

12. 界面活性剤の混合試料における

油分の試験について

内田利勝, 白崎健一, 田川専昭

I 緒 言

鉱物油を含む工場排水の油分の試験は、水質汚濁防止法施行令¹⁾で、JIS K 0102 (工場排水試験法)によるヘキサン抽出物質法が採用されている。しかし、この方法は重量分析法に基づくため、いくつかの問題が指摘されている。^{2)~4)} すなわち、ヘキサン抽出物質はヘキサンによって抽出され、80±5℃、30分間の乾燥で揮散しない炭化水素や動植物油脂、グリースなどの不揮散性油分を対象としているが、炭化水素誘導体、脂肪酸類、アミン類、界面活性剤などもヘキサンによって抽出されるため、これらもヘキサン抽出物質に含まれる。⁵⁾

このため、JIS K 0102では、規格24(ヘキサン抽出物質)の他に、規格26(炭化水素及び動植物油脂類)で鉱物油類と動植物油脂類との分離測定法を規定しているが、繊維工業、機械金属などの産業や一般家庭などの排出水に多量に含まれている界面活性剤については明記されていない。

界面活性剤はヘキサン抽出物質として正の値を与えると既に多くの報告^{2)~4)}がなされているが、界面活性剤が共存した場合には、その化学構造の特性により油分との分類が定量的に行われるかどうかについて詳細な報告がない。このため、油分と界面活性剤との混合試料を用いて規格26に基づくヘキサン抽出-カラムクロマト分離法について検討を行ったので報告する。

II 方 法

1. 試薬と混合試料

(1) 試 薬

塩酸、n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは和光純薬製の特級を使用した。

(2) 混合試料とその調製

試料としての鉱油は工場立入調査時に、使用燃料の硫黄分検査用として採取したA、B重油を使用した。

混合試料は、上記のA、B重油および界面活性剤をn-ヘキサンの溶解したものから、適宜分取し、蒸留水1ℓ中に重油が25~30㏄、界面活性剤が15~20㏄含まれるように調製した。

(3) カラムの調製

カラムは、規格26に基づいて調整した。ただし溶媒は、四塩化炭素のかわりにn-ヘキサンを使用した。

2. 装 置

フラクシオンコレクター；東洋科学産業(株)製 SF-160K

天秤；メトラ社製 H54AR

乾燥器；ヤマト科学(株)製 MODEL DS-42

自記分光光度計；日立 320形(日製産業KK)

3. 油分の測定法

重油単独あるいは、重油と界面活性剤との混合試料は、JIS-K 102 規格24に基づき抽出し、80±5℃で30分間乾燥後、重量を測定した。なお、試料の乾燥用の器は市販されているアルミホイールケース(直径；7cm、高さ；3cm)をn-ヘキサンで洗浄後、使用した。

重量測定後の試料は再度、50～70 mlのn-ヘキサンで洗浄、抽出し更に、約80℃でn-ヘキサンを揮散させ、定容（約7 ml）後、カラムに通した。溶出したn-ヘキサン抽出物質は乾燥（80±5℃で30分間）後、重量測定を行った。なお、油分と界面活性剤の分離状況の確認は、混合試料を適宜分取し直接、カラムを通してフラクションコレクターにより採取し、波長 225 nmで測定を行った。

III 結果と考察

1. 油分の種類と乾燥時間

油分と乾燥温度、乾燥時間との関係については、種々の報告がある^{5), 6)} JIS K-102 規格24では、n-ヘキサンによって抽出し、80±5℃、30分間の乾燥で揮散しないものを対象としているため、温度および乾燥時間が重要な要素となっている。

表-1は80±5℃で、表-2は室温で乾燥した時の油種による揮散状況を示したものである。

表-1 乾燥（80±5℃）時におけるA、B重油の揮発減量

乾燥時間		初量 (mg)	残存量 (mg)	揮発量 (%)
10分間	A重油	126.35	96.38	23.7
	B重油	115.95	99.31	14.3
20分間	A重油	94.93	64.14	32.4
	B重油	96.86	80.06	17.3
30分間	A重油	108.43	66.12	39.0
	B重油	118.51	96.96	18.1
40分間	A重油	104.08	57.44	44.4
	B重油	99.68	73.67	26.0

表から明らかなように、A重油は揮散が著しいことから油分の抽出における界面活性剤の影響試験については主として、B重油を使用した。

2. JIS K 102 規格24による回収率

表-3は、JIS K 102 規格24に基づく油種による回収率を示した。ここで初量とは、n-ヘキサンに溶解させたAおよびB重油を分取し、約80℃で大部分のヘキサンを揮散させ、さらに80±5℃、30分間乾燥したものの重量である。

分析値は3検体の平均値である。

この結果、A重油では約80%であったが、B重油は約100%とほぼ良好な回収率であった。

表-2 室温（19℃）で放置後におけるA、B重油の揮発減量

放置時間		初量 (mg)	残存量 (mg)	揮発量 (%)
30分間	A重油	97.53	93.72	3.9
	B重油	109.12	107.52	1.4

分析値は3検体の平均値である。

3. 混合試料における油分の回収率

油分（A、B重油）と界面活性剤（ノニオン型、6種）の混合試料を用いて、界面活性が共存した時のn-ヘキサン抽出物における影響について検討を行った。

界面活性剤はn-ヘキサン抽出物質として正の値を与えるとして既に、多くの報告がなされている。すなわち、山本²⁾によると界面活性剤がB重油と混在した場合アニオン、カチオン系は抽出を妨害し、ノニオン系は正の値を示すと報告している。一方、本田³⁾はノニオン、カチオン、アニオン各界面活性剤が混在する場合は特に大きな値が得られるため、試料に捕集剤として

表-3 JIS K 102 規格24によるA、B重油の分析

	初量 (mg)	規格24による抽出量(mg)	回収率 (%)
A重油	14.83	11.70	78.9
B重油	25.56	25.68	100.4

分析値は3検体の平均値である。

表-4 混合試料における油分の回収率

界 面 活 性 剤		JIS K 102-24による抽出			JIS K 102-26による分離	
物 質 名	添加量 (mg)	B重油添加量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)	回収量 (mg)	回収率 (%)
—		0	0.10	—	0.09	—
		26.39	26.52	100.5	16.83	63.8
Polyethylene Glycol Mono - p - nonyl phenyl Ether $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_9\text{H}_{19}$ n = 5	17.97	0	15.07	83.9	0.36	2.0
	17.97	25.16	40.24	159.9	16.44	65.3
" n = 10	18.85	0	12.57	66.7	0.23	1.2
	18.85	27.90	35.29	196.3	16.88	60.5
" n = 15	17.56	0	6.22	35.4	0.56	3.2
	17.56	25.12	27.54	109.6	15.52	61.8
Polyethylene Glycol Stearylamine $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ n = 10	20.05	0	1.73	8.6	0.17	0.8
	20.05	26.42	21.46	81.2	17.11	64.8
Polyethylene Glycol Mono - oleyl Ether $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_{18}\text{H}_{35}$ n = 10	18.70	0	11.31	60.5	0.09	0.48
	18.70	27.72	29.77	107.4	16.90	61.0
Polyethylene Glycol Mono - stearate n = 10	21.27	0	13.44	63.18	0.64	3.0
	21.27	28.52	38.79	136.0	17.90	62.8

分析値は3検体の平均値である。

塩化第二鉄を加え、pHをアルカリ性にして、その影響を取り除いている。

表-4には、ノニオン系の界面活性剤単独および油分と混在した場合の、規格24における回収率、さらにその試料を、規格26に基づいて分離し、測定した結果を示した。規格24の結果によると、ポリエチレングリコールステアリルアミン(n=10)を除く各界面活性剤は単独でも、n-ヘキサンに多量に抽出されることが明らかになった。また、油分と混在する場合には界面活性剤単独よりその影響が少ない傾向にあるが、それでもn-ヘキサン抽出物質として相当大きな値となる。

次に、規格26の結果によると界面活性剤単独では、添加量の1~3%とほとんど抽出されず、また油分と混在した場合の油分の抽出量は、添加量の60~65%とほぼ一定の割合で分離、測定された。油分にはその成分として、パラフィン系、オレフィン系、シクロパラフィン系の他に芳香族系が含まれるが、重質油であるB重油には極性のある芳香族系が相当量含有することから、これらがカラムに吸着されたため、油分の回収率が低下したものと推定される。なお、カラム(活性けい酸マグネシウム)の流出液量は200mlである。

4. 活性けい酸マグネシウムカラムにおける油分の分離状況

界面活性剤および界面活性剤と油分の混合試料における活性けい酸マグネシウムカラムの分離状況を確認するため、フラクションコレクターで分取し、紫外部におけるその吸光光度を測定した。

油分および界面活性剤の吸収スペクトルは、その最大吸光度が油分および界面活性剤ともに、約225nmにみられたことから、カラムにおける分離状況の確認は波長225nmで行った。但し、ポリエチレングリコールステアリルアミンは低波長ほど吸光度が上昇するが、特定の波長に最大吸光度を示さなかったことから、油分等と同様に225nmで測定を行った。

図-1は界面活性剤および混合試料における分離状況を1例としてポリエチレングリコールモノ-Pノニルフェニルエーテルを示した。その結果、界面活性剤が単独で存在する場合は、溶出し

ないことが確認された。界面活性剤と油分が混在する試料については、展開後第3フラクション目から流出が始まり、5～6フラクションで最大の流出がみられ、その後、約15フラクションで一定となる。

このことから、20フラクション（約110ml）まで流出させれば、油分はほとんど流出するものと考えられる。

なお、混合試料において界面活性剤と油分が完全に分離、定量されているかどうかは確認されなかったが、1) 混合試料の溶出ピークが1つであること。2) 混合試料における油分の回収率がほぼ一定値であることから、油分と界面活性剤は分離されたものと推定される。

IV 結 語

工場排水中の油分の測定は JIS K 102

規格24で、n-ヘキサン抽出物質-重油法を規定している。工場排水中には、油分のほか界面活性剤などが混入しているが、規格24では界面活性剤の混入によって油分の測定値に大きな影響を与えることがある。

このため、n-ヘキサン抽出-重量法におけるソニオン系界面活性剤の影響とその分離、定量法について検討を行った。その結果、規格24に基づく油分（A、B重油）の回収率は、

- 1) A重油では約80%、B重油では100%とひじょうに良好であった。
- 2) また、界面活性剤（ソニオン系；6種）および界面活性剤とB重油の混合試料においては、界面活性剤の種類によっても異なるが、n-ヘキサンに多量抽出されることが明らかになった。

次に、規格24に基づいて抽出した試料を再度、規格26に基づく活性けい酸マグネシウムカラムで分離、定量を行った結果、

- 3) 界面活性剤単独の存在では、添加量の1～3%とほとんど溶出されない。また、混合試料においての油分の溶出量は、添加量の60～65%とほぼ一定の割合で測定された。
- 4) 活性けい酸マグネシウムカラムにおける界面活性剤および混合試料の分離状況をみると、界面活性剤単独で存在する場合には、界面活性剤は溶出しないこと、さらに混合試料においてもピークが1つであることから、油分のみが分離されているものと推定される。

以上のことから、界面活性剤を含む工場排水の油分の試験は、JIS K 102の規格24および、規格26を併用することにより、対処できるものと考えられる。

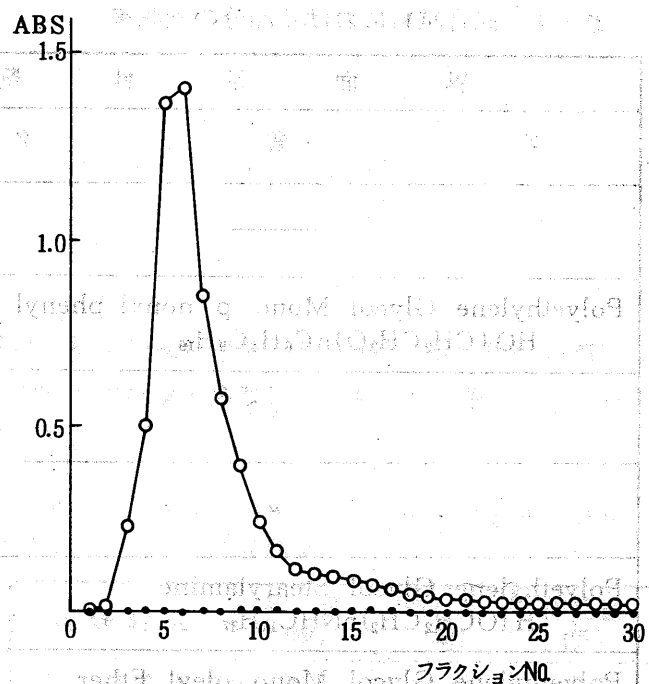


図-1 活性けい酸マグネシウムカラムにおける油分および界面活性剤の分離状況

●●●●● ; ポリエチレングリコール-モノ-
P-ノニルフェニルエーテル (n=5)
0.36 mg/7ml
溶媒 n-ヘキサン 7ml

○●○●○ ; 混合試料
ポリエチレングリコール-モノ-
P-ノニルフェニルエーテル (n=5)
0.36 mg/7ml
B重油
0.76 mg/7ml
溶媒 n-ヘキサン 7ml

流出液 ; 1フラクション 5.5ml
測定波長 ; 225nm

参考文献

- 1) 排水基準を定める総理府令第3条の規定に基づき経済企画長官が定める方法(昭和46年6月22日告示)
- 2) 山本宏司他:工場排水中の油分測定における問題点, 水処理技術, 15(11), 37-40, 1974
- 3) 本田 繁:油分測定等における界面活性剤の影響, 同上, 15(8), 35-39, 1974
- 4) 松井和夫他:油分に関する測定方法と一つの提言, 雨水と排水, 19(11), 31-36, 1977
- 5) 並木 博編:詳解 工場排水試験法
- 6) 小川 浩他:n-ヘキサン抽出物質, 用水と排水, 18(11), 91-101, 1976

[illegible]