

分析雑感

理事（総務担当） 船尾尚志

分析という言葉は化学大辞典で調べてみると、自然科学においては物質を対象とし、おもに解析的方法によってその本性を明らかにすることであり、日本語の分析の語源は、分は刀をもって八つ切りに分ける意味、析はオノ（斤）をもって木を割り砕くこと、すなわち分も析もともに複雑な物質や現象を細分化し、単純化し、既知化する方向に思考しながら、そして自然科学を思考しながら自然科学を探究する科学思想の一つである。

この思想に立脚して物質を解析し、化学種やその存在比を決定するところの化学的な技術が化学分析であり、物理的な技術・技法が物理分析である。

また技術の底流をなすところの学問体系もしくは化学の一分野を分析化学ということである。

私は、雑な性格だけに分析は不得手であり、分析だけは御免りたいと思っていたが、世はままならぬもの、いつのまにか、いかにも分析を心得ていると周りからみられたのか、分析以外に使いものにならなかったのか、ずるずるとこの道へはまりこんでしまったのである。

化学の道へ入って先づ最初にお世話になったのが化学天秤である。

「天秤は定量分析を行うものの生命たる事、恰も武士の日本刀に於けると同様でなければならない。天秤を不注意に使用して顧みないのは化学学生最大の恥辱であることを忘れてはならない。」ということ、朝な夕な天秤の清掃管理をさせられたものである。天秤室には学生用として30台の天秤が両側に配置され、過去40年もつぎと偉大な先輩達が同じ教育方針に即り取扱ったであろう天秤に相対すると、自ずと思わず襟を正さずには居られなかった。

そういう意味で日本一の天秤室であったが、このたび校舎移転によってこの天秤が全部廃棄処分された話を聞いて誠に残念に思う。天秤を愛すること、ひいては職場を愛し、国を愛し、人類を愛することにもつながり、愛の精神は仕事をする以前の基本的な、もっとも大事なものの一つであると思う。また学校が貧乏であったせいもあって、教授から学生諸君は立派な装置を与えられないと、仕事ができないと思っているだろうが、創意工夫によって装置を組立てて測定をなささいという教育を受けたものである。

今日の高度経済の発展の結果、物質文明の恩恵を受けすぎて、人間の仕事が単純化されてくると、人間性無視の傾向が大きくなり、それを解決する一手段として創造性の開発などの講習会が開催されるようになって来た。

仕事の楽しさ、人間の働きがいや生きがいなどは創造性を無視して解決することは困難であろう。

企業内における分析の大事な仕事の一つは装置の物質収支を満足させることであり、もう一つは工程中の微量不純物の解明にあると考えている。

微量不純物の解明すなわち構造決定は、最近の機器分析の目をみはるような進歩に支えられて、年毎に以前ほど苦勞をしないですむようになってきた。私も数ヶ月要してある微量不純物の構造決定に苦難の道を歩んだことがあった。苦しければ苦しいほど解決の喜びはいい尽くせないが、今日のような機器分析が発達していない20年も昔に当時の化学者は元素分析と化学反応だけで私が行った仕事と同じことを見事に解明してしまっていたことを、後の文献調査から判明した時は先人に涙々と頭を下げざるを得なかった。

計量事業者として、データの中立性・客観性・信頼性が大事であり、とりわけデータの信頼性は欠くことのできないものである。ところが分析者にとって最大の悩みは、真の値は神のみぞ知るところではなかろうか。

依頼者の期待値と分析値との間にズレがあるとき、データはおかしいということになる。このような言葉は分析を経験された方々には必ず一度や二度耳にする言葉である。

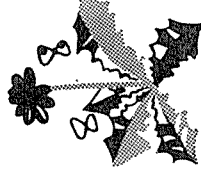
試料が採取された現地をよく確認することも大事なことであるが、このような時、頼りになるものは知らぬ標準物質と妨害物質の影響に対する技術以外にないであろう。

分析者は異常な分析値であるとわからなくとも、少なくとも異常値であるかも知れないということを感じることがある。そのようなことは分析をした者が一番よく気づく問題であり、その時が一番大事なのである。

登山者は道に迷った時、ためらわずに分れ道までもと来た道をひきかえすということを聞いているが、分析者としても同様で原点に戻りそして考えることである。計算の際の桁数のとりまちがいの単純なミスや、250 ml容メスフラスコを使用すべきところ、200 ml容のものを無意識のうちに使用していてデータがおかしかつたという経験もある。

ともかく分析という商売は、気苦勞の多いまことに因果は商売であると思う。

しかし、我々の仕事は国民の健康を維持し、住みよい環境を目指すものだけに、その責任は重大であり、その任にあたる誇りと使命感にもえると共に、また才能を生かせる職場であり、気持のよい人が多い職場であるとともに将来の不安がない理想の職場づくりに明日もまた頑張りたいと念願している。



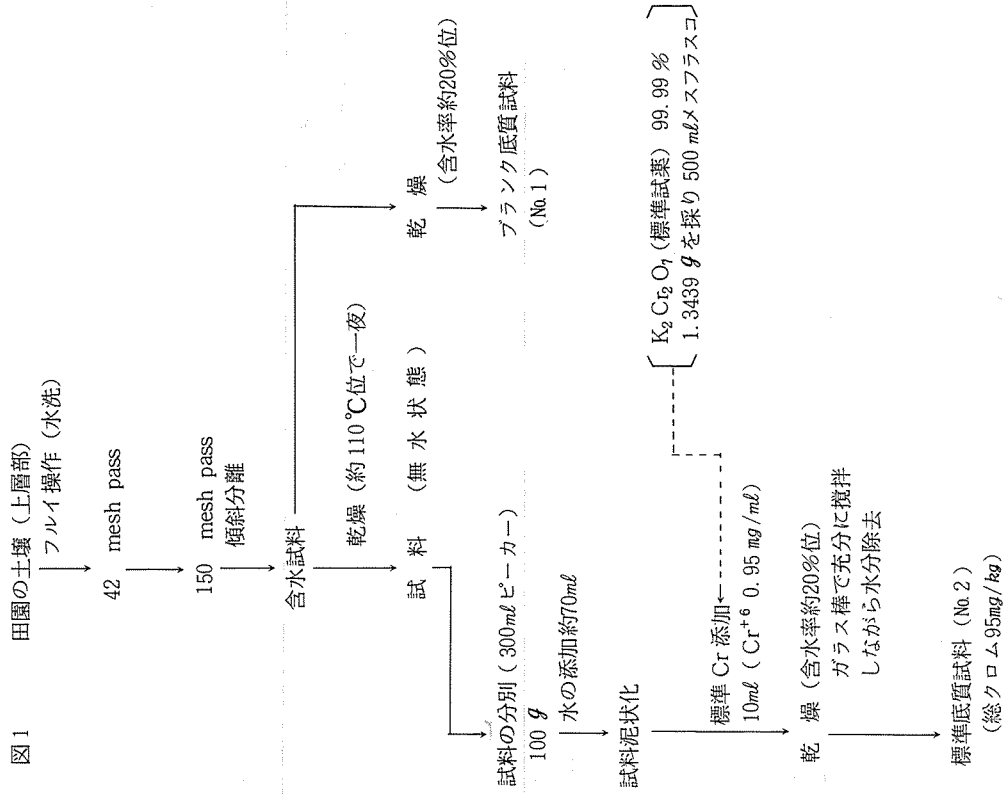
技術部会活動

底質中の総クロム分析に関する クロスチェックの報告

水質、精度管理各専門部会

水質部会としては、本年度の分析方法の検討項目としてS 53.9 底質中の総クロムの分析方法をとりあげることとし、S 53.10 協和ガス化学工業分析センターで標準試料を作成し部会員に配布、精度管理部会と共催で検討を行ったので報告します。

1. 試料調整



2. 分析方法

- 1) 指定法 環水管第120号（昭和50年10月28日）「底質調査方法について」中の9.3イ 原子吸光度法
- 2) 任意法 各機関の任意による方法
3. 測定回数 3回のくり返し（各試料毎、各方法毎）

4. 結果

1) No.1 試料

表-1

方法	Lab. n	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}	$\sigma \bar{x}$	CV(%)	R-Rチャート		(ppm)
		1	2	3	4	5	6	7	8				\bar{R}	$\bar{R} \pm A_2 \bar{R}$	
指定法	1	50.0	41.0	—	13.6	66.7	77.0	60.8	45.8	54.7 (k=6)	22.7	41.5	7.3	62.2 ~47.2	18.8
	2	47.6	40.7	—	22.6	66.3	82.0	67.7	40.2						
	3	50.0	41.0	—	26.8	67.0	97.1	67.7	—						
任意法	\bar{x}	49.2	40.9 (—)	20.8	66.7	85.4	65.4	(43.0)		55.2 (k=5)	18.5	33.5	3.9	59.2 ~51.2	10.0
	R	2.4	0.3 (—)	13.2	0.7	20.1	6.9	(5.6)							
	1	39.4	56.0	40.1	39.0	—	82.0	54.9	44.5						
任意法	2	42.9	53.6	36.6	39.8	—	88.2	55.7	42.4	55.2 (k=5)	18.5	33.5	3.9	59.2 ~51.2	10.0
	3	42.9	51.7	—	39.8	—	86.1	58.2	—						
	\bar{x}	41.7	53.8 (38.3)	38.8 (—)	85.4	56.3	(43.5)								
任意法	R	3.5	4.3 (3.5)	2.0 (—)	6.2	3.3	(2.5)			55.2 (k=5)	18.5	33.5	3.9	59.2 ~51.2	10.0

() 数字は解析値に含めず。
— は欠測値以下同じ。

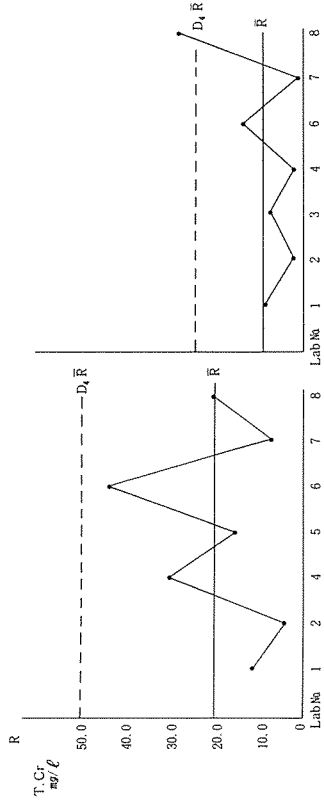
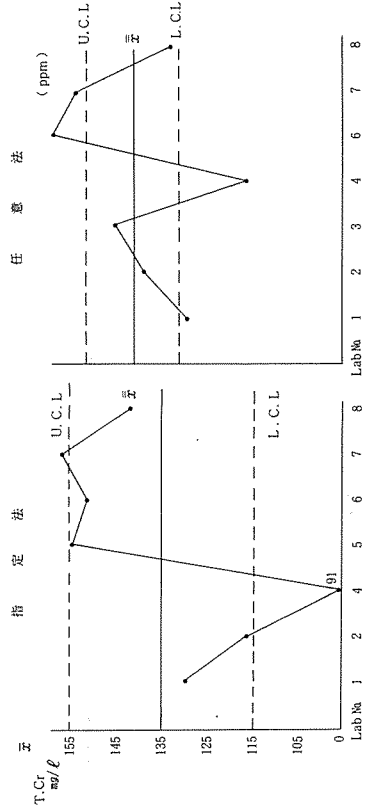
2) No.2 試料
表-2

方法	Lab. n	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}	$\sigma \bar{x}$	CV(%)	R-Rチャート		(ppm)
		1	2	3	4	5	6	7	8				\bar{R}	$\bar{R} \pm A_2 \bar{R}$	
指定法	1	122	118	—	94	149	130	155	156	135.0 (k=7)	24.5	18.1	19.1	154.5 ~115.5	49.2
	2	134	113	—	79	165	152	162	136						
	3	134	116	—	109	151	174	157	136						
任意法	\bar{x}	130	116 (—)	—	91	155	152	158	143	141.9 (k=7)	13.6	9.6	9.1	151.4 ~132.6	23.4
	R	12	5 (—)	—	30	16	44	7	20						
	1	133	139	150	125	—	154	155	145						
任意法	2	123	138	147	126	—	163	155	117	141.9 (k=7)	13.6	9.6	9.1	151.4 ~132.6	23.4
	3	133	140	154	128	—	167	156	135						
	\bar{x}	130	139	150	126 (—)	—	161	155	132						
任意法	R	10	2	7	3 (—)	—	13	1	28	141.9 (k=7)	13.6	9.6	9.1	151.4 ~132.6	23.4

() 数字は削除

̄-R チャート

図-2



3) No.2の標準値の変動について

各機関毎にNo.2とNo.1の平均値の差は下表のようになる。標準値 (μ) : 95 ppm

表-3

() は μ との比

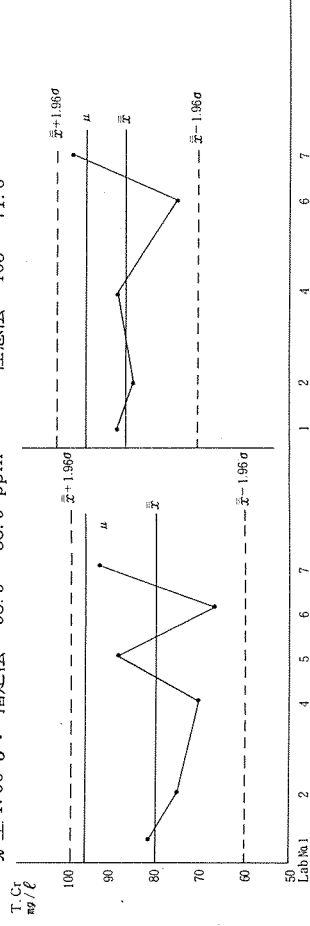
方法	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}	σ	CV%
指定法	80.8 (85)	75.1 (79)	—	70.2 (74)	88.3 (93)	66.6 (70)	92.6 (97)	(100.0)	78.9 (83)	10.2	12.9
任意法	88.3 (93)	85.2 (90)	(111.7)	87.2 (92)	—	75.6 (80)	98.7 (104)	(88.5)	87.1 (92)	8.2	9.4

() 数字は削除

図-3

$\bar{x} \pm 1.96 \sigma$: 指定法 98.9 ~ 58.9 ppm

任意法 103 ~ 71.0



5. 分析方法に関する各機関のコメント

1) 指定法についてのコメント

表-4

項目	分析所						
水分含有率	1	2	3	4	5	6	7
No.1	16.2%	16.10	17.08	16.6	16.4	15.9	16.3
No.2	26.8%	26.26	22.71	26.6	25.5	23.1	22.8
灰化温度 (°C)	550	"	"	"	"	590	550
時間 (時間)	2	"	"	"	"	"	"
融解 使用するば 回数	Ni(50ml/容) 1	Pt (15ml/容) "	"	Pt "	"	"	" (皿)
留意点	融解剤: Na ₂ O ₂ 融解温度 900 °C 5分 (電気炉) Ni ルツボ: 50ml フタ付	(電気炉) 550 °C まで 4 Hrs (メツケルバーナー) 20分 熔融		試料No. 1 について て試料約 2 g 採取し たので HF 処理を 20ml づつ 2 回、 熔融も 2 回行った。	加熱融解を完全に するためガスバーナー 2 本使用		
クロム酸塩浸出温度 (°C)	90	100		90	80~85	95	100
時間 (時間)	0.25	1		2	2	1	0.2
温水洗浄 液温 (°C)	20	60 温水		90 温水	80 温水	90 温水	100 温水
使用量 (ml)	50	140		30	80~100	200	50
抽出操作 液温 (°C)	常温	18.5		22	常温	20 位	室温
pH	抽出 pH 約 1	約 (pH 試験紙) 手操作		2 以下	1.2		1.8
振りませ方式 抽出回数	機械式シェーカー 1	"		シェーカー(10分) "	シェーカー(10分) "	シェーカー(10分) "	シェーカー(10分)
留意点	なし	TOA-MIBK 層 が白濁したので No.6 ろ紙を使用 (TOA 3 ml を MIBK で溶かし 100 ml とした)	振とう抽出後 MIBK 層と水溶液 が分離しにく いので 30 分静置 後ローレットに ガラスワールをつ め無水硫酸ナトリ ウムを数滴加水	熔融液中和の際 急激な CO ₂ 発生 に注意し中和付 近ではバーナー で緩急に加熱残 存 CO ₂ を追い 出した。	振とう後 30 分静 置し小型遠心分 離管に移し 2,000 rpm 10 分間操作 する		クロム酸塩を浸 出した後、ろ過 し中和して定容 とするとなっ ているが Al, Fe が多量に含ま れているサンプ ルなので中和時 Al(OH) ₃ が沈 するので中和操 作は省いて行 った。
測定 測定までの時間	1.5	1		1	1~2	0.4	1~1.5
特 記 事 項	一番の問題点は アルカリ融解で NO ₂ O ₂ のみの融 解でも試料をか けて長時間を かけて融解する 必要がある。但 し NO ₂ O ₂ -Ni ルツボでは、長 く融解するとル ツボが溶ける恐 れがある。	融解物を温水中 でルツボに完全 にとり出すのに 苦労した。 TOA-MIBK の白濁原因不明		指定法不慣れの ため検討を要す る指定法の方に 高い結果を期待 したが逆であり、 指定法の習熟を 待たねばならな い。 特に No.1 指定 法はパラツキが大 きく融解の時点 で十分灰化でき ないかと思う。	加熱融解を完全 に行わないと測 定値が低くなる ようだ。 クロム標準溶液 も測定当日に調 製した方がよい。		

2) 任意方法の概要

ア 原子吸光度法

(ア) No. 2 分析所

ニッケルをつばを使用する方法で分析方法記載と同じであるが、付記箇所は次のとおりである。

- 25ml Ni つば使用 • 0.1 g Na_2O_2 を加えて約15分煮沸 • 250 mlメスフラスコに移し入れ約20分間静置 • 最初の50mlを捨て 100 mlを 250 ml ロートに移す。

(イ) No. 3 分析所

試料精秤 → 100mlピーカー → 放置 → 加熱 → 液量が20ml位
 HNO_3 10ml / 水約20ml / HNO_3 NCl 20ml (激しい反応が (おさまるまで) (ホットプレート))

→ 加熱 → 液量が20ml位迄 → 冷却 → 加熱 → ろ過 → 100 ml
 HNO_3 10ml (ホットプレート) / H_2 50ml (ペーパー) (5種B) / 温 HCl (1+10) / メスフラスコ / で洗浄

→ 定容 → 正確に10倍希釈して原子吸光
 水

イ 吸光度法

(ア) No. 1 分析所

試料の分解は指定法と同一 (Na_2O_2 融解)

試料液分取 → (1+1) H_2SO_4 中和 → (1+1) H_2SO_4 0.1 N - ジフェニルカルババジド液発色 → 全体を50mlとする → 540 nm で吸光度測定

(イ) No. 4 分析所

湿式分解 (硫一硝酸) - 吸光度法 (ジフェニルカルババジド法)

試料採取 → 分解 → H_2SO_4 揮散 → ろ過
 (100mlゲルガラスコ) H_2SO_4 10ml / NNO_3 (ペーパー上) / 十分に分解する (H_2SO_4 がほぼ) / まで HNO_3 注加 (はくくなるまで)

ろ液の H_2SO_4 濃度を約 3.6 N とする 5 W/V % クペロン 溶液 5 ml 過マンガン酸カリウム滴下 (微紅色まで) / 除鉄 → 水層 → 加熱分析 → H_2SO_4 → 水で 100 ml 定容
 クロホルム層 (砂 溶上) / HNO_3 揮散 (検 水)

→ 検水分取 → 10N Na_2SO_4 1 ml → 冷却 → 比色 540nm
 過マンガン酸処理 (微紅色まで) / 飽和 NaF 溶液 5 ml 1 W/V / ジフェニルカルババジド溶液 0.5 ml

(ウ) No. 6 分析所

試料 0.5 g を Ni を Ni つばで灰化 → 過酸化ナトリウム 5 g で融解 → 浸出後、過酸化ナトリウム 0.1 g で煮沸 → ろ過 → 硫酸酸性 → 過マンガン酸カリで酸化 → 尿素 Soln + 亜硝酸ナトリウム Soln を加え振とう → ジフェニルカルババジドで発色 10 分後吸光度測定
 同じサンプルにエタノールにて還元後、尿素亜硝酸ナトリウムを加えジフェニルカルババジドにて発色したものを対照液に使用

(E) No. 7 分析所

ジフェニルカルバジド法

。前処理

試料採取——白金皿——灰化——冷却——(1+3) H₂SO₄ 数滴——砂浴上で加熱——冷却——HF 5 ml
 No. 1 0.5~1.5 g (550°C×2 h)
 No. 2 0.3~0.8 g HF 20 ml

強熱——冷却——融解——冷却——ピッカーへ移し加温——ろ過
 (300°C×5 min) Na₂CO₃ 5 g (900°C×20 min) 温水 20 ml (100°C/10 min) (NO.5 Bろ紙)
 Na NO₃ 0.3 g

——洗浄——メスフラスコへ
 (100°Cの温水15 ml×5回) (100 ml)

※ 公定法では、中和することになっているが、中和することにより Al(OH)₃ が多量に沈でんし、それに Cr が吸着される恐れがあるため、行わなかった。

。分析方法

ピッカーに検水をとる 20 ml —— 中和 —— 攪拌 —— 0.3% KMnO₄ 2 滴
 (対照側と 2 個採取) (1+1) H₂SO₄ (1+1) H₂SO₄ (スターラーで 10 min) (対照側はエタノール 5 滴)

煮沸 —— 冷却 —— 攪拌 —— 試験管 (50 ml) —— 振とう ——
 (5~10 min) 20% NH₂CONH₂ 0.5% NaNO₂ に移す (ジューカーで 5 min) H₂O で全量 2 滴 を 45 ml とする。

恒温槽へ —— 1% ジフェニルカルバジド —— 50 ml とする —— 放置 —— 吸光度測定 (540 nm 10 mm ガラス)
 (15°C) 2 ml

6. 参加機関名

- (財) 新潟県環境衛生研究所
 (財) 上越公害分析センター
 (社) 新潟県環境衛生中央研究所
 (財) 日本気象協会新潟公害試験所
 (株) サン化学新潟分析センター
 電気化学工業新潟工場分析センター
 協和ガス化学工業株中森工場分析センター
 (株) 環境技研 (順不同)

捕集されたためではないかと思う。

。方法別; No. 1、No. 2 ともに任意法が好成绩であった。熟練度の問題ではないかと考える。また試料毎の方法間の差は認められなかった。

2) 正確度

。表-3 の () 数字で明らかのように、任意法が、指定法よりもすぐれた結果であった。図-1 とくに各機関ともすべて向上している。図-3 では μ 値はそれぞれ \bar{x} の 95% 範囲内に入っている。

3) その他

。今回は欠測が目立った。切角のデーターが解析に貢献しないことによるのでは非条件は守って頂きたい。

今回のクロスチェックは、次の機関が調製、解析を担当した。

試料調製担当 協和ガス化学工業分析センター
 解析担当 (株) 上越公害センター

1) 精度
 。試料別; No. 1、No. 2 では No. 1 が格段に悪く、No. 2 の精度は良好であった。これは No. 2 に約倍量の T、Cr に相当する K₂C₂O₇ 試薬を加えてあり、この K₂C₂O₇ 中の Cr が定量的に

(文責 (財) 上越公害分析センター 宮崎
 協和ガス化学工業分析センター 船尾)

飲料水における蒸発残留物と導電率の関係について

(財) 新潟県環境衛生研究所

1. はじめに

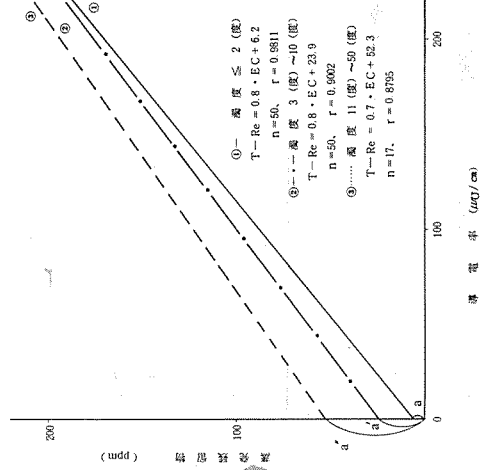
飲料水のような澄明な水では蒸発残留物（以下T-Re）や導電率（以下EC）は溶解性物質（以下S-Re）に大きく依存する。このような水ではECとS-Re（≒T-Re）は密接な関係にあるといわれ、上水試験方法¹⁾では $EC \times 0.5 \sim 0.8 \approx S-Re$ と記載されている。また $T-Re = S-Re + SS$ であるので、SSの指標として濁度を用いてこれらの関係について確認してみた。

2. 分析データの解析概要等

データの収集は飲料水分析データより、ランダムサンプリングした。サンプリングしたデータの濁度の程度について調べてみると、濁度10度以下の試料が94%を占めるので、濁度2度以下、3～10度、11～50度（5%）にて区分し各区分における、T-ReとECの関係調べてみた。

結果は図のとおりである。

図



(1) 濁度 ≤ 2 度 (飲料水基準²⁾ 以下)

図中①にて示した。

$$n = 50 \quad r = 0.9811$$

$$T-Re(\text{ppm}) = 0.8123 \cdot EC + 6.1972$$

上式の相関関係を有する。この場合、濁度による影響は極めて小さくT-Re値は殆んどS-Re値に依存していることが解る。また非常に相関があり精度よくEC値からT-Re値を推定出来る。

(2) 濁度 3 度～10度

図中②にて示した。

$$n = 50 \quad r = 0.9002$$

$$T-Re(\text{ppm}) = 0.7552 \cdot EC + 23.9042$$

上式の相関関係を有する。この場合、わずかではあるが濁度の影響を受けるために①のT-Re/ECに比べ、②のT-Re/ECは全体的に大きくなりグラフは押しあげられた形となっている。よって図中aは濁度として判断される。

(3) 濁度 11 度～50度

図中③にて示した。

$$n = 17 \quad r = 0.8795$$

$$T-Re(\text{ppm}) = 0.6989 \cdot EC + 52.3070$$

上式の相関関係を有する。この場合には、さらに濁度の影響を受けやはり②同様の傾向にある。

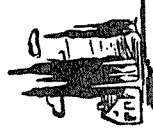
3. おわりに

濁度51度以上の試料については $r = 0.1774$ が得られたが、その数も極めて少なく飲料水においては特例と思われるので図示しなかった。

ECの測定とT-Reの測定において、その迅速性、簡便性、及び飲料水基準²⁾のT-Re=500ppmを合わせ考慮した場合、濁度のある範囲内においては十分な有効性を持ってEC値よりT-Re値を推定出来ると考える。

<文献>

- 1) 上水試験方法 (日本水道協会) 1970年版
- 2) 昭和53年8月31日付厚生省令第56号 (担当 佐藤・長沼)



協議会ニュース

副会長に山下理事を選任

昨秋来欠員となっていた当協議会の副会長に、現総務担当理事山下修司氏(財)日本気象協会新潟公署試験所長)を充てることと了承された。これは2月5日開催の役員会において決定されたもので、今後は総務担当理事兼任のまま副会長の職務を行うことになり、その手腕が期待される。

技術専門部会を統合

—精度管理・水質・大気の3部会—

1月19日開催された技術部専門部会長会議において、本年度の活動を反省すると共に、密度の高い専門部会とするために、精度管理部会、水質部会(飲料水、水質、放流水、生物)、大気部会(大気関係、ごみ質外)の3部会に統合することに内定し、役員会、総会の了承を得ることとした。

正会員名簿

検査機関名	電話	住所
(財)新潟県環境衛生研究所	T 959-02 窓(02569)3-4509	西蒲原郡吉田町法花堂
(財)新潟県保健衛生センター	T 951 窓(0252)67-8191	新潟市白山浦2-180-5
(社)新潟県薬剤師会試験検査センター	T 951 窓(0252)67-2131	新潟市川岸町1-47-1
(財)上越公害分析センター	T 942 窓(0255)43-7664	上越市西本町4-15-31
(社)新潟県環境衛生中央研究所	T 940 窓(0258)28-0277	長岡市大島本町2-542
(財)日本気象協会新潟公署試験所	T 951 窓(0252)47-7728	新潟市幸西4-4
(社)新潟市・豊栄市・北蒲原郡医師会検査センター	T 957 窓(02542)4-1145	新潟市大手町1-14-14
(株)サン化学新潟分析センター	T 950 窓(0252)73-8176	新潟市末広町9-39
電気化学工業(株)青海工場デンカ分析センター	T 949-03 窓(025562)2-3111	西頸城郡青海町大字青海2209
協和ガス化学工業(株)中桑工場分析センター	T 959-26 窓(02544)3-2360	北蒲原郡中桑町協和町4-7
旭カーボン(株)工事部分析センター	T 950 窓(0252)74-1211	新潟市鶴島町2
環境技研(株)	T 950 窓(0252)84-6500	新潟市細川原 686へ

(順不同)

賛助会員名簿

団体名	電	話
多田理化(株)新潟営業所	新潟(0252)	43-1709
北陸工機株式会社	上越(0255)	43-2434
タケショー科学株式会社	新潟(0252)	41-0671
株式会社ニチエー	新潟(0252)	65-1151
株式会社マルタケ	新潟((0252)	45-1171
株式会社マルタケ医器器械店	新潟(0252)	28-0303
東洋科学産業(株)新潟営業所	新潟(0252)	28-3425
金剛薬品(株)新潟営業所	新潟(0252)	43-2261
株式会社小木医器器械店	新潟(0252)	28-2886
株式会社ニイガタメデカルサービス	新潟(0252)	68-5081
鐘通化学薬品株式会社	新潟(0252)	23-6591
和光純業工業(株)東京支店(金子薬品株式会社)	東京(03)	270-8571
池田理化工業株式会社(新潟営業所)	新潟(0252)	69-5161
富山(0766)	21-3215	
新潟(0252)	47-9277	
合資会社吾妻計器	新潟(0252)	47-8386
株式会社広川製作所	新潟(0252)	29-2616
寺井科学器械株式会社	新潟(0252)	29-1198

(順不同)

編集ノット

- 例年なら立春を過ぎても凍ても凍てつく寒さなのに、暖冬異変で編集子は窓辺に陽ざしを一杯うけながら編集を終えた。
- 気苦労の多い分析屋さんの一端を船尾理事から雑感としてまとめて頂いた。
- 底質中の総クロム分析のクロスチェックはなかなか難解だったらしい。その中でも機関の参加が少ないのが気になるところ……
- ともあれ本年もよろしくお願ひします。(事務局 葉事衛生課 TEL 23-5511 内線 3224)