SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. A544

光吸収分析

ASTM D7575 に基づく FTIR を用いた水中油分の定量分析

海や河川などの環境水中に油分が放出されることは、生態系に影響することや臭気等の環境問題に繋がる可能性があるため、水質管理上の問題となります。

水中の油分を定量する方法としては、JIS K 0102「工場排水試験方法」[1] に記載のあるヘキサン抽出物質を定量する測定手法があります。しかしながら、この手法は煩雑な前処理を必要とし、結果を得るまでに時間を要するなどの課題を抱えています。

ここでは、ASTM D7575 [2] に基づく FTIR を用いた水中油分の定量分析手法をご紹介します。ASTM 規格は世界最大の国際標準化・規格設定機関である ASTM インターナショナルにより設定・発行された規格です。ASTM D7575 では、CH 基の吸収帯を利用することで、溶媒抽出を必要としない簡易な測定手法で水中油分の定量を行うことができます。

R. Fuji

■ASTM D7575 に基づく実験概要

実験は、図 1 に示す OSS, Inc.の ClearShot Extraction Package [3] を使用して行いました。測定装置、実験器具、使用する試薬、および OSS, Inc.の ClearShot Extraction Package の内容を下記に示します。

図 1　ClearShot Extraction Package

【測定装置、実験器具】
- フーリエ変換赤外分光光度計
- 容量 1 L のガラス製試料捕集ビン
- 容量 1 L のガラス製試料捕集ビンが設置でき、40 ℃に加熱できる超音波洗浄機
- 容量 10 mL の注射器
- 10 mL と 1 mL のメスピペット
- 100 mL のメスフラスコ

【使用する試薬】
- 12.1 M 塩酸

（以下は回収率検証用）
- イオン交換水
- アセトン
- ヘキサデカン
- ステアリン酸

【OSS, Inc.の ClearShot Extraction Package の内容】
- ClearShot™ Extraction Technology cartridges（ClearShot 抽出器）
- ClearShot Holding Card
- Calibration Standard Devices (CSD) Set – Seven
- Drying System

■検量線の作成

未使用の ClearShot 抽出器でバックグランドを測定した後、検量線作成用の 7 つの Calibration Standard Devices (CSD)を透過法で測定しました。得られた赤外スペクトルにおいて、2990 cm^{-1} と 2800 cm^{-1} でベースラインを引き、ベースラインから 2920 cm^{-1} のピークトップまでの高さを求め、検量線を作成しました。測定条件を表 1 に、各標準試料の 2920 cm^{-1} 付近のピーク拡大図を図 2 に、検量線と各標準試料の濃度を図 3 に示します。

表 1　測定条件

装置	: IRTracer-100
分解	: 4 cm^{-1}
積算回数	: （BKG）200 回、（Sample）64 回
アポダイズ関数	: SqrTriangle
検出器	: DLATGS

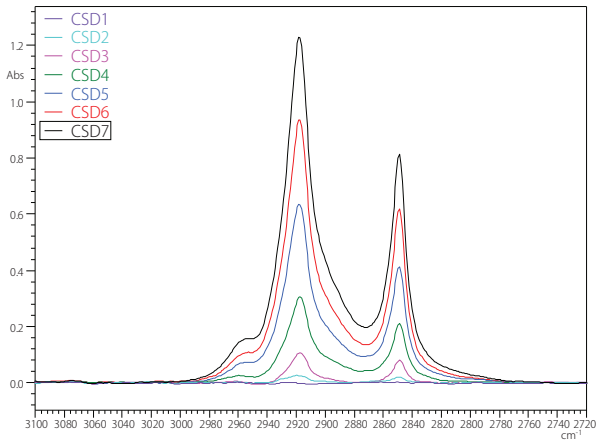
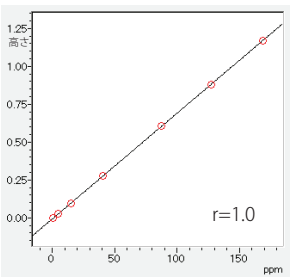


図 2　2920 cm^{-1} 付近のピーク拡大図



試料	吸光度	濃度 [ppm]
CSD1	0.0020	0.73
CSD2	0.026	4.54
CSD3	0.096	15.23
CSD4	0.28	40.56
CSD5	0.60	87.57
CSD6	0.87	127.55
CSD7	1.2	168.70

図 3　検量線と各標準試料の濃度

■再現性の確認

標準試料 CSD5 を用いて測定の再現性の確認を行いました。表 2 (a)に cartridge を試料室設置後に取り外すことなく連続で 10 回測定したとき、2 (b)に測定ごとに cartridge の取り外しと取り付けを行い 10 回測定したときの再現性測定の結果を示します。また、連続で 10 回測定したときの赤外スペクトルを図 4 に示します。

測定によるばらつきは小さく、cartridge の取り外しを行った場合にも良好な再現性が得られました。

表 2　再現性
（a）試料を取り外すことなく連続 10 回測定
（b）測定ごとに試料を取り外し 10 回測定

測定方法	測定回数	濃度 [ppm]	標準偏差 [ppm]
(a) 取り外しなし	10	95.33	0.96
(b) 取り外しあり	10	94.63	0.99

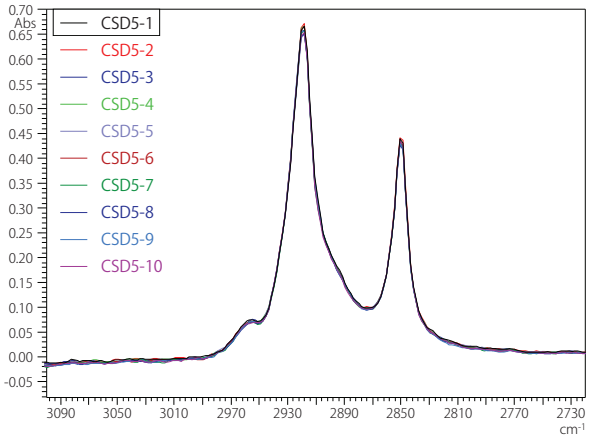


図 4　繰り返し測定（連続 10 回測定）の赤外スペクトル

■回収率の検証

以下に手順を示します。

【試料調整】

①400 mg±4 mg のヘキサデカンと 400 mg±4 mg のステアリン酸を 100 mL のメスフラスコに入れます。

②アセトンを加え、ヘキサデカン：ステアリン酸＝1:1 の溶液を作製します。

③イオン交換水を溶媒として、②の溶液を 40 ppm の濃度に調整します。

【試料測定】

①約 12 mL の試料を容量 10 mL の注射器に入れ、しばらく放置して試料内の気泡を取り除きます。

②10 mL の試料溶液を ClearShot 抽出器でろ過します。ろ過後、圧縮空気を数分間流し、抽出物の付いた ClearShot 抽出器を乾燥させます。

③未使用の ClearShot 抽出器でバックグランドを測定した後、乾燥させた ClearShot 抽出器の赤外スペクトルを測定します。

④作成した検量線を使って定量値を算出します。

上記の手順で確認した回収率の検証結果を表 3 に示します。吸光度から算出した濃度と試料濃度の比較から、回収率は 94 %-107 %となりました。

表 3　回収率の検証結果

試料	吸光度	濃度 [ppm]
1	0.28	41.22
2	0.25	37.65
3	0.29	42.09
4	0.29	42.88

■水中油分の定量分析

以下に手順を示します。

【試料調整】

①測定試料をガラス製試料捕集ビンに入れ、12.1 M 塩酸を加えて pH2 に調整します。

②試料捕集ビンを 40 ℃に加熱した超音波洗浄機に入れ、20 分間放置します。

【試料測定】

①約 12 mL の試料を容量 10 mL の注射器に入れ、しばらく放置して試料内の気泡を取り除きます。

②10 mL の試料溶液を ClearShot 抽出器でろ過します。ろ過後、圧縮空気を数分間流し、抽出物の付いた ClearShot 抽出器を乾燥させます。

③未使用の ClearShot 抽出器でバックグランドを測定した後、乾燥させた ClearShot 抽出器の赤外スペクトルを測定します。

④作成した検量線を使って定量値を算出します。

上記の手順で 3 つの試料の定量分析を行いました。結果を表 4 に示します。

表 4　測定条件

試料	吸光度	濃度 [ppm]
1	0.15	22.84
2	0.49	72.70
3	0.79	115.14

■まとめ

ASTM D7575 に基づく水中油分の分析手法は、溶媒抽出不要で簡単・迅速に ppm オーダーの定量を行うことができます。本アプリケーションでは、弊社 FTIR と OSS, Inc.の ClearShot Extraction Package を用いることで、ASTM D7575 に基づく検量線作成、再現性確認、回収率の検証、実際の油分定量を簡単に実施できることが確認できました。

参考文献：
1) JIS K 0102 -工場排水試験方法-
2) ASTM D-7575 -Standard Test Method for Solvent-Free Membrane Recoverable Oil and Grease by Infrared Determination-
3) ClearShot Extraction Package は、ASTM D7575 に準拠した製品です。Clearshot Extraction Technology is a registered trademark of Orono Spectral Solutions, Inc.
http://www.ossmaine.com/

注意 1)　ClearShot Extraction Package は、弊社では取り扱っておりません。OSS, Inc. より直接ご購入ください。

注意 2)　ClearShot Extraction Package に含まれる cartridge は標準のカセッテには装着できません。詳細は弊社営業にご相談ください。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
島津コールセンター　0120-131691
(075) 813-1691

初版発行：2017 年 8 月

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。