

けい光法による油分およびフェノールの測定

梶山 正三 長谷川 猛 宮川 正孝
矢部 禎昭 柴田 富美雄

1. はじめに

筆者らは現場で簡易に水質測定のできる簡易測定器の開発を昭和48年度より行い、49年度までに比色法で測定可能な12項目について簡易比色計の試作と試薬の開発を行った。一方、昭和49年度から簡易けい光計の試作を行い、油分、ABS、フェノール等の測定を目的とし、その基礎研究を行い、それに基づいて測定器の試作を行った。

それらの結果について以下に報告する。

2. 励起、けい光スペクトルの測定

(1) 油分の励起、けい光スペクトル

都内各所で使われている石油類について、四塩化炭素を溶媒としたときの励起、けい光スペクトルを測定し、その結果を表1に示した。測定条件は下記のとおりである。

使用機器：日立MPF-4 自記分光けい光光度計

励起光スペクトル巾：10nm

けい光スペクトル巾：10nm

スキャンスピード：60nm/min

ホトマル電圧：励起光モノクロメータ出口からの光強度に応じてモニター

測定温度：室温

溶媒：四塩化炭素（特級）

セル：石英無けい光セル

これら油分の励起、けい光スペクトルの測定結果をまとめると次のようである。

①A重油の励起スペクトルのピークは400~415nm付近にある。

②A重油のけい光スペクトルのピークは440~460nm付近にある。

③励起光410nm、けい光を450nmにした場合、A重油のけい光強度は1000ppmの濃度で約50~290である。

④特A、クリーンAについてもA重油とほぼ同様の結

果であるが、けい光強度は若干弱い。

⑤B重油、C重油、原油の励起スペクトルのピークは450~460nmであり、けい光スペクトルのピークは490nm付近である。

⑥B重油、C重油、原油をA重油と同様に410nmを励起光とし450nmをけい光として測定すると、A重油とほぼ同程度の測定感度になる。

⑦灯油の励起、けい光スペクトルはA重油、特Aなどと類似しているが、そのけい光強度はA重油の1/100程度である。

⑧四塩化炭素のけい光は410nmを励起光とし、450nmのけい光を測定した場合には無視できるほど小さい(0.01以下)。

(2) ABS、フェノール等のけい光スペクトル

ABSとしては sodium dodecylbenzene sulfonate (和光純薬) を使用し、脱イオン水を溶媒としてけい光を測定した。測定条件は油分の場合とほぼ同様である。その測定結果を表2に示した。

表2の測定結果をまとめると下記のようなものである。

①ABSとフェノールのけい光スペクトルのプロファイルは良く似ているが、励起スペクトルはABSの場合は249と265nmの2つのピークがあるが、フェノールは269nmのピークのみである。

②254nmを励起光とし、295nmでけい光を測定するとフェノールのけい光は1ppmあたりABSの約200倍であり、265nmを励起光とすると約500倍である。

③河川水ではけい光スペクトルのピークは295nm付近にはなく、280、330、360、430nm付近にあらわれるようであり、295nmのけい光は、280~330nmの間の谷になることが多いようである。したがって実際の河川水では254~265nmを励起光とし、295nm付近で観測されるけい光はフェノールやABSによるものは少ないと思われる。

④単なるけい光測定のみで河川水中のフェノールやA

表1 油分の励起・けい光スペクトル

試料	励起光 (nm)	けい光 (nm)	ピーク	強度(1000ppm)	摘要
四塩化炭素 (溶媒)	254 360	250~700 360~700	330 (けい光) なし	0.13 0.01>	溶媒のみ
白灯油	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 405 (励起光)	1.9 2.2*	310(Ex)にもピークあり
灯油	360 250~500	350~650 460	460 (けい光) 410 (叱起光)	2.2 2.9*	
A重油 +灯油(1:7)	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	16.5 25.0*	
クリーンA	360 250~500	350~650 455	455 (けい光) 412 (励起光)	40.0 51.5*	低硫黄A重油
特A a	360 250~500	350~650 455	442 (けい光) 400 (励起光)	68.5 90.0*	低硫黄A重油
特A b	360 250~500	350~600 447	447 (けい光) 370 405 (励起光)	35.0 41.5* 41.0	低硫黄A重油
特A c	360 250~500	350~600 440	440 (けい光) 382 408 (励起光)	96.5 142 142*	低硫黄A重油
特A d	360 250~500	350~650 455	455 (けい光) 410 (励起光)	33.5 43.5*	硫黄分0.5%
特A e	360 250~500	350~650 455	455 (けい光) 410 (励起光)	33.5 45.0*	低硫黄A重油
A重油 a	254 360 250~460	250~650 360~650 450	450 (けい光) 450 (けい光) 400 (励起光)	0.23 100 123*	
A重油 b	360 250~450	350~600 443	443 (けい光) 405 (励起光)	103 150*	硫黄分0.9%
A重油 c	360 250~480	350~600 455	455 (けい光) 415 (励起光)	207 297*	
A重油 d	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 408 (励起光)	49.0 65.0*	
A重油 e	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 408 (励起光)	55.0 76.5*	
A重油 f	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	88.5 117*	
A重油 g	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	61.5 88.5*	
A重油 h	360 250~500	350~650 460	460 (けい光) 420 (励起光)	100 154*	
A重油 i	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 405 (励起光)	40.0 46.5*	
A重油 j	360 250~500	350~650 455	455 (けい光) 412 (励起光)	88.5 124*	
A重油 k	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	61.5 78.5*	
A重油 l	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	63.5 86.5*	
A重油 m	360 250~480	350~650 450	450 (けい光) 410 (励起光)	102 155*	
A重油 n	360 250~500	350~650 460	460 (けい光) 415 (励起光)	80 96.5*	410~420(Em)はほとんど平坦
A重油 o	360 250~500	350~650 460	460 (けい光) 422 (励起光)	102 157*	410~420(Em)はほとんど平坦
A重油 p	360 250~500	350~650 450	450 (けい光) 408 (励起光)	98.5 135*	
A重油 q	360 250~500	350~600 445	445 (けい光) 375 408 (励起光)	53.5 60.0* 53.5	
A重油 r	360 250~480	350~650 455	455 (けい光) 414 (励起光)	85.0 115*	
B重油	460 250~530	447~700 500	500 (けい光) 460 (励起光)	1,920* 1,920*	

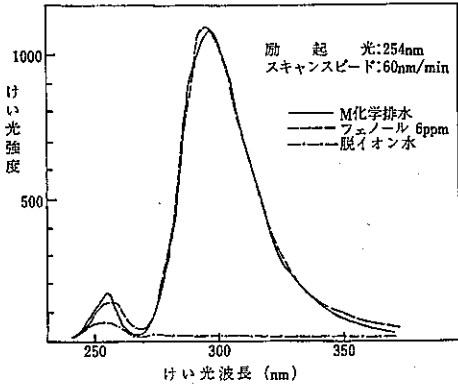
C 重油	360 250~530	350~650 494	494 (けい光) 455 (励起光)	44.0 680*	
ミナス原油	458 250~500	440~700 500	500 (けい光) 458 (励起光)	1,350* 1,350*	

* 励起光, けい光スペクトルが共にピークを示す時のけい光強度

表2 ABS, フェノール等のけい光スペクトル

試料	濃度	励起光 (nm)	けい光 (nm)	ピーク (nm)	けい光強度
ABS	1000ppm	254 220~320	250~700 292	292 (けい光)	700
				249 (励起光)	723
				265 (励起光)	750
フェノール	2 ppm	254 220~320	250~700 295	295 (けい光)	290
				269 (励起光)	780
M 化学排水	原水	254	240~460	297 (けい光)	800
M 乳業排水	"	254	240~500	312 (けい光)	66.0
				330 (けい光)	73.7
				356 (けい光)	58.8
M 製紙排水	"	254	240~500	333 (けい光)	11.7
				357 (けい光)	13.3
				424 (けい光)	85.0
河川水 (多摩川丸子堰上)	"	254 220~300 220~300 220~350	240~600 295 278 360	278 (けい光)	14.3
				333 (けい光)	14.3
				360 (けい光)	14.7
				268 (励起光)	18.7
				254 (励起光)	14.0
				230 (励起光)	27.8
				278 (励起光)	17.7
297 (励起光)	15.0				
河川水 (すみ田川, 小台橋)	"	254 220~590	240~590 430	280 (けい光)	15.0
				430 (けい光)	34.4
				243 (励起光)	39.0
				346 (励起光)	33.5
河川水 (千住大橋)	"	254 220~400	240~600 430nm	280 (けい光)	13.6
				430 (けい光)	38.8
				242 (励起光)	48.2
				343 (励起光)	43.5
脱イオン水	"	254 360 220~300 254 265	260~600 370~600 295 295 295	278 (けい光)	12.0
				410 (けい光)	2.7
				267 (励起光)	12.0
				—	3.0
				—	3.2

図1 フェノールのけい光スペクトル



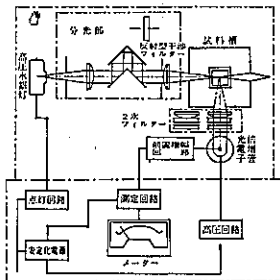
BSを測定するのは、これらが相当に濃度の高いときであり、低濃度（10ppb 以下）での測定は困難であろう。

3. 簡易けい光光度計の試作

前述のような基礎研究をもとにし現場で使用できるような簡易けい光計の試作を行った。試作にあたっては次のような点を基本的な原則とした。

- ① 1人で運搬できるような重量と大きさであること。
- ② 電源は充電型の電池を原則とし、やむを得ないときは自動車のバッテリーまたは商用電源を使用する構造にすること。
- ③ ABSのけい光による測定はフェノールとの分離が困難なため今回は保留する。
- ④ 光源としては光エネルギーの波長分布から高圧水銀灯が最適と考えられるのでそれを使用する。
- ⑤ 油分の測定は四塩化炭素抽出法とし、励起波長は410nm、けい光波長は450nm付近が最適と考えられる

図2 簡易けい光計構成図



が、水銀灯を光源としているため365nmを励起光とし、450nmをけい光波長とする。

⑥ フェノールの測定は269nmを励起光とし295nmで測定するのが最も感度が良いが、光源が高圧水銀灯であること、干渉フィルターの分光特性の中、水のラマンスペクトルとの重なり、などの条件を考慮して、254nmを励起光とし、298nmをけい光波長とする。

⑦ 検出器は半導体検出器が望ましいが、けい光測定は高感度検出器を要求されるので、場合によっては、光電子倍增管を使用する。

以上の事柄を原則としてフィルター特性、検出器の特性、検出感度など種々のテストを行い、その結果に基づいて簡易けい光計を試作した。その基本構成図を図2に示す。このけい光計は基本的には前述の原則に従ったものであるが、電源としては100V 商用電源を使用し、検出器には光電子倍增管を使用した。検出感度は下記のとおりである。

油分：0～10ppmと0～100ppm フルスケールの2段切換

フェノール：0～1ppmと0～10ppm フルスケールの2段切換

4. 簡易けい光計による油分およびフェノールの測定

試作した簡易けい光計によって油分およびフェノールの検量線作成と河川水への添加試験を行った。

図3に四塩化炭素抽出による油分の検量線と河川水に油分を添加して抽出した場合の直線性を示した。標準直線を $M = ax$ (M :メータ目盛, a :定数, x :油分添加量) とすると、河川水に添加した場合は $M = (a + \alpha)x + b$ の関係があり $\alpha, b \neq 0$ であるから河川水中から四塩化炭

図3 油分の検量線

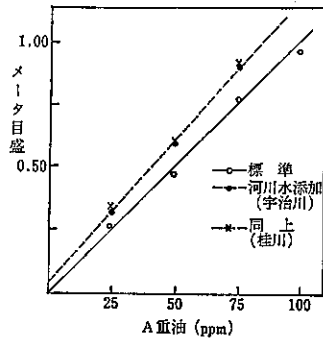
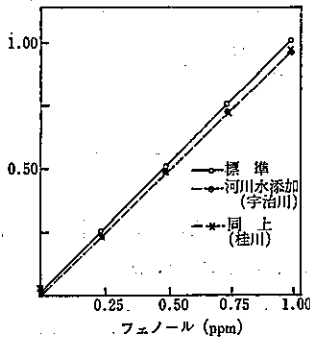


図4 フェノールの検量線



素抽出によりけい光を発する物質が抽出され、同時に油分のけい光感度を増加する物質も抽出されるようである。

フェノールについて、同様の実験を行うと図4のような結果が得られる。フェノールについては河川水中の物質による感度変化がわずかに見られるが、油分の場合に比べると測定上の影響は少ない。

5. まとめ

けい光法による水中の油分、ABS、フェノールの簡易測定器の試作を目的とし、そのための基礎研究、試

作、実用化テストを行ったが次のような点が明らかになった。

①フェノール、油分の励起波長としては高圧水銀灯の254、365nmを使用し、けい光波長としては298、450nmをそれぞれ使用するのが実用的である。

②水中フェノールの測定は清浄な河川水においては10ppb以下の測定が可能であるが、比較的汚れている河川水では低濃度のフェノールの測定は困難である。

③フェノール使用工場でけい光法によりフェノールを測定することは、測定感度、精度、測定の容易さ、などから考えて、JIS-K0102に定められた方法に比べ種々の点ですぐれていると思われる。

④ABSはけい光強度が弱く、またフェノールとの分離も悪いので河川水におけるけい光による測定は困難であるが、ABSを使用する工場でのプロセス管理等には使用できる可能性がある。

⑤油分の測定にけい光を使用した場合には産出地、その他により感度が異なってくるため、結果については半定量的な取扱いが必要である。

⑥A重油、B重油、C重油、原油、灯油などの大まかな油分の定性に、けい光の励起、けい光スペクトルが利用できる可能性がある。