

「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 (第2報)

Simple Method for Determination of Oil by Extraction with Tetrachloromethan —Infrared Analyzer (Part 2)

吉田 俊一 山下 悟 横田 秀幸
市川 修三 高杉 信男

Shun-ichi Yoshida, Satoru Yamashita,
Hideyuki Yokota, Shyuzo Ichikawa
and Nobuo Takasugi

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。

前回の報告ではOCB標準液により油分濃度測定の見量線を作成しそのときの吸光度のバラツキ(C値)より、赤外法による測定に対して十分な油分量は20 ppm以上が適当という結論を得た。また、代表的市販油脂類および工場排水の重量法と赤外法による回収率の比較を行った。今回の報告では、工場排水と河川水を赤外法と重量法でそれぞれ測定し、この二つの測定法間に有意の差がみられるかどうか検定し、また、赤外法に影響を与えられ考えられる常用低沸点有機溶媒についても検討を行った。

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 型

吸 収 セ ル：石英セル(10mm)

2-2 実験操作

実験操作法と操作過程の要領は前回の報告と同様に行い、検体500 mlについて四塩化炭素50mlを使用し、1 l分液ロートで2回抽出後、亡硝で脱水してろ過し、次に10mmセルを用いて3波長(2,860 cm^{-1} , 2,930 cm^{-1} , 2,965 cm^{-1})における透過パーセントから吸光度を求め、これよりあらかじめ作成した見量線から油分量を求めた。重量法はJIS-K0102, 18によった。

3 実験結果と考察

3-1 見量線

1,000 ppmの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 $\frac{V}{V}$ %)より段階的に希釈して作成した各標準液(100, 50, 30, 20 $\frac{mg}{l}$)について、それぞれの吸光度を測定し、これにより求めた油分濃度と吸光度との相関関係を表わすグラフは図1のとおりである。

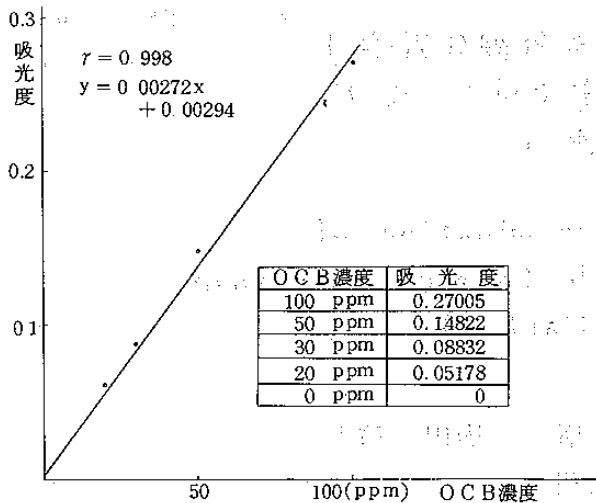


図1 OCB検量線

3-2 工場排水、河川水の赤外法と重量法の比較検討

工場排水12件、河川水11件について、重量法と赤外法により油分を測定した結果は表1のとおりである。重量法と赤外法による測定に大きな差がみられた検体はレジャー施設からの浄化そう原水が2件、水産加工場の浄化そうが1件、河川水が1件の計4件であった。これらは赤外法と重量法との比(P_1 , P_2)が0.2以下または5.5以上であり著者等はそれらを異常値とした。

表1 工場排水、河川水の赤外法と重量法

区 分	項 目	赤 外 法 (x) mg/l	重 量 法 (y) mg/l	比 率			
				$P_1 = y/x$	$P_2 = x/y$		
工場排水	レジャー施設	原 水1	192.5	29.5	0.15 ※	6.53 ※	
		調整そう2	13.3	16.8	1.26	0.79	
		処 理 水3	3.2	1.2(<2)	0.38	2.67	
	レジャー施設	原 水4	233.0	40.8	0.18 ※	5.71 ※	
		調整そう5	3.5	1.0(<2)	0.29	3.50	
		処 理 水6	2.7	0.9(<2)	0.33	3.00	
	水産加工場	浄化そう	7	0.4	0.2(<2)	0.50	2.00
			8	0.4	2.8	7.00 ※	0.14 ※
		処 理 水	9	0.3	0.2(<2)	0.67	1.50
			10	0.7	0.2(<2)	0.29	3.50
	総合排水11	2.6	1.7(<2)	0.65	1.53		
	車両洗浄排水12	2.8	5.6	2.00	0.50		
工場排水平均値		38.0	8.4	1.14	2.61		
河川水	雪 捨 場	上 流13	1.1	1.3(<2)	1.18	0.61	
		14	0.6	0.5(<2)	0.83	1.20	
		下 流15	4.8	5.8	1.21	0.83	
	雪 捨 場	上 流16	3.0	6.5	2.17	0.46	
		下 流17	13.7	13.9	1.01	0.99	
	一 般 河 川	18	2.4	1.6(<2)	0.67	1.50	
		19	3.0	2.4(<2)	0.80	1.25	
		20	3.7	3.6	0.97	1.03	
		21	2.6	0.3(<2)	0.12 ※	8.67 ※	
22		3.7	2.1	0.57	1.76		
23	1.4	1.6(<2)	1.14	0.88			
河川水平均値		3.6	3.6	0.97	1.74		
平 均 値		$\bar{x} = 21.5$	$\bar{y} = 6.1$	$\bar{P}_1 = 1.06$	$\bar{P}_2 = 2.20$		

※異常値(0.2以下, 5.5以上)

異常値を除いた後の工場排水(A)と河川水(B)の測定値について二法間の違いの検討を行った。

赤外法の測定値(x)と重量法の測定値(y)と間の差異の目安として二法間の相関係数(r)を求めたところ、工場排水では $r = 0.9487$ 、河川水では $r = 0.9410$ となり、いずれも高い相関を示しているため、二法間の関連性の高いことが認められた。

これより、二法間の差異を検討するために二法間の測定値の比をPで表わし、母平均($P_0 = 1$)の検定

を行った。なおPについては二法の比の取り方、例えば $P_1 = \frac{y}{x}$ または $P_2 = \frac{x}{y}$ によってPの分布型(例えば正規性)が変化することが認められたので、Pの角変換をほどこした数値(θ)を用いて計算を行った。即ち、 $P_1 = \frac{y}{x}$ のとき、 $\theta_1 = \tan^{-1} P_1$ 、母平均(θ_0)は $\theta_0 = \tan^{-1} 1 = 0.7854$ となる。なおこの変換により θ の分散は二法の比の取り方によらず同じ値となった。これらの検定の結果は表2のとおりである。

表2 赤外法と重量法間の比(P_1)の角変換(θ_1)の母平均($\theta_0 = 0.7854$)の検定

検体区分	N	\bar{P}_1 ($\tan^{-1} \bar{\theta}_1$)	$\bar{\theta}_1$	$V\theta$	t	C(%)
異常値を除いた工場排水	9	0.708 (0.603)	0.5426	0.08422	2.51	53.5
異常値を除いた河川水	10	1.055 (0.984)	0.7774	0.03056	0.14	22.5

N: 例数
x: 赤外法の測定値
y: 重量法の測定値
 $P_1 = \frac{y}{x}$
 $\bar{P}_1 = P_1$ の平均値
 $\theta_1 = \tan^{-1} P_1$
 $\theta_0 = \tan^{-1} 1 = 0.7854$
 $\bar{\theta}_1 = \theta_1$ の平均値
 $V\theta = \theta$ の分散
 $C = \sqrt{V\theta} / \bar{\theta}_1 \times 100$
 $t = (\bar{\theta}_1 - \theta_0) / \sqrt{V\theta} / N$

※有意水準5%で有意

工場排水については二法間の比の母平均 $\theta_0 = 0.7854$ の仮説が棄却され、C値が53.2%と大きなバラツキを示したにもかかわらず二法間に有意の差が認められた。ゆえに赤外法による測定値は重量法のそれより高い値を示すので、赤外法の測定値を重量法のそれにあてはめることは適当ではない。

河川水については二法間に有意の差は認められなかった。二法間の比が0.984で1に近いがC値が22.5%であったことから、赤外法で測定した値を重量法の代りに用いるときにはその値のバラツキの大きいことに注意をしなければならないと思われる。

工場排水および河川水について二法間の相関が

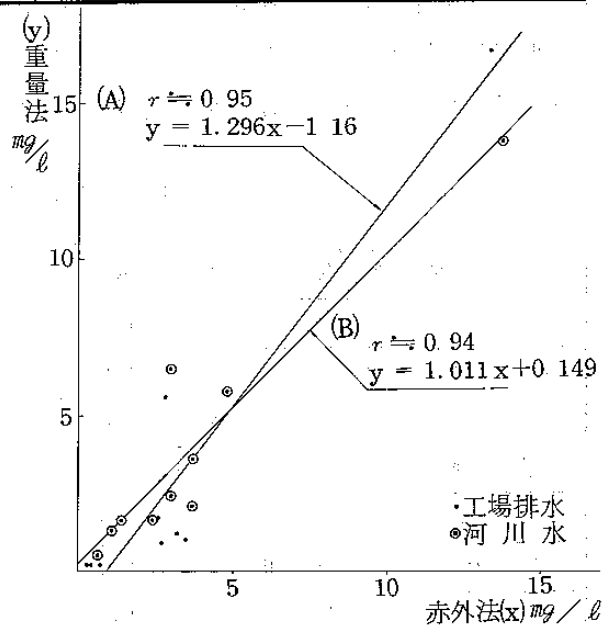


図2 異常値を除いた工場排水(A)と河川水(B)の相関係数と回帰式

表3 赤外法による重量法推定の回帰式

(単位: ppm)

	異常値を除いた工場排水 (A)	異常値を除いた河川水 (B)
例数 (n)	9	10
相関係数 (r)	0.9487	0.9416
回帰式 (\hat{y})	$\hat{y} = 1.296x - 1.161$	$\hat{y} = 1.011x + 0.149$
赤外法の測定値の平均値 (\bar{x})	3.28	3.74
重量法の測定値の平均値 (\bar{y})	3.09	3.93
誤差分散 (Ve)	3.34	2.07
\sqrt{Ve}/\bar{y} (c)	59%	37%
$y \geq 10 \times \sqrt{Ve}$	>18	>14

いずれも高いことから、赤外法より重量法を推定する回帰式をそれぞれの検体区分について求めた。その結果を表3に示した。

工場排水および河川水の回帰式からyの推定のバラツキをc値から判断すると、xが平均の値のときは、工場排水では $\bar{x} = 3.28$ ppmで、59%のバラツキを示し、河川水では $\bar{x} = 3.74$ ppmで37%のバラツキを示している。c値が基準の10%以下の精度を保つためには工場排水では18 ppm以上、河川水では14 ppm以上の油分量が必要とされるので、低濃度の測定に赤外法を用いることは十分な精度が得られず、不適当と考えられる。この点に

ついては今後さらに多くの検体について、検体の質的量的検討をする必要がある。

3-3 赤外法に影響を与える常用有機溶媒の回収率

表4のように、常用有機溶媒8種について赤外法による回収率を測定した、これよりn-ヘキサンのようなC-H振縮振動の溶媒が130%の高い回収率を示し、次いでアルコール類のO-H振縮振動の溶媒が52%から58%の低い回収率を示した。しかしベンゼンのような=C-H振縮振動はほとんど回収率はなかった。

以上の結果、高回収率であった有機溶媒は水溶

表4 赤外法による有機溶媒の測定

有機溶媒 (検体秤量 mg/l)	赤外法 (%)	沸点 (°C)	水溶解性
n-ヘキサン	129.9	69	微
メタノール	58.5	64.56	∞
エタノール	52.5	78.3	∞
酢酸エチル	28.7	77	可
アセトン	3.3	56.5	∞
アセトントリル	ND	81.6	∞
クロロホルム	ND	61.2	微
ベンゼン	ND	80.5	不

性が高く、沸点は80℃以下であり重量法で秤量されなくても赤外法で測定されると考えられる。

4 結 語

重量法と赤外法を比較検討し、さらに参考文献

より、n-ヘキサン抽出後に「四塩化炭素-赤外法」をする測定法の3種についてのメリットとデメリットは表5のとおりである。

表5 重量法，赤外法およびN-ヘキサン抽出後赤外測定法の比較

	重量法	赤外法	N-ヘキサン抽出 四塩化炭素-赤外測定法
測定時間	長い(約3日)	短い(約1日)	長い(約3日)
費用	小	中	大
操作上の有毒性	毒性小さい	有毒(四塩化炭素のため)	有毒(四塩化炭素のため)
測定誤差	個人的誤差が大きい	個人的誤差は小さいが、異常値の出現、改良の余地あり	個人的誤差は小さい
操作上の繁雑さ(手数)	多い	わりと少ない	多い

1) 赤外法と重量法の違いを測定値間の比(値を角変換した)で表わし、母平均との有意差検定を行ったところ、工場排水では比の平均値は0.603で有意となり、二法間に明らかな差がみとめられた。河川水については二法間の比の平均値が1に近いが有意とならなかった。しかし工場排水、河川水共測定値のバラツキの度合いが大きく赤外法を重量法の代りに用いることは適当とはいえなかった。

2) 赤外法による重量法の回帰推定式を工場排水と河川水について求めた。重量法による油分量の推定精度を10%以下に保つためには工場排水について18ppm以上、河川水について14ppm以上のものが必要となる。

5 文 献

- 1) 吉田俊一，山下悟，横田秀幸，市川修三：札幌市衛研年報，(7)，145(1979)
- 2) 清水政美：公害と対策，(15)，75(1979)
- 3) 高橋克雄，奈良忠明：青森県公害センター所報，(4)，141(1976)
- 4) 齊藤金一郎，奥野忠一，浅井晃：現代統計実務講座，1，286(1981)