

水試料中のn-ヘキサン抽出物質試験方法高精度化の検討（その2）

－平成11年度第2回埼玉県環境計量協議会分析共同実験結果報告－

技術委員会

1. はじめに

埼玉県環境計量協議会は、平成10年度に引き続きn-ヘキサン抽出物質試験方法について共同実験を行った。昨年度の共同実験は貴重なデータが得られたものの、分析所間精度は想像以上に大きかった¹⁾。昨年度の結果を踏まえて再度共同実験を行い、個々の会員の技術力向上を図り、結果として特に試験所間精度を高めることを目的とした。

水試料中の油分の分析は、n-ヘキサン抽出物質としての重量法が専ら採用される^{2,3)}。しかし、この方法は分かりやすい原理、操作にもかかわらず、分析所間精度がよくない。試料容器の内壁にへばりつく油分の洗い出しの問題、溶媒のヘキサンだけを揮散させ油分を確実に容器底に残存させる問題等の基本的事項について、これまで問題点抽出及び精度把握がなされてこなかった。

今年度の油分共同実験は、先ず「潤滑油ベースオイルを用いる事前実験」を行い、各実験室の条件下での確かさをチェックすることとした。次いで、「ガラス瓶中の純水に油分を一定量添加した配布試料の照合実験」を行った。結果として、県内から28事業所の参加があり、当初目的を達成する高精度なデータが得られた。

2. 共同実験の実施経過

(1)平成11年12月3日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

平成11年度第2回共同実験として、n-ヘキサン抽出物質を昨年度に引き続き行うこととした。

(2)平成11年12月10日、共同実験実施案内書を送付

内藤環境管理(株)より会員各社に案内書を発送した。26機関から参加する旨の返答があった。

(3)平成12年1月18日、共同実験試料を発送

(株)ジャパンエナジー中央研究所分析室において、70試料を調製した。ガラス瓶（容量：1リットル）中のイオン交換純水（800ml）に潤滑油用ベースオイルのヘキサン溶液を添加し、クリーンルーム内で蓋を開けたまま数日間放置してヘキサン分を揮散除去する方法とした。

(4)平成12年2月24日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験の進捗状況（データを含む）を報告（審議）した。

(5)平成12年4月6日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験結果（最終的に28機関の参加）を審議した。

(6)平成12年6月12日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

研究発表会に報告すること、自動化装置のデータは参考扱いとすること等を審議した。

3. 共同実験の実施内容

3. 1 実施要領及び結果報告書

共同実験の案内は、別紙1のとおり行った。また、共同実験試料の発送と共に、別紙2及び3の実施要領及び実験結果報告書（様式）を送付した。

3. 2 参加状況

今回の共同実験には、全体で28社の参加があった。参加事業所名は表1のとおりである。

表1 共同実験参加事業所一覧

アルファ・ラボラトリー(株) 分析センター	ジャパンアースプロテクト(株)
猪俣工業(株)	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
エヌエス環境(株) 東京支社技術センター	信越ポリマー(株) 分析センター
オルガノ(株) 分析センター	(株)高見沢分析化学研究所
(株)環境管理センター 北関東支社	寺木産業(株)
(株)環境工学研究所	(株)テルナイト
(株)環境総合研究所	(株)東京久栄
(株)環境テクノ	東邦化研(株) 環境分析センター
関東化学(株) 草加工場	内藤環境管理(株)
協和化工(株)	日本交通機械(株) 環境センター
(株)熊谷環境分析センター	北炭化成工業(株)
(社)埼玉県環境検査研究協会	松田産業(株) 武蔵野工場
(株)産業分析センター	三菱マテリアル(株) 総合研究所
サンワ保全(株)	山根技研(株)

3. 3 配布試料について

配布容器 : 1000ml (褐色ねじ口瓶、内容液の体積は800ml)。

調製目標濃度 : 37.5mg/l (3.00mg/800ml)。

油分 : JOMO 製潤滑油用ベースオイル D-3。 蒸留性状は表2の通り。

表2 潤滑油用ベースオイル D-3 の蒸留性状

初留 0.5% : 317.0℃	30% 蒸留 : 466.0℃	60% 蒸留 : 501.0℃	90% 蒸留 : 546.5℃
10% 蒸留 : 432.0℃	40% 蒸留 : 478.0℃	70% 蒸留 : 513.0℃	終留 99.5% : 600.0℃
20% 蒸留 : 452.0℃	50% 蒸留 : 489.5℃	80% 蒸留 : 527.5℃	

油分の添加方法 : ベースオイル D-3 のヘキサン溶液(10mg/l)の3mlを、全量ピペットを用いて添加し、クリーンルーム内で蓋を開けたまま数日間放置してヘキサン分を揮散除去した。

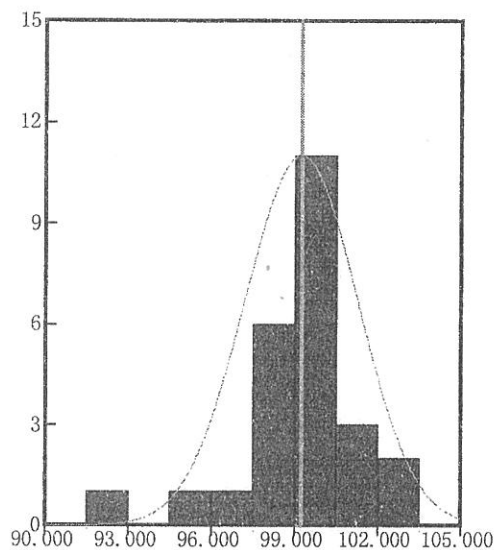
共存物質 : なし

調製に使用した水 : イオン交換純水

4. 実験結果

4. 1 各実験室の揮散条件に問題がないことを確かめる実験

ラボ	回収率、%
L1	98.6
L2	97.3
L4	97.7
L5	100.3
L6	98.0
L7	99.0
L8	101.0
L9	98.0
L10	100.0
L11	99.8
L12	98.8
L13	102.2
L14	100.1
L15	101.0
L16	100.0
L17	101.0
L19	102.0
L20	100.3
L21	100.3
L22	100.0
L23	95.4
L24	99.3
L25	100.0
L26	98.2
L28	92.7

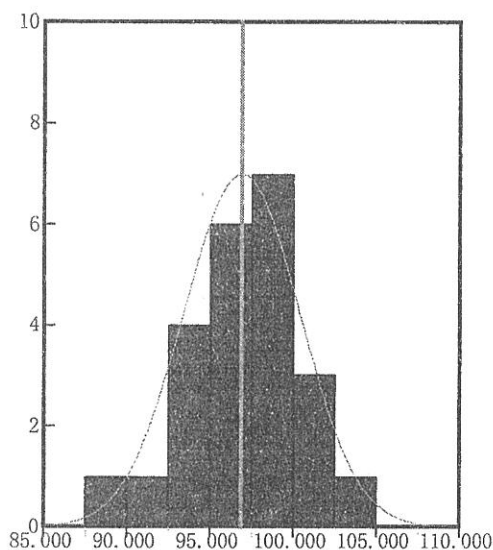


変数番号	2
データ数	25
最小値	92.700
最大値	102.200
平均値	99.2400
標準偏差	2.05020
ひずみ	-1.488
とがり	3.377
上限規格値	-
下限規格値	-
C _p	-
C _p k	-
規格内データ数	128

25機関の参加があり、回収率の平均値で99.2%、最大値が102.2%、最小値が92.7%と、十分満足できる結果であった。各実験室における揮散条件の詳細は不明であるが、溶媒のヘキサンだけを揮散し、油分を容器内に確保できる条件を採用していることが確かめられた。

4. 2 分析手順全体について技能を確かめる実験

ラボ	回収率、%
L1	97.8
L4	96.3
L5	96.3
L6	95.7
L7	95.3
L8	102.0
L9	98.0
L10	98.0
L11	102.7
L12	96.8
L13	100.9
L14	99.2
L15	93.0
L16	94.0
L17	98.1
L19	102.0
L20	94.7
L21	99.0
L22	97.0
L24	93.6
L25	87.9
L26	98.6
L28	92.0



変数番号	2
データ数	23
最小値	87.900
最大値	102.700
平均値	96.9087
標準偏差	3.49037
ひずみ	-0.508
とがり	0.732
上限規格値	-
下限規格値	-
Cp	-
Cpk	-
規格内データ数	128

23機関の参加があり、回収率の平均値で96.9%、最大値が102.7%、最小値が87.9%と、問題のない結果であった。「分液ロートを用いての抽出→水相と有機相との分相→ヘキサンの脱水→ヘキサンの揮散→乾燥→秤量」と云う一連の操作について、各実験室の分析者の技能の確かさをチェックできた。また、分析者の技能によるバラツキは比較的小さかった。

4. 3 ガラス瓶中の純水に油分を一定量添加した配布試料の照合実験

(1)実験結果

回答が寄せられた機関数は28機関であった。統計処理は、各分析室2回の平均値について行った。回答結果を表3に示す。

表 3 回答結果

ラボ	分析結果(mg/l)			
	第1回	第2回	平均値	範囲(R)
L1	36.3	36.2	36.25	0.1
L2	26.8	28.1	27.45	1.3
L3	29.8	29.5	29.65	0.3
L4	36.7	37.1	36.90	0.4
L5	36.1	36.0	36.05	0.1
L6	38.2	38.3	38.25	0.1
L7	25.8	32.1	28.95	6.3
L8	37.4	37.5	37.45	0.1
L9	40.8	33.8	37.30	7.0
L10	38.0	38.2	38.10	0.2
L11	38.8	38.2	38.50	0.6
L12	35.2	35.8	35.50	0.6
L13	34.8	35.6	35.20	0.8
L14	38.2	37.0	37.60	1.2
L15	36.0	35.4	35.70	0.6
L16	36.4	36.8	36.60	0.4
L17	37.5	35.5	36.50	2.0
L18	34.6	32.8	33.70	1.8
L19	38.6	38.9	38.75	0.3
L20	35.2	35.8	35.50	0.6
L21	42.0	41.6	41.80	0.4
L22	40.1	38.3	39.20	1.8
L23	32.0	32.0	32.00	0.0
L24	34.5	35.0	34.75	0.5
L25	34.5	33.1	33.80	1.4
L26	38.1	44.5	41.30	6.4
L27	38.3	35.0	36.65	3.3
L28	30.1	30.2	30.15	0.1

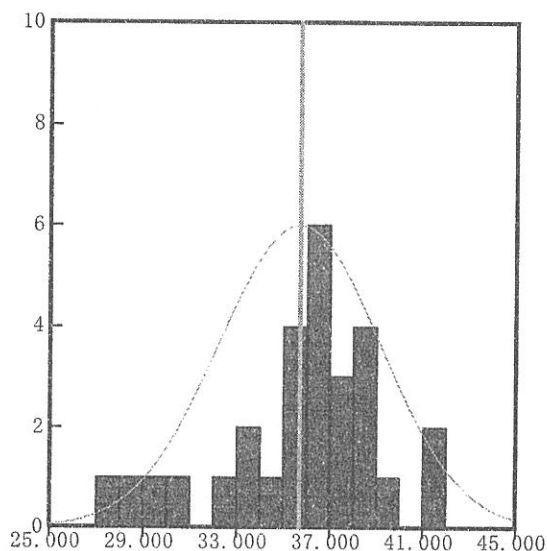
(2)データ解析

異常値の棄却は、試験回数2回の平均を対象として Grubbs の方法により行った。両側5%で棄却される機関はなかった。昨年度の異常値棄却前後の統計結果と比較して、表4に示す。

表4 異常値棄却前後の平均値及び精度

	回答数	棄却前後	平均値 (mg/l)	最大 (mg/l)	最小 (mg/l)	SD	CV (%)
平成 11 年度	28	—	35.70	41.80	27.45	3.48	9.8
昨年度 の結果	28	前	115.8	736.5	27.0	127.4	110.0
	26	後	87.7	139.0	27.0	28.5	32.5

(3) ヒストグラム



変数番号	2
データ数	28
最小値	27.450
最大値	41.800
平均値	35.6982
標準偏差	3.48137
ひずみ	-0.737
とがり	0.410
上限規格値	-
下限規格値	-
C _p	-
C _p k	-
規格内データ数	128

4.2 考察

- (1) 潤滑油用ベースオイルは蒸気圧が低い、水への溶解度が小さい、化学変化しにくい、などn-ヘキサン抽出物質試験方法の評価のために適した物質である。平成11年度は、各実験室においても潤滑油用ベースオイルを用いて「各実験室の揮散条件に問題がないことを確かめる実験」及び「分析手順全体について技能を確かめる実験」を行ったが、寄せられた結果は十分精度が良かった。一部には当該実験室の操作方法、操作条件を見直したケースもあり得るとは思われるが、結果的に参加実験機関全体が問題のない操作条件を採用していることが証明できた。
- (2) 昨年度の知見を踏まえての共同実験としての改良点は、事前実験の他に試料容器を大きく(250ml→1000ml)したことと、容器の内壁を十分洗浄するよう周知したことであった。結果のまとめの数値に反映されるとともに、日常分析においても最重要な留意点であることを学んだ。
- (3) 「ガラス瓶中の純水に油分を一定量添加した配布試料の照合実験」は、得られた平均値が35.70mg/lと調製目標値(37.5mg/l)に近く、且つばらつき(標準偏差; 3.48mg/l)も小さかった。過去に行われたn-ヘキサン抽出物質試験方法共同実験に比べて^{3,4)}、十分に良好な結果であった。

5. まとめ

28社の参加を得て、平成10年度に引き続きn-ヘキサン抽出物質試験方法の共同実験を行い、有益な情報を得ることが出来た。潤滑油用ベースオイルを用いる事前実験が有効であり、試料容器を大きくしたこと、瓶の内壁へのへばりつきの注意喚起等の成果から、過去に行われた共同実験に比べて、十分に良好な結果であった。

6. 参考文献

- 1) 埼環協技術委員会；「水試料中のn-ヘキサン抽出物質試験方法高精度化の検討」、第17回埼環協研究発表会資料、p. 37(1999)。
- 2) 環境庁告示第64号(S49)付表5。
- 3) 久米均；「油分の分析誤差をめぐって(I)～(IV)」、環境と測定技術、Vol. 2、No. 2、P. 3(1975)。同、Vol. 2、No. 3、P. 16(1975)。同、Vol. 2、No. 5、P. 7(1975)。同、Vol. 2、No. 8、P. 7(1975)。
- 4) 日本環境測定分析協会水質技術委員会；「ヘキサン抽出物質共同実験(報告)」、環境と測定技術、Vol. 9、No. 4、P. 45(1982)。

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。

以上

埼環協 共同実験のご案内

埼環協会員事業所 様

平成11年12月10日
埼玉県環境計量協議会

会 長 伊 藤 修

時下益々ご清栄のこととお慶び申し上げます。

さて埼環協技術委員会では会員事業所の信頼性確保及び分析技術を一層向上させることを目的に、下記の要領にて共同実験を実施いたします。試料は希望される方に配布致します。参加費は無料となっておりますので、お気軽にご参加下さいますようお願い申し上げます。

記

分析項目	n-ヘキサン抽出物質(濃度範囲 10~50mg/l)
試料配布	平成12年1月中旬
分析試料	ねじロガラス瓶2本(容量1000ml)お送りします。 1回に1本(全量;ビン内付着物を含めて)分析。 日を変えて2回の測定値を報告。
事前実験	潤滑油用ベースオイルを用いて「揮散条件に問題がないことを確かめる実験」及び「分析フロー全体について確かさをチェックする実験」を計画(検討中)しています。できるだけ、事前実験にもご参加下さい。潤滑油用ベースオイルは、共同実験試料と一緒に送付します。
報告書締切	平成12年2月末日
参加申込先	内藤環境管理(株) 瀬田 Fax 048-886-2817 TEL 048-887-2590 (指定の申込用紙はありません)

結果は、まとまりしだい埼環協ニュースで報告致します。

今回は分析試料の荷姿が大きい為、各会員事業所に分析試料を「宅配便の着払い」で送付したいと考えています[試料調製事業所(ジャパンエナジー・戸田市)まで取りに来て戴いても構いません]。

申込はFaxで、(試料の送付方法を含めて)12月25日までにお願い致します。折り返し平成12年1月中旬に試料を配布致します。

以上

別紙 2

共同実験試料送付のご案内

埼環協会員事業所 様

平成12年1月 日
埼玉県環境計量協議会
会長 伊藤 修

時下益々ご清栄のこととお慶び申し上げます。

「共同実験試料」2ヶ及び「事前実験のための潤滑油用ベースオイル」を送付致しますのでよろしくお願い致します。
結果の報告は下記用紙にて送付下さい。

なお分析方法を必ずご記入下さい。

試料は冷暗所に保存して下さい。

※ご連絡いただかなかった事業所様でも、いつもご参加いただいている事業所様には送付させていただきましたので宜しくお願いいたします。

記

分析項目	n-ヘキサン抽出物質(濃度範囲 10~50mg/l)
分析方法	特に指定なし、日をかえて2回行う
分析試料	ねじ口ガラス瓶2本(容量 1000ml)お送りします。 1 回に 1 本(全量;ビン内の蓋の裏側付着物等をヘキサンで十分洗い合わせて下さい)分析。
報告書締切	2月末日
報告先	内藤環境管理(株) 瀬田 Fax 048-886-2817 Tel 048-887-2590

結果は、まとまり下さい埼環協ニュースで報告致します。

以上

共同実験報告書

会社名	
連絡担当者	

分析結果(実試料)

	1回目	2回目	平均
分析結果 (試料量)	mg/l (ml)	mg/l (ml)	mg/l
分析日			

有効数字3桁, 小数点以下第1位まで

分析方法 :

事前実験の結果^{注)}

	油分採取量	検出量	回収率
揮散条件に問題がないことを確かめる実験	mg	mg	%
分析手順全体について確かめる実験	mg	mg	%

注) 潤滑油ベースオイルを用いる事前実験要領参照

潤滑油用ベースオイルを用いる事前実験要領

1. 目的

埼玉県環境計量協議会技術委員会では、測定値の信頼性を高め、精度の向上を計るために、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ってきている。平成10年度第1回は、n-ヘキサン抽出物質試験方法について28事業所の参加により、貴重なデータを得た。しかし、分析所間の精度は考えていた以上に大きかった。昨年度の結果を踏まえて、平成11年度第2回共同実験は「潤滑油用ベースオイルを用いる事前実験」を行って確かさをチェックした上で実試料分析を行おうとしている。

昨年度に寄せられたコメント及び幹事会社の追加実験の結果から、ヘキサン揮散時のキャリーオーバーをなくすために加熱温度を低めに保ちながら容器高さを確保する必要があることが分かっている。各実験室で揮散条件に問題がないことを、事前実験によって確かめて欲しい。また、分析フロー全体について、事前実験によって確かさを確認することの意義は大きいと思われる。

近日中に配布の共同実験試料は、ガラス瓶(1000ml)中のイオン交換純水に潤滑油用ベースオイル(本日配布と同じもの)のヘキサン溶液を添加し、蓋を開けたまま一週間放置して(クリーンルーム内で)ヘキサン分を揮散除去して数十mg/lに調製する予定である。共同実験実試料の分析(及び日常分析)において、精度良いデータが得られるよう(基本的に自由に、納得できるよう)本事前実験を進めたい。

2. 潤滑油用ベースオイルについて

- ・ 変質しにくい、
- ・ 試料間の濃度を均一に調製できる、
- ・ 予定濃度に正しく調製できる、
- ・ 蒸気圧が低い、
- ・ 水への溶解度が小さい、
- ・ エマルジョンをつくらない、
- ・ ヘキサンによく溶ける、

など

3. 潤滑油用ベースオイルのヘキサン溶液の調製方法 (例示)

ベースオイル 1.00g±10mg → 乾燥 100ml メスフラスコ
| ← ヘキサン → 100ml
混 合 … (油分 10mg/ml ヘキサン)

4. 各実験室の揮散条件に問題がないことを確かめる実験 (例示)

秤 量 (蒸発容器のみ)
|
油分 10mg/ml ヘキサン溶液 3ml (正しく) → 蒸発容器
| ← ヘキサン → 例えば 100ml (容器いっぱい)
加 熱 (ヘキサンを揮散、乾固)
|
乾燥器(85℃、30min)中加熱
|
放 冷(デシケータ中、30min)
|
秤 量

5. 分析手順全体について技能の確かさを確かめる実験 (例示)

分液ロート
|
← 水 1000ml
|
← 油分 10mg/ml ヘキサン溶液 3ml (正しく)
.
.
(常法通り)
|
秤 量

6. 評価の尺度 (めやす)

- ・揮散条件に問題がないことを確かめる実験 … 回収率として 97~102% (?)
 - ・分析手順全体について技能の確かさを確かめる実験 … 回収率として 91~99% (?)
- 以上