

## 19. 「四塩化炭素抽出—赤外線分析法」 による油分の簡易定量法について

### Simple method for Determination of Oil by Extraction with Tetra — chloromethan — infrared analyzer

吉田 俊一 山下 悟  
横田 秀幸 市川 修三

Shunich Yoshida, Satoru Yamashita  
Hideyuki Yokota, Syuzo Ichikawa

#### 1 緒 言

工場排水試験法 ( JIS-K0102 ) の油分の分析法には N-ヘキサン抽出による重量法 ( 以下「重量法」とする ) と参考法として四塩化炭素抽出による赤外線分析法 ( 以下「赤外法」とする ) が定められているが、現在重量法では微量の油分を測定する場合、80℃で加熱濃縮時に低沸点油分が飛散しやすいこと、風乾中に異物の混入などの操作上の差異によって測定値に大きな影響を与えることがあり、又測定に長時間を要することなど、多くの問題点を抱えている。

これに対して赤外法は低濃度の油分の場合でも測定の精度が良いこと、鉱物油と動植物油脂の分別定量が可能であることなど、赤外法の有利性が多く研究されている。

このことから当所では油分の簡易定量分析法として赤外法について若干の検討を行い、市内の工場排水について重量法による測定値と比較した。

#### 2 実験方法

##### 2-1 装 置

赤外線分析機器：日立赤外分光光度計、295 形  
吸収セル・石英セル ( 10 mm )

##### 2-2 実験操作

実験操作法は図 1 に示された方法によって行った。なお、重量法は JIS-K0102, 18 によった。操作過程の要領は次のとおりである。

1) 抽出容器は 1 ℓ の分液漏斗を用い、抽出回数は 2 回で、試料と四塩化炭素の容積比は 10 : 1 とした。この報告では試水 500 ml について 50 ml の溶媒を使用した。

2) エマルジョンを生じた場合は芒硝で脱水し透明になった溶媒層をろ過分離した。

3) 赤外分光光度計による比色測定の波長は 3.5 μ 付近の 3 波長 ( 2860  $cm^{-1}$ , 2930  $cm^{-1}$ , 2965  $cm^{-1}$  ) で各波長における透過パーセントより吸光度を求め、それらを平均した値をその検液の吸光度とした。これよりあらかじめ作成した検量線から油分量を求めた。

4) 検量線の作成は OCB 標準液 ( イソオクタン : N-ヘキサデカン : ベンゼン = 25 : 25 : 16.7 V/V % ) 1 g を精秤し、1 ℓ のメスフラスコにとり、特級四塩化炭素を加え、1,000 ppm の標準液を作成し、これを段階的に希釈して上述と同様な操作により透過パーセントを求め、吸光度と油分との関係線を作成した。

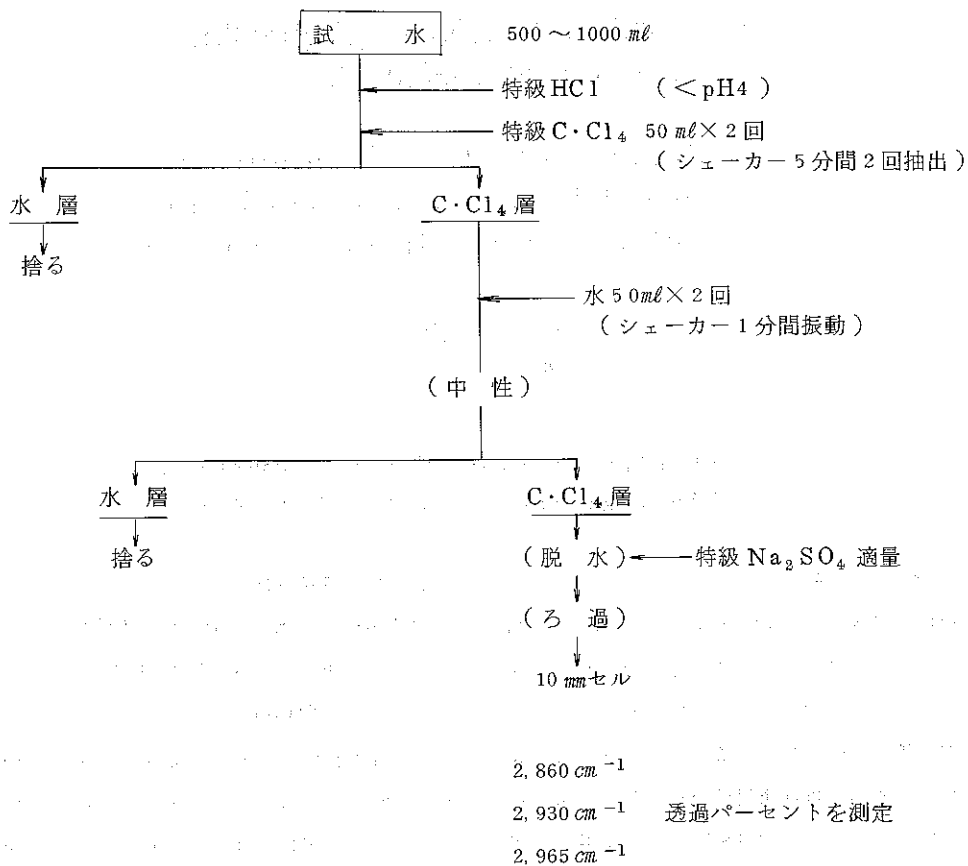


図1 「四塩化炭素抽出—赤外線分析法」の定量

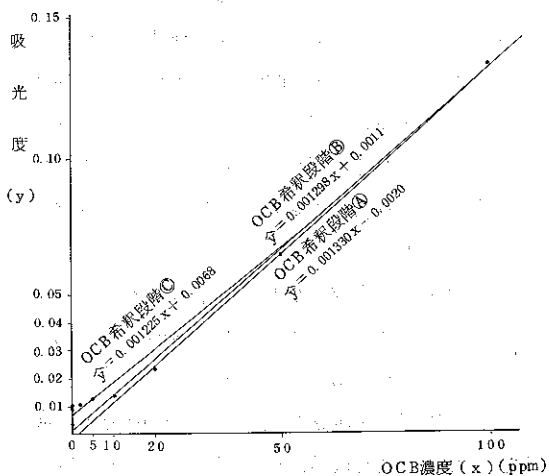


図2 OCB検量線

- OCB希釈段階
- ① 100, 50, 20, 10, 5
  - ② 100, 50, 20, 10, 5
  - ③ 5, 2, 0.1, 0.05, 0.002(ppm)

### 3 実験結果と考察

#### 3-1 検量線と定量限界

1,000 ppmのOCB標準液より段階的に希釈して作成した各標準液(100, 50, 20, 10, 5, 2, 0.1, 0.05, 0.002 ppm)についてそれぞれの吸光度を測定し、これより油分濃度(x)と吸光度(y)との相関関係を表すグラフを図2に示した。図2からxとyとの直線関係はxが10~100 ppmの範囲までみとめられたが、0.002~5 ppmの範囲では吸光度のばらつきが大きく、その直線関係は維持出来ないようであった。これらの関係はさらに両対数目盛で表した図3からも明らかにみとめられた。

これより定量限界は10ppm以下にあると予想され

たが、このことを確かめるためにOCB濃度(x)が100, 50, 20, 10 ppmの希釈段階④の吸光度と100, 50, 20, 10, 5 ppmの希釈段階⑤の吸光度及び5, 2, 0.1, 0.05, 0.002 ppmの希釈段階③の吸光度についてそれぞれの回帰式その他の相関関係を求め、比較検討した。

希釈段階④と⑤についての相関係数は0.9995及び0.9977でいづれも高度に有意であるが、その回帰式は④では $\hat{y} = 0.001330x - 0.0020$ 、⑤では $\hat{y} = 0.001298x + 0.0011$ で回帰係数に差はほとんどみられないが、定数項に差がみられた。回帰からの誤差分散(Ve)は④では $4.293 \times 10^{-6}$ であったが、⑤ではこれよりも精度は悪く $1.621$

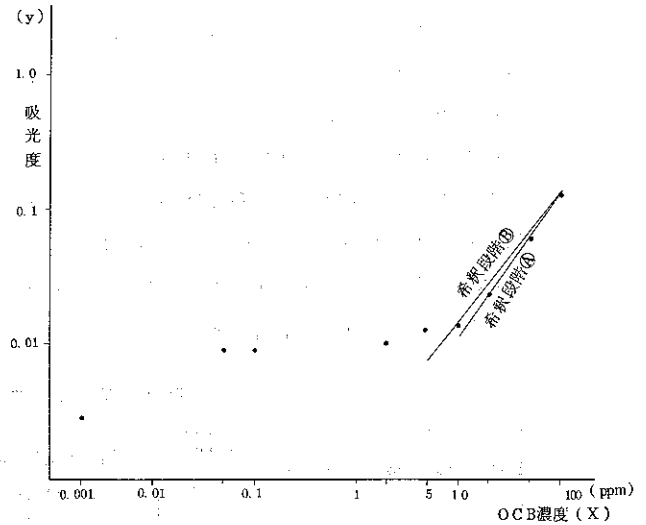


図3 OCB検量線(両面対数目盛による)

表1 OCB標準液の希釈段階④及び⑤における回帰式と吸光度のばらつき(c)

項目		希 釈 段 階 ④		希 釈 段 階 ⑤	
OCB 濃 度 (x)	吸 光 度 (y)	吸光度推定値 ( $\hat{y}$ )	$\sqrt{Ve}/\hat{y} (c)$	吸光度推定値 ( $\hat{y}$ )	$\sqrt{Ve}/\hat{y} (c)$
100 (ppm)	0.1326	0.1319	0.016	0.01309	0.031
50	0.0637	0.0649	0.032	0.0660	0.061
20	0.0232	0.0247	0.084	0.0270	0.149
10	0.0134	0.0113	0.183	0.0140	0.288
5	0.0126	0.0047	0.440	0.0076	0.530
2	0.0101	0.0006	3.45	0.0037	1.088
0.1	0.0086	-0.0019		0.0012	3.356
0.05	0.0089	-0.0020		0.0011	3.661
0.002	0.0028	-0.0020		0.0011	3.661
回 帰 式 ( $\hat{y}$ )		$\hat{y} = 0.001330x - 0.0020$		$\hat{y} = 0.001298x + 0.0011$	
相 関 係 数 (r)		0.9995		0.9977	
誤 差 分 散 (Ve)		$4.293 \times 10^{-6}$		$1.621 \times 10^{-5}$	
平均値( $\bar{x}, \bar{y}$ ) 例数(n)		$(\bar{x} = 45, \bar{y} = 0.05823) (4)$		$(\bar{x} = 37, \bar{y} = 0.0491) (5)$	
希 釈 段 階		100, 50, 20, 10		100, 50, 20, 10, 5	

$\times 10^{-5}$ であった。これよりあるxにおける精度の目安としてc値を求めた。なお、Vは分散、 $c = \frac{\sqrt{V[y - \hat{y}]}}{\hat{y}}$ ここで $V[y - \hat{y}]$ はyのyからの誤差分散、yをyの推定値を表す。 $V[y - \hat{y}]$ の近似値としてVeを用い、 $c = \frac{\sqrt{Ve}}{\hat{y}}$ としてc値を求め、④及び⑤について比較した。即ち、xが20ppm以上の場合にはc値

は④について8%以下のばらつきを示したが、⑤については15%以下となった。なお5ppmの場合は④では44%、⑤では53%と大きなばらつきを示した(表1)。希釈段階③については相関係数は0.7362で有意とならなかった(有意水準5%)。その回帰式は $\hat{y} = 0.001225x + 0.0068$ で回帰係数は希釈段

階④及び⑤とはほぼ等しいが、定数項にはかなりの違いがみられた。なお、 $V_e$  は  $7.936 \times 10^{-6}$  で④に近い値を示した。

以上の結果より油分測定の定量限界を10ppmまでに定めると、検量線には希釈段階④より求めた回帰式  $y = 0.001339x - 0.0020$  が適用されることになる。又  $c$  値から赤外法による測定に対し十分な油分量は20ppm以上が適当と考えられる。

### 3-2 代表的市販油脂類の重量法と赤外法による回収率の比較

植物油脂2種、動物油脂1種、鉱物油2種を選び、比較的少量の検体について重量法と赤外法により油分を測定し、その回収率を求めた(表2)。その結果重量法と赤外法で次のような違いがみとめられた。

表2 重量法と赤外法の油分回収率

油分分類		検体秤量 (mg)	重量法値 (mg)	重量法回収率 (%)	赤外法値 (mg)	赤外法回収率 (%)	赤外法値 / 重量法値
植物油	オリーブ油	15.4 4.7	14.5 4.3	94 91	16.9 5.3	110 114	1.16 1.23
	サラダ油	10.1 2.5	9.7 2.1	96 84	11.3 2.3	112 94	1.16 1.09
動物油	バター	2.2 2.9	1.9 2.0	86 69	2.2 2.8	103 97	1.15 1.40
	オイル	9.7 3.8	9.6 3.1	99 82	14.7 5.5	152 146	1.53 1.77
鉱物油	重油	13.6 1.2	2.8 0.2	21 17	14.1 1.3	104 110	5.03 6.50

動植物油脂、鉱物油共赤外法の方が重量法より高い回収率を示した。

動植物油の測定について重量法では油分29mg以下の検体でその回収率は86~69%と低かったが、赤外法では103~97%でほとんど回収された。鉱物油の重油については重量法では21~17%と極端に低い回収率を示したが、赤外法ではオイルについて152~146%と高い値を示した。

このような結果は油分の組成に起因するものと考えられる。例えば、重油成分については低沸点の油分の混在が考えられ、オイルについては高吸光度をもつ油分の存在が考えられる。今後十分検討したい。

### 3-3 工場排水の油分測定

市内ホテルの浄化槽排水5検体とその浴場排水2検体について油分の測定を行った(表3)

表3 工場排水の重量法と赤外法

試料No	区分	重量法 (mg/l)	赤外法 (mg/l)	赤外法 / 重量法
ホテル浄化槽排水	1	10	12.6	1.3
	2	9	6.8	0.8
	3	51	47.0	0.9
ホテル浴場排水	4	< 2 (1.8)	2.6	1.4
	5	4	1.6	0.4
ホテル浄化槽排水	6	10	5.4	0.5
	7	9	13.2	1.5
	8	4	※ 24.8	6.2

検水量 500 ml

各検体の測定で重量法による測定値が10ppm以下の検体については赤外法による測定値との間にかなりの差のばらつきがみとめられた。今後さらに多くの検体について比較検討したい。

なお、100 mmセルを用いた測定も試みたが、異常値が多く出るようなので再度検討することになっている。

#### 4 結 語

比較的低濃度の油分測定について、重量法と赤外法を比較検討したところ次のような結果が得られた。

4-1 OCB標準液を用いて赤外法(3波長の吸光度の平均値より求める)の定量限界値を10ppm(1mg)とすると(四塩化炭素溶液として)、油分2mg以上のところではc値は8%以上のばらつきで測定可能となった。

4-2 動植物油脂、鉱物油の測定について赤

外法が重量法よりも高い回収量が得られた。とくに重油については重量法では約20%の低い回収率が得られ、オイルについては赤外法が約150%の高い回収率が得られた。

4-3 市内のホテル排水の油分測定で、重量法で10ppm以下の検体は赤外法の測定値との間にかなりの差のばらつきがみとめられた。

#### 5 文 献

- 1) 清水政美：公害と対策，15，75，(1979)
- 2) 佐藤正光他：愛知公害センター所報，4，69，(1976)
- 3) 高橋克雄他：青森県公害センター所報，4，141，(1979)
- 4) 石山栄一：埼玉県公害センター，6，(1979)