

溶媒抽出-非分散赤外吸収法による油分分析

高坂 亮太

1 はじめに

油は、食用、生活用品、燃料としても使用されている我々の生活に欠かせない物質である。一方、多岐にわたる用途・場所で使用するので、それぞれの用途に応じて油分を適切に管理する必要がある。工場排水のような水中の油分分析には、水と油が混ざりにくい性質を利用した溶媒抽出法が適している。溶媒抽出法は、対象物質を溶解する有機溶媒に溶かして抽出する手法である。本稿では、工業の製造現場や品質管理に採用しやすい溶媒抽出-非分散赤外吸収法を用いた油分分析について述べる。

2 溶媒抽出法を用いた油分分析

溶媒抽出法を用いた主な油分分析手法の例を表1に示す。

ノルマルヘキサン抽出物質は日本産業規格（日本工業規格）JIS K 0102 工場排水試験法や国際標準化機構の規格である ISO 11349 に記載されている手法である。工場排水のようなサンプル中の油分をノルマルヘキサン（*n*-ヘキサン）と混合することで *n*-ヘキサン層に油分を抽出し、その後蒸発乾固させた残留物の重量を油分とし

表1 油分分析手法の例

測定原理		測定対象	強み
重量計測	ノルマルヘキサン抽出物質	ヘキサンで抽出される不揮発性油分	日本工業規格の公定法である
	溶媒抽出-赤外吸収法 (波長：3.4～3.5 μm)	フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR)	C-H 結合を持つ油分 油分の定性分析、油分量の数値化が可能
		非分散赤外吸収法 (NDIR)	C-H 結合を持つ油分 油分量の数値化が可能 機器の操作が簡便
吸光度分析	溶媒抽出-紫外吸収法 (波長：200～400nm)	紫外吸収を持つ油分	抽出溶媒として炭化水素溶媒が使用可能。機器の操作が簡便。

て定義する。日本国内での排水基準値¹⁾としてノルマルヘキサン抽出物質量が 30 mg/L 未満であること（動植物油脂含有量として）が求められている。しかし、この手法は *n*-ヘキサンと共沸しやすい油分や、ガソリンのような低沸点油分を検出することができず、また分液漏斗を用いた抽出操作に技術と時間を要するため、工業の現場ではなく社内の分析室や外部の分析業者への委託によって分析されることが多い。

溶媒抽出-赤外吸収法は、油分が有機溶媒に溶けやすく、また油分の持つ官能基の構造に応じて赤外線が吸収されることを利用した手法である。フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) は、4000～500 cm⁻¹ における赤外吸収スペクトルによって有機物を定性・数値化できる手法であり、油分を四塩化炭素などの有機溶媒で抽出後、油分分子の C-H 伸縮振動に帰属される 3000～2850 cm⁻¹ 付近の吸光度²⁾から油分の濃度を計算する。赤外吸収スペクトルを解析する知識が必要である点と、湿気に弱いセル窓や精密な干渉計を持つ FTIR を使用するの、専門性の高い作業者が空調完備の分析室で分析を行うことが多い。溶媒抽出-紫外吸収法では油分が持つ共役系の不飽和結合に由来する 200～400 nm の紫外吸光度を用いた分析手法である。紫外吸収を持たない抽出溶媒で油分を抽出し、紫外線分光光度計を用いて紫外吸光度を測定後、濃度換算を行う。すべての油分が紫外吸収を持つわけではなく、また抽出溶媒が可燃性の炭化水素系の有機溶媒であるので、使用量によっては消防法に基づいた管理と安全対策が必要である。

一方、溶媒抽出-赤外吸収法の 1 種である非分散赤外吸収法 (NDIR) 法は、光学フィルタによって特定の波長 (C-H 伸縮振動) の吸光度を測定する手法である。FTIR のようなスペクトル解析が不要であり、管理や頻繁なメンテナンスが必要な精密部品も使用していない。よって、部品の洗浄室や、屋内の排水サンプリング地点のような工業現場でも使用しやすい。

いずれの分析手法も油分の分析法として広く用いられている手法であるが、工業の現場では定期的・日常的に分析を行うので、以下の点が重視される。①特別なスキルがなくても実施できること、②試薬への暴露が少なく

安全に分析作業が行えること、③品質管理に必要な分析精度が達成できること。溶媒抽出法による油分の抽出は、サンプルが液体、固体の両方の場合に適用でき、油を溶かして分析するという直感的な操作ができる点で、工業の現場からも受け入れられやすい。分析の専門家ばかりではない製造現場、環境管理部門や品質管理部門では溶媒抽出-赤外吸収 (NDIR) 法が採用されやすい。

3 油分抽出溶媒に求められる特性

溶媒抽出-赤外吸収法で油分の分析を行う場合、抽出溶媒には以下のような性質が要求される。

- (1) 油分を溶解し、かつ油分の吸収帯である 3000~2800 cm^{-1} 付近の吸収量が少ないこと。
- (2) 使用環境温度での蒸気圧が十分低く、揮発しにくいこと。
- (3) 化学的に安定な液体であり、人体に対して低毒性であり、理想的には不燃性であること。

過去、溶媒抽出-赤外吸収法で使用するために四塩化炭素や CFC-113 (トリクロロトリフルオロエタン) が抽出溶媒として用いられてきた。これらの物質は、のちに発がん性やオゾン層破壊物質であることが判明したため、現在はモントリオール議定書³⁾に基づく各種法律で製造や使用が規制されている。(1)~(3)の性質を満たす物質を、化学物質の分子構造の面から説明する。(1)の油分を溶解する性質を満たす物質は、油分と同じ疎水性のアルキル基または炭素-塩素 (C-Cl) 結合をもつ物質が多い。しかし、アルキル基を持つ物質は *n*-ヘキサンやオクタンといった炭化水素かメタノールやエタノールのようなアルコール類といった、いわゆる 3000~2800 cm^{-1} の吸収帯で赤外吸収を持つ物質であり、分析したい油分との区別が困難であるため油分の分析には適さない。一方、C-Cl 結合をもつ物質は油分を良く溶かす化学物質である四塩化炭素やトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのような有機塩素系化合物であり、3000~2800 cm^{-1} に特有の吸収は持たない。しかし、常温での蒸気圧が高く揮発しやすいことに加え、人体に対する毒性や地下水汚染の原因物質となっており(2)、(3)の性質を満たさない。(2)については、一般的に沸点が高い物質が常温での蒸気圧も低い傾向があり、有機物の中でも炭素骨格が長く分子量が大きい化合物や、塩素やフッ素といったハロゲンに分類される元素を含むものが多い。(3)については、化学的に安定な物質は 2 重結合や 3 重結合のような不飽和結合を持たず単結合やベンゼン環のように反応性が低く、安定性の高い結合を持つ物質が適している。ヒドロキシル基やカルボキシル基があると酸やアルカリと反応しやすくなってしまふ。特に安定な化学結合の例としては炭素-フッ素 (C-F) の結合があり、結合エネルギー 484 kJ/mol ⁴⁾と大きく化学的に安定であり、さらには C-F 結合によつ

表 2 油分抽出溶媒の物性比較

	四塩化炭素	H-519
化学名	テトラクロロメタン	クロロトリフルオロエチレン (3 量体)
C A S N o.	507-55-1 42-56-0	9002-83-9
沸点 (°C)	76.8	135
蒸気圧 (kPa)@ 25°C	15.2	1.2
密度 (g/cm ³)	1.59	1.8
GHS		—
モントリオール規制	規制対象	規制対象外

てその物質自体は不燃化しやすい。一方、C-F 結合を持つ物質はフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンに代表されるように水、油をはじく撥水、撥油の性質をもつため、C-F 結合を多く持つ化合物は油を溶解しにくく、(1)の油分を溶解する特性とのバランスが難しい。以上のように、(1)~(3)すべての性質を満たす化学物質の探索は困難であるが、長年の取り組みを経て当社では(1)~(3)の性質を持つ油分抽出溶媒 H-519 と専用の油分濃度計 OCMA-500 シリーズを開発した。H-519 の主成分はクロロトリフルオロエチレン (CClF=CF₂) が重合した物質であり、主成分の重合度は 3 である。H-519 の物性を表 2 に示す。

四塩化炭素と比較し、常温での蒸気圧が低いので、取り扱い中に揮発しにくい液体である。安全性の面でも GHS (globally harmonized system of classification and labelling of chemicals)⁵⁾で表示が義務付けられている人体への影響、発がん性や生殖毒性といった特性は現在の化学的知見では見つかっていない。さらに、オゾン層破壊の懸念物質や温室効果ガスの製造と使用を制限したモントリオール議定書においても、規制対象物質になっていない。また、分子構造内に C-H 結合も持たないので、3000~2800 cm^{-1} 付近の吸収は小さい。FTIR で取得した H-519 の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

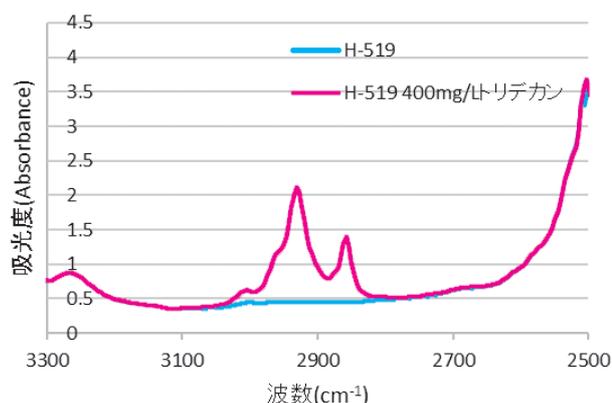


図 1 H-519 の赤外吸収スペクトル

表3 油水サンプルの分析結果

油水サンプルの実濃度 (mg/L)	ノルマルヘキサン抽出物質での測定結果 (mg/L)	溶媒抽出-赤外吸収法での測定結果 (mg/L)
10	1.6	6.8
30	5.2	21.5
50	8.2	37.2
100	24	74.9

3000~2800 cm⁻¹ 付近の赤外吸収を識別し油分を検出することが可能である。油分の溶解性については、直鎖の炭化水素であるヘキサデカン、側鎖を持つトリメチルペンタンのような油分を溶解することができる。油分を含む模擬サンプルを用い溶媒抽出-赤外吸収法で分析した結果を表3に記す。40秒間という短時間の抽出であるが、ノルマルヘキサン抽出物質での測定結果と比較して油水サンプルの実濃度により近い測定結果を得ることができた。

4 抽出における注意事項

溶媒抽出法で排水サンプルや部品サンプルから油分を抽出する際、いくつか留意する点がある。排水サンプルであれば塩酸を加えpH 2~3の酸性にすることで、塩析効果によって油分の抽出率を向上させることを推奨する。界面活性剤を含む場合にも塩酸の添加は効果的である。部品サンプルであれば、部品を容器にいれ、振とうや超音波洗浄機といった物理力を併用して抽出することで、部品の微細な構造からも油分を抽出しやすくなる。

5 非分散赤外吸収法を用いた油分濃度計

弊社の油分濃度計は非分散赤外吸収法を測定原理として用いている。自動抽出器が搭載されているOCMA-505-Hと、測定セルを設置できるOCMA-555-Hの2機種をラインナップしている⁶⁾。前者は主に排水測定、後者は部品の残留油分分析に適した機種である。

図2に油分濃度計の外観を示す。カラーLCD画面から校正や測定の操作をすることができ、スペクトル解析



図2 左：OCMA-555-H、右：OCMA-505-H

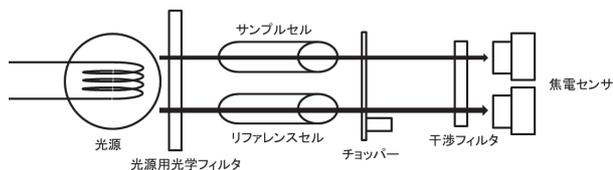


図3 非分散赤外吸収法の分析部の模式図

といった技能を必要としない分析装置である。OCMA-505-Hでは液体サンプル、塩酸、H-519を装置に注入し、ボタンを押すだけで測定ができる。OCMA-555-Hであれば、油分が溶解したH-519を専用の測定セルに導入・装置にセットし、測定が開始できる。

非分散赤外吸収法の“非分散”とは、分光をしないという意味があり、赤外吸収法では回折格子（グレーティング）や干渉計を用いず、光学フィルタによって特定の波長の赤外線のみを取り出し分析に利用したものである。非分散赤外吸収法の分析部の模式図を図3に示す。

光源から赤外線が照射され、光源用光学フィルタで一部の波長の赤外線のみを透過後、サンプルセルまたはリファレンスセルを透過する。光源用光学フィルタは、サンプルセル内の液体が赤外線によって温度上昇し密度変化することを軽減する役割がある。サンプルセルには油分が溶解した抽出溶媒が入っているので、油分濃度に応じて赤外線が減衰する。セルを透過した赤外線のうち、干渉フィルタによって油分特有の吸収帯である3000~2800 cm⁻¹周辺の赤外線のみが透過し、焦電センサに入射する。焦電センサは、センサ表面の温度変化を信号に変換するセンサであり、FTIRでよく用いられるTGS検出器やMCT検出器と比較して安価であるので、装置価格を下げることもできる。しかし焦電センサは温度変化を検知するセンサであるので、赤外線を断続的に照射する必要がある。そこでセルと干渉フィルタの間のチョッパーと呼ばれる遮光板を一定周期で回転させ、焦電センサに断続的に赤外線を入射させる。そうすることで、サンプル信号とリファレンス信号を交互に繰り返し取得することができる。そして、サンプルセル側の焦電センサで得られた信号と、リファレンスセル側の焦電センサから得られた信号との差から、吸光度を求めることができる。

吸光度 A は次式で求められる。

$$吸光度 A = -\log_{10} (I_d/I_0)^{7)}$$

ここで

I_d ：サンプル信号、 I_0 ：リファレンス信号、
また、ランベルト・ベールの法則から

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ε ：モル吸光係数、 c ：モル濃度、 l ：セル長と表すこともできる。

油分濃度計では、セル長が一定であり、モル吸光係数は物質ごとに固有であるため、吸光度は濃度に比例することになる。よって、あらかじめ基準物質で調製した既知の濃度の溶液を用いれば、吸光度と油分濃度の関係を検量線として記録させることができ、測定したサンプルの赤外吸光度から基準物質の油分濃度を求めることができる。OCMA シリーズではトリデカンを基準物質として採用し、ゼロ点とスパン点（例えば 200 mg/L）による 2 点校正を推奨している。より精度の高い校正を行うため、ゼロ点と最大 5 濃度のスパン点による校正を行うことも可能である。

6 実サンプルの測定事例

油分濃度計 OCMA を使用したサンプル測定事例を紹介する。工業部品の切削加工では、工具と切削対象物の摩擦の軽減や、摩擦熱の冷却のために切削油が使われている⁸⁾。加工した部品の表面に残留した切削油は品質に悪影響を与えることがあり、異臭や変色、別の部品に対する油汚染、接着強度不足といった不良の原因となる。そういった不具合を避けるため、洗浄工程にて部品の洗浄を行うことが一般的である。洗浄後の部品表面に残った油分（残留油分）を分析するために、溶媒抽出法によって油分を抽出し、その後非分散赤外吸収法を用いて部品に残留している油分量を求めることができる。一例として、ある分析装置に用いている小型のアルミニウム製部品（図 4）の事例を紹介する。この部品は切削加工後に光学部品を接着して使用されるが、特定の製造ロットにて接着剥がれが起る不具合が発生したため、原因の究明のために部品の残留油分を測定した。

正常品と不具合品をそれぞれ複数個用意し、油分抽出溶媒 H-519 を 30 mL 入れた容器に浸漬（図 4）した。超音波洗浄機にて油分を H-519 に抽出したのち油分濃度計 OCMA-555-H で測定した。測定結果は油分の濃度として得られるので、使用した抽出溶媒量と部品の個数から、部品 1 個当たりの油分量に換算した。不具合品では部品 1 個あたり 0.007 mg の油分が検出された一方、正常品では油分が検出されず、不具合品でのみ油分が検出されたことから、接着不良の原因は部品の残留油分であることが示唆された。そこで対策として、部品の洗浄回数の変更、洗浄後の部品の取り扱い手順を変更したところ、接着剥がれの不具合発生率が下がり、加工後の接着強度の向上も確認できた。



図 4 アルミニウム製部品の例

7 まとめ

溶媒抽出-非分散赤外吸収法は工業の現場でも使いやすい油分濃度測定手法である。油分抽出溶媒 H-519 と油分濃度計 OCMA の特徴と、それらを用いた分析事例を本稿で紹介した。これらの事例以外にも、土壌中の油分や食品に含まれる油分の分析例もあり、新たな応用例の探索も継続している。もし油分濃度計や油分抽出溶媒に興味を持った方がおられたら連絡をいただければ幸いです。

文 献

- 1) 一般排水基準（2021 年 11 月時点）
<https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- 2) 7) 錦田晃一，岩本令吉著：“赤外法による材料分析 基礎と応用”，p.50, p.66（1993），（講談社サイエンティフィック）。
- 3) モントリオール議定書（2021 年 11 月時点），
https://www.env.go.jp/earth/ozone/montreal_protocol.html
- 4) 千原秀昭，稲葉章，鈴木晴訳：“アトキンス物理化学要論”第 7 版，p70（2020），（東京化学同人）。
- 5) 2017 年洗浄技術検定 事前講習会テキスト p.229.
- 6) 山本麻由佳：*Readout*, 2019, 52.
- 8) 高坂亮太：“赤外線を用いた油分分析装置”，産業洗浄 No.23.



高坂亮太 (Ryota Kosaka)
株式会社堀場アドバンスドテクノ新製品
開発 3 部 (〒601-8551 京都市南区吉祥
院宮の東町 2 番地)。
京都大学大学院農学研究科修士課程修了。
修士 (農学)。《現在の研究テーマ》NDIR
を用いた有機物分析装置の開発。《趣味》
息子 2 人と遊ぶこと、英語とドイツ語の
学習。
E-mail: ryota.kosaka@horiba.com

会社ホームページ URL :

<https://www.horiba.com/jpn/water-liquid/>

関連製品ページ URL :

<https://www.horiba.com/jpn/water-liquid/products/measurement-parameters-analyzers/oil-content-analyzers/>