

一見して濁りがない水溶液中の浮遊物質に関する共同実験

埼環協技術委員会（大内敏郎・竹森利則・
箕田芳幸・倭文秀一・天野朋子・吉田拓也・
高橋紀子・岩本幸代・小泉四郎・渡辺季之・
浄土真佐実・齋藤友子・村井幸男[®]）

1. まえがき

厳密な意味合いにおいて「浮遊物質」と「懸濁物質」は違う。仮に澄明な微細粒子が水中に浮遊しているとき、「浮遊物質」に該当するが「懸濁物質」ではない。現実には、「浮遊物質」は「懸濁物質」とも呼ばれ、水の濁りの原因となる物質であり、孔径 $1\mu\text{m}$ のフィルターを通過しない物質として捉えられて、殆どの場合において問題は顕在化していないようである¹⁾。ただ、浮遊物質は微細なコロイド粒子から大きな粒子、或いはゲル状のものまで様々な大きさで存在し、組成的には有機系、粘土系、水酸化物系、無機塩類系などが想定されるので、澄明な微細粒子が浮遊することは十分あり得る。

埼玉県環境計量協議会技術委員会は、平成12年、カオリン及び鉄みょうばんを用いて試料を調製し、浮遊物質に関する共同実験を実施している²⁾。共同実験結果は相対精度（再現精度）として2～5%の範囲にあり満足できるものであった。平成12年の共同実験結果を踏まえた上で、「実試料の受託分析では濁りが見えない試料であっても、浮遊物質としての定量値が得られることがある」、「ろ紙上に捕捉された浮遊物質をどれだけの量の水で、何回、どのようなしぐさで洗うのかは統一されていない」、「カオリン及び鉄みょうばんを用いる共同実験は極めてよい条件下での精度を算出したが、実際はもっと悩ましい試料が多い」などの率直な議論が技術委員会内部で交わされた。「懸濁物質」がなくて濁りは見えないが、澄明な微細粒子が「浮遊物質」として存在する系が浮かび上がってきた。

測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ることが埼玉県環境計量協議会技術委員会のミッションである。平成17年度第2回のテーマは、上述の観点から「一見して濁りがない水溶液中の浮遊物質に関する共同実験」とした。

2. 共同実験の実施内容

2. 1 共同実験配布試料

(1)A 試料 [けい酸ゲル溶液]

けい酸カリウム溶液（関東化学製、 SiO_2 として18.0～21.0%）30mLをビーカーに採り、ポリエチレングリコール溶液（和光純薬製、平均分子量 $20,000\pm 5,000$ 、0.5g/L）100mLを加え、更に塩酸（1+1）150mLを徐々に加えた後、ときどきかき混ぜながら約30min間、80～100℃に加熱しゲル化させた。一夜放置後、ゲルが十分細かくなるまでよくかき混ぜ、2L トールビーカーに移し入れ、水で2Lに定容とした。回転子を入れてマグネチックスタ

ーラーでよく攪拌した後、スターラーを止めてしばらく静置し、上層の 1/3～1/2 を容量 15L のポリ容器に採取して水で 13L に定容とした。透明なゲル状物質が浮遊している水溶液である。

(2)B 試料 [無機塩類高濃度溶液]

硫酸ナトリウム (関東化学製) 1000g 及び硫酸アルミニウムアンモニウム {関東化学製、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ } 200g を水道水約 5L に溶かし、硫酸カルシウム (2 水塩) (関東化学製) 20g を加えてよく攪拌した。静置後、デカンテーションを 2 回繰り返して、かすかに濁って見える状態を作って 13L に水道水で希釈した。

2. 2 共同実験参加事業所

表 1 の 29 事業所から結果の報告があった。

2. 3 実験要領

(1)分析項目及び分析方法

配布した水溶液中の浮遊物質濃度 (濃度) を求め、報告することとした。分析方法は特に指定しなく、日頃採用している方法で行って欲しいと要請した。

(2)送付試料

2.1 で調製した A 及び B 試料を、かき混ぜながら個々の容器 (250mL アイボーイ) に小分けして、各社宛に A 及び B 試料を各 2 本送付した。

(3)繰り返し測定

A 及び B 試料について、日を変えて 2 回繰り返し測定を行い、その結果 (濃度) を報告してもらった。

(4)実験条件のアンケート調査

共同実験に参加した会員各社には、併せて分析方法の実験条件をアンケート方式で回答していただいた。

表 1 共同実験 (一見して濁りが無い水溶液中の浮遊物質濃度) 参加事業所

番号	事業所名
1	(株)宇部三菱セメント研究所 埼玉センター
2	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター
3	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所
4	(株)環境管理センター 北関東支社
5	(株)環境工学研究所
6	(株)環境総合研究所
7	環境メッシュ
8	関東化学(株) 草加工場
9	(株)関東環境科学
10	(株)熊谷環境分析センター
11	(社)埼玉県環境検査研究協会
12	(株)産業分析センター
13	ジャパンアースプロテクト(株)
14	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
15	大日本インキ環境エンジニアリング(株) 戸田研究所
16	(株)高見沢分析化学研究所
17	中央開発(株) 土壌分析室
18	中央化学産業(株)
19	寺木産業(株)
20	(株)東京久栄
21	東邦化研(株) 環境分析センター
22	同和ハイテック(株)
23	内藤環境管理(株)
24	日本環境(株) 埼玉支店
25	(株)ビー・エム・エル
26	北炭化成工業(株)
27	松田産業(株) 生産本部 開発センター
28	三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター
29	山根技研(株)

3. 実験結果と考察

3. 1 外れ値の処理等

3. 1. 1 回答内容

試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各分析所で採用の条件一覧は、表 2 のとおりであった。なお、表 1 と表 2 の並び方はランダムの関係である。

表2 一見して濁りがない水溶液中の浮遊物質量共同実験回答結果一覧

分析機関	A試料の測定結果(mg/L)				B試料の測定結果(mg/L)				分析日		ろ過材の種類	ろ過材の予備処理	空試験補正	天秤の種類	ろ過材の洗浄回数	ろ過速度の肉眼観察		分析方法
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目						A試料	B試料	
L-1	256	259	257.5	3	71.1	44.5	57.8	26.6	2/17	2/22	ADVANTEC GA-100	有	有	メラー AE163 0.01mg	7回以上	遅い	速い	環告示59号
L-2	264	270	267.0	6	4.7	7.5	6.1	2.8	1/21	1/25	ADVANTEC GS-25 47mm	有	有	ザルトリクス BP221S 0.1mg	7回以上	特別遅い	速い	JIS K 0102
L-3	240	243	241.5	3	65.2	55.0	60.1	10.2	2/6	2/7	ADVANTEC GS-25 47mm	有	無	島津製作所 L-2 0.1mg	5~6回	遅い	速い	環告示59号
L-4	274	264	269.0	10	4.2	17.0	10.6	12.8	1/19	1/20	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AE240 0.1mg	5~6回	遅い	普通	環告示59号
L-5	250	247	248.5	3	58.0	43.0	50.5	15.0	1/23	1/24	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AB54 10mg	5~6回	遅い	普通	JIS K 0102
L-6	256	260	258.0	4	146	155	150.5	9.0	1/31	2/1	ADVANTEC GS-25 47mm	有	有	エーアンドディー ER182A	1~2回	速い	速い	環告示59号
L-7	246	258	252.0	12	44.4	45.4	44.9	1.0	1/26	1/27	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AX20DOR 0.01mg	3~4回	遅い	普通	環告示59号
L-8	249.5	246.1	247.8	3.4	8.5	15.0	11.8	6.5	1/24	2/10	ADVANTEC GS-25 47mm	有	有	メラー AG204	3~4回	遅い	速い	JIS K 0102
L-9	262	259	260.5	3	58.3	45.8	52.1	12.5	2/22	2/23	ADVANTEC GS-25	有	有	メラー AG245 0.1mg	3~4回	遅い	普通	JIS K 0102
L-10	262.9	267.5	265.2	4.6	79.1	81.6	80.4	2.5	2/10	2/20	ADVANTEC GS-25 47mm	有	有	メラー AE163 0.01mg	3~4回	遅い	速い	環告示59号
L-11	263	261	262.0	2	10.3	1.65	6.0	8.7	2/28	3/1	Whatman GF/A 47mm	有	無	メラー AT200 0.1mg	5~6回	遅い	速い	JIS K 0102
L-12	258	243	250.5	15	55.9	69.9	62.9	14.0	1/23	1/25	ADVANTEC GS-25 45mm	有	無	島津製作所 AEX-180 LIBROR	3~4回	遅い	速い	環告示59号
L-13	230	239	234.5	9	87.7	108	97.9	20.3	1/19	1/24	ADVANTEC GS-25	有	無	島津製作所 AEU-210 0.1mg	1~2回	遅い	速い	環告示59号
L-14	262.6	260.1	261.4	2.5	6.9	5.1	6.0	1.8	2/23	2/24	ADVANTEC A100A047A	有	無	メラー AE163 0.1mg	5~6回	普通	速い	JIS K 0102
L-15	227	234	230.5	7	47.7	64.9	56.3	17.2	1/30	1/31	ADVANTEC GS-25 45mm	有	有	ザルトリクス MC210S 0.01mg	3~4回	遅い	普通	環告示59号
L-16	258	253	255.5	5	27.2	10.4	18.8	16.8	1/24	1/25	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AG204 0.1mg	3~4回	普通	速い	環告示59号
L-17	266	265	265.5	1	46.0	11.5	28.8	34.5	2/23	2/24	ADVANTEC GS-25 55mm	無	無	メラー AT261 0.01mg	5~6回	遅い	速い	JIS K 0102
L-18	263	264	263.5	1	18.8	23.4	21.1	4.6	1/23	1/24	ADVANTEC GS-25	有	無	島津製作所 AG204 0.1mg	3~4回	普通	普通	JIS K 0102
L-19	263	251	257.0	12	55.3	44.6	50.0	10.7	1/23	1/24	ADVANTEC GS-25	有	無	島津製作所 AEG-45SM 0.01mg	5~6回	遅い	普通	JIS K 0102
L-20	264.9	273.5	269.2	8.6	73.5	71.5	72.5	2.0	2/24	2/25	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AE240 0.01mg	3~4回	遅い	普通	JIS K 0102
L-21	250	246	248.0	4	71.0	74.0	72.5	3.0	1/23	1/26	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AE200	3~4回	普通	普通	環告示59号
L-22	265	271	268.0	6	87.8	101.6	94.7	13.8			ADVANTEC GS-25	有	有	メラー AX204	3~4回	速い	速い	環告示59号
L-23	246	240	243.0	6	65.0	45.0	55.0	20.0	1/19	1/20	ADVANTEC GS-25	有	無	ザルトリクス MC215S 0.1mg	1~2回	遅い	普通	環告示59号
L-24	265	278	271.5	13	48.3	57.8	53.1	9.5	1/23	1/29	ADVANTEC GS-25	有	無	島津製作所 AEU-210 0.1mg	5~6回	遅い	普通	JIS K 0102
L-25	240	250	245.0	10	110	180	145.0	70.0	1/25	2/7	ADVANTEC GA-100 47mm	有	有	島津製作所 AX-120 0.1mg	3~4回	普通	普通	JIS K 0102
L-26	263	262	262.5	1	44.7	83.2	64.0	38.5	1/20	1/23	Whatman	有	無	島津製作所 AW220 0.1mg	3~4回	速い	速い	JIS K 0102
L-27	240	257	248.5	17	37.0	31.0	34.0	6.0	1/27	1/30	ADVANTEC GS-25	有	無	島津製作所 AEX-200B 0.1mg	3~4回	遅い	普通	JIS K 0102
L-28	208	202	205.0	6	23.3	21.4	22.4	1.9	1/25	1/28	ADVANTEC GS-25	有	無	エーアンドディー GH-202 0.1mg	3~4回	遅い	普通	環告示59号
L-29	245	243	244.0	2	1.03	3.80	2.42	2.77	1/26	1/27	ADVANTEC GS-25	有	無	メラー AG204 0.1mg	7回以上	普通	速い	環告示59号
総平均	253	254	253.5		50.2	52.4	51.3											

3. 1. 2 外れ値及びZスコア

各分析所が報告した A 試料 [けい酸ゲル溶液] の平均値 (全データ) を Grubbs の標準化係数と Zスコアとして表 3 に、統計量計算結果を表 4 に、ヒストグラムを図 1 に示す。JIS Z 8402:1999 による Grubbs の検定の結果、棄却限界を超えるデータは 1 ケ (L-28) であり、Zスコアが 3 を超えるデータも L-28 の 1 ケだけであった。

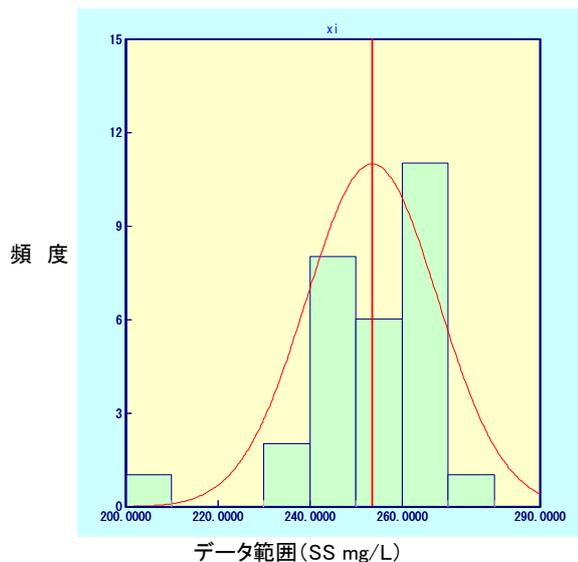


図1 A試料(全データ)のヒストグラム

表3 A試料(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	257.5	0.279	0.043
L-2	267.0	0.946	0.859
L-3	241.5	-0.844	-1.332
L-4	269.0	1.087	1.031
L-5	248.5	-0.352	-0.730
L-6	258.0	0.315	0.086
L-7	252.0	-0.107	-0.430
L-8	247.8	-0.401	-0.790
L-9	260.5	0.490	0.301
L-10	265.2	0.820	0.705
L-11	262.0	0.595	0.430
L-12	250.5	-0.212	-0.558
L-13	234.5	-1.335	-1.933
L-14	261.4	0.550	0.374
L-15	230.5	-1.616	-2.277
L-16	255.5	0.139	-0.129
L-17	265.5	0.841	0.730
L-18	263.5	0.701	0.558
L-19	257.0	0.244	0.000
L-20	269.2	1.101	1.048
L-21	248.0	-0.387	-0.773
L-22	268.0	1.016	0.945
L-23	243.0	-0.738	-1.203
L-24	271.5	1.262	1.246
L-25	245.0	-0.598	-1.031
L-26	262.5	0.630	0.473
L-27	248.5	-0.352	-0.730
L-28	205.0	-3.406	-4.468
L-29	244.0	-0.668	-1.117
Σ	7352.050		

←最大値

←最小値(**)

Grubbs検定の棄却限界値
外れ値が1つの場合の基準(29;0.05)=2.893
外れ値が1つの場合の基準(29;0.01)=3.218

表4 A試料(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	29	中央値	\tilde{x}	257.0
平均値	\bar{x}	253.5	第3四分位数	Q_3	263.5
最大値	max	271.5	第1四分位数	Q_1	247.8
最小値	min	205.0	四分位範囲	IQR	15.7
範囲	R	66.5	0.7413 IQR		11.6
標準偏差	s	14.2			
変動係数	(%)	5.6			
分散	s^2	203.0			
ゆがみ	b_1	-1.50			
とがり	b_2	3.49			

各分析所が報告した B 試料 [無機塩類高濃度溶液] の平均値 (全データ) を Grubbs の標準化係数と Zスコアとして表 5 に、統計量計算結果を表 6 に、ヒストグラムを図 2 に示す。JIS Z 8402:1999 による Grubbs の検定の結果、棄却限界を超えるデータはなかった。

Zスコアが3を超えるデータは1ヶ(L-6)あった。

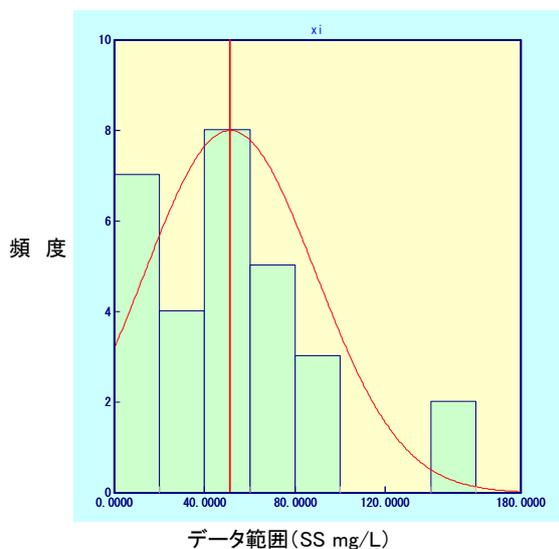


図2 B試料(全データ)のヒストグラム

表5 B試料(全データ)－Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(mg/L) x_i	u_i (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	57.8	0.172	0.181
L-2	6.1	-1.191	-1.447
L-3	60.1	0.233	0.253
L-4	10.6	-1.073	-1.305
L-5	50.5	-0.020	-0.049
L-6	150.5	2.617	3.099 ←最大値
L-7	44.9	-0.168	-0.225
L-8	11.8	-1.042	-1.269
L-9	52.1	0.021	0.000
L-10	80.4	0.767	0.891
L-11	6.0	-1.195	-1.451
L-12	62.9	0.307	0.342
L-13	97.9	1.229	1.442
L-14	6.0	-1.194	-1.450
L-15	56.3	0.133	0.134
L-16	18.8	-0.856	-1.047
L-17	28.8	-0.594	-0.734
L-18	21.1	-0.796	-0.974
L-19	50.0	-0.035	-0.066
L-20	71.5	0.534	0.612
L-21	72.5	0.560	0.644
L-22	94.7	1.146	1.343
L-23	55.0	0.098	0.093
L-24	53.1	0.047	0.031
L-25	145.0	2.472	2.926
L-26	64.0	0.335	0.375
L-27	34.0	-0.455	-0.568
L-28	22.4	-0.763	-0.935
L-29	2.4	-1.289	-1.563 ←最小値
Σ	1486.7		

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(29;0.05)=2.893

外れ値が1つの場合の基準(29;0.01)=3.218

表6 B試料(全データ)－統計量計算結果

データ数	n	29		
平均値	\bar{x}	51.3	中央値	\tilde{x} 52.1
最大値	max	150.5	第3四分位数	Q_3 64.0
最小値	min	2.4	第1四分位数	Q_1 21.1
範囲	R	148.1	四分位範囲	IQR 42.9
標準偏差	s	37.9	0.7413 IQR	31.8
変動係数	(%)	74.0		
分散	s^2	1437		
ゆがみ	b_1	0.99		
とがり	b_2	1.15		

3. 1. 3 所内精度及び再現精度の算出

所内精度(同じ分析所で繰り返し測定した値の一致の程度)及び再現精度(異なる分析所間で測定した値の一致の程度)を算出するため、分析所を因子として分散分析を行った。A試料[けい酸ゲル溶液]の全データの場合を表7に、外れ値1ヶを除いた場合を表8に示す。B試料[無機塩類高濃度溶液]の全データの場合については表9に示した。

A 試料 [けい酸ゲル溶液] に比べ B 試料 [無機塩類高濃度溶液] の所内繰り返し精度及び再現精度が大きい。A 試料 [けい酸ゲル溶液] について算出された再現精度は、平成 12 年度“カオリン及び鉄みょうばんを用いる共同実験結果”とも大きな差はない。しかし、B 試料 [無機塩類高濃度溶液] は A 試料 [けい酸ゲル溶液] に対して平均値は約 1/5 なのに算出される精度及び許容差は 2.6~2.7 倍大きい。即ち、相対精度として、B 試料 [無機塩類高濃度溶液] は A 試料 [けい酸ゲル溶液] に比べ 13 倍大きい。所内繰り返し精度も再現精度もほぼ同じ傾向である。しかし、B 試料 [無機塩類高濃度溶液] について何が起きているのかは、この分散分析結果だけでは推察できなかった。

表7 A試料の分散分析表(全データ) 単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	11366.96	28	405.963	14.168	**	0
	誤差e	830.965	29	28.65397			
	合計	12197.93	57				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{28.65397} = 5.35 \text{ mg/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 14.2 \text{ mg/L}$

表8 A試料の分散分析表(外れ値除き) 単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	6490.635	27	240.3939	8.28	**	0
	誤差e	812.965	28	29.03446			
	合計	7303.6	55				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{29.03446} = 5.39 \text{ mg/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 11.0 \text{ mg/L}$

表9 B試料の分散分析表(全データ) 単位:mg/L

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	P値(上側)
1	要因A	80575.38	28	2877.692	14.891	**	0
	誤差e	5604.193	29	193.248			
	合計	86179.58	57				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{193.248} = 13.9 \text{ mg/L}$
 再現精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{(V_L/r)} = 37.9 \text{ mg/L}$

表10 分析精度及び許容差のまとめ 単位:mg/L

	項目	記号	全データ	
			全データ	外れ値除き
A試料	平均値	\bar{x}	253.5	255.3
	所内繰り返し精度	σ_w	5.35	5.39
	再現(所間)精度	σ_x	14.2	11.0
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	14.8	14.9
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	39.3	30.4
B試料	平均値	\bar{x}	51.3	
	所内繰り返し精度	σ_w	13.9	
	再現(所間)精度	σ_x	37.9	
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	38.5	
	再現(所間)許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	106.7	

注) $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ の場合の 2.77 を用いた。

3. 2 ユーデンプロットによる考察

A 試料の結果を横軸に B 試料の結果を縦軸に、各実験室のデータをプロットし、A 試料及び B 試料の中央値の線を描き入れてユーデンプロットを作成した。結果を図 3 に示す。

全てが偶然誤差であれば、各中央値の線を軸とする 4 象限にはそれぞれほぼ同数の点が

含まれるはずと云われるが、比較的ほぼ同数の点が散らばって存在し、金属成分などの解析例に比べ系統誤差が小さい。キャリブレーション物質及び操作に由来する誤差が大きくないためと思われる。天秤のキャリブレーションに由来する悪さ加減は小さいと推察される。

特徴的なこととして、横軸（A 試料—けい酸ゲル溶液）と縦軸（B 試料—無機塩類高濃度溶液）とが独立でアンバランスな関係が窺える。横軸については L-28 データ（A 試料 205.0mg/L、B 試料：22.4mg/L、A 試料の結果が Grubbs 棄却検定の外れ値）を外して見れば特に狭い範囲に収束しているのに対し、縦軸について見ればほぼゼロから 150mg/L を超える範囲まで広い範囲に点在していて、これらについてラボによる相関が見られない。個々のラボの技量レベル、流儀などに由来するバラツキは系統誤差として現れてもよい筈であるが、違うようである。A 試料と B 試料とは根本的に異なる（ラボの技量、流儀にも影響されない）バラツキ要因を持つと推察される。

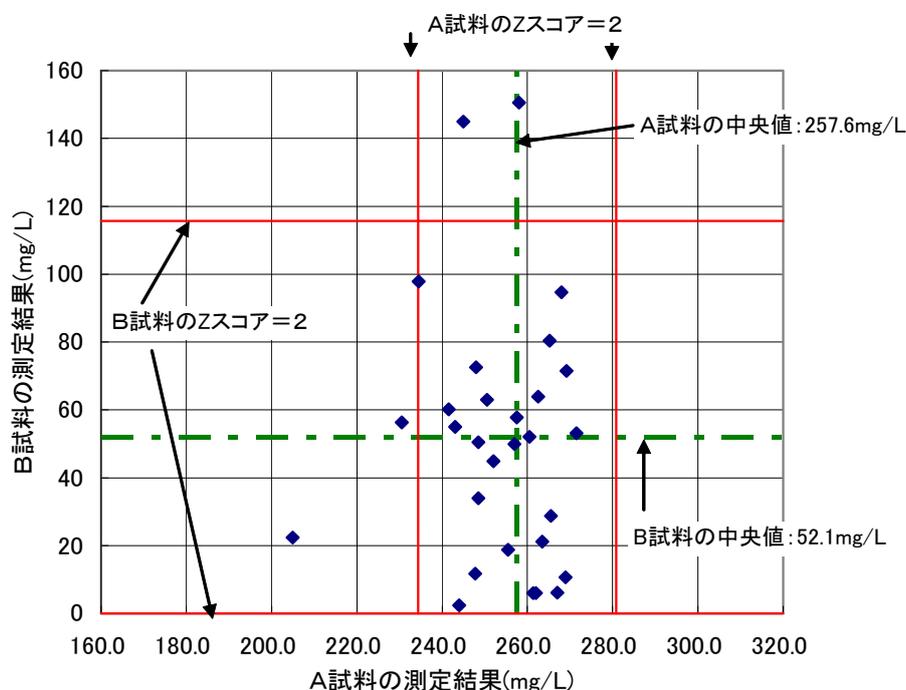


図3 ユーデンプロット(全データ)

3. 3 分析条件の差異の影響

(1) 洗浄回数の違い

平成 12 年の共同実験報告では、カオリン及び鉄みょうばんを水道水に添加して調製した試料を用いたので洗浄回数や洗浄操作の内容は俎上に乗らなかった。今回も共同実験結果だけからは洗浄操作の内容は議論できないが、洗浄回数は各ラボにアンケート方式で訊ねているので把握できている。各ラボの洗浄回数と定量値の関係を、A 及び B 試料それぞれに層別プロットにして比較した。結果を図 4 及び 5 に示す。

A 試料 [けい酸ゲル溶液] では、洗浄回数が定量値に与える影響は小さい (t 検定及び F 検定において有意差はなかった)。B 試料 [無機塩類高濃度溶液] では、洗浄回数が多くなるほど定量値は低くなる。洗浄回数が多くなると無機塩類をより溶かすからであろう。環境庁告示³⁾及び JIS⁴⁾では、洗浄回数を“数回”とだけ規定している。無機塩類高濃度溶

液試料の再現精度を向上させるためには、“数回の洗浄”をより具体的な規定に代えるか、別の手段によって洗浄操作を規格化すべきである。

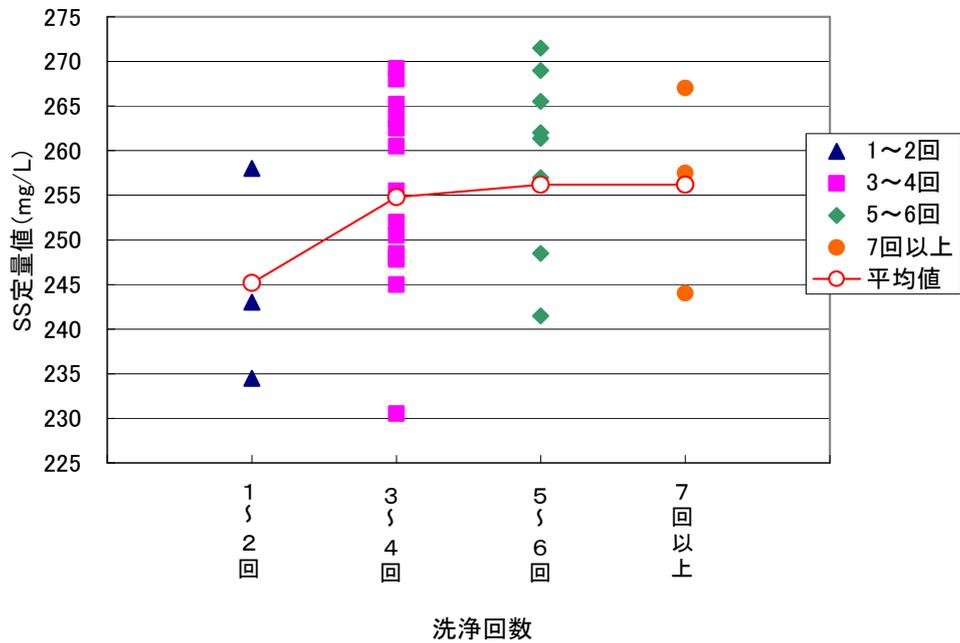


図4 洗浄回数の影響(層別プロット)－A試料[けい酸ゲル溶液]

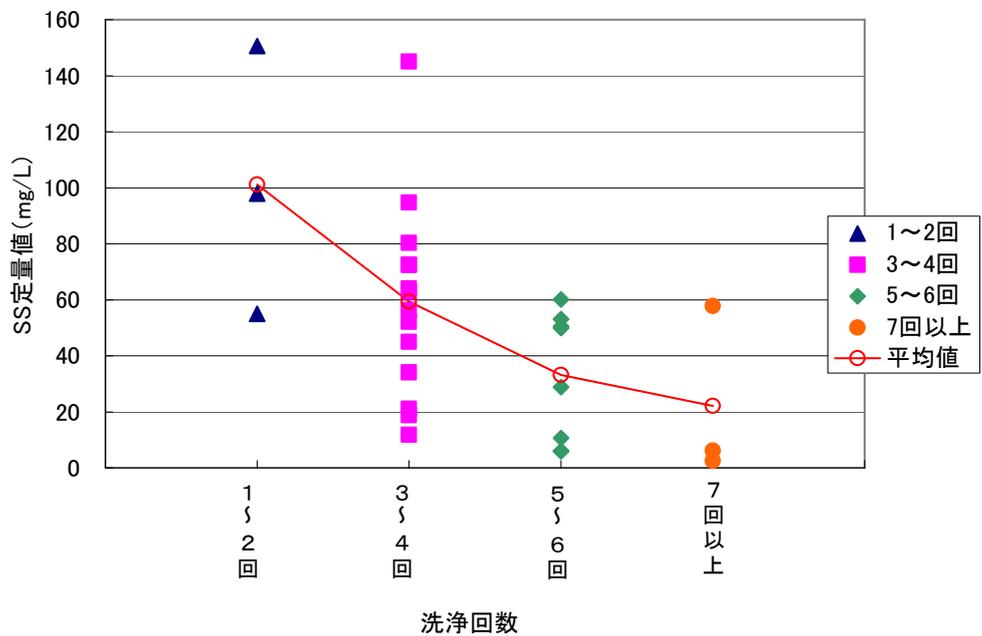


図5 洗浄回数の影響(層別プロット)－B試料[無機塩類高濃度試料]

(2) ろ過材の種類

浮遊物質測定用として広く知られているアドバンテックのGS-25は、29ラボ中の24ラボ(83%)が使用した。GS-25を用いる場合とそれ以外のろ過材を用いる場合のA及びB試料の結果について、t検定、F検定及び層別プロット作成により比較したが差異

は認められなかった。平成 12 年の共同実験報告では、カオリンを用いて調製した試料についてのみろ過材の種類の影響が認められたが、今回のけい酸ゲル溶液（A 試料）及び無機塩類高濃度溶液（B 試料）は、孔径 1 μ m 前後の微妙なろ過材性能に影響されることはなかった。

(3) 空試験補正

浮遊物質試験方法の告示³⁾及び JIS⁴⁾には、空試験に関する記述がない。空試験をしないラボが 20 ラボ、空試験を行ったラボが 9 ラボであった。ごく基本的なことで、今回の結果数値に大きな影響は与えなかったと思われるが、各ラボにおいて“空試験（補正）をすべきか／空試験（補正）をしてはいけないと読み取るべきか”は悩ましい。

(4) ろ過速度の肉眼観察

各ラボのろ過速度をアンケート形式で訪ねている。ろ過速度と定量値の関係は、実際に実験を担当する者にとって興味深い。A 及び B 試料それぞれに層別プロットにして、図 6 及び 7 に示した。

ろ過速度の判断が各ラボ担当者の主観によることもあり断定できないが、A 試料 [けい酸ゲル溶液] についてろ過速度が速いと答えたラボがやや高めの結果に見える。B 試料 [無機塩類高濃度溶液] では、ろ過速度は無関係である。

3. 4 各ラボからのコメントについて

各ラボから寄せられたコメント一覧を表 1 1 に示す。幹事サイドでは予想していなかった洞察、幹事サイドに説明を求める内容等が含まれており、次の 5 項目について見解、推察及び釈明を述べる。

(1) 検体の温度

冷蔵庫保管していた試料を湯せん（40℃くらい）して常温にもどしてから取り掛かったラボ（L-11）があった。無機塩類の溶解度は検体の温度に左右されるので B 試料 [無機塩類高濃度溶液] について、公定法を画一的に操作することとは“次元・考え方・取り組み姿勢・・・”が異なるが賢明なアイデアである。消石灰を用いる中和処理排水試料などで B 試料 [無機塩類高濃度溶液] に類似したケースはあり得るが、検体の温度を現地の排水、放出先の河川水などの温度に整合させることを示唆している。

(2) 多量の水による溶解

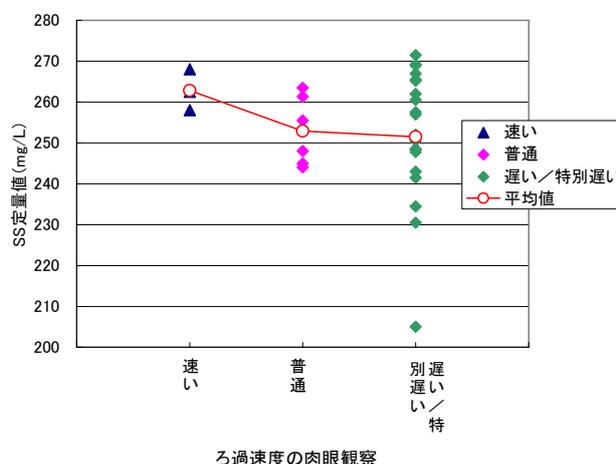


図6 ろ過速度の肉眼観察結果と定量値の関係—A試料[けい酸ゲル溶液]

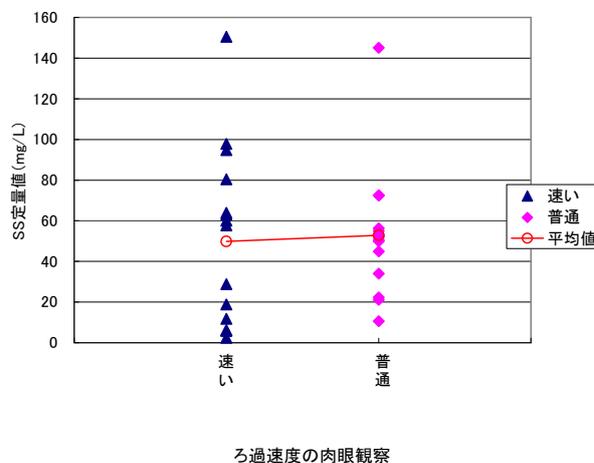


図7 ろ過速度の肉眼観察結果と定量値の関係—B試料[無機塩類高濃度試料]

B 試料〔無機塩類高濃度溶液〕をろ過した後にろ過材を多量の水で洗浄したところ、定量値が低くなったとのコメントが2 ラボ (L-1 及び L-17) から寄せられた。溶解度を超えて析出していた無機塩類 (硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸カルシウム) が多量の水で溶解したものと推察され、試料調製内容とよく整合する。

(3) 試料量について

幹事は容器の外側から大雑把に観察し、試料量を 150~180mL と試料送付案内に記載した。配布試料は2. 1に記載のとおり約 13L をまとめて調製し、各ラボ用に小分けした。濃度を求める共同実験であり試料量の多少の差は結果に影響しないが、不安或いは不信を抱かせたかもしれない。

(4) ばらついた結果の報告

B 試料〔無機塩類高濃度溶液〕は各ラボの責任ではないのに、所内繰り返し分析 (n=2) の範囲が大きくなる内容 (ばらついた結果) となった。そして、表 2 から分かるとおり、多くの (大半の) ラボから繰り返し範囲が大きいデータの報告をいただいた。“ばらついた結果のままの報告”は、幾分の勇気を必要とし、ベースには自信がないとできない。勇気を伴う報告に敬意を表します。

表 1 1 澄明液中の浮遊物質量共同実験コメント一覧

分析機関	コメント
L-1	試料Bに関しては、n=2の結果がばらついたので再度1L以上の超純水でろ過材を洗浄したところ、1回目の測定値は39.2mg/L、2回目の測定値は25.8mg/Lに下がった。そこで更に1L以上の超純水でろ過材を洗浄すると、1回目、2回目ともに測定値が5mg/L未満になった。分析結果は通常とおりの操作で行った一番最初の数値を一応採用した。
L-2	A、Bの試料は全量使用後、空容器も数回洗浄してろ過させた。Aの試料はろ過後、ゲル状のかたまりが出来たが、乾燥後、白い粒状物質が出来た。
L-7	試料Bはろ過時にファンネルにこびりつきやすく、取れにくかった。
L-9	試料Bのパラツキが大きいのが、試料中の浮遊物質がろ過材を通過してしまっただけではないかと思われる。
L-11	・試料は冷蔵庫保管していたので、湯せん(40℃くらい)で常温にもどしてから使用した。・B試料のびんの外側に白いすじの様なものがついていた。湯せんにかけたときに濡れた可能性が考えられる。・ろ紙の表面にキズのようなものがあったが、ここから漏れてはいないようだ。・乾燥後の残さの状態は、A: 淡灰色の綿状の細かい固まりになった、B: 結晶のようなものは見当たらなかった。
L-12	B試料については落下速度も速く、ろ紙の洗浄も容易にできたが、A試料はろ紙上に結晶状のものが残り、水で洗浄しても溶解しなかった。ファンネルの下部に結晶が付着したため、ピンセットの先でろ紙上に落としたが、落とさず多少は残ってしまう。A試料に関しては、むしろ蒸発残留物で測定した方が損失が少なかったのではないだろうか。
L-14	試料量が少なかった。
L-17	B試料1回目の測定後のろ過材を再度多量の水で洗浄したところ、SSの数値が大幅に低下した。
L-18	①試料Bについては、残留物質の質量が少なかったためかパラツキが生じた。又、試料中の粒子の沈降が早いような感じがしました。②試料量は150~180mLと記載されていましたが、200mLあった試料もありました。
L-19	分析試料(150~180mL)となっていたが、180mL以上入っていた。
L-23	ファンネル底部、ろ紙との接触面にSS物質が付着して、誤差が生じやすい。できるだけ削ぎ、ろ紙上にのせた。
L-29	A試料について残留物が多く、器具から外す際に上部のろ過管に残留物が残ってしまい、ろ紙上に洗い流し回収したので難しかった。

3. 5 再現精度向上のための提案

A 試料〔けい酸ゲル溶液〕は、特に問題がない。B 試料〔無機塩類高濃度溶液〕の再現精度 (所内繰り返し精度を含む) を向上させるための提案を次に記す。

- (1) 環境庁告示³⁾及び JIS⁴⁾の“数回の洗浄”規定は曖昧である。より具体的な表現に代えるか、別の手段によって洗浄操作を統一すべきである。別の手段として、実際的な教育機会、具体的操作内容を解説した文書の発信などが考えられる。
- (2) 検体の温度を現地の排水、放出先の河川水などの温度に整合させることを推奨し、浮遊物質量試験に検体の温度管理・報告を付加する。

4. まとめ

一見して濁りがない水溶液、即ち“透明なけい酸ゲルが浮遊している水溶液”及び“無機塩類が高濃度に溶解しかすかに濁って見える水溶液”を調製し浮遊物質量共同実験を行った。

- (1) 無機塩類高濃度溶液試料は、再現精度が他試料（①けい酸ゲル溶液試料、②平成12年共同実験のカオリン試料、③平成12年共同実験の鉄みょうばん試料）に比べ相対値として10倍以上悪かった。
- (2) けい酸ゲル溶液試料では、洗浄回数は定量値に影響しなかったが、無機塩類高濃度溶液試料では、洗浄回数が多くなるほど定量値は小さくなった。洗浄回数が多くなると無機塩類をより溶かすからであろうと推察した。
- (3) 無機塩類高濃度溶液試料の再現精度向上のため2種類の提案をした。①公定法の“数回の洗浄”をより具体的な表現に代える／別の手段によって洗浄操作を統一する、②検体の温度管理・報告を付加する。

最後に、共同実験に参加された事業所・関係者、特に実験に直接携わった方々にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) (独)産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター：プレスリリース (URL), http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041111/pr20041111.html#g (2004).
- 2) 小泉四郎、瀬田洋一郎、鈴木雅子、根岸順治、村井幸男：環境と測定技術, Vol.28, No.12, 41～47 (2001).
- 3) 環境庁告示第59号 (昭和46年) 付表8.
- 4) JIS K 0102(1998) 14.1.

以上

所属機関

大内敏郎：三菱マテリアル資源開発㈱、竹森利則：協和化工㈱、箕田芳幸：㈱産業分析センター、倭文秀一：関東化学㈱、天野朋子：ジャパンアースプロテクト㈱、吉田拓也：㈱環境テクノ、高橋紀子：㈱高見沢分析化学研究所、岩本幸代：北炭化成工業㈱、小泉四郎：猪俣工業㈱、渡辺季之：(社)埼玉県環境検査研究協会、浄土真佐実：㈱東京久栄、齋藤友子：松田産業㈱、村井幸男：㈱ジャパンエナジー