

2 化 学 部

2-1 イオウ分析計(非分散けい光X線)による廃油中のいおうの分析

— 水分の影響について —

田畑一郎 松元郁子

1 はじめに

けい光X線を利用して、鉱油中のいおう分を分析する方法については、今まで多くの報告がなされており、従来のJIS法⁴⁾に比較して、分析に要する時間が短いこと、分析精度も高いことなどのために各方面で燃料油などのいおう分析に使用されている。

またけい光X線を利用したいおう分測定のための専用機器も製造、販売され、その利用も各方面で注目されている。

一方鉱油類の分析、試験に関して公設の試験研究機関などにもち込まれる試料は、各種の燃料油、潤滑油が主体であり、現在ではJIS法によって分析しているところが多い。

しかし1973年の石油ショック以来、ガソリンエンジンや船舶のディーゼルエンジンに使用された廃油などに1種2号重油(A重油)などを混合し、燃料油として使用する試料があり、当场においてもこのような試料の分析、試験が増加している。

このような廃油の中には水を含む場合が多く、数パーセントにもおよぶものがあるとの報告⁵⁾もなされている。

そこでこのような試料中に含まれるいおう分を非分散けい光X線分析装置を用いて分析する場合、水分の影響がどの程度あるかについて検討してみた。

2 実験方法

2-(1) 試料

ガソリンスタンドから入手したガソリンエンジン廃油と市販の1種2号重油の1対1の混合油でいづれもJISK-2275による水分測定結果は0.0%であった。

この混合油のいおう分はJISK-2263に

より分析した結果0.70%であった。

2-(2) 測定装置

掘場製作所製、掘場イオウ分析計SLFA-200形、この装置は小型X線管から照射されるX線を試料に照射し、試料中のイオウ原子を励起させ、発生したイオウのけい光X線(S-KX線)を非分散けい光X線分析法で測定する。イオウの選択は一次X線のエネルギーの選択(4.5KeVの単色X線を利用)とX線フィルターおよび波高分析器で行っている。そして装置内に比較試料とのX線強度比を比較偏位法で信号として取り出し試料中のいおう分を直接重量百分率として表示されるような演算器が組込まれている。

また測定は高速測定(一測定につき約40秒)と高精測定(一測定につき約5分)の二通りの測定ができ、試料は使い捨てのセルに入れ、その上をマイラー膜で被覆して装置にセットするようになっており、燃料油のような液状試料だけでなく、粉体や固体試料中のいおう分を測定できるようになっている。

2-(3) 実験

供試混合油に蒸留水をそれぞれ0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0%になるように加えそれぞれポリエチレン製ビン(100ml容)に100mlとる。測定直前にビンを50回上下に振とうし、すばやく測定用セルにとり装置にセット後

a) 高速測定については0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60分後

b) 高精測定については0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 分後

に測定を行った。

なお校正は石油学会で調製したいおう分 0.59% 2.07% の燃料油を使用した。

3. 結果と考察

測定結果を高速測定については図 1. に、高精測定については図 2. に示した。

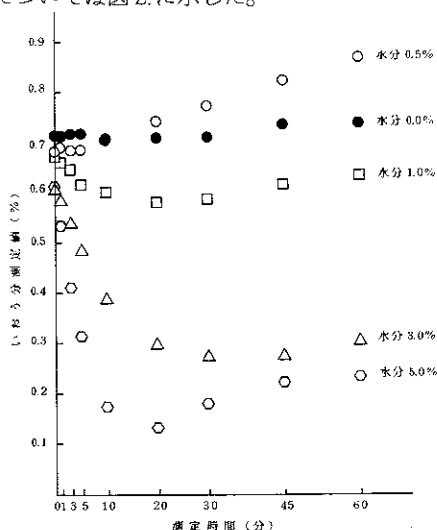


図 1 高速測定における測定値と測定時間の関係

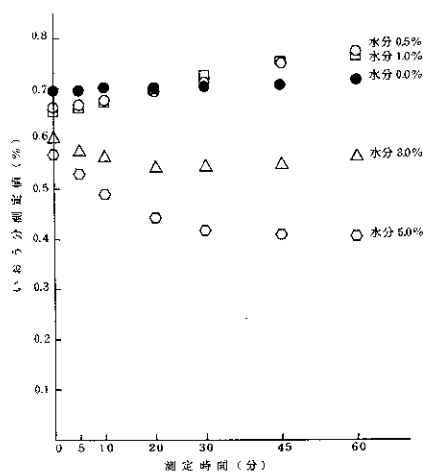


図 2 高精測定における測定値と測定時間の関係

図 1. より高速測定の場合、水分 0.5% では時間とともにいおう分の表示値は上昇し 1, 3, 5, % では下降していく傾向にあり、特に 3% および 5% では急激に減少している。水分 0.0% の場合はほとん

ど変化していない。

図 2. より高精測定の場合、水分 0.5, 1% では時間の経過とともにいおう分の表示値は上昇し、3, 5% では下降していく傾向にある。

そこで、これらの測定結果を現在広く用いられている JIS のボンベ法と比較してその繰返し精度、再現精度等について考察した。

JISK-2263 には分析における許容差を次のように規定してある。

1. 繰返し精度 (同一人同一装置の 2 回の試験結果の差)

いおう分 0.5~1.0% の試料について 0.06%

2. 再現精度 (別人別装置の二つの試験成績の差)

いおう分 0.1~1.0% の試料について 0.09%

まず繰返し精度について各試料の 0 分における測定結果に対してそれぞれの測定時間における結果との差をとりこれを表 1. に示した。

つぎに再現精度について JISK-2263 に規定する別装置は本実験に用いた装置とし、ボンベ法とを比較することにした。水分 0% における試料のボンベ法による測定結果に対してそれぞれ水分の異なる試料について各測定時間ごとの結果との差を表 2. に示した。

なお繰返し精度、再現精度とも測定結果に対して水分の補正は行わなかった。

表 1. 繰返し精度

高 速 測 定					
水分 時間 %	0	0.5	1.0	3.0	5.0
0	0.71%	0.68%	0.67%	0.61%	0.61%
1	0.00	+0.01	-0.01	-0.03	-0.08
3	+0.01	0.00	-0.03	-0.07	-0.20
5	+0.01	0.00	-0.02	-0.13	-0.30
10	0.00	+0.02	-0.06	-0.22	-0.44
20	0.00	+0.06	-0.09	-0.31	-0.48
30	0.00	+0.09	-0.09	-0.34	-0.43
45	+0.03	+0.14	-0.05	-0.33	-0.39
60	+0.03	+0.19	-0.04	-0.31	-0.38

高精測定

水分 時間 (%)	0	0.5	1.0	3.0	5.0
0	0.69%	0.66%	0.65%	0.60%	0.57%
5	0.00	0.00	+0.01	-0.02	-0.04
10	+0.01	+0.02	+0.02	-0.04	-0.08
20	+0.01	+0.03	+0.05	-0.06	-0.13
30	+0.01	+0.05	+0.07	-0.06	-0.15
45	+0.01	+0.09	+0.10	-0.05	-0.16
60	+0.02	+0.11	+0.11	-0.03	-0.17

表2 再現精度

高速測定

水分 時間 (%)	0	0.5	1.0	3.0	5.0
0	+0.01	-0.02	-0.03	-0.09	-0.09
1	+0.01	-0.01	-0.04	-0.12	-0.17
3	+0.02	-0.01	-0.06	-0.16	-0.29
5	+0.02	-0.01	-0.08	-0.22	-0.39
10	+0.01	0.00	-0.10	-0.31	-0.53
20	+0.01	+0.04	-0.12	-0.40	-0.57
30	+0.01	+0.07	-0.08	-0.43	-0.52
45	+0.04	+0.12	-0.07	-0.42	-0.48
60	+0.04	+0.17	-0.06	-0.40	-0.47

高精測定

水分 時間 (%)	0	0.5	1.0	3.0	5.0
0	-0.01	-0.04	-0.05	-0.10	-0.13
5	-0.01	-0.04	-0.04	-0.12	-0.17
10	0.00	-0.02	-0.03	-0.14	-0.21
20	0.00	-0.01	0.00	-0.16	-0.26
30	0.00	+0.01	+0.02	-0.16	-0.28
45	0.00	+0.05	+0.05	-0.15	-0.29
60	+0.01	+0.07	+0.06	-0.14	-0.30

表一.1より表中の太線の上部は許容差内で下部は許容差外である。

高速測定、高精測定のいずれも水分0%の試料の場合、測定時間60分までは許容差内であるが試料中の水分量が増加するにしたがい測定結果は短い時間で許容差外になる傾向がみられ、水分0.5%の試料の高速測定では、20分、3%になる

と1分で許容差をこえた。

高精測定についてもほぼ同じ傾向がみられるが高速測定に比較してやゝ時間が長くなっている。

表一.2より再現精度についても繰返し精度と同じような傾向がみられた。

以上のことより繰返し精度と再現精度の両方とも満足する測定条件は次のようになる。

	高速測定	高精測定
水分0%の試料	60分後でも良好	60分後でも良好
" 0.5 "	30分まで	30分まで
" 1.0 "	5分まで	20分まで
" 3.0, 5.0 "	不可	不可

したがって本実験の条件では水分を3.0%以上含む試料については測定結果が大きな誤差をもつことになり、このような試料を測定する場合には、測定前に水分を除く前処理が必要となる。

一般に燃料中には0.01~0.06%程度の灰分が含まれており、油溶性化合物としてあるいは水粒とともに細かく分散して油中に存在しているといわれている。この灰分の主なものはバナジウム、

ニッケル、鉄などであり、これらの成分や微量水分のけい光X線の吸収効果はほとんど無視できる程度のものといわれている。また水分2.0%を含む燃料油のけい光X線によるいおう分析においてけい光X線の絶対強度にはそれほどのバラツキはないという報告もある¹⁾。

しかし潤滑油中には基油の品質改良だけでなくカルシウムやバリウムなどの添加剤を配合して、その品質を向上させている。

したがって本実験の試料のように使用済のエンジンオイル中にはこれらの添加剤のほかエンジンの摩耗による金属類の混入によるスラッジ等も含まれていることも考えられることなどから試料の調製後、時間が経つに従い水分あるいはスラッジなどがX線照射面に沈降して試料の不均一化をきたしマトリックス効果、マイラー膜表面の一定化を妨害したこと、校正に燃料油の標準試料を用い

たことなどのため、再現性のよくない測定結果がえられたのではないかと考えられる。

なお市販の燃料油についての測定結果を参考までに次に示した。

試料	高速測定	高精測定	ボンベ法
B重油-1	1.95%	1.95	1.96
B重油-2	1.94%	1.93	1.98
C重油	1.88%	1.87	1.88

これらの結果は数回測定しその平均値であり、いずれも繰返し精度、再現精度とも許容差内にあり、水分はJIS-K2275により測定したが0.0%であった。

このように燃料油については良好な結果が得られた。

4 おわりに

市販の非分散けい光X線イオン分析計により廃

油と1種2号重油(A重油)の混合油中のいおう測定時における水分の影響を検討したが

- 水分のほとんどない試料についてはほぼ良好な
- 水分3%以上の試料では誤差の大きい
- 水分0.5~3%を含む試料については試料調整後測定するまでの時間が短いほど良好な結果が得られることなどがわかった。

(参考文献)

- (1) 渋谷陽子、西山英輔、柳ヶ瀬健次郎
分析化学16,123,(1967)
- (2) 柳ヶ瀬健次郎 分析化学18,132,(1969)
- (3) 長谷川恵之、梶川正雄、岡本伸和
分析化学13,93,(1964)
- (4) JISK2263, 2273, 2541, 2547,
- (5) 小川 斉 PPM4,60,(1973)
浅田栄一、貴家恕夫、大野勝美
X線分析 共立出版社(昭和48年発行)

2-2 大島紬工場廃水の処理対策

養輪迪夫 伊藤博雅

1 はじめに

大島紬工場から排出される廃水は、絹糸の精練や染色などの工程から排出されるものがおもである。

染色は、化学染色による染色と植物染めあるいはどろ染めなどがある。

精練や染色、などを一貫して行って排水量も一日30m³あるいは50m³を超えるような比較的規模の大きな工場は少なく、大部分は規模が小さく化学染色を主体とし、排水量も少ない。

また、精練、植物染、あるいはどろ染めを専業で行っている工場もある。

染色廃水は着色しており、そのまま放流された場合、溝や河川などを汚濁し、附近住民より苦情が生じることなどから、鹿児島市では、環境を良

くする条例を定め、染色排水を脱色して放流することを義務づけられている。

このようなことから、大島紬工場の各種の工程より排出される廃水の処理法を検討してきたが、その結果について報告する。

2 大島紬工場廃水の水質

2-1 化学染色廃水の水質

化学染色に使用されている染料は、おもに直接、酸性、含金の各種染料で、染色助剤として、酢酸や、酢酸アンモニウム、界面活性剤などが用いられている。

表1に染色廃水の分析例を示す。