

Product Introduction

製品紹介

油分抽出溶媒H-519

Oil Extraction Solvent H-519

山本 麻由佳

Mayuka YAMAMOTO

油分濃度計OCMAシリーズは溶媒抽出法を採用しており、日本国内では油分抽出溶媒としてH-997を使用してきた。しかしH-997はモントリオール議定書の規制物質として2020年以降の生産が禁止されているため、H-997に代わり、油分抽出溶媒H-519を新たに開発した。H-519は各種規制に非該当で揮発性が低く、再生して繰り返し使用が可能な取扱いやすい溶媒である。H-997と測定値が異なるが、相関確認を行うことで従来通り使用することができる。本稿ではH-997の代わりとなるH-519の特徴を紹介し、H-997との違いや溶媒切り替えの際の注意点について示す。

Oil content analyzer (OCMA series) uses solvent extraction method. The oil extraction solvent H-997 has been used in Japan. However H-997 is going to be prohibited to produce from 2020 due to the Montreal Protocol. An oil extraction solvent H-519 was newly developed instead of H-997. H-519 has low volatility and is easy to handle. The measurement value of H-519 and H-997 are different, but shows consistent correlation. Therefore, H-997 can be replaced to H-519 by compensating the correlation analysis. In this article, the features of H-519, differences from H-997 and tips of solvent switching are introduced.

キーワード

油分濃度 赤外吸収 残留油分 油分抽出溶媒

Oil concentration Infrared absorption Residual oil Oil extraction solvent

はじめに

油は日常生活および産業分野で広く用いられている。油は生分解性が悪い場合が多く、適切な利用と廃棄を行わなければ、環境汚染を引き起こす原因にもなりうる。したがって、油を有効利用するためには計測・管理することが必要であり、定量的に測定する装置や手法は古くから存在している。

HORIBAグループでは油分濃度を簡便に測定できる油分濃度計OCMAシリーズをラインナップしている。溶媒抽出法を採用しており、抽出溶媒は環境規制の変化に伴い四塩化炭素から、より環境に優しいCFC (Chlorofluorocarbon) やHCFC (HydroChlorofluorocarbon) といったフッ素系溶媒に変化してきた。しかし、オゾン層破壊と地球温暖化の進行に伴って世界的に化学物質の規制がさらに強化されており、一部のフッ素系溶媒もその対象

となってきた。OCMA-505, 555で従来使用されてきた油分抽出溶媒H-997(HCFC)もモントリオール議定書(日本ではオゾン層保護法)の規制物質(**Table 1**)として2020年以降の生産が禁止されている^[1]。

HORIBAグループでは長年にわたってH-997の代わりとなる油分抽出溶媒を調査・研究してきた。その結果、オゾン層破壊物質の規制に該当しない油分抽出溶媒H-519を新たに発売するに至った(**Figure 1**)。本稿ではH-997の代わりとなるH-519の特徴とH-997との互換性について紹介する。

Table 1 Controlled substances of the Montreal Protocol (Annex C)

Group	Substance	Number of isomers	Ozone-Depleting Potential
<i>Group I</i>			
CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	(HCFC-225ca)**	—	0.025
CF ₂ ClCF ₂ CHClF	(HCFC-225cb)**	—	0.033



Figure 1 Oil extraction solvent H-519

油分濃度計OCMAシリーズ

OCMAシリーズでの油分濃度測定は溶媒抽出-非分散赤外吸収法を用いている。油分は3.4~3.5 μm (2941~2857 cm⁻¹)の炭素-水素伸縮振動に帰属する吸収を活用し、ランベルトベールの法則により定量される。したがって、抽出溶媒はこの波長域に吸収を持たないことが理想である。H-519は分子構造に炭素-水素結合(C-H結合)がなく、3.4~3.5 μmに吸収を持たないため、OCMAシリーズでの油分濃度測定に適している。

非分散赤外吸収法は油分の分子構造の最小単位に近いC-H結合を検出する。したがって、飽和・不飽和結合を持つ油や、芳香族系の油も測定できるという利点がある^[2]。一方、UVや蛍光を用いた方法は、分子構造内に不飽和結合を持つ油分しか検出できない。また、非分散赤外吸収法は重量法(ノルマルヘキサン抽出法)では検出できない揮発性の高い油分も検出できる。重量法は日本工業規格(JIS)に記載されているが、揮発性の高い油分は溶媒乾固の際に蒸発してしまい検出できない^{[3][4]}。

日本国内のOCMAシリーズをTable 2に示す。油分抽出溶媒の変更に伴ってOCMA-505, 555に代わるOCMA-505-H, 555-H(H-519仕様)が発売されている。また、付属の校正油がOCB標準物質(オクタン, セタン, ベンゼンの混合物)からトリデカンに変更されている。OCB標準物質にはPRTR法(化学物質排出移動量届出制度)や特定化学物質に規定されてい

るベンゼンが含まれていたが、トリデカンはそれらに該当しないより安全性の高い物質である。

油分抽出溶媒H-519

概要と特徴

Table 3にH-997とH-519の比較を示す。H-997とH-519は主成分が異なり、H-997はジクロロペンタフルオロプロパン、H-519はクロロトリフルオロエチレンの3量体を主成分としている。主成分の違いに伴って主に沸点、粘度、油分溶解力、安全性が異なっている。特にH-519はH-997と比較して、油分溶解力の指標であるKB値が31から25に低下する欠点はあるが、各種規制に非該当、揮発性が低いという特長がある。H-997はPRTR法やモンリオール議定書の規制に該当しているが、H-519は各種規制に非該当であり、法規制の上で取扱いやすい物質となっている。

H-519はH-997と比較して沸点が高く、蒸気圧(25℃)が低いことから揮発性も低い。そのため、油分測定の抽出工程に

Table 2 Lineup of OCMA series

	OCMA-505-H	OCMA-555-H
Appearance		
Feature	Automatic extraction function	Suitable for residual oil measurement
Solvent	H-519	
Sales area	Japan, China and Thailand	

Table 3 Comparison of specification of H-997 and H-519

	H-997	H-519
Main component	Dichloropentafluoropropane	Chlorotrifluoroethylene (Trimer)
CAS No.	507-55-1 42-56-0	9002-83-9
Boiling point (°C)	54	> 135
Vapor pressure (kPa) @25°C	38	1.2
Density (g/cm ³)	1.6	1.8
Viscosity (mPa · S) @25°C	0.6	4.3
KB value* ¹	31	25
GHS* ²	⚠	—
Montreal Protocol	Listed	Not listed
PRTR	Listed	Not listed

*1: カウリブタノール値

試料の油脂飽和力を示す指標で、数値が大きいほどその試料は多くの油脂を溶解できる

*2: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals



Figure 2 Solvent reclaimer

おける溶媒の揮発も起こりにくい。したがって、抽出工程での溶媒揮発による測定誤差は、H-997よりH-519の方が起こりにくい。さらに、H-519の揮発性の低さは溶媒の再生効率も向上させている。H-997とH-519の沸点違いにより、H-519では再生後の溶媒の回収率が約90%（H-997では約60%）に向上している。使用済み油分抽出溶媒を再生するための溶媒再生器をFigure 2に示す。溶媒再生器は活性炭と活性アルミナの2重構造になっている。活性炭では油分を、活性アルミナでは脱水と極性物質の除去を行っている。

H-997とH-519での測定値の相違

H-997とH-519では油分抽出溶媒としての抽出効率が異なることから、OCMAでの測定値も異なる値となる。抽出効率は、「抽出効率(%) = 測定値(mg/L) / 実濃度(mg/L) × 100」で計算される。Figure 3は100 mg/Lの各種油水をOCMA-505(H-997仕様)とOCMA-505-H(H-519仕様)で測定し、H-997を用いて得られた測定値を100%としたときの結果である。全ての油種においてH-519を用いて得られた測定値のほうが20%~40%程度低い値となっている。この抽出効率の違いは、主に両溶媒のKB値の違いによるもの

と推察される。また、油種ごとの抽出効率の差は、両溶媒と油分の親和性に起因していると推察している。

Figure 4に機械油とトリオレインのIRスペクトルを示す。トリオレインは分子構造内に親水性のカルボニル基(C=O)を有している。これらに含まれる水素分子がH-997の水素分子とC-H...O相互作用により水素結合することで親和性が高まり、C-Hを持たないH-519よりもH-997で抽出効率は上がると予想される。一方、親水基をほとんど有しない機械油は、H-997との間で水素結合を生成しにくいと予想される。そのため、機械油はトリオレインと比較して、両溶媒の抽出効率の差が小さい。以上の結果から、両溶媒と油分の親和性により、抽出効率は異なってくると推察できる。

Figure 5は金属部品の残留油分測定におけるH-997とH-519の測定値である。部品などの残留油分測定においては、H-997よりH-519が約5%低い抽出効率となったが、水中からの抽出効率ほどの差は見られなかった。しかしH-519のほうがH-997よりも油分溶解力が低い(KB値が小さい)ことや、粘度が高く部品の細部に浸透しにくいことから、H-519を用いて抽出する際は、超音波や振とう抽出を併用し、油分と溶媒の接触頻度を上げることが必要である。

H-519へ切替えるための相関確認

上記に述べたように、H-997とH-519では測定値が異なる。したがって、H-997からH-519に切り替える際には、両溶媒を用いた測定値の間で相関データを取得する必要がある。ほとんどの場合は、両者の間に一次関数で表される相関が得られるはずである。その結果、溶媒を変更しても、これまでと同様の管理・運用が可能である。

相関確認は、同一サンプルをH-997とH-519を用いて測定し、H-997での測定値をX軸に、H-519での測定値をY軸に

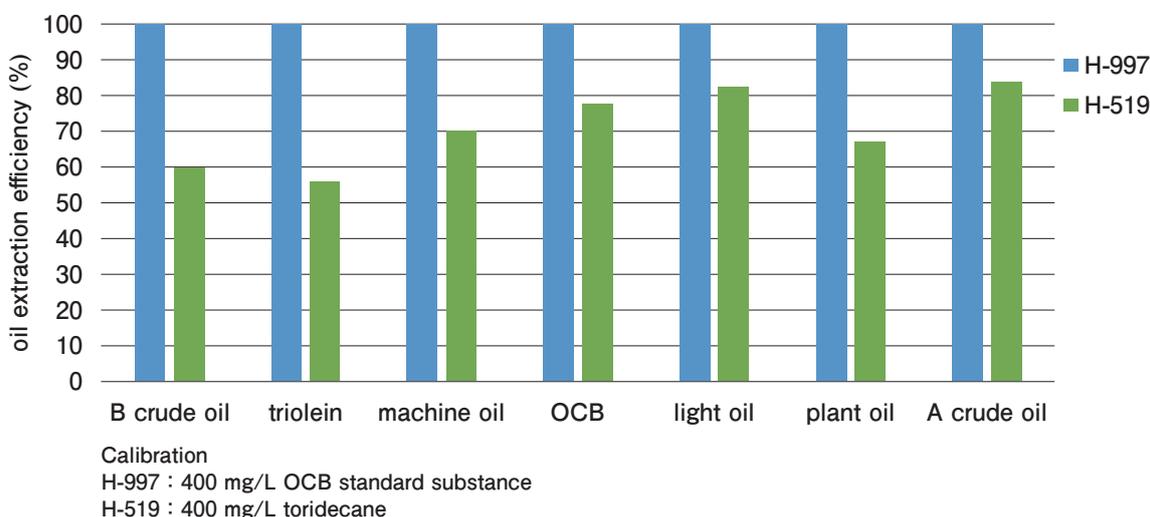


Figure 3 Measurement results of 100 mg/L oil in water using H-997 and H-519(HCl was added as a acidification reagent)

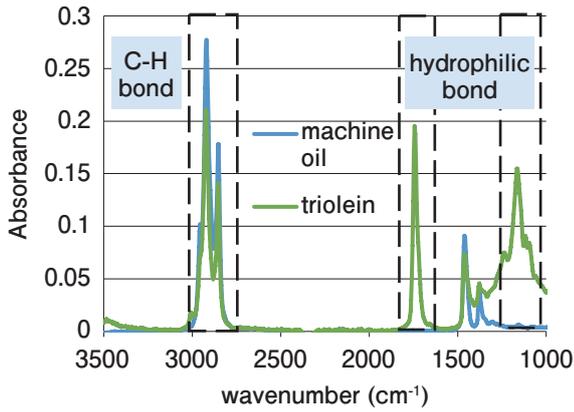


Figure 4 IR Spectrum of machine oil and triolein

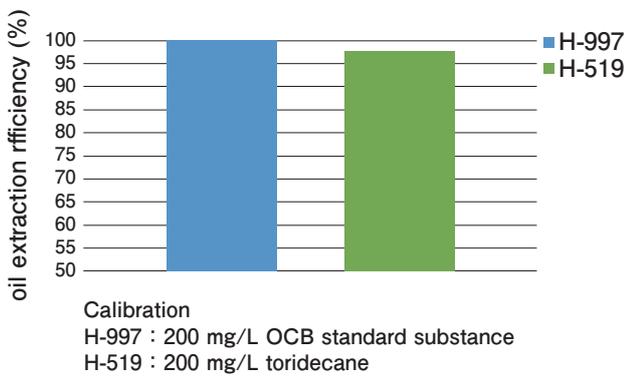


Figure 5 Measurement results of metal parts using H-997 and H-519

設定して近似直線を作成することで行うことができる。例をFigure 6に示す。Figure 6の場合、 $y = 0.96x + 0.03$ より、H-997で得られた測定値を0.96倍することでH-519での測定値を求めることができる。この結果を規格値に反映する方法は、①相関確認によって得られた係数を用いて規格値を変更②濃度補正機能を用いてH-519での測定値を既存の規格値に合わせこむ、の2通りがある。濃度補正機能とはOCMA-505-H、555-Hから新たに追加された機能で、上記の例の場合、 $1.1(1/0.96)$ をOCMAの測定設定に入力することで、H-519で得られた測定値をH-997で定められた規格値に合わせこむことができる。

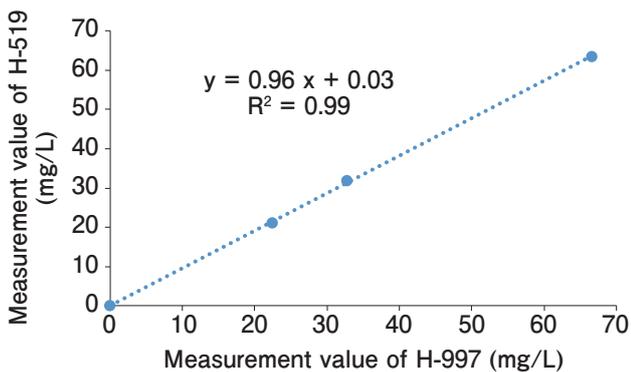


Figure 6 Correlation of measurement value between H-997 and H-519

おわりに

本稿で紹介した油分抽出溶媒H-519は、各種規制に非該当で揮発性も低いため、環境にやさしい溶媒である。この揮発性の低さから、従来のH-997よりも安定した抽出操作が可能となり、OCMAでの油分濃度測定のアプリケーションの種類も広がると思われる。H-519を使用した油分濃度測定のアプリケーションを展開していくことで、少しでも地球環境保全の一端に寄与にできれば幸いである。

* 本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] United Nations Environment Programme, Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Tenth edition, 24(2016)
- [2] 高坂亮太 西尾友志, *Readout*, 43, 43(2014)
- [3] 日本工業規格, JIS K0102 工場排水試験方法
- [4] 西尾友志 高坂亮太, *Readout*, 42, 120(2014)



山本 麻由佳

Mayuka YAMAMOTO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
グローバル開発部

Global Research & Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.