

論 文

UDC 543.383 : 628.312 : 628.54

排水中の微量油分定量法*

松本龍太郎**・田口 勇***・石黒 忠****

Determination of Small Amounts of Oil in Waste Water

Ryūtarō MATSUMOTO, Isamu TAGUCHI, and Tadashi ISHIGURO

Synopsis:

An analytical method for down to 0.1 ppm of oil in waste water was studied and the recommended analytical procedure was presented. Small amounts of oil was found to be selectively absorbed by sericite powder and carbon of the powder absorbing oil was determined. Absorption method for small amounts of oil, effect of pH of sample solution and co-existing materials in the solution, analytical method for determination of carbon in the powder absorbing oil and oil itself and pretreatment of sample solution were studied and discussed in details. The recommended procedure is as follows.

Sample solution (10-100 ml) is filtrated by Nuclepore filter (5 μ) and washed by ethyl alcohol. The filtrate is mixed for about 1 min with 10mg of sericite powder under ultrasonic agitation (40.5 KHz). The powder absorbing oil is separated by filtration with Nuclepore filter (1 μ) and washed by water. The powder with the filter is dried at about 50°C. After the filter is removed, carbon of the powder absorbing oil is determined by the conventional combustion carbon analyzer at the combustion temperature of 900°C.

(Received Feb. 22, 1974)

1. 緒 言

現在、工場排水管理等を目的として排水中の油分の定量が頻繁に実施されている。この方法としては日本工業規格¹⁾に規定されている n-ヘキサン抽出法が用いられている。すなわち、排水中の油分を n-ヘキサンに抽出し、n-ヘキサンを蒸発させたのちの残留物の重さを測定して定量する方法である。しかし、排水中の微量油分を定量する場合には、上述の方法は原理的には重量法なので多量の検水（日本工業規格¹⁾によれば、n-ヘキサン抽出物質 1~5 ppm を定量するには通常 5 l の検水を必要とする）が必要で、定量操作が複雑で、定量に長時間を要する。またこの定量法については、フェノール系化合物、コロイド状いおうなども定量値に含まれる問題点や蒸発の際に揮発する低沸点炭化水素などには適用できない問題点がすでに指摘されている。以上から著者らは製鉄業排水中の微量（0.1 ppm まで）の油分を対象として、その定量法についての基礎的検討を重ね、新法を確立するに至った。すなわち、排水中の油分は粘土鉱物セリサイト粉に選択的に吸着することを新たに見出し、油分量を、油分を形成している炭素量として、鉄鋼分析において卑近な燃焼電量法で求める方法と組合わせて完成した²⁾。

2. 実験方法

2.1 装置

(1) 吸引濾過器：ミリポアフィルター社（米）製、47 mm および 25 mm フィルター用。コイルターはニューケルポアフィルター（径 47 mm, 目孔径 5 μ および 1 μ ）およびゲルマンフィルター（径 47 mm, 目孔径 1.2 μ ）。

(2) 超音波発生装置：日本電気製広帯域超音波発生装置 NUG-5272, 最大出力 750 W, 使用振動数 40.5 KHz。

(3) 炭素定量装置：国際電気製、クーロマテック C

2.2 吸着剤および油

(1) 吸着剤：村上粘土鉱業製セリクロン、超微結晶セリサイトの球状顆粒粉体（5~25 μ , 内部中空）。SiO₂ および Al₂O₃ を主成分とし、K₂O, MgO および Fe₂O₃ を若干含有する。Photo. 1 にそのままの状態および水に浸し、一次粒子に戻した状態の電顕観察結果を示す。一次粒子は六角板状結晶で、平均粒子 0.5 μ である。

* 昭和48年4月本会講演大会にて発表
昭和49年2月22日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

**** 新日本製鉄(株)光製鉄所

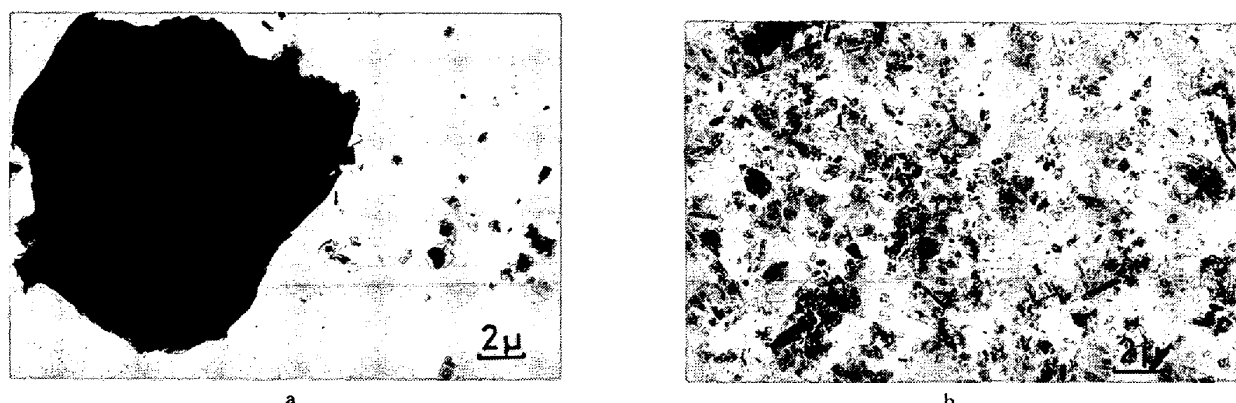


Photo. 1 Electronmicrograph of "Sericlcon" (sericite powder) in dry state (a) and wet state (b).

(2) 油：製鉄所排水に混入を予想される油としてタービン油 (No. 1), ダフニー油 (No. 2), パーム油 (No. 3), 鯨油 (No. 4), ダイロール 8B (No. 5) およびダイロール 8BK (No. 6) を対象に検討した。油溶液は、重量既知の油をエチルアルコール 20 ml に入れ、超音波をかけて分散後、250 ml に水でうすめて調製した。

3. 実験結果

3.1 油の吸着法

セリクロン (2.2(1)) が油分を選択的に吸着することは偵察実験結果から認められていたので、排水中の微量油分を少量のセリクロンに迅速に吸着させる実用的な方法を検討した。すなわち、ダフニー油 (No. 2) 溶液 5 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、20 ml に水でうすめたのち、セリクロン 10mg を加え、手操作でガラス棒攪拌、マグネティックスターラー攪拌、超音波 (40.5 KHz) で攪拌をそれぞれ行なったのち、後述の 4.1 の定量操作に従って、炭素定量を行なった。結果を Table 1 に示す。Table 1 の結果によれば手操作攪拌やマグネティックスターラー攪拌では吸着は遅く、実用的でないため超音波攪拌法を採用することにした。

Table 1. Agitation methods for absorption of oil by "Sericlcon".

Agitation method	Agitation time (min)	Found carbon (μg)
Manual method with glass rod	1	184
Electromagnetic stirrer method	1	615
	5	634
	10	660
Ultrasonic method (40.5 KHz)	1	664

超音波攪拌法によつて製鉄所排水中に混入を予想される前述 (2.2(2)) の 6 種の油の吸着の程度を調べた。すなわち、油溶液の 5 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、20 ml に水でうすめたのち、セリクロン 10mg を加え、超音波をかけたのち、後述の 4.1 の定量操作に従って炭素定量を行なった。結果を Table 2 に示す。Table 2 の結果によれば、油分の吸着回収率は 6 種の油について 93~103% の範囲であつた。さらにこの実験にひきつづいてる液につき、さらにセリクロン 10mg を添加し、以下同様に吸着させ、炭素量を求める実験を行なったが、2 回目の吸着においては油はほとんど吸着されず、炭素測定値は空試験値と区別できなかつた。以上から、微量炭素定量にかかわる誤差および対象とする油が微量であることを考慮すればセリクロンによる微量油分の吸着は吸着操作 1 回で実用的には十分であると考えられる。なお、Table 2 において油形成炭素添加量は Table 4 の炭素含有率をもとにして算出した。また、油形成炭素添加量 362~560 μg は水中濃度に換算して 18~28 ppm に相当する。

3.2 吸着時の pH の影響

油吸着時の溶液の pH の影響を検討した。すなわち、ダフニー油 (No. 2) 溶液 5 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、塩化ナトリウム 0.6 g を加え、水で 20 ml にうすめた。塩酸または水酸化ナトリウム溶液で所

Table 2. Absorption of oils by "Sericlcon".

Oil	Added carbon as oil (μg)	Found carbon as oil (μg)	Recovery ratio (%)
No 1	560	530	95
No 2	522	515	99
No 3	396	409	103
No 4	362	365	101
No 5	494	459	93
No 6	387	368	95

Table 3. Effect of pH on absorption of oil.

pH	Found carbon as oil (μg)
1.0	662
5.5	664
13.0	653

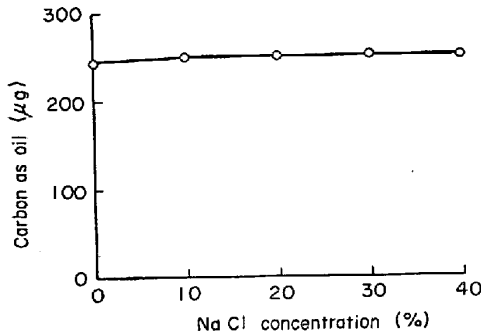


Fig. 1. Effect of co-existing sodium chloride.

定の pH に調節したのち、セリクロン 10mg を加え、超音波攪拌法によつて吸着させ、以下、後述の 4.1 の定量操作に従つて、炭素定量を行なつた。結果を Table 3 に示す。Table 3 の結果によれば、吸着油量の pH 依存性は小で、実際の排水を対象とした場合には pH の影響は無視できる程度であることがわかつた。

3.3 排水中の共存物質の影響

製鉄所排水中に共存が予想される、塩化ナトリウム、炭酸塩およびフェノールが定量値に及ぼす影響を検討した。すなわち、ダフニー油 (No. 2) 溶液 5 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、共存物質の一定量を加えたのち、水で 20 ml にうすめ、セリクロン 10mg を加え超音波攪拌法によつて吸着させたのち、後述の 4.1 の定量操作に従つて、炭素定量を行なつて検討した。

塩化ナトリウム共存の影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の結果によれば、溶液中の塩化ナトリウム濃度が 40% までは油形成炭素定量値は変わらず、その共存の影響は無視できることがわかつた。

炭酸塩共存の影響を炭酸ナトリウムで検討した。検討結果によれば溶液中の炭酸ナトリウム濃度が 1% までは油形成炭素定量値は変わらず、その共存の影響は無視できることがわかつた。

フェノール共存の影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の結果によれば、溶液中のフェノール共存量が増加するに従つて、油形成炭素定量値が減少することが認められたが、フェノール共存量約 0.2 g/20 ml (同濃度で約 0.1%) までの影響は小で無視できる程度であることがわかつた。

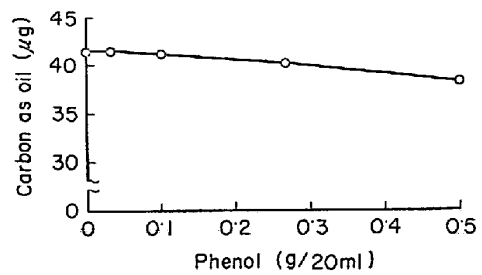


Fig. 2. Effect of co-existing phenol.

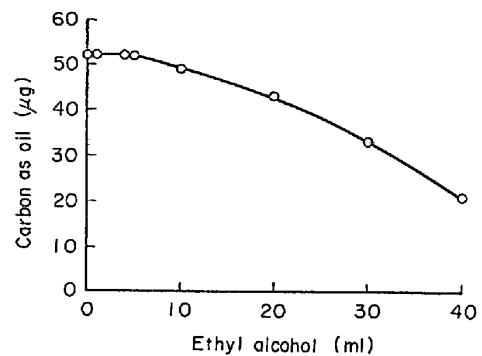


Fig. 3. Effect of co-existing ethyl alcohol.

3.4 定量操作中に混入するエチルアルコールの影響

油溶液 (2.2 の (2)) の調製や定量操作においてビーカーやろ紙に付着した油の洗浄にはエチルアルコールを使用することが好都合であつた。そこで混入するエチルアルコールが定量値に及ぼす影響を検討した。すなわちダフニー油 (No. 2) 溶液 5 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、水で 10 ml にうすめ、エチルアルコール 0~40 ml までのおのおの加え、セリクロン 10mg を加え、超音波攪拌法によつて吸着させたのち、後述の 4.1 の定量操作に従つて、炭素定量を行なつて検討した。ただ、以上の操作においては油を吸着したセリクロン中にエチルアルコールが少量でも残存すると当然正誤差になる可能性があるため、最終の水洗はとくに 5 回実施した。検討結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の結果によればエチルアルコール量が多くなるに従い、油形成炭素定量値は減少することが認められたが、溶液 10 ml に対し、エチルアルコール 5 ml までの共存の影響は小で無視できる程度であることがわかつた。なお、エチルアルコールの共存量が 5 ml 以下である場合には、最終の水洗は約 10 ml 程度の水を 2~3 回にわけて行なえば十分であることがわかつた。

3.5 油形成炭素定量法

油を吸着したセリクロンは、あらかじめニューケルポアフィルター (目孔径 1μ , 径 47 mm を半分切つた

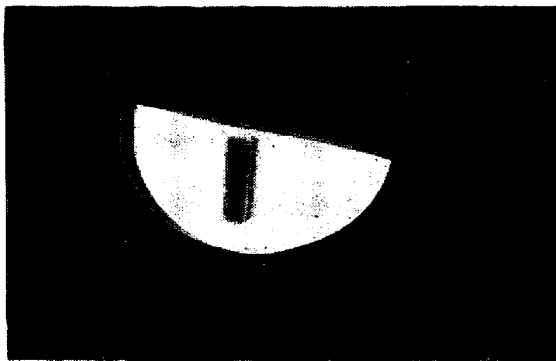


Photo. 2. Dried "Sericlone" cake on "Nuclepore" filter supported by white "Gelman" filter.

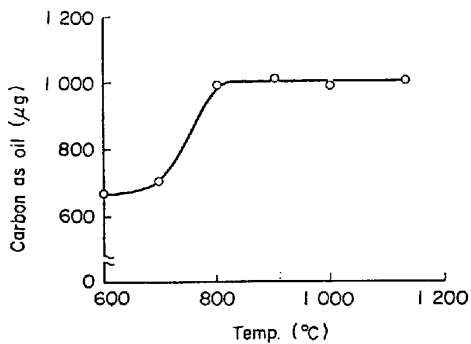


Fig. 4. Effect of combustion temperature on determination of carbon as oil.

もの、ゲルマンフィルター（目孔径 1.2μ 、径 47 mm を半分に切ったもの）を下敷きとする。）を設定した吸引ろ過器（ 25 mm フィルター用）で吸引ろ過して捕集する。水洗後、セリクロンごとフィルターを恒温乾燥器に入れ、約 50°C で乾燥することにした。こうした炭素量を測定して定量する方法に、フィルターろ過法を併用すると有機質であるフィルターの処置が問題となる。しかし、セリクロンは2.2の(1)に詳述したようにその一次粒子は六角板状結晶で、互いに密着し、かつフィルターからはく離しやすい。このはく離しやすさには使用したフィルターが現在市販されている有機質マイクロフィルター中唯一のスクリーンフィルターであることも寄与している。Photo. 2 に上述の2枚の半切のフィルター上で半分はく離したセリクロン片（中央のまるくなったもの）を示す。このセリクロン片のみをピンセットなどで通常の炭素定量用ボートに入れ、石英板をボートにかぶせ、酸素気流中で燃焼させて炭素定量装置を用い、炭素量を求めることにした。

ダフニー油 (No. 2) 溶液 10 ml をビーカー (100 ml) にはかりとり、水で 20 ml にうすめ、セリクロン 10 mg を加え、超音波攪拌法によつて吸着させたのち、後述の

Table 4. Determination of carbon in oils.

Oil	Carbon content (%)
No 1	87.6
No 2	87.7
No 3	77.6
No 4	77.8
No 5	83.0
No 6	80.7

4.1 の定量操作に従つて、燃焼温度のみ変化させて炭素定量を行ない、最適燃焼温度を求める検討を行なつた。検討結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の結果によれば $800 \sim 1160^\circ\text{C}$ の燃焼温度ではほぼ一定の炭素定量値が得られたので、燃焼温度として 900°C を選定した。なお、セリクロンに吸着されている油量が 1 mg 以上であると急激に燃焼するので、必ずボートには石英板をかぶせる必要がある。

3.6 油の炭素定量

本法は排水中の油量を、油形成炭素定量値から求めることを原理とする。従つて排水中の油が一種であれば正確な換算が可能である。しかし、排水中には通常数種の油が混入されているので、それぞれの油の炭素含有率間に差があればそれだけ換算する場合の誤差になる。以上から製鉄所排水中に混入を予想される6種の油(2.2の(2))について炭素含有率を求める実験を行なつた。実験の結果を Table 4 に示す。Table 4 の結果によれば上記の6種の油の炭素含有率は $77.6 \sim 87.7\%$ (平均値 82.4%) であり、大きな差異は認められないことがわかつた。

Table 4 の炭素定量はつぎのように行なつた。重量既知の少量のアスベストに、ピペットを用いて少量の目的とする油を浸込ませ、その重量増を測定したのちに、炭素定量ボートに入れ、石英板でふたをしたのち、炭素定量装置内に挿入し、燃焼温度 900°C で燃焼させ、炭素量を求めた。

3.7 検水前処理法

目的とする微量油分 (0.1 ppm まで) を定量するに必要な検水はこれまでの検討結果から 100 ml 以下で十分であることがわかつた。しかし製鉄所排水中には微細なごみがあり、ごみがセリクロン層で捕集されれば、その中の炭素が当然正誤差となる。ごみを単に除去しただけではごみに付着している油を除去して定量することになつて妥当性を欠くので、検水の前処理法を検討した。検討結果から検水をニューケルポアフィルター（目孔径 5μ ）で吸引ろ過し、捕集された微細なごみを少量のエチルアルコールで洗浄し、洗液は前のろ液と合わせるこ

とにした。

3.8 定量結果の表示法

日本工業規格¹⁾において油分の項はなく、一般に n-ヘキサン抽出物質の項で油分は求められているが、まえがきにおいても述べたように n-ヘキサン抽出物質量はかならずしも油量とは一致しない。これは本法定量値と n-ヘキサン抽出物質法定量値に差が生じる場合があることから明らかである。一方、本法において油分の定量値を求めるには、上記までの検討結果から確立された 4.1 の定量操作に従い、油形成炭素定量値から油分定量値に換算する必要がある。この換算は排水中に一種の既知の油のみが含まれる場合には厳密に行なわれるが、実際の排水においては数種の、ある場合には未知の油が含まれ、おのおの含有率も不明な場合が多いので、厳密には実施されない。ただ、3.6 において検討したように、対象を製鉄所排水と限った場合においては、使用されている油の種類はわかり、その炭素含有率も求められる。3.6 においては本報告で対象とした 6 種の油について、炭素含有率は 77.6~87.7% (平均値 82.4%) であり、油の種類が変わっても炭素含有率に大きな差異はなく、対象とする油が微量であることを考慮すれば、平均値 82.4% を用いて油形成炭素定量値を油分定量値に換算しても結果に大きな差異を示さない。

しかし、以上は厳密性を欠くことおよび排水中の油分を定量する目的は、現行の日本工業規格¹⁾において n-ヘキサン抽出物質量で行なわれているように、排水の油分に原因する汚れの定量的かつ普遍的な指数を得ることにあることを考慮すれば、これまでの検討結果から本法の油形成炭素量も十分に上記の指数となりうると考えられたので、強いて油の炭素含有率からの換算は実施せずに油形成炭素量で定量結果を表示することにした。

4. 定量方法

4.1 定量操作

3 の実験結果をもとにして排水中の微量油分の定量操作をつぎのように定めた。

操作 検水 10~100 ml^{注1)}を、あらかじめニューケルポアフィルター (目孔径 5 μ) を敷き、汚液を受ける試験管の中に入れたミリポアフィルター用吸引濾過器 (47 mm フィルター用) に注ぎ入れ、吸引濾過し、エチルアルコール 5 ml で洗浄する。汚液が入った試験管をとりだし、セリクロン 10mg を加えたのち、超音波

注1) セリクロン 10mg で油 2.0mg までは十分に吸着できる。検水量はセリクロンの吸引濾過捕集の所要時間に関係し、10 ml で 5~10 分間、100 ml で 1~2 時間かかるので、検水量は小なのが望ましい。

Table 5. Reproducibility of determinations.

Run	Sample A (ppm)	Sample B (ppm)	Sample C (ppm)
1	9.9	3.5	0.6
2	9.7	3.8	0.6
3	9.5	3.7	0.7
4	9.8	3.6	0.6
5	9.7	3.5	0.7
6	10.0	3.5	0.5
7	9.8	3.7	0.6
8	9.9	3.6	0.7
9	9.6	3.6	0.6
10	10.0	3.8	0.8
\bar{X}	9.79	3.63	0.64
\sqrt{V}	0.17	0.12	0.08
CV	1.7	3.2	13.2

(40.5 KHz) を約 1 分間かけ、油分を吸着させる。あらかじめニューケルポアフィルター (目孔径 1 μ)^{注2)} を上に、ゲルマンフィルター (目孔径 1.2 μ)^{注2)} を下に敷いたミリポアフィルター用濾過器 (25 mm フィルター用) に注ぎ入れ、吸引濾過する。蒸留水など空試験値の低い水で数回よく洗浄する。セリクロンをフィルターとともに恒温乾燥器に入れ約 50°C で乾燥する^{注3)}。乾燥後、セリクロンをフィルターからはく離し、炭素定量用ポートに入れ、石英板でふたをしたのち、炭素定量装置内に挿入し、燃焼温度 900°C で燃焼させ、炭素量を求める。なお、空試験を全操作にわたって行ない、定量値を補正する^{注4)}。

4.2 定量精度

前項の定量操作による繰返し精度を検討し、結果を Table 5 に示した。すなわち、ダフニー油 (No. 2) 溶液の一定量をうすめて調製した試料溶液についてそれぞれ 20 ml を採取し、独立 10 回定量を行なつて示した。Table 5 の結果によれば上記の繰返し精度は実用的に十分満足できる。

5. 結 言

排水中の微量油分定量法を検討し、方法を定めた。すなわち、排水中の微量油分は粘土鉱物セリサイト粉に選択的に吸着することを見出し、油分量を、油分を形成している炭素量として燃焼電量法で求める方法と組み合わせ

注2) 径 47 mm のフィルターを半切にして使用するとセリクロンケーキをはく離する場合に便利である。ゲルマンフィルターの併用はニューケルポアフィルター1枚では薄いのですり合わせ部分から液漏れする場所があるので防止するためである。

注3) セリクロンは、水洗後数分間吸引をつづけてよく風乾してから乾燥器に入れることが望ましい。乾燥時間は約 10 分間で十分である。ただし、乾燥が不十分であるとセリクロンケーキはフィルターからきれいにはく離しない。

注4) 空試験に使用する水は蒸留水が望ましい。とくに検水 100 ml を使用する微量油分定量にあたっては上記が必須である。

て方法を定めた。油分の吸着法，吸着時の pH，共存物質の影響，油形成炭素定量法，油の炭素定量，検水前処理法および定量結果の表示法について詳細に検討した。

排水中の油分定量にあたっては，対象が微量であり，かつ共存物質が多いところから何らかの形の分離濃縮が必須である。本法では分離濃縮段階にセリサイト粉吸着法を使用し，定量段階に燃焼電量法を使用した。この前段階と他の定量法，例えば赤外線吸収法などの組合わ

せは当然考えられるところであり，また実際的な方法として有意義と考える。

文 献

- 1) 日本工業規格 JIS K 0102-1971 18. n-ヘキサン抽出物質
- 2) 松本龍太郎，田口 勇，石黒 忠：学振 19 委提出資料 9536 (1973)