

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 赤外線ではかる

July 1993 ■ No.7

油分濃度計（OCMAシリーズ）

Oil Concentration Meter (OCMA)

福嶋良助

Ryousuke FUKUSHIMA

(Pages 39-44)

株式会社 堀場製作所

油分濃度計 (OCMAシリーズ) Oil Concentration Meter (OCMA)

福嶋 良助
Ryousuke Fukushima

【要旨】

生活環境の保全を目的に水質汚濁防止法が施行されているが、河川や沿岸海域における水中の油分も汚濁防止の対象の一つで、日本国内では、ノルマルヘキサン、または四塩化炭素によって抽出したのち赤外線分析法により測定する方法が油分測定法として日本工業規格(JIS)に規定されている。本稿では、当社の非分散形赤外分析方式の卓上形油分濃度計(OCMA-220)および連続モニタリング油分濃度計(OCMA-25)の概要を紹介し、油種の違い、抽出用溶媒の種類や抽出条件の影響などの実測結果を報告する。また、抽出溶媒の当社の取り組みについても言及する。

Abstract

Methods for preventing water contamination aimed at preserving the living environment are being implemented. One target for preventing contamination is the oil content in river and coastal water. In Japan, the method of measuring oil content by infrared analysis after extraction by normal hexane or carbon tetrachloride has been stipulated by the Japan Industrial Standards (JIS) association as an oil content measurement method. This paper introduces an outline of the HORIBA non-dispersive infrared analysis type tabletop oil concentration meter (OCMA-22A) and the continuous monitoring oil concentration meter (OCMA-25), and reports measurement results such as differences in oil types, type of eluent and the influence of extraction conditions. This paper also focuses on HORIBA's involvement with eluents.

1. はじめに

水質汚濁指標としての油分は、ノルマルヘキサン(以後ヘキサンと言う)で抽出される物質として定義されている¹⁾。測定はヘキサン抽出を行なった後、約80°Cでヘキサンを揮発させ、残留する物質を重量測定により求める形で実施されている。この分析方法は、主として揮散しにくい鉱物油、および動植物油脂類の定量を目的とするが、操作・処理の煩雑さなどがあり、定量範囲は5~500mgと感度が低いとされている。

一方、四塩化炭素抽出-赤外線分析法²⁾では、四塩化炭素で抽出を行なった後、波長3.4 μ m付近の赤外線吸収量(炭化水素C-H結合の特性吸収)を測定している。

本試験方法は、試料中の炭化水素、誘導体、動植物の油脂・脂肪酸など、比較的
低沸点物質も測定可能であり、定量限界が0.2mg以上と感度は高い。

これら2つの測定結果は、サンプルの処理方法や測定原理の違いによる若干の
差はあるが、測定方法を明記することを前提に、ほぼ同じように利用されている。

当社では、操作が簡単で感度が高いなどの点から非分散形赤外線分析法を利用
した卓上形油分濃度計(OCMA-220)と連続油分モニタ(OCMA-25)の2機種を開発・
販売し、日本国内のみならず、海外でも広く利用していただいている。

2. 赤外線分析法による油分測定

2.1 抽出溶媒

赤外線分析法では、水中の油分を直接測定することはできない。これは水が広
い波長範囲で赤外線の吸収を有し、油分が水中で均一に分散しないためである。
そこで、あらかじめ水中の油分を溶媒で抽出し、抽出液の赤外線吸収量を測定す
ることにより、油分濃度を求めるようにしている。

従って抽出溶媒の特性としては以下のような点が重要となる。

(1)広い温度範囲で以下の性質を有すること。

- ①流動性の液体であること(b.p. 50℃以上, f.p. -10℃以下)
- ②化学的に安定であること(水, 酸, アルカリ)
- ③水中からの油分の抽出効率が高いこと(ヘキサンと同じ程度)
- ④水との相互溶解度が低いこと

(2)3.4 μm付近に吸収がないこと

(3)抽出後容易に再生出来ること

(4)低毒性で、蒸気圧が低く揮発損失が少ないこと

ヘキサンには3.4nmに強い吸収があるため、赤外線分析法では一般的に有機ハ
ロゲンを溶媒としている。日本では四塩化炭素が¹⁾、米国ではフルオロカーボン
(CFC-113)が²⁾ 公的溶媒とされている。当社では、環境保護を考慮し約15年前
から他のフルオロカーボン(CFC-316)*1も併用できるようにしている。各溶媒
の赤外吸収スペクトルを図1に示す。図に示すように、いずれの溶媒も3.4 μm
付近には、吸収がほとんどなく、赤外法を利用する上で好都合である。

*1 CFC-316

水中油分の抽出用溶媒としてダイキン
工業(株)殿と当社が開発したクロロトリ
フルオロエチレン。
(特公 昭和56-13483)

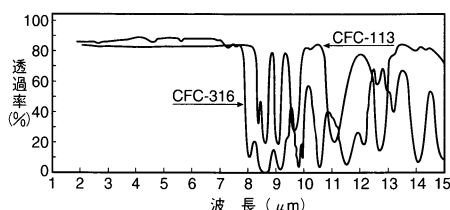


図1 各種溶媒の赤外線吸収スペクトル
Infrared absorption spectrum various
solvents

2.2 測定波長と標準液

赤外線分析法では3.4 μm付近の炭化水素の特性吸収帯を利用している。しか
し一口に“油”と言っても、油種によって構成される炭化水素が違い、吸収特性
も異なっている。図2にA, B, C 3種類の重油の赤外吸収スペクトルを示す。
そこでJISでは、測定波長を『3.3~3.6 μmの3本の吸収ピークの透過パーセント
をそれぞれ吸光度に換算し、その平均値を用いるか、又は、非分散形赤外線吸収
装置を用いてもよい』と規定している。

一般的には操作性が容易な非分散形赤外分析計を使用するケースが多いが、い
ずれの分析方法でも油種の違いに対応するためには、測定器の濃度目盛りをするた
めに何らかの標準液が必要となる。そこで現在JISでは、OCB標準液*2が規定されて
いる。

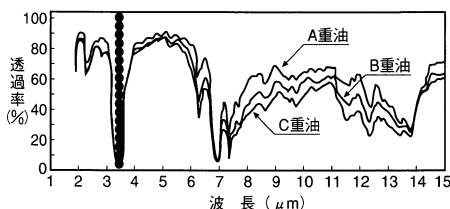


図2 各種重油の赤外線吸収スペクトル
Infrared absorption spectrum various
heavy oil

*2 OCB標準液

2,2,4-トリメチルペンタン, ヘキサン, ベンゼンを
35.7 : 37.5 : 25.0の体積比で混合した
もの

3. 油分濃度計

当社では、非分散形赤外線分析計を組み込んだ油分濃度計として、卓上形油分濃度計(OCMA-220)と連続油分モニタ(OCMA-25)の2機種を生産・販売している。

3.1 卓上形油分濃度計

卓上形油分濃度計(OCMA-220)を図3に示す。本体の右側の抽出器により、試料水中の油分を溶媒中に抽出するようになっている。本体には非分散形赤外線分析計が組み込まれており、抽出液を分析部に導入して油分濃度を測定する。コンパクトに設計されている。図4にサンプルのフローを示す。

測定は次のように極めて容易に行うことができる。

- ① 一定量の試料水を溶媒に注入し、さらに抽出効率を高めるため、酸を1滴添加する。
- ② “EXTRACT”スイッチを押して一定時間振盪機を動作させる。
- ③ 抽出器に取り付けられている2つのコックを切り替え、赤外線分析計に抽出液を1～2回導入し、セル内を共洗いのする。
- ④ “MEAS”スイッチを押して測定を開始する。

分析計の濃度目盛りは、純水でゼロ点を、OCB標準液でスパン点をそれぞれ校正する。さらに本器では、OCB標準液の代わりに、機械的に分析計の光路を一部遮断することによりスパン校正ができるような簡易機構を設けた。これによりスパン校正のたびに標準液を作成する煩雑を取り除いた。手軽な操作で精度の高い測定ができる点が、本分析計の最大の特長である。

3.2 連続モニタリング油分濃度計

連続モニタリング油分濃度計(OCMA-25)を図5に示す。本器は全自動になっており、装置の裏面に試料水を導入できるようにしておくと、全ての測定工程を自動的・連続的にできるようにしている。抽出-分離-測定-溶媒の再生を連続的に行っているフローシートを図6に示す。

試料はツインヘッドポンプの一方で連続的に吸引され、他のポンプから少量の塩酸を添加された後、ツインヘッドポンプのもう一方のヘッドから吸引された溶媒とともに、抽出器へ送り込まれる。抽出器では、溶媒と試料水が十分に混合・



図3 卓上形油分濃度計 (OCMA-220)
Table-top oil concentration meter (OCMA-220)

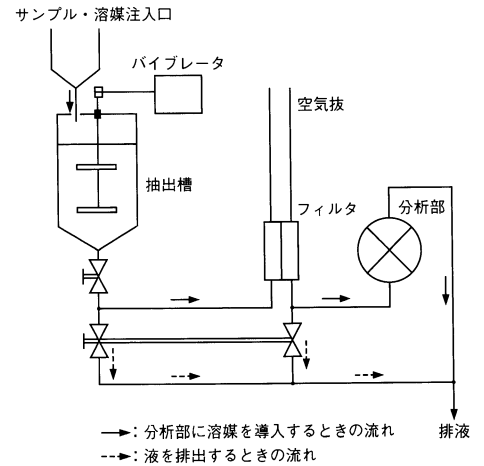


図4 OCMA-220のサンプルフロー
Sample flow of OCMA-220

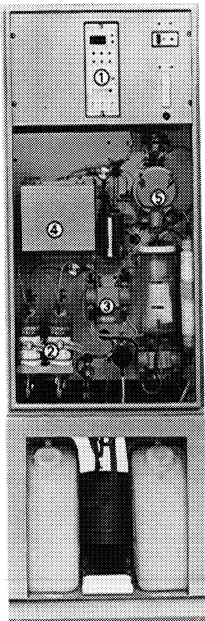


図5 連続モニタリング油分濃度計 (OCMA-25)
Continuous monitoring oil concentration meter

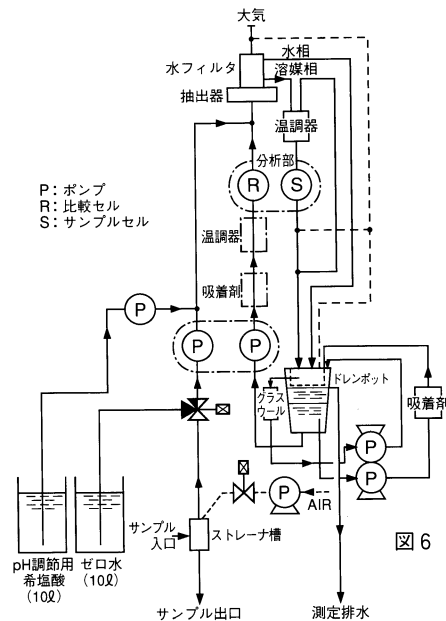


図6 OCMA-25のサンプルフロー
Sampling flow of OCMA-25

攪拌した後、水相と溶媒相に分離され、非分散形赤外線分析計へ溶媒相が導入され、測定される。測定後、抽出油分を含んだ溶媒は、再度、ポンプで吸引され、溶媒再生器で、油分を吸着処理した後、赤外線分析計の比較セルに導入し、対照液として使用された後、再度、試料水中の抽出溶媒として利用される。また、本分析計は、自動校正機能も有しており、試料水の代わりにZERO水に切り換えて定期的に自動校正が出来るように設計されている。

4. 油分濃度計の特性

以上、溶媒抽出-赤外線分析法の特長と、当社の油分濃度計の構成、動作を紹介した。次に、油種の違いによる相対感度の差や、溶媒の種類や振蕩方法など抽出条件など測定精度を左右する因子について、OCMA-220で得られたデータの一部を紹介する。

4.1 各種油種の相対感度

CCl₄を抽出溶媒としたときの各種油種の相対感度の測定結果を表1に示す。また、表2は抽出溶媒としてCFC-316を使用した場合の各油種の相対感度を示す。いずれの場合も、植物油は鉱物油と比較してやや低い値を示しており、それらの割合はCCl₄もCFC-316もほぼ同じような傾向にある。

なお、試料はいずれも、水道水1ℓ中に各油種をそれぞれ1mgを分散させたものである。

油種	OCB	B重油	A重油	軽油	白灯油	ガソリン	大豆油	オリーブ油
相対感度	100	105	116	118	121	89	70	81

表1 CCl₄で抽出したときの各油種の相対感度
Relative concentration of various oils when extracted by CCl₄

油種	OCB	B重油	軽油	イソオクタン	マシン油	大豆油	ゴマ油
相対感度	100	105	122	130	115	83	87

表2 CFC-316で抽出したときの各油種の相対感度
Relative sensitivity of various oils when extracted by CFC-316

4.2 CCl₄とCFC-316抽出

(1)抽出溶媒の差

軽油を添加した模擬水を、CCl₄とCFC-316でそれぞれ抽出したときの測定結果を表3に示す。両者の抽出効率には殆ど差は認められない。

サンプル組成 溶媒	模擬水 1 容+溶媒 1 容	模擬水 2 容+溶媒 1 容
	CCl ₄	8.1
CFC-316	8.2	16.7

軽油10μℓを水塩水1ℓ中に添加後ミキサーで十分に分散し、OCMA-220の抽出器で40秒間抽出後測定

表3 軽油水の溶媒による抽出効率の違い
Differences in extraction efficiency by a light oil water solvent

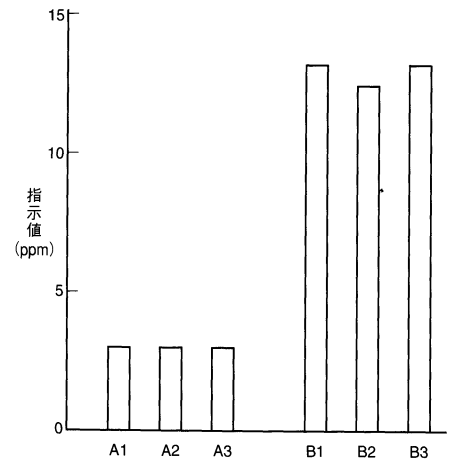
(2)抽出条件の差

図7は軽油水をCCl₄溶媒で異なる条件で抽出したときの測定結果である。また、図8は軽油水をCFC-316溶媒で抽出時間を変えたときの測定結果である。

4.3 CFC-113による抽出

CFC-113は米国や、欧州でよく使われる抽出溶媒である。図9は軽油水のCFC-113による抽出試験結果を示す。図で示されるように抽出時間が長くなると、指示値が高くなっている。これは、抽出操作中に溶媒が揮発するため高い値を示すものと判断している。

以上のような試験結果から当社のOCMA-220形が内蔵している抽出器は十分に抽出機能を有しており、また、CFC-316の水中の油分抽出能は、四塩化炭素と同等であることがわかる。なお、ここで紹介している試験では、塩酸を少量添加して抽出操作を行っているが、これはJISに記載されているようにpHを3以下にすることで、抽出効率を高めている。



(1) 試料 : A1~3; 軽油4 μlを水道水1lに注入
B1~3; 軽油16 μlを水道水1lに注入
(2) 溶媒 : CCl₄
(3) 抽出方法
A1,B1; 市販の振とう料で10分間振とう抽出
A2,B2; OCMA-220内蔵の抽出器で40秒間振とう後抽出
A3,B3; OCMA-220内蔵の抽出器で5分間振とう後抽出

図7 軽油水の抽出方法とOCMA-220の指示値
Extraction method of light oil water and instructed value at OCMA-220

5. 抽出溶媒の検討

赤外線分析方による油分測定は、操作が容易で感度が高いため広く利用されている。一方、オゾン層の保護の観点から抽出溶媒について検討が加えられている。モントリオール議定書では、成層圏のオゾン層保護のためにCCl₄やCFC-113などのハロン・フロン系の物質は西暦2000年までには全廃されることが決まった。

当社では、このような状況を考え、すでに約15年前から代替抽出溶媒としてCFC-316を検討・供給してきた。表4にそれらの物性を示す。

表から明らかなように、CFC-316は沸点が高く蒸気圧が低いため、揮発量は大変低くなっている。毒性も他に比較すると格段に低く、安全性が高い溶媒である判断している。また、特定フロンの指定の範囲外の条件のもとに、さらに当社では、溶媒再生器をオプションとして用意し、最少限の量で測定できるよう努力している。

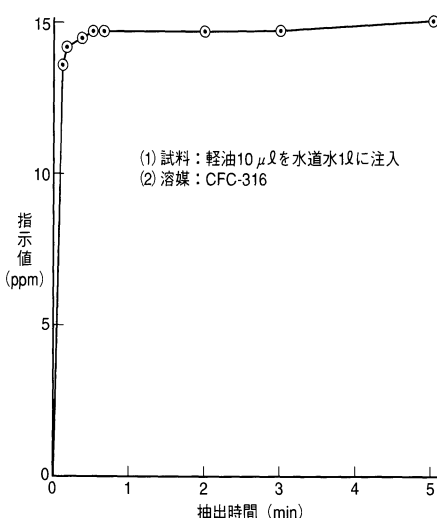


図8 軽油水の抽出時間とOCMA-220の指示値
Extraction time of light oil water and instructed value at OCMA-220

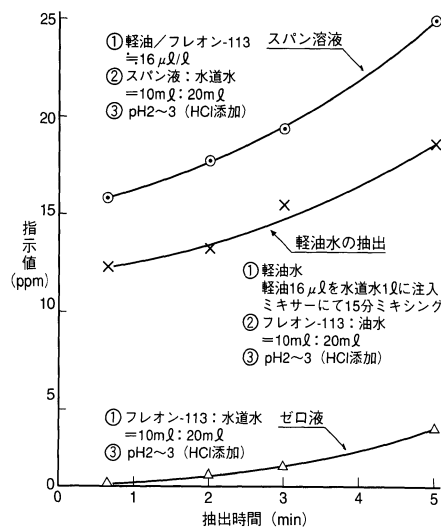


図9 OCMA-220各種油種の相対感度
Relative sensitivity of various oils by OCMA-220

物性	溶媒		
	CFC-316	CFC-113	CCl ₄
沸点 (°C)	+134	+47.6	+76.7
凝固点 (°C)	-143	-35	-23
比重 (g/cc, at 25°C)	1.75	1.57	1.59
表面張力 (dynes/cm, at 25°C)	27	19	26.8
粘度 (Cst., at 25°C)	0.96	0.42	0.63
蒸気圧 (mmHg)	25°C	11.5	360
	50°C	38	800
屈折率 (nD ²⁵)	1.380	1.354	1.457
水の飽和溶解度 (ppm)	5°C	45	50
	25°C	48	110
	50°C	55	230
水への溶解度 (ppm)	25°C	4.5	170
	50°C	7.5	—
急性経口毒性 (マウス) (LD 50)	52.5g/kg	43g/kg	9.6g/kg

表 4 CFC-316, CFC-113, CCl₄の物性
Physical properties of CFC-316, CFC-113, CCl₄

6. おわりに

以上は、赤外線技術の応用製品として油分濃度計について紹介した。今後は、分析計をより使い易いように工夫すると同時に、抽出溶媒や自動再生装置の開発など、地球にやさしい製品の開発を進めていきたい。

参考文献

- 1) 日本工業規格，“工場排水試験方法”，JIS K0102
- 2) 米国環境保護庁(EPA)規格，0:1 and Grease 413, 2



福島 良助

Ryosuke Fukushima

環境・工業計測開発部 係長
1973年入社
液体計測装置の研究開発に従事

