

極微量石油試料の赤外分光測定法について

尾花光雄*

A METHOD OF INFRARED SPECTROPHOTOMETRY FOR VERY SMALL QUANTITY OF FUEL OIL

Mitsuo Obana*

Received 1977 October 12

Abstract

Marine pollution, *inter alia* pollution by oil, now poses a great problem to us. Water pollution is caused by illegal throwing overboard of unnecessary oil, ballast water, tank cleaning water and the like from navigating vessels including tankers. To study this problem, it is an important investigation to identify the oil contained in the sample water in order to detect the source of such oil. This investigation is now carried out with a diffraction grating infrared spectrometer. In case where the quantity of a sample oil is very small, it is difficult to identify, with the regular method by means of measuring infrared spectrum, the oil from the result of decrease in the absorption spectrum. Therefore, the method of measurement requires more sophisticated contrivance.

Such being the case, the author has tested the minimum required quantity of sample oil by the regular method, and then has examined the following four different systems of measurement of smaller quantities. As the result he worked out a method to measure very small quantity of sample oil.

(A) To measure by the regular method, using six kinds of aluminum spacer (thickness 0.016mm) for mask which is perforated in various size (8×20mm, 8×10mm, 8×5mm, 4×20mm, 4×10mm, 4×5mm) in order to prevent diffusion of oil, contrary to the usual purpose of the use of a spacer to increase thickness of oil.

(B) To measure with a beam condenser Model B C-1, using 13mm ϕ NaCl cell (thickness about 3mm) into which is bored a hole with a diameter of 1.5mm and a depth of about 1.5mm.

(C) To measure by the beam condenser Model B C-1, using 5mm ϕ and 2mm ϕ KBr disk.

(D) To measure by a diffusive reflection attachment Model DR-1, using a tray (inner diameter 12mm, depth 1mm) in which KBr powder and sample oil are put.

From the measurement, the following results have been obtained.

(1) The best result by method (A) was as follows. In case of no enlargement with percent transmission $\times 1$, the masking aluminum spacer perforated into 8×10mm was good, when the minimum required quantity of sample oil was 0.5mg.

In case of enlargement of percent transmission $\times 5$, the adequate size of perforation

* 海洋研究室 Marine Research Laboratory

was 4×5mm and the minimum required quantity of sample oil was 0.1mg.

(2) The minimum required quantity of sample oil in the method (B) was 1.0mg in case of no enlargement. However, this method has a difficulty in putting a sample oil into the small hole of 13mmφ NaCl cell.

(3) Measured infrared spectrum by the method (C) was unsatisfactory possibly due to the diffused reflection caused by the KBr disk. This method cannot be used for any coloured or opaque sample substance such as fuel oil.

(4) The method (D) brought about the most satisfactory result from among those tests. The minimum required quantity of sample oil was 0.1mg in case of no enlargement with percent transmission×1. But, the minimum quantity of KBr powder required was 50mg by taking into account the base area of the tray.

1. はじめに

海洋汚染で油による汚染は非常に問題が大きい。航行船舶からのビルジや、タンカーからのバラスト水、タンククリーニング水の海上への不法投棄によって油汚染が発生し、廃油ボールが形成され、海岸に漂着したり、海底に沈んで油汚染をもたらす。このような油汚染をモニタリングするにあたって、採取した検体から油分を種々の方法によって抽出し、得られた油分からその総量をとらえるとともに、ガスクロマトグラフィによる分析や赤外分光による分析、あるいは V~Ni 量の分析、含有硫黄化合物量の分析などによって、油濁源の油種判別を行うことも大切な調査である。アメリカでは U.S. Environmental Protection Agency が、最近その方面の研究に着手しているようである¹⁾。そこで、油分の赤外分光による分析を行う場合、赤外分光光度計で測定して吸収スペクトルを得て解析を行うが、油分の量と測定方法との間に相関関係があって、油分の量が少量になるほど測定方法を工夫しなければ、油種判別ができる吸収スペクトルを得にくくなる。本研究では、その相関関係を調査し、試料の必要最小限界量を追求し、極微量試料の場合の測定方法について検討した。

2. 研究の方法

使用した赤外分光光度計は、日本分光工業K.K.製の IRA-2型（透過度拡大 最高5倍）であり、試料としては第1表に示される性質を持ったB重油を用いた。

TABLE 1 PROPERTIES OF FUEL OIL USED IN THE EXPERIMENT

Properties		
Specific gravity	15/4°C	0.926
Flash point	°C	110
Kinematic viscosity	50°C cSt	25.6
Pour point	°C	-12.5
Sulphur	%	1.58

分析試料が溶媒抽出などの手法によって得られ、溶媒を揮散させた後の油分が、外径 1.65φ±0.05mm、全長 75±1.0mm、肉厚 0.4mmのキャピラリーチューブで1滴（B重油で約 11.4mg）以上採取が可能な場合（容器内に付着している油分の量としては、約 25mg 以上存在しなければ、キャピラリーチューブに採り出せない）には、KBr 液体分解型セルを使用し（写真1参照）、いわゆるサンドウィッチ法で第1図および第2図に示されるような十分な赤外吸収スペクトルが得られる。

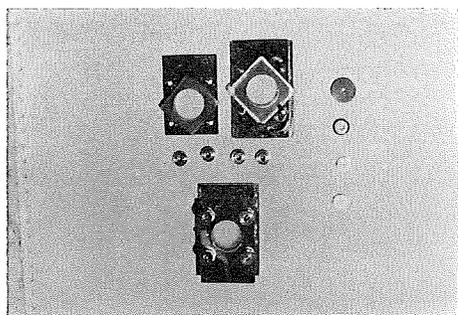


Plate 1 KBr Assembly Type Cell for Liquid and 13mm ϕ NaCl Cell

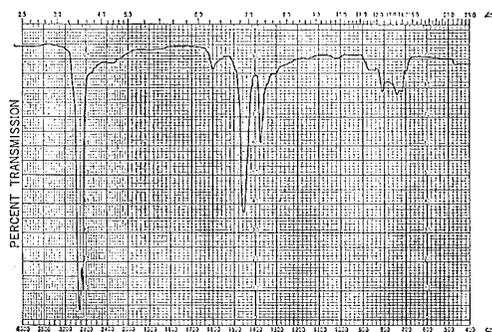


Figure 1 Infrared spectrum of about 11.4mg of fuel oil (a drop of capillary tube), measured by the regular method without spacer. [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

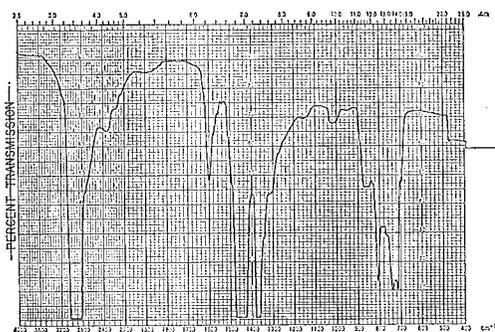


Figure 2 Infrared spectrum of about 11.4mg of fuel oil (a drop of capillary tube), measured by the regular method without spacer. [$\times 5$]

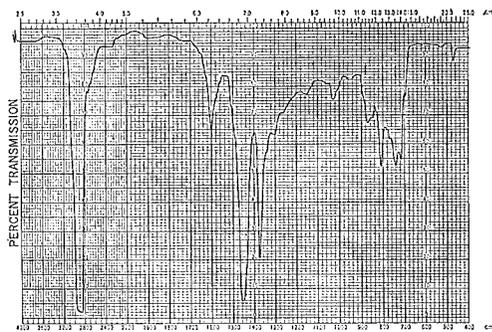


Figure 3 Infrared spectrum of about 50mg of fuel oil (four drops of capillary tube), measured by the regular method, using a spacer which is made of lead (thickness 0.025mm). [$\times 1$]

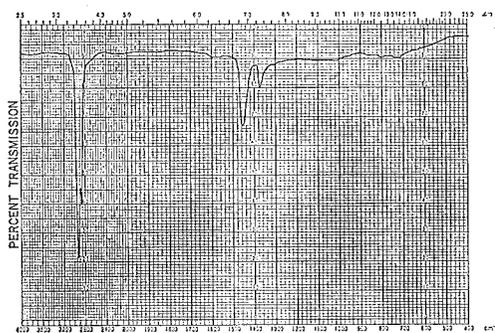


Figure 4 Infrared spectrum of about 3mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer. [$\times 1$]

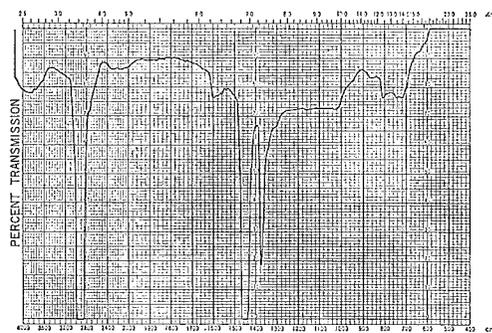


Figure 5 Infrared spectrum of about 3mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer. [$\times 5$]

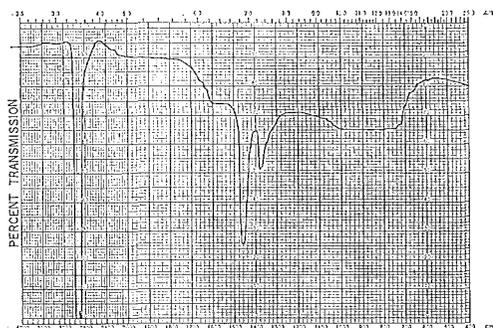


Figure 6 Infrared spectrum of about 2mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer. [Enlargement of percent transmission $\times 5$]

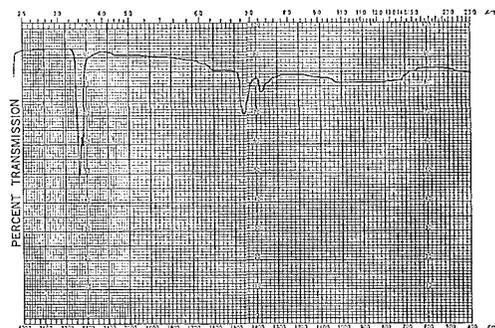


Figure 7 Infrared spectrum of about 2mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer. [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

すなわち、吸収スペクトルで波数 $3,000 \sim 2,800 \text{ cm}^{-1}$ に極めて強い吸収、 $1,470 \sim 1,430 \text{ cm}^{-1}$ と $1,380 \sim 1,360 \text{ cm}^{-1}$ に強い吸収、 $1,600 \text{ cm}^{-1}$ 、 810 cm^{-1} 、 $740 \sim 715 \text{ cm}^{-1}$ に明瞭な吸収が見られ、その他の波数域に特記すべき吸収がないことから、飽和、不飽和、分枝の各結合を有する鎖状炭化水素化合物を主とするもので、芳香族、脂環族の各炭化水素化合物の存在も検知される石油系炭化水素であることを示している。厚さ 0.025 mm の鉛製スペーサーを使用した場合は、このキャピラリーチューブで4滴（約 50 mg ）以上必要であるが、赤外吸収スペクトルは第3図で示されるように、第1図と比較して、より明瞭に各吸収バンドが現われ、さらに波数 $1,030 \text{ cm}^{-1}$ 、 870 cm^{-1} 、 470 cm^{-1} に弱い吸収も見られるようになる。ところで試料がキャピラリーチューブで1滴も得られない場合には、通常の測定方法では試料の量の減少と共に赤外吸収スペクトルの吸収バンドが減少し、油種の判定に困難なものとなる。例えば、キャピラリーチューブの $\frac{1}{4}$ 滴分の約 3 mg のB重油は、第4図および第5図に示されるような赤外吸収スペクトルとなり、透過度拡大なしでは波数 $3,000 \sim 2,800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,470 \sim 1,430 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,380 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ の3本の吸収バンドのみしか認められなくなる。透過度を最高の5倍に拡大した第5図で、やっとB重油と認められる吸収スペクトルが得られる。しかし、約 2 mg のB重油になると、透過度を5倍に拡大しても第6図のような吸収スペクトルとなり、石油系炭化水素と認めるには難しいパターンとなる。その時の透過度拡大なしの吸収スペクトルは第7図のとおりである。

そこで、試料の量が少量になる時は測定方法を工夫し、赤外吸収スペクトルの吸収バンドの減少を極力抑えなければならない。赤外分光光度計の付属品に微量液体試料測定用セルとして、写真2で示されるような液体用微量セルがあるが、B重油やC重油のような粘性の高い液体や量の少ない場合には、セルに直接注入することは困難である。したがって、溶媒とともに注入させて溶媒を揮散させるか、光学櫛側に溶媒のみを入れて溶媒除去を試みなければならない。しかし、これらの方法はいろいろと問題があって、実際には使用しにくい。前者はセルの洗浄が容易でなく、セルが汚れた場合にはほとんど洗浄不能であり、後者は溶媒除去のマッチングが非常に難しい。

また、微量試料測定装置としてレンズ式微量試料測定装置、反射形ビームコンデンサー、赤外顕微鏡などがあるが、本研究では光束の縮小倍率 $\frac{1}{5}$ のレンズ式微量試料測定装置（BC-1型ビームコンデンサー）などを使用し、測定方法について次のような実験を行った。

- (1) 通常の測定方法に用いられるスペーサーを油膜の厚さを得るためでなく、油の広がりを防止するマスク用に、スペーサーの窓の大きさをいろいろと変えて微量試料の吸収スペクトルを得る方法（マスク法と呼称

することにする).

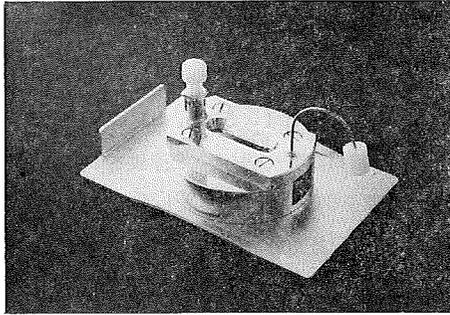


Plate 2 Micro-Cell for Liquid

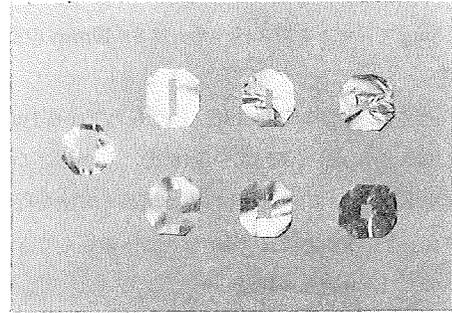


Plate 3 Spacer for Mask (thickness 0.016mm)

(2) 通常の測定方法に用いられる NaCl セル板 (1 辺 10mm の八角形で、厚さ 5 mm) を、直径 13 mm、厚さ約 3 mm の大きさに加工して、中心部に直径 1.5 mm、深さ約 1.5 mm の穴を開けて、その中へ試料を入れ、試料の面積を小さくし、試料の厚さを大きくして、BC-1 型ビームコンデンサーで測定する方法 (13mm ϕ セル板法と呼称することにする)。

(3) 直径 5 mm および直径 2 mm の KBr 錠剤の中に試料を封入して、試料密度を高くし、BC-1 型ビームコンデンサーで測定する方法 (錠剤法と呼称することにする)。

(4) 内径 12mm、深さ 1 mm の試料皿に KBr 粉末を入れ、試料を混合して、やはり試料密度を高くし、DR-1 型粉体反射測定装置で測定する方法 (粉体法と呼称することにする)。

3. 研究の内容

通常の測定方法では、前述したように試料が容器内に約 3 mg 以上得られないと、透過度を最高の 5 倍に拡大しても、油種の判定のできる吸収スペクトルを記録させることができない。

そこで、それ以下の量の場合の測定方法について、上記に掲げた方法を用いて実験した。

(1) マスク法

通常の測定方法に用いられるスペーサーは、0.025mm~100mm までいろいろの厚さのものがあって、油膜の厚さをそれによって得るためのものであるが、今回の実験ではその本来の目的とは違って、液体分解型セルのサンドウィッチ法において、油が広がって油膜が薄くなるのをスペーサーによって防止し、出来るだけセルの中心部に油膜が残るようにすれば、吸収スペクトルはより良くなるものと思われた。使用したスペーサーは極力薄膜のものの方がセル板間の密着が良いため、厚さ 0.016mm の市販品のアルミホイルを用い、いろいろの大きさの窓を作製した。セル受けの窓は 8×20mm の大きさであるので、8×20mm、8×10mm、8×5mm、4×20mm、4×10mm、4×5mm の 6 種類の窓を持つマスク用のスペーサーを用意した (写真 3 参照)。

測定法は、秤量した B 重油を n-ヘキサンで溶解し、温風である程度濃縮された状態になったら、それをキャピラリーチューブで KBr セル板の中心部に移す。この場合、キャピラリーチューブで少量ずつ移すが、1 回移したら n-ヘキサンを完全に揮散させ、それから次のキャピラリーチューブの試料をセル板に移すというような操作を繰り返す。そして、出来るだけ試料が中心部から広がらないように努める、試料を移し終えたら、試料の入っていた容器を少量の n-ヘキサンで洗浄し、使用したキャピラリーチューブで、その n-ヘキサンでもって KBr セル板上の試料を中心部に寄せ集める。それから、n-ヘキサンを温風で揮散させ、残った試料の油滴の

大きさを縦、横測る。マスク用のスペーサーは、その油滴の大きさよりもやや大きい窓のものを使用し、サンドイッチしてから測定に入る。このようにして測定できる試料の必要最小限界量は、透過度拡大なしでは0.5mgで、マスク用スペーサーは8×10mmの窓のものを使用するのが一番良好であった(第8図～第14図参照)。

透過度を最高の5倍に拡大したものでは0.1mgで、マスク用スペーサーは4×5mmの窓のものを使用するのが良かった(第15図～第18図)。しかし、この方法は手作業で、溶媒のn-ヘキサンを揮散させながら、試料をKBrセル板の中央部に寄せ集める方法を行うので、作業に熟練を要し、個人差も著しく、キャピラリーチューブの先端によるKBrセル板への傷もつきやすい。したがって、良好な測定方法とは言えない。

(2) 13mmφセル板法

通常の測定方法で使用しているNaClセル板を、直径13mm、厚さ約3mmの大きさに加工し、このセル板の中心部に直径1.5mm、深さ約1.5mmの穴を開けて、その穴の中へn-ヘキサンに溶解しているB重油を、できるだけ周囲に広がらないように入れる。それからn-ヘキサンを温風で完全に揮散させ、油分のみとなったセル板を5mmφの光束通過孔を持ったセルホルダーにはめ込み、BC-1型ビームコンデンサーで測定した(写真1および写真4参照)。

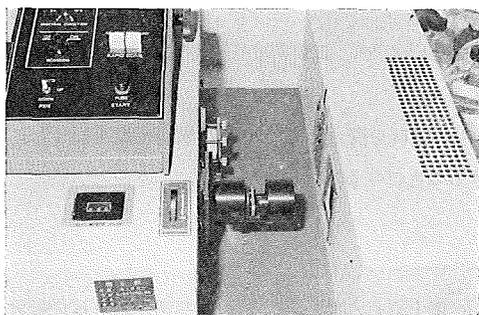


Plate 4 Beam Condenser Model BC-1

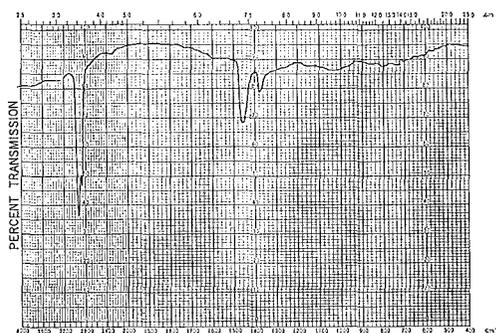


Figure 8 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer (size of the oil on the cell before it was sandwiched: about 5×5mm; after it was sandwiched: about 15×10mm). [Enlargement of percent transmission ×1]

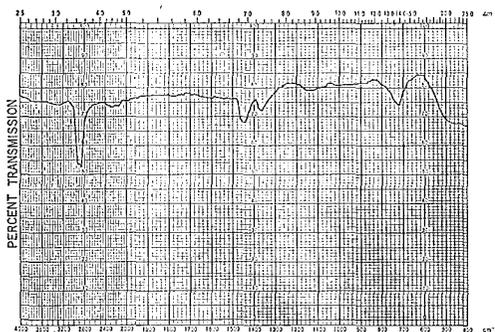


Figure 9 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 4×5mm, thickness 0.016mm). [×1]

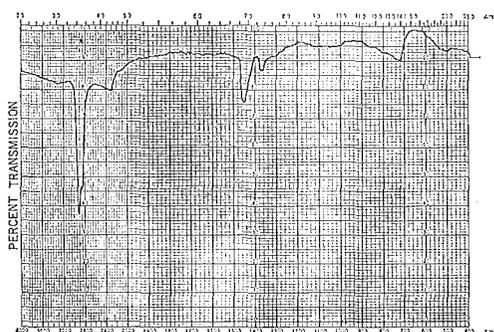


Figure 10 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 8×5mm, thickness 0.016mm). [×1]

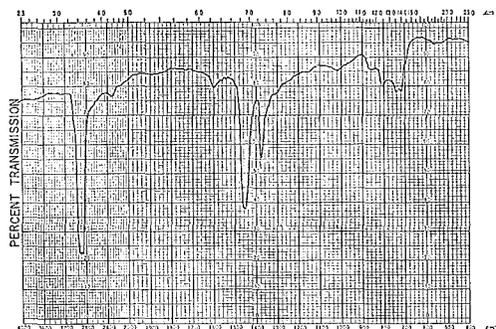


Figure 11 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 8×10 mm, thickness 0.016mm). [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

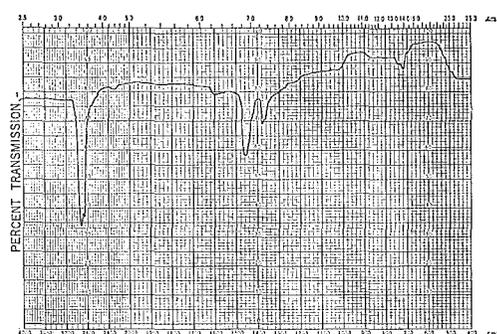


Figure 12 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 4×10 mm, thickness 0.016mm). [$\times 1$]

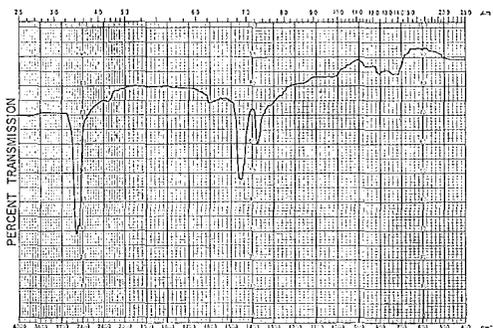


Figure 13 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 4×20 mm, thickness 0.016mm). [$\times 1$]

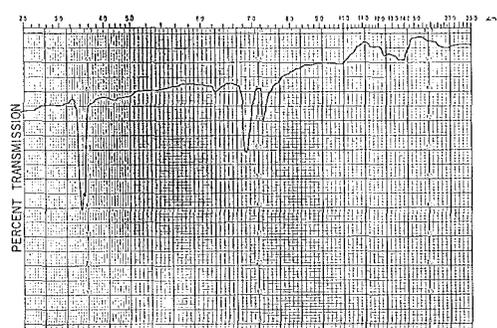


Figure 14 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 8×20 mm, thickness 0.016mm). [$\times 1$]

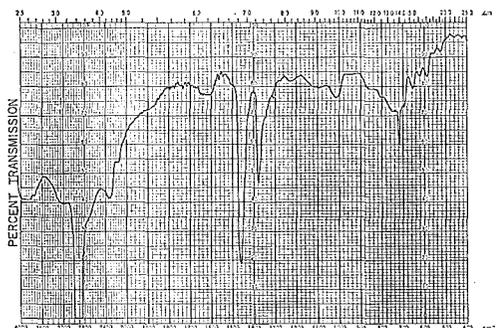


Figure 15 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by the regular method without spacer (size of the oil on the cell before it was sandwiched: about 2×2 mm; after it was sandwiched: about 8×7 mm). [$\times 5$]

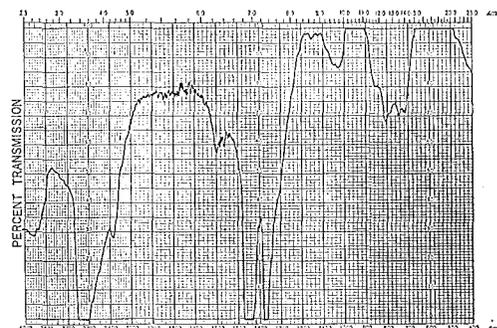


Figure 16 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 4×5 mm, thickness 0.016mm). [$\times 5$]

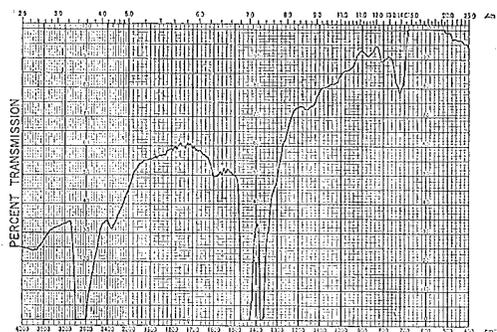


Figure 17 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 8×5 mm, thickness 0.016mm). [Enlargement of percent transmission $\times 5$]

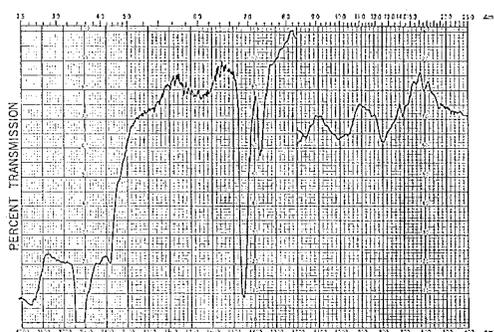


Figure 18 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by the regular method, using a spacer for mask (perforated size 4×10 mm, thickness 0.016mm). [$\times 5$]

試料 0.5mg の透過度拡大なしにおける吸収スペクトルを見ると不十分な吸収バンドであるが (第19図参照), 試料が 1.0mg になると第 20 図のような許容できる吸収スペクトルとなって, 必要最小限界量と認められる. この測定方法は前述(1)のマスク法より試料面積は小さく, 試料の厚さも大きくすることができて, さらに BC-1 型ビームコンデンサーを使用して測光光束のエネルギーを 3 倍に増大しているのので, 理論的には微量測定が可能ならずであるが, 良い結果が得られなかった. その原因は, セル板の中心部の穴に試料が容易に入らないからであり, 入っても試料が溶媒の n-ヘキサンのために穴からあふれて周囲に広がり易く, またせっかく穴に入ったものが, 試料の追加操作で穴の外へ出てしまうこともあって, 試料全量が穴に入ることはほとんど不可能のためと思料される. しかし, 穴のないセル板よりは良好であることから (第 21 図参照), 穴を開けたもののほうが試料の面積が縮小され, 試料の厚さが増して好結果をもたらしていることは立証している. したがって, この測定方法はセル板の穴に試料を入れる手段に良い方法があれば有望と言える.

(3) 錠剤法

固体試料の場合に用いられる KBr 錠剤法を応用させた方法である. この方法に着目した理由は, セル板を使用する場合は試料をセル板に採る時, n-ヘキサンに溶解させた B 重油がセル板上で必然的に広がってしまつて, B 重油がセル板の中心部に集まりにくいので, 操作に個人差が出易いが, n-ヘキサンに溶解した B 重油の中に KBr 粉末を入れてかき混ぜ, KBr 粉末の中に B 重油を n-ヘキサンとともに吸着させ, それから n-ヘキサンを揮散させて KBr 錠剤を作製する方法ならば, 操作上に個人差が比較的出にくいのではないかと発想したのである. KBr 錠剤としては, 試料密度と BC-1 型ビームコンデンサーの使用を考慮して, 直径 5 mm ϕ と直径 2 mm ϕ の大きさのものを成形作製した.

手法としては, 容器に B 重油を採り, n-ヘキサンで溶解させる. その溶液中に直接 KBr 粉末を 5 mm ϕ の場合は 10~30mg, 2 mm ϕ の場合は 5 mg 入れ, スパーテルでよくかき混ぜた後, n-ヘキサンを温風で揮散させてから, それぞれ 5 mm ϕ と 2 mm ϕ のリングの中に入れ, 5 mm ϕ は約 1.5ton, 2 mm ϕ は約 0.4 ton の圧力で 3 分間プレスして錠剤を作る (写真 5 参照). そして, 出来上った錠剤をセルホルダーにはめ込み, BC-1 型ビームコンデンサーで測定した. 結果は第 22 図~第 29 図のとおりで, 吸収スペクトルは良くない. これは, 錠剤が透明となるべきはずが, 試料が入ると不透明に仕上がってしまうため, 乱反射を起して吸収スペクトルが不明瞭になるものと思料される. すなわち, 5 mm ϕ および 2 mm ϕ の試料の入っていないブランクの錠

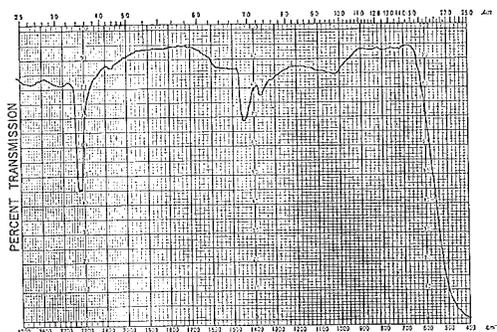


Figure 19 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 13mm ϕ NaCl cell into which is bored a hole in diameter 1.5mm and depth about 1.5 mm. [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

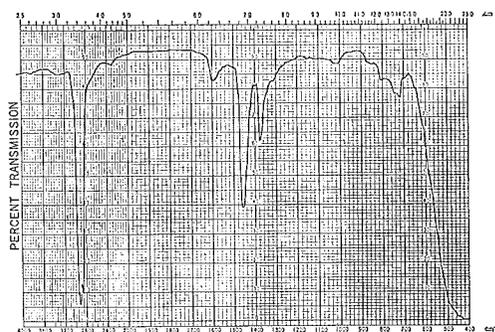


Figure 20 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 13mm ϕ NaCl cell into which is bored a hole in diameter 1.5mm and depth about 1.5 mm. [$\times 1$]

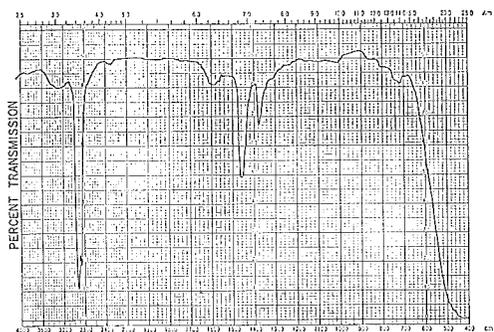


Figure 21 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 13mm ϕ NaCl cell into which no hole is bored a hole. [$\times 1$]

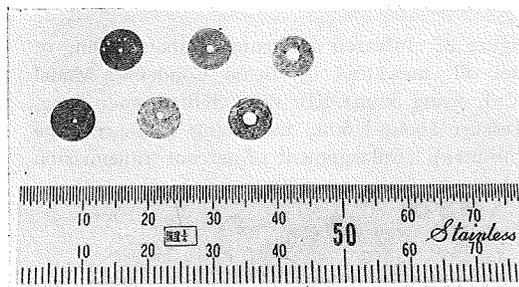


Plate 5 5mm ϕ and 2mm ϕ KBr Disks

剤は第30図～第32図で、錠剤が完全に透明であることを証明している。また、5mm ϕ でKBrの量が10mgから30mgと増加すると吸収スペクトルは悪くなり、5mm ϕ より2mm ϕ のほうが吸収スペクトルは良いことから、KBrの量は少ないほうが良く、KBrの量の増大によって透明性が悪くなっていることがわかる。いずれにしても、この錠剤法はB重油のような試料の微量測定には不向きである。

(4) 粉体法

粉体法は、(3)の錠剤法と同様にKBr粉末に試料のB重油を吸着させて測定すれば、個人差が出にくいという観点から実験を試みた。粉体法は、粉体の表面に吸着した分子の赤外スペクトルが得られる拡散反射法で、微量で測定できるという特徴がある。

手法としては、容器にB重油を採り、n-ヘキサンで溶解させ、その溶液中に直接KBr粉末を入れ、スパーテルでよくかき混ぜた後、n-ヘキサンを温風で揮散させる。そして、それを内径12mm、深さ1mmの試料皿

に入れ、上から軽く試料セット棒を押えつけ、棒を左右に回しながら試料を固定する。これをDR-1型粉体放射測定装置の試料ホルダーにセットして測定する（写真6および写真7参照）。その結果は第33図～第39図のとおりで、透過度拡大なしで、試料0.1mgの吸収スペクトルが油種を判別するのに、ほぼ可能な吸収スペクトルを示している。KBr粉末は、試料皿の底面積の関係から最小量50mgを必要とする。この測定法は操作が極めて簡単であり、かつ微量な試料を測定できるので、有効な測定方法と言える。

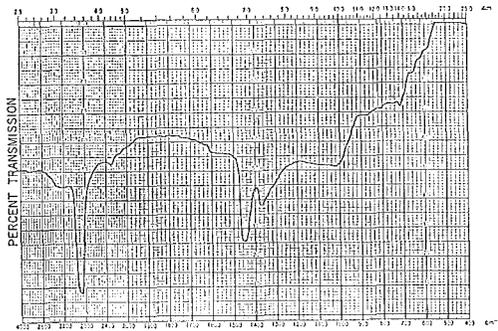


Figure 22 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 20mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

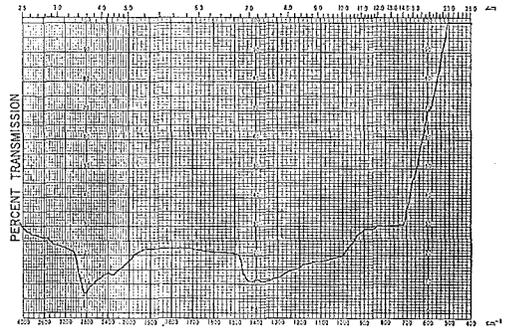


Figure 23 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 30mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

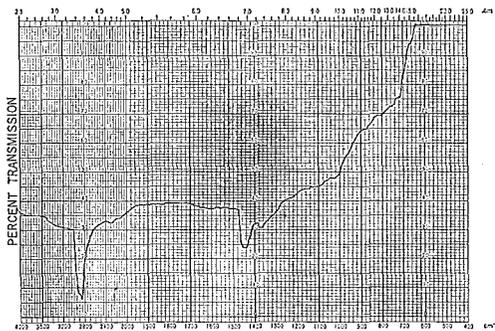


Figure 24 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 20mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

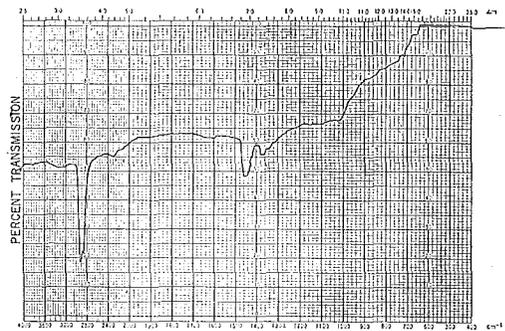


Figure 25 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 10mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

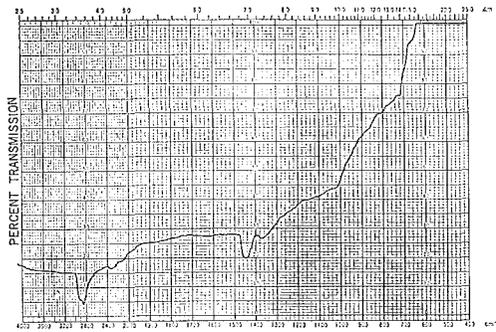


Figure 26 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 20mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

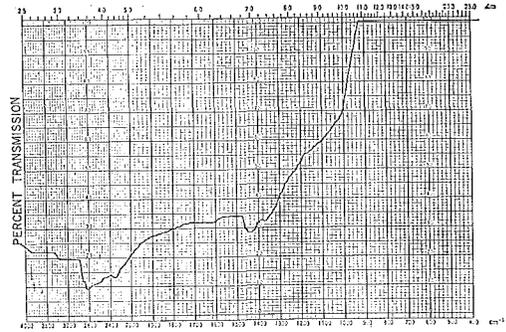


Figure 27 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 30mg, pressure about 1.5ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

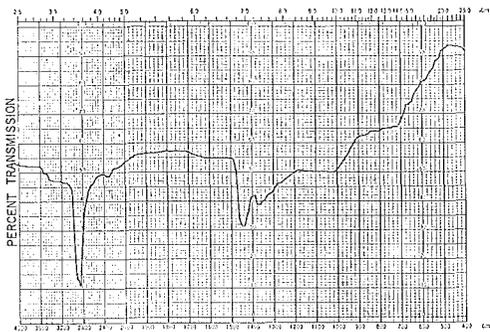


Figure 28 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 2mm ϕ KBr disk (KBr powder 5mg, pressure about 0.4ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

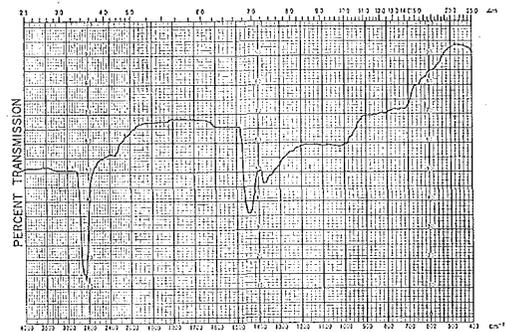


Figure 29 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, measured by Beam Condenser Model BC-1, using 2mm ϕ KBr disk (KBr powder 5mg, pressure about 0.4ton, increasing pressure time 3minutes). ($\times 1$)

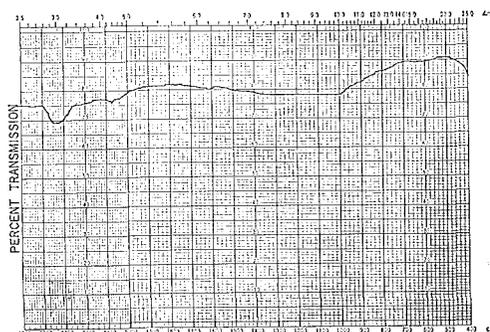


Figure 30 Infrared spectrum of blank of 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 30mg, pressure about 1.5 ton, increasing pressure time 3minutes), measured by Beam Condenser Model BC-1. ($\times 1$)

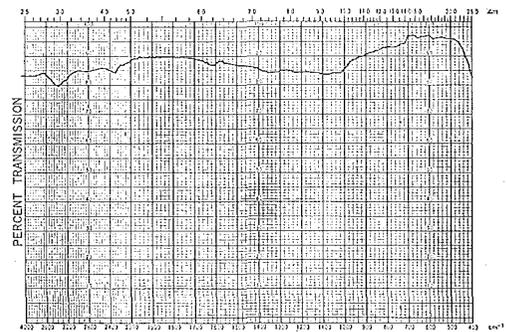


Figure 31 Infrared spectrum of blank of 5mm ϕ KBr disk (KBr powder 20mg, pressure about 1.5 ton, increasing pressure time 3minutes), measured by Beam Condenser Model BC-1. ($\times 1$)

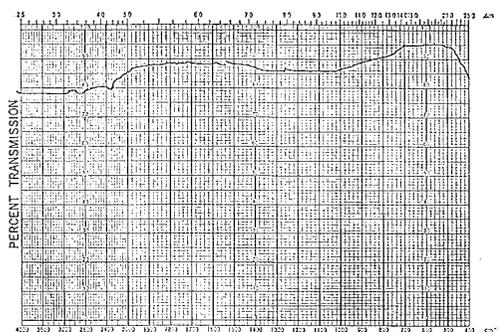


Figure 32 Infrared spectrum of blank of 2mm ϕ KBr disk (KBr powder 5mg, pressure about 0.4 ton, increasing pressure time 3minutes), measured by Beam Condenser Model BC-1. (Enlargement of percent transmission $\times 1$)

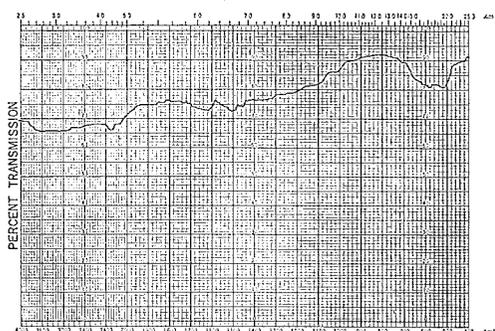


Figure 33 Infrared spectrum of blank of KBr powder 50mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. ($\times 1$)

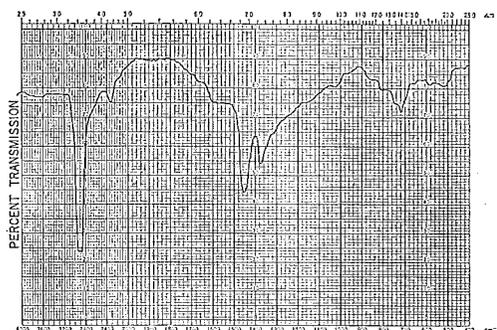


Figure 34 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, using KBr powder 200mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. ($\times 1$)

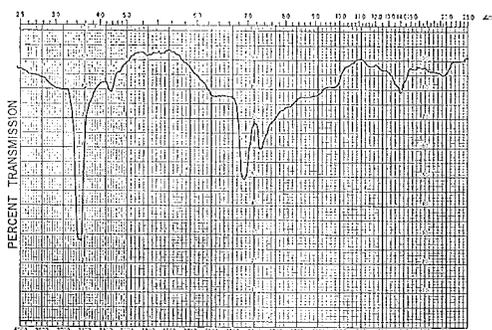


Figure 35 Infrared spectrum of about 1.0mg of fuel oil, using KBr powder 100mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. ($\times 1$)

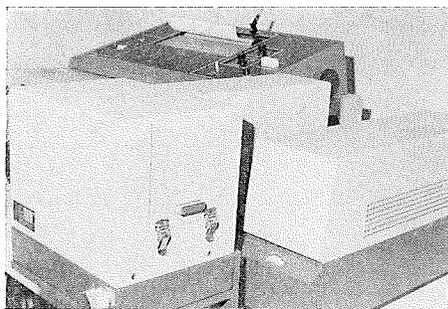


Plate 6 Diffusive Reflection Attachment Model DR-1

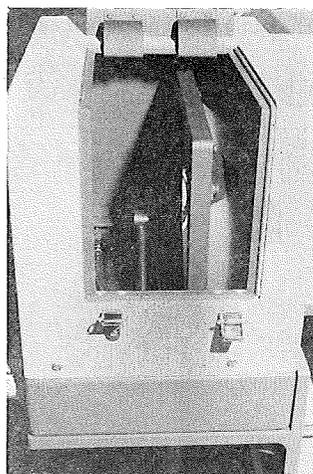


Plate 7 The interior of Diffusive Reflection Attachment Model DR-1

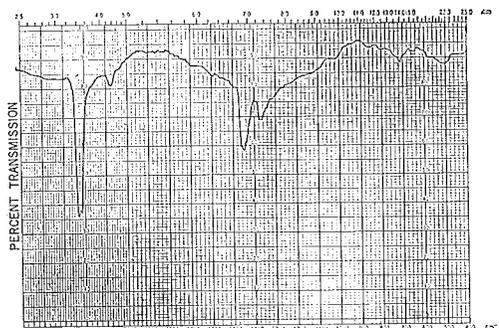


Figure 36 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, using KBr powder 100mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. [Enlargement of percent transmission $\times 1$]

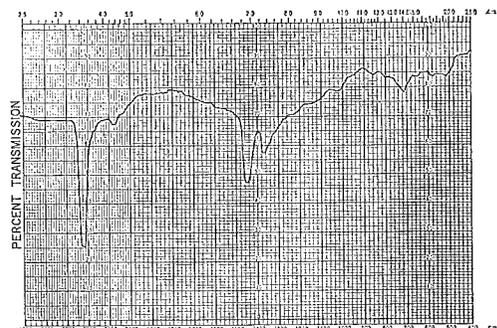


Figure 37 Infrared spectrum of about 0.5mg of fuel oil, using KBr powder 50mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. [$\times 1$]

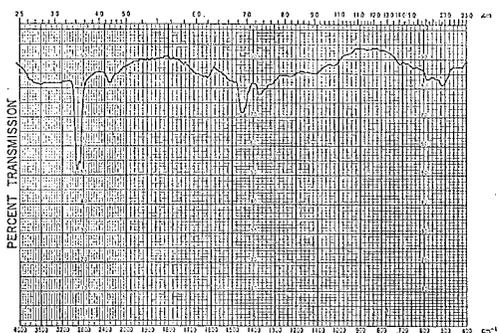


Figure 38 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, using KBr powder 100mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. [$\times 1$]

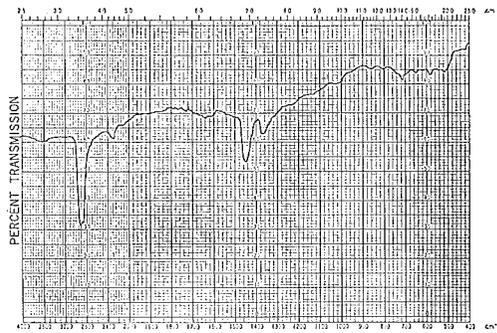


Figure 39 Infrared spectrum of about 0.1mg of fuel oil, using KBr powder 50mg, measured by Diffusive Reflection Attachment Model DR-1. [$\times 1$]

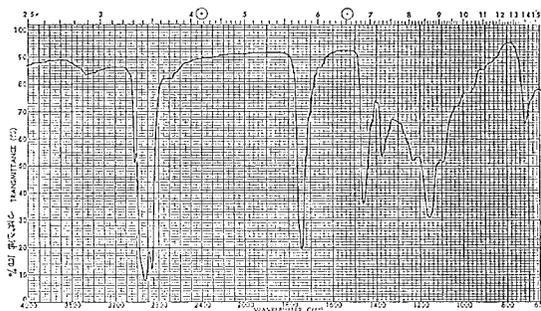


Figure 40 Infrared spectrum of Camellia oil (vegetable oil), measured by the regular method without spacer. [$\times 1$]

4. 考 察

赤外分光光度計を用いて油分を測定する方法として、日本工業規格 JIS K 0102—1974「工場排水試験方法」18. n-ヘキサン抽出物質の項に参考1として、四塩化炭素による抽出油分を波長3.4および3.5 μ （波数3,000~2,800 cm^{-1} ）で測定することが決められており、また「廃棄物の処理および清掃に関する法律施行令第6条第3号に規定する海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法（昭和51年2月27日環境庁告示第3号）」にも、やはりフロリジルカラムを通した四塩化炭素抽出油分を、波長3.5 μ 付近の吸光度で測定することが決められている。これは炭化水素のC—H結合にもとづくC—H伸縮振動の吸収の強弱で定量している。そして通常の測定方法では四塩化炭素溶液として、0.5ppmまでは定量可能と言われている²⁾。これをBC-1型ビームコンデンサーを使用して測定すると、4~5 μg まで検出できるという報告がある³⁾。しかし、この測定方法は油種の判別ができず、鉱物油と動植物油の区別はつけられない。例えば、ツバキ油の赤外吸収スペクトルは第40図のとおりで、波数3,000~2,800 cm^{-1} に石油類と同様に極めて強い吸収があり、この吸収バンドのみの測定では油種はわからない。ところが赤外吸収スペクトルを測定すると、ツバキ油のような植物油には、波数1,740 cm^{-1} 付近に脂肪酸と脂肪酸アルコールのエステルのC=Oの伸縮振動が顕著にあらわれるので、はっきりと区別がつく。また、鉱物油と動植物油が混り合っている油分の場合、すなわちn-ヘキサン抽出物質中に極性基を有する脂肪酸誘導体を含む油分には、これを分離するために活性アルミナに吸着させて、吸収されずに流出する非極性の炭化水素を、不揮発性炭化水素として鉱物油に該当させるが、この分離を確認するためには、活性アルミナに吸着させる前後の吸収スペクトルを測定して、波数1,740 cm^{-1} の吸収バンドの喪失を見る。

このほか、吸収スペクトルは油分の酸化状態を見ることができる。すなわち、波数1,710 cm^{-1} の脂肪酸カルボニルのC=O間の伸縮振動の強度の現れ方で、油分中の炭化水素化合物が酸化や重合等によってエステルカルボニルを形成していることがわかり、海洋汚染の場合は海上に浮遊している日数も、データを積み重ねることによって推定することも可能となる⁴⁾⁵⁾。

このように赤外吸収スペクトルを測定することは、いろいろな情報を提供してくれるので有効な分析手段である。ところで、従来は試料が微量になると測定が困難となっていたので、今回の実験で定量下限を調査したわけである。

実験(1)のマスク法は、測光光束のエネルギーは通常の測定方法と変わってなく、試料の拡散による油膜の希薄を防止した方法である。この方法でもかなりの微量の試料でも測定できることがわかったが、試料のセル板への移換に問題があり、操作の個人差が出易い欠点から良好な測定方法とは言えない。

実験(2)の13mm ϕ セル板法は、測光光束のエネルギーを3倍に増大できるBC-1型ビームコンデンサーを使用して、微小面積（<直径5mm ϕ ）の試料を測定する方法であるが、その場合にセル板に穴加工して試料密度を高めて、より効率を上げようとした試みであった。しかし、実験(1)と同じように試料のセル板への移換方法に問題があり、セル板の穴へ試料が全量入り難い欠点から、着想は良かったが測定方法としては良くない。

実験(3)の鏡剤法は、実験(1)と実験(2)の欠点であるセル板への試料の移換方法を、個人差の出にくいものにしたのであるが、KBr粉末と試料との混合がうまくいかず、不透明となって期待の吸収スペクトルが得られない。B重油のように着色していて不透明なものでなく、着色の度合が薄く透明な油分ならば恐らく好結果をもたらすものと思料される。

実験(4)の粉体法は、実験(3)と同様にセル板への試料の移換方法の改良を考えたもので、結果も良い有効な測定方法である。回転楕円鏡を用いた拡散反射測定法で、測光光束のエネルギーは通常測定法の2倍に増大されている。この粉体法で透過度拡大を用いれば、極微量の油分が測定可能となる。例えば、現状のIRA-2型測定器は

透過度拡大が5倍で最高であるが、拡大なしで油分の定量下限量が0.1mgであることから、5倍拡大すると定量下限量は約0.02mg位となるはずである。これをA-3型およびDS-701G型測定器のような透過度拡大が10倍までできる赤外分光光度計を使用すれば、約0.01mgまで測定できることになる。したがって、採水1ℓにつき約10ppbの油分の赤外吸収スペクトルが得られることとなり、油種判定が低濃度の油分までできて、油汚染の油濁源究明に役立つものと史料される。

さらに微量な油分を測定する装置と史料されるものに、多重全反射測定装置がある。これは、試料界面を反射面として、約17回位多重反射を行わせて、スペクトル強度を増大し、KRS-6をATRプリズムとして使用すれば、有効な赤外吸収スペクトルが得られるものと史料される。

5. まとめ

微量な油分の赤外吸収スペクトルを得るには、油分を測光部へ移換する際の損失をできるだけ少なくし、集約して試料密度を高め、光束エネルギー効率の高い測定器で測定すれば良い。いろいろと史料された測定方法を実験したところ、今回の実験では粉体法がもっとも良好な結果を得た。この方法によって、約0.01mg位の油分の赤外吸収スペクトルも測定可能という見込みがついて、油汚染調査に有力な一助になるものと確信する。

最後に、本実験に関して、全面的に協力していただいた海洋汚染調査室長 杉本喜一郎氏 ほか室員各位に対し、厚く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) U. S. Environmental Protection Agency: Oil Pollution source identification, Environmental Protection Technology, EPA-R2-73-102, P.1~P.175, 1973
- 2) 日本規格協会: 18.2 試験における問題点とその対策, 参考1. 四塩化炭素抽出-赤外線吸収法, JIS K 0102-1974「工場排水試験方法」解説, P.89, 1974
- 3) 日向野良治: 海上浮流油の採取と迅速分析法の研究, 海上保安庁研究成果報告, P.6~P.9, 昭和49年8月
- 4) 歌代慎吉: 海上に浮流する原油, 重油の経時変性について, 海上保安大学校研究報告, 第21巻第1号(第2部), P.13~P.29, 昭和50年11月
- 5) 歌代慎吉: 海上に浮流する原油, 重油の経時変性について(第二報), 海上保安大学校研究報告, 第22巻第1号(第2部), P.1~P.30, 昭和52年4月