸光度を持つので、標準物質の選び方により油分の測定値は差異を生ずることになる。得られた油分の測定値はこの点に留意して検討する必要がある。

3.2 鉱物油及び動植物油の油分値及び吸光度

種々の鉱物油及び動植物油について、非分散形赤外線分析計を用いて得られた油分値及び赤外分光光度計を用いて得られた 2960 cm^{-1} 、2925 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度を求め、B 重油を基準としてそれらの比

Table 2 Relative oil content obtained with non-dispersive infrared analyzer and relative absorbance obtained with infrared spectrophotometer for mineral oils, vegetable oils, and animal oils

Oil	Relative oil content	Relative absorbance of the peak		
		2960 cm^{-1}	2925 cm^{-1}	2850 cm^{-1}
B fuel oil	1.00	1.00	1.00	1.00
A fuel oil	1.21	1.21	1.08	1.10
Light oil	1.20	1.23	1.10	1.14
Kerosene	1.17	1.37	0.99	1.37
Spindle oil	1.06	1.21	0.84	0.85
Crude oil (Kuwait)	1.10	1.19	0.98	1.01
Olive oil	1.07	0.81	1.02	1.17
Rape oil	1.01	0.69	1.03	1.21
Sesame oil	1.02	0.80	0.99	1.16
Rice bran oil	0.92	0.83	1.05	1.20
Soybean oil	0.87	0.71	0.88	1.00
Fish oil	0.85	0.76	1.02	1.19
Fish oil (Refined)	1.03	0.85	1.14	1.28
Whale oil	0.99	0.78	1.15	1.31

を Table 2 に示す。

非分散形赤外線分析計では、A重油が最も大きい油分値を示し、魚油が最も小さい油分値を示した。又、一般に鉱物油のほうが動植物油に比較して大きい油分値を示すことが知られた。B重油を標準物質とすると、油の種類によって最大 $\pm 20\%$ 程度の油分値の差を生ずることが認められた。又、B重油を基準とした油分値の比の平均値は 1.04 であり、標準偏差パーセントは 10.7% であった。

赤外分光光度計では、2925 cm^{-1} 付近の吸収帯において鯨油が最も大きい吸光度を示し、スピンドル油が最も小さい吸光度を示した。一般に、鉱物油では 2960 cm^{-1} 付近の吸収帯における吸光度が B 重油に比較して大きく、動植物油では 2925 cm^{-1} 及び 2850 cm^{-1} 付近の吸収帯における吸光度が B 重油に比較して大きくなることが知られた。このことは、鉱物油と動植物油におけるメチル基とメチレン基の含有量の差によるものと考えられる。B重油を標準物質とすると、2925 cm^{-1} 付近の吸収帯において油の種類によって最大 $\pm 20\%$ 程度の吸光度の差を生ずることが認められた。又、B重油を基準とした吸光度の比の平均値は 1.02 であり、標準偏差パーセントは 8.5% であった。

3.3 非分散形赤外線分析計及び赤外分光光度計で得られる油分測定値の比較

ある試料について油分を定量する場合に、非分散形赤外線分析計と赤外分光光度計を用いて得られる測定値は一定の標準物質について一致することが望ましい。そこ

で、3.2 で示した 鉱物油及び動植物油について非分散形赤外線分析計による油分値と赤外分光光度計による 2925 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度との相関を Fig. 2 に示す。又、油分値と 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 付近の各吸収帯における吸光度の平均値との相関を Fig. 3 に示し、油分値と (2800~3000) cm^{-1} の領域で得られたスペクトルの面積との相関を Fig. 4 に示す。赤外吸収スペクトルの面積は、台形近似することにより区分求積法で求めた。更に、それぞれの測定値が正規分布すると仮定して相関係数 R を求めた。

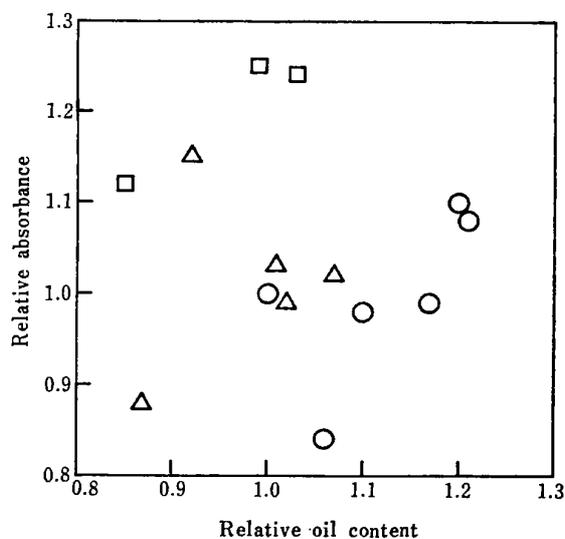


Fig. 2 Relation between relative oil content and relative absorbance at 2925 cm^{-1}

○ Mineral oil; △ Vegetable oil; □ Animal oil

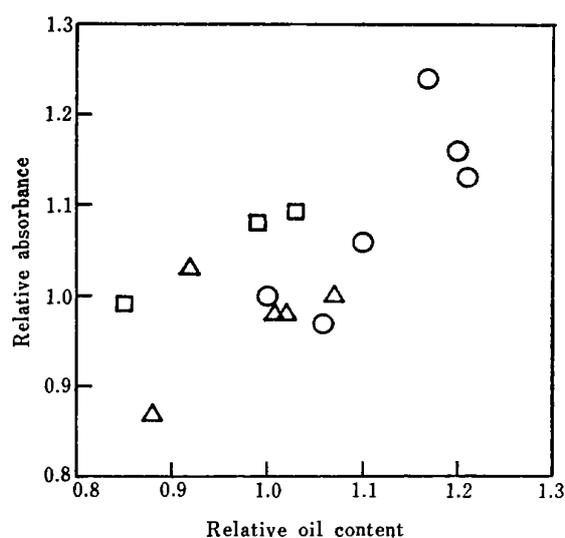


Fig. 3 Relation between relative oil content and mean of relative absorbance at 2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} and 2850 cm^{-1}

○ Mineral oil; △ Vegetable oil; □ Animal oil

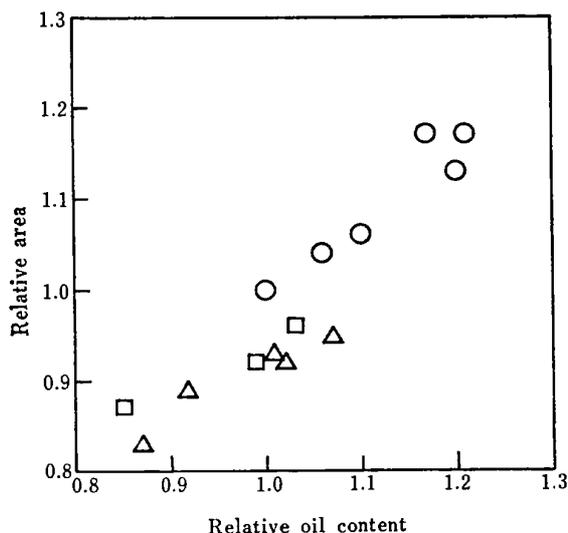


Fig. 4 Relation between relative oil content and relative area of infrared spectrum at the region of about 2800 to 3000 cm^{-1}

○ Mineral oil; △ Vegetable oil; □ Animal oil

その結果, Fig. 2 の場合には $R=0.21$ となり油分値と 2925 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度とは相関性が良くないことが分かった. これに対して, Fig. 4 の場合には $R=0.94$ となり油分値と $(2800\sim 3000)\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収スペクトルの面積とは良い相関性を示すことが知られた. 緒言にも述べたように, 非分散形赤外線分析計では一定波長領域の赤外線吸収量を測定しているので, 吸収スペクトルの面積と良い相関性を示すと考えられる. 又, Fig. 3 の場合には $R=0.75$ となり 2925 cm^{-1} 付近の吸収ピークの吸光度だけを用いるよりも三つの吸収帯の吸光度の平均値を用いるほうが, 油分値との相関性は良いことが分かった.

Mallevalle は 12 種類の鉱物油の赤外線吸収スペクトルを測定し, 三つの吸収帯の吸光度を平均して油分を定量すると測定値間の分散が少なくなることを報告⁸⁾している. ここで示したように, 非分散形赤外線分析計と赤外分光光度計で得られた測定値の対応においても, 三つの吸収ピークの吸光度を平均したほうが相関性が良くなることが知られた.

赤外吸収スペクトルの面積の測定は煩雑で実際的でないと考えられる. そこで, 赤外分光光度計を用いて油分を定量する場合には, 最大吸収帯である 2925 cm^{-1} 付近の吸収帯の吸光度を用いるか, 三つの吸収帯の吸光度の平均を用いることになるだろうが, 非分散形赤外分析計で得られる測定値との差異に注意する必要があると思われる.

4 結 論

以上, 数種類の油及び赤外線吸収法に用いられる標準物質を非分散形赤外線分析計及び赤外分光光度計で測定した結果, 以下のような結論が得られた. (1) 油分測定値の偏差は両分析計とともに B 重油を基準として $\pm 20\%$ 程度である. (2) 両分析計間には油分測定値に若干の差があるので注意する必要がある. (3) 標準物質の油分測定値は同じ分析計を用いても物質によりかなりの相違があるので, 標準物質の選び方によって油分測定値に差が生ずるおそれがある.

(1977 年 2 月, 日本水質汚濁研究会水質汚濁研究に関するシンポジウムにおいて一部発表)

文 献

- 1) 萩原一芳: PPM, **5**, 31 (1974).
- 2) E. M. Levy: *Water Research*, **5**, 723 (1971).
- 3) R. Jeltet: *Water Research*, **8**, 977 (1974).
- 4) 本田 繁, 近藤五郎, 中川義矩: 大工試季報, **13**, 237 (1962).
- 5) 大木道則: “赤外線スペクトル”, p. 60 (1967), (東京大学出版会).
- 6) APHA-AWWA-WPCF: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, p. 517 (1975).
- 7) 環境庁告示, (第 3 号), (1976).
- 8) J. Mallevalle: *Water Research*, **8**, 1071 (1974).

☆

Determination of oil in waste water by infrared absorption method. Yoshinobu NAGAWA, Kitoshi UEMATSU and Shuzo TOKUNAGA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki)

In order to study the discrepancy between the oil content in waste water measured with nondispersive infrared analyzer (NDIR) and infrared spectrophotometer (IRSP), the carbon tetrachloride solution of various mineral oils, vegetable oils, and animal oils under the same concentration were measured with them. If B heavy oil was used as a standard material, the deviation of the oil content were about $\pm 20\%$ both with NDIR and IRSP. The coefficients of variation of the oil content obtained with NDIR and IRSP were 10.7 % and 8.5 %, respectively (Table 2). The correlation coefficient between the oil content obtained with NDIR and the absorbance at 2925 cm^{-1} obtained with IRSP, the oil content obtained with NDIR and the mean absorbance of three bands (at 2960 cm^{-1} , at 2925 cm^{-1} , and at 2850 cm^{-1}) obtained with IRSP, and the oil content obtained with NDIR and the area of spectrum at the region from 2800 to 3000 cm^{-1} obtained with IRSP were 0.21, 0.75, and 0.94 (Fig. 2, 3, and 4), respectively. It is necessary to take it into account that there is some difference between the data obtained with NDIR and IRSP for the oil content in waste water. B heavy

oil, cetane, and standard mixture (a mixture of 37.5 % isooctane, 37.5 % cetane, and 25 % benzene) used as standard materials for the determination of the oil by infrared absorption method showed fairly different data when measured with both NDIR and IRSP (Table 1). It must be noticed that the oil content in waste water are different according to the choice of the standard materials.

(Received Apr. 13, 1979)

Keywords

Infrared analysis
Infrared spectrophotometer
Nondispersive infrared analyzer
Oil
Standard material
Waste water

アクリル繊維のけい光 X 線分析のための試料成形法

伊藤 元, 寒竹 嘉彦[Ⓞ], 川村 富彦, 吉田 政雄*

(1979 年 6 月 9 日受理)

けい光 X 線分析のためにアクリル繊維を粉末化する方法について研究した。ここで開発した方法は、繊維を石英片とともに振り混ぜて切断粉末化するものである。この方法をアクリル繊維中に含まれる (0.1~0.5) 重量 % の範囲のスズの定量に用いた。粉末化の可能性と測定 X 線強度は、繊維と石英の比と混合時間に依存していた。2.00 g の繊維と 4.50 g の石英を 60 分間混合した場合に最良の結果が得られた。この粉末を 10 ton/cm² の荷重で加圧成型した。スズは同時に溶液法によっても定量し、二つの定量値の偏差は (0.01~0.06) % であった。この方法は繊維中の他元素の分析にも応用可能である。

1 緒 言

けい光 X 線分析法によるポリマー中の元素の定量分析は従来から数多くの報告があり、そのための試料調製法も目的元素の種類、ポリマーの種類により多岐にわたっている。

例えば、熱可塑性ポリマーの場合には加熱熔融することにより平滑な平面を得ることができる。しかし、不溶融あるいは加熱時に熱分解が先行する、ポリアクリロニトリル、ビスコースレーヨン、ポリ塩化ビニルには適用できない。

他に溶液法、繊維を巻き付ける方法、マイラーフィルムにはさむ方法、樹脂でかためる方法¹⁾、繊維を凍結粉砕する方法があるが、しかし、これらの方法は定量性、操作性などの点でいずれも十分とはいえない。

そこで著者らは、石英を粉砕助剤として繊維を粉砕することにより、一度に多量の試料を調製することができたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

けい光 X 線分析装置：理学電機社製、ガイガーフレックス S 型 けい光 X 線分析装置にフィリップス社製管球 (タングステン対陰極及びクロム対陰極：2.7 kW) を装着して使用した。

ミキサーミル：スペックス社製ミキサーミルを使用した。

2.2 試 薬

ポリアクリロニトリル繊維：アクリロニトリルと塩化ビニリデン (4:1) の共重合体から成る繊維で、織度は 5 デニールである。又、安定剤としてスズ化合物を含む。

ポリアクリロニトリル粉末：アクリロニトリルと塩化ビニリデン (4:1) の共重合体の粉末で、200 メッシュ通過部分を用いた。これは安定剤を含まない。

ホウ酸、塩化スズ(II)：石津製薬製特級試薬を使用した。

石英：石英管 (直径 10 mm) を所定量切断して使用した。

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)：和光純薬製特級試薬を使用した。

* 三菱レイヨン(株)研究所：広島県大竹市御幸町20-1