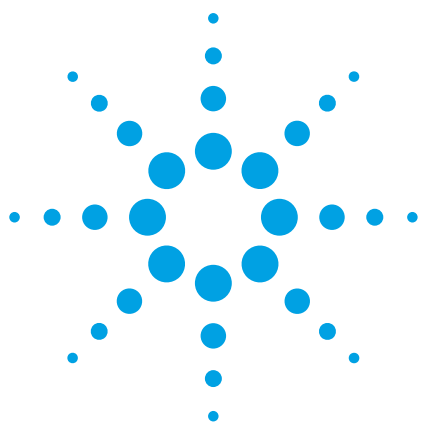




ASTM 7678-11 に基づいた FTIR 分光法による水中のエコフレンドリー 油分分析

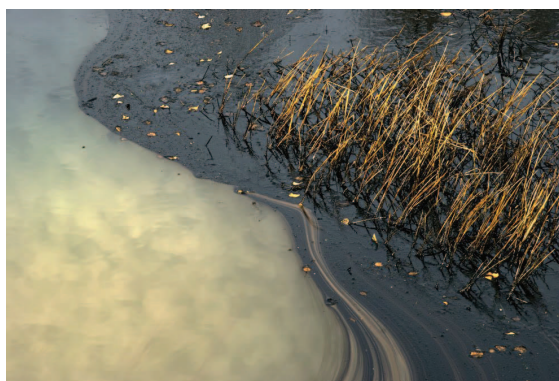
アプリケーションノート

環境：エネルギーおよび燃料

著者

Frank Higgins

Agilent Technologies
Danbury, CT, USA



概要

赤外 (IR) 分光法は、長年にわたって水中の油分の量を測定するために使用されてきました。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光光度計における最近の進歩により、高感度と携帯性の両方が実現し、水中油分のオンサイト分析が可能になります。これらの新しい機能は、給油所、精油所、海底油井掘削機および環境復旧での使用に適しています。このアプリケーションノートに詳しく説明されているメソッドは、ASTM D7678-11 に基づいています。このメソッドでは、各々が ASTM D3921 および ASTM D7766-04 で用いられているフレオンおよびフッ素化トリマー (S-316) のようなハロゲン化溶剤の代わりに、溶剤としてシクロヘキサンを使用しています。フレオンは、オゾン層破壊活動によりモントリオール議定書によって禁止されています。ASTM D7678 の FTIR 版は、1000 mg/L (1000 ppm) を上限とした水中油分についての検出下限 0.25 mg/L (0.25 ppm) および定量下限 0.75 mg/L (0.75 ppm) を規定しています。水から炭化水素の液-液溶剤抽出を行う標準手順については、以前の ASTM メソッドから変更されていません。ASTM D7678 に基づく水中油分の FTIR キャリブレーションおよびその結果は、ASTM D3921、D7066、ISO 9377-2、EPA 413.2 および EPA 418.1 メソッドに相関があります。



Agilent Technologies

このメソッドのキャリブレーションミクスチャーは、他と比較して違いがあるため、適切な補正係数が必要になることに注意してください。それは、ASTM 7678-11 の Note 2 に述べられているように、ASTM 7678-11 キャリブレーションに結果を関連づけるためです。これらの補正係数を、Agilent MicroLab ソフトウェアに適用することができます。

シクロヘキサン中の油分 (TPH) と全油分およびグリース (TOG) の組成と測定

原油は、異なった化学成分をもつ炭化水素 (HCs) の混合であり、多くの原油は、長連鎖 HCs (鉱油、ナフタルおよびパラフィン)、芳香族化合物および軽い短連鎖 HCs として存在しています。一般的な鉱油および原油の FTIR スペクトルを、図 1 に示します。芳香族化合物および短連鎖 HCs は、一般に「軽い」ものとみなされ、水中では長連鎖 HCs よりも高い混和性があります。たとえば、FTIR に基づいた液-液抽出メソッドでは、軽い長連鎖 HCs および重い長連鎖 HCs の両方を測定します。長連鎖 HCs は、水中における持続性および水面で層を形成する性質があるため特に有害です。この FTIR メソッドでは、原油中の HCs および軽い芳香族化合物 (トルエン、キシレンおよびエチルベンゼン) の両方に存在する $1370\sim1380\text{ cm}^{-1}$ (7.25~7.30 ミクロン) におけるメチル基の吸光度を測定します。このメソッドで 1378 cm^{-1} ピークを測定するために用いられた局所ベースラインを鉱油スペクトル (図 1) 中に示します。ほとんどの場合、メチル基を含んでいる炭化水素もこの領域で吸収されます。シクロヘキサンは、メチル基を有していないため、この分析に対しての適切な溶剤となります。図 2 に示されたシクロヘキサンは 1378 cm^{-1} において吸収されません。図の拡大された領域に示されているように、抽出の間にシクロヘキサン中で収集されたどの油分も 1378 cm^{-1} での吸収が加わります。この吸光度の増加は、油分の濃度に比例し、正確にキャリブレーションを行うことができます (後述)。水中の油分分析については、EPA 1664 と他の以前の EPA、ASTM および ISO FTIR メソッドでは、あらゆるグリースを取り除くため、シリカゲルあるいはフロリジルを用いた濾過段階が必要です。このメソッドでは、公称の全油分およびグリース (TOG) が、フロリジルで除去される前の HC 値となります。全石油炭化水素 (TPH) は、抽出物がフロリジルで濾過された後での測定値になります。

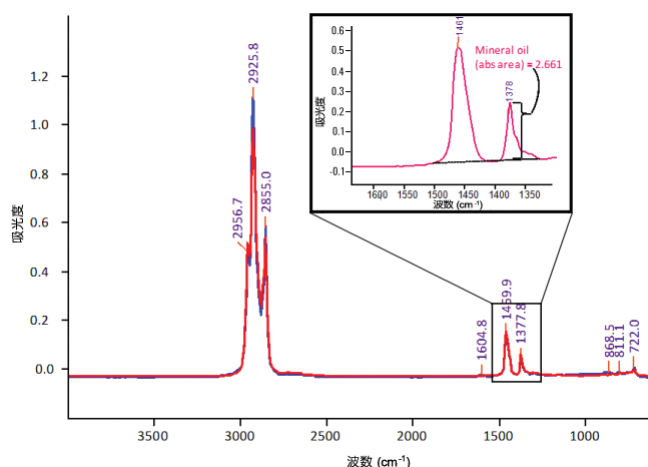


図 1. 原油 (青) および鉱油 (赤) の重ね合わせられた FTIR スペクトル。拡大された領域は、FTIR による 1378 cm^{-1} ピークエリア測定に用いられた局所ベースライン (破線) を示しています。

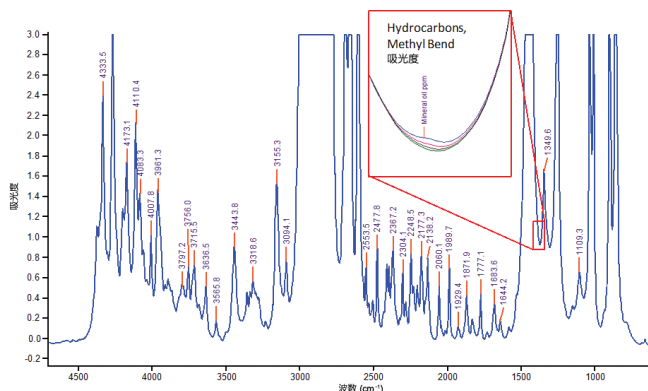


図 2. DialPath アクセサリを備えた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計で測定されたシクロヘキサンの FTIR スペクトル。挿入された拡大図は、 1378 cm^{-1} のメチル吸光度を用いた炭化水素 (キャリブレーションスタンダード $0\sim33\text{ mg/L}$ を表示) 測定の重ね合わせられたスペクトルを示しています。

シクロヘキサン抽出 : 油分 FTIR キャリブレーション

テストメソッド、装置および物質

900 mL の酸性あるいは非酸性の水あるいは排水サンプルを 20 mL のシクロヘキサンで抽出します。シクロヘキサン中に抽出された無極性物質は全石油炭化水素 (TPH) と呼ばれ、これを Agilent Cary 630、4500 あるいは 5500 シリーズ FTIR 分光光度計に取り付けられたアジレント独自の DialPath あるいは Tumbler アクセサリ (1000 μm 光路長) を用いた中赤外分光法で測定しました。サンプルに接触する全てのガラス製品を洗浄し、蒸留水で十分に洗い流した後で $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で乾燥しました。この手順を開始する前に、ガラス製品は、きれいな (純粋な) シクロヘキサン溶剤で洗浄し、乾燥しなければなりません。このメソッ

ドでは、フルオロポリマのライナー付の 1 L 広口サンプルボトル、あるいはガラスかフルオロポリマのストッパーが付属しているグラウンドネックの口径が大きいガラスフラスコの使用をお勧めします。1 L サンプルボトルを用い、ASTM Practice D3370 に基づいて、プロセス水を直接収集します。20 mL のシクロヘキサンでの溶剤抽出は、同じサンプルボトルで行わなければなりません。ASTM D7678 に従って、サンプルを保存するため、塩酸を用いて酸性化を行わなければなりません。一方、収集の直後にサンプルを抽出するためにはこのメソッドが最善です。酸性化することなしで、このメソッドを用いたバリデーションでは、抽出が十分早く行われていた場合に良い結果が得られました。グラブサンプルを酸性化せず最良の結果を得るためには、このメソッドを用いて、1 日あるいは 2 日以内に抽出しなければなりません。

ここで説明している水中油分についてのオンサイトあるいはルーティンプロセス最適化の手順により、素早く、簡単に行え、また、正確な水中油分の結果を得るために最低限のサンプル前処理で済みます。簡単な 5 段階の過程の要約を、以下に示します。

1. 900 mL のプロセス水に 20 mL のシクロヘキサンを添加し、2 分間、勢いよくシェイクします。
2. 層を分離し、最上層 (シクロヘキサン) がボトルの最上部になるまで純水を注入します。最上層をピペットで取り、きれいな 20 mL バイアル中に入れます。
3. 2 g の硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 、乾燥剤) と 2 g のフロリジルをシクロヘキサン抽出物に加え、2 分間、勢いよくシェイクします。2 分間、サンプルを安定させます。
4. 直径が 17 mm の 0.45 ミクロンナイロンシリンジフィルターで「洗浄された」シクロヘキサンを濾過します。
5. 洗浄され、濾過された抽出シクロヘキサンを DialPath あるいは Tumbler セル (0.25 mL) に注入し、FTIR のスキャンを開始します。スキャンの 30 秒後に結果が表示されます。

キャリブレーションおよびバリデーション

シクロヘキサン中の鉱油のキャリブレーションを、11 点のゼロを含まない点 (図 1) で作成しました。各々のキャリブレーションスタンダードを Cary 630 FTIR で 2 回測定しました。キャリブレーションスタンダードは、シクロヘキサン中に、0 から 1465 mg/L の濃度範囲で、SPEX Certiprep Base 20 軽鉱油の重みづけで作成しました。これらのスタンダードを、0~32.55 mg/L の水中油分濃度範囲 (表 1) に置き換えました。900 mL のプロセス水から抽出された 20 mL のシクロヘキサン抽出物については、ASTM D7678 に述べられているように、濃縮係数 45 をキャリブレーション濃度の計算のために用いました。キャリブレーションスタンダードのスペクトルは、1370~1380 cm^{-1} の領域からの Partial Least Squares (PLS) アルゴリズムを用いて相関をとりました。多変量解析での自動データ分析は、ASTM D7678 の注記 5 の条件を満たしています。このキャリブレーションからの結果を、図 3 に示します。その図は、確定した水中油分値を示しています。キャリブレーションについての予想カーブに対する実測カーブは、 $R^2 = 0.99929$ の優れた相関がありました。

表 1. シクロヘキサン中の油分用に作成され分析されたキャリブレーションセット。下記の数値は、20 mL のシクロヘキサンで抽出された 900 mL のプロセス水に基づいて確定した濃度です。ASTM D7678 に規定されているように、濃縮係数 45 を計算に用いました。

油分キャリブレーションセット	
スタンダード名	油分 (mg/L)
OIW Soln A	0.00
OIW Soln B	0.05
OIW Soln C	0.15
OIW Soln D	0.26
OIW Soln E	0.84
OIW Soln F	1.70
OIW Soln G	2.54
OIW Soln H	4.20
OIW Soln I	8.30
OIW Soln J	16.54
OIW Soln K	24.90
OIW Soln L	32.55

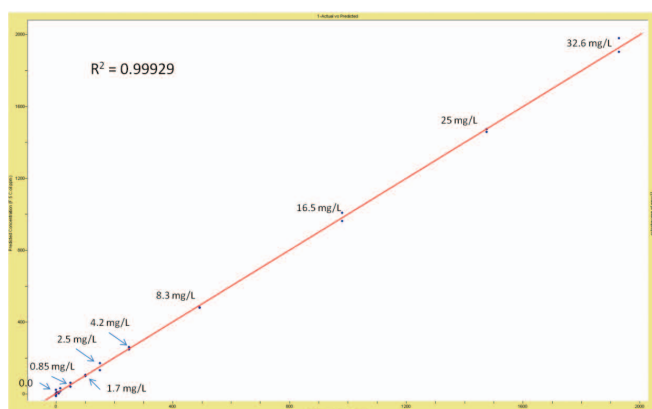


図 3. 予想値 (Y 軸) に対する実測値 (X 軸) のシクロヘキサン中の鉱油のキャリブレーションプロット。表示されている値は、ASTM D7678 パラメータ (900 mL 水、20 mL シクロヘキサン) に基づいた鉱油の確定濃度です。

水中油分メソッドバリデーション

Cary 630 FTIR の ASTM D7678 に基づくメソッドの精度、確度およびパーセントリカバリーを試験するために、2 つのバリデーションスタンダードを用意しました。最初のバリデーションスタンダード (溶液 A) は、水に含まれる 9.3 mg/L 鉱油および 5 mg/L グリースの高濃度スタンダードを用いました。二番目のバリデーションスタンダード (溶液 B) には、水に含まれる 1.4 mg/L 鉱油および 0.7 mg/L グリースの低濃度スタンダードを用いました。これらのスタンダードを、上記の抽出および濾過手順を用いて抽出し、準備しました。溶液を各々 4 回測定しました。その TPH 結果を表 2 に示します。その結果は、低い相対標準偏差により、優れた精度を示しています。予想したように、高濃度スタンダードについては、相対標準偏差が最低値の 2.69 % です。低濃度スタンダードについても良く 5.69 % です。ASTM D7678 (表 3) に公開されている類似のバリデーションスタンダードは、10 mg/L スタンダードで 2.41 % の相対標準偏差を示しています。ここでの淡水抽出での低レベル濃度は、ASTM メソッドに示されていませんでした。人工海水から抽出した 10 mg/L サンプルについての ASTM 水中油分の精度は、3.59 % の相対標準偏差で、5 mg/L 水中油分スタンダードは、9.47 % の相対標準偏差です。この Agilent FTIR メソッドは、10 mg/L レベルで同様な精度を示します。そして、5 mg/L のレベルでは、濃度が 1/5 で等しい性能となるメソッドに基づいて (表 2 に示されるデータ、相対標準偏差 5.69 %)、良い精度が得られました。

リカバリーを確認したところ、高濃度スタンダードに対しては、101 %、低濃度スタンダードに対しては、103 % が得られました。ASTM D7678 は、10 mg/L と 5 mg/L サンプルについては、132 % および 144 % のリカバリー値が報告されました。このリカバリー値の差異は、ASTM メソッドで示されている結果ではテトラデカンが使用されており、バリデーションで用いられている混合鉱油と比較して、高い予想値が生じているためだと考えられます。それでも、この試験で得られたリカバリー値は、抽出およびキャリブレーション手順が正確であることを示しています。

表 2. シクロヘキサンで抽出した後で、9.3 mg/L (溶液 A) および 1.4 mg/L (溶液 B) の鉱油の各々で作製された非酸性水中の高濃度および低濃度バリデーションスタンダードの水中油分の分析結果。サンプルを Agilent DialPath アクセサリーを用いて 4 回測定しました。

	TPH	
	溶液 A	溶液 B
ラン 1	9.70	1.34
ラン 2	9.43	1.54
ラン 3	9.12	1.44
ラン 4	9.60	1.46
平均値	9.46	1.45
標準偏差	0.24	0.08
相対標準偏差	2.69	5.69
% リカバリ	101.7	103.2

Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアを用いての測定

キャリブレーションファイルがプリインストールされた Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアのメソッドを利用できます。このメソッドは、1000 ミクロンの光路長の DialPath を用いて、Cary 630、4500、および 5500 FTIR を使用するのに適しています。MicroLab FTIR ソフトウェアにおける全てのコンポーネントのメソッドのように、このメソッドは、測定を完了するまでユーザーを案内するよう設計され、最後には定量的な結果を示します。このメソッドにより、どの技術レベルのユーザーでも、全部のシステムを簡単に使用することができます。ASTM D7678 に示されているサンプル前処理に従い、シクロヘキサンの上部層を取り除き、DialPath 液体セルを用いて分析します。DialPath は、使いやすく、清掃しやすい設計になっており、シールドセルの良好な正確度をもたらします。高濃度および低濃度のバリデーションスタンダードについて MicroLab ソフトウェアから得られた結果を、図 4 と図 5 に示します。

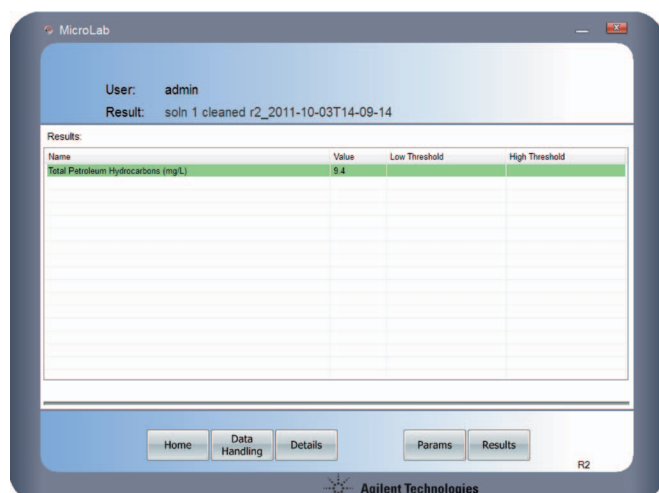


図 4. Agilent Cary 630、4500 シリーズ、および 5500 シリーズ FTIR 分光光度計用の MicroLab ソフトウェアから自動的に生成された結果のデータ。全石油炭化水素 (TPH) の値を、グリースを取り除くために洗浄し、濾過した後で測定しました。この結果は、20 mL シクロヘキサンで抽出され濾過された淡水 (表 2) 中での 9.3 mg/L 鉱油と 5 mg/L 植物油のバリデーションスタンダードから得ました。

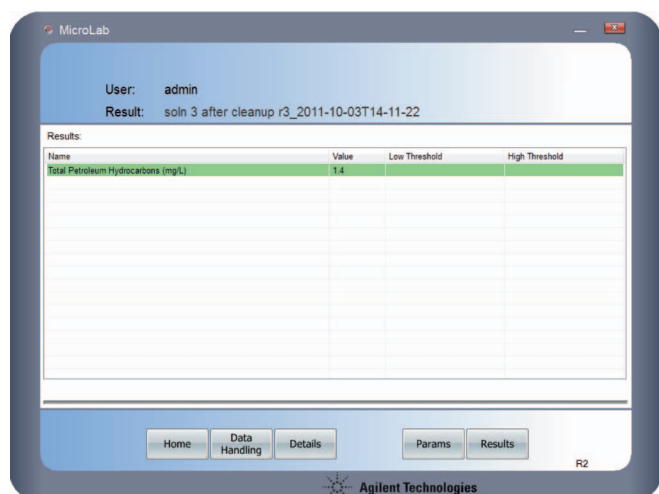


図 5. Agilent Cary 630、4500 シリーズ、および 5500 シリーズ FTIR 分光光度計用の MicroLab ソフトウェアから自動的に生成された結果のデータ。全石油炭化水素 (TPH) の値を、グリースを取り除くために洗浄し、濾過した後で得ました。この結果は、20 mL シクロヘキサンで抽出され濾過された淡水 (表 2) 中での 1.4 mg/L 鉱油と 0.7 mg/L 植物油のバリデーションスタンダードから得ました。

他の水中油分測定メソッドと比較してのシクロヘキサンの抽出

水中油分の測定については、多くのメソッドが、赤外分光法および他の手法の両方を用いています。ここで示したメソッドは、種々の異なった理由について、他のメソッドに対して遜色なく比較しています。フレイムイオン化検出器を備えたガスクロマトグラフィー (GC-FID) が、水中油分については、一般的には、正確なメソッドとして考えられてきました。このメソッドは、ISO 9377-2 に定められています。これは、揮発性の低分子量の成分について高い確度および感度がありますが、パラフィンや重いナフタレンのような高分子量の成分に対しては、FTIR 測定をお勧めします。

幅広い種類の FTIR メソッドが、これまで公開されてきました。それらの多くは、フロンあるいは他のハロゲン化溶剤を用いていました。それらのメソッドは、フロン 113 (1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、TTE)、テトラクロロエチレン (ペルクロロエチレン、PCE、TTCE)、トリクロロエチレン (TCE、PERC)、塩化三フッ化エチレンのダイマー/トリマー (S-316)、および四塩化炭素 (CCl₄) を、いまだに使用しています。これらの溶剤は、炭化水素バンド付近に赤外吸収がないため使用されました。残念なことに、それらの溶媒の多くが、特別な許可を必要としたり、あるいは購入する際に高価でありました。シクロヘキサンは、炭化水素バンド付近のスペクトルがきれいではありませんが、炭化水素のベンディングモードを測定するには、十分な領域があります。シクロヘキサンが公開された当時では、米国では、1 リットルのシクロヘキサンのコストが \$70 であり、比較的低価格です。比較すると、1 リットルの S-316 のコストは \$440 で、1 リットルの CCl₄ のコストは \$300、そして 1 リットルの TCE コストは、\$94 です。ASTM D7066-04 向けの S-316 溶剤を用いた \$30/サンプルに比べ、Agilent ASTM D7678 メソッドを用いてのサンプル (溶剤のみ) あたりのコストは、\$1.40/サンプルです。S-316 溶剤を 3 回再使用し、日に 2 サンプル使用した場合には、ASTM D7066-04 について \$20,000/年になると推測されます。上記のコストは、ハロゲン化溶剤を廃棄するコストを含んでいません。これらの制限されている溶剤は、より複雑なガスクロマトグラフィ手法 (ISO 9377-2) が必要になるような「研究室のみ」で使用されることが想定されています。

結論

性能において同等性があること、および最近公開された水中油分の ASTM D7678 へ適用できることを、アジレントのポータブルな中赤外分光光度計である Cary 630、4500 および 5500 シリーズ FTIR を用いて実証しました。この新しい ASTM メソッドでは、0.85~1000 mg/L の範囲で水中油分を抽出し、測定するため、よりエコフレンドリーの非ハロゲン化溶剤を使用します。このメソッドは、「全石油炭化水素」と「全油分およびグリース」のデータを提供します。これは、他の FTIR ASTM 水中油分メソッドに比べ、サンプル当たり 20 倍以上のコスト低減になります。このメソッドで用いられたキャリブレーションは、鉱油濃度に対して優れた相関を示します。バリデーションスタンダードからの結果は、公開されている ASTM D7678 バリデーション結果と同等か、あるいはより良い結果を示しています。サンプル前処理手順は、研究室外で行うことができる 5 つの実用段階で簡素化されています。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、この資料に含まれる誤り、あるいは、この資料の供給、成果あるいは使用に関連している付随的または間接的な損害についての責任を負いません。

この出版物に記載されている情報、説明および仕様は、予告なしで変更されます。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published January 28, 2012
Publication number: 5990-9806JAJP



Agilent Technologies