

環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究

木羽敏泰*1, 赤岩英夫*2, 一國雅巳*3, 小沢竹二郎*4, 鎌田政明*5,
北野 康*6, 重松恒信*7, 鈴木信男*8, 外林 武*9, 長島弘三*10,
西川泰治*11, 西村雅吉*12, 浜口 博*13, 松尾 力*14, 村上悠紀雄*15,
室住正世*16, 森田良美*17, 山泉 登*18, 山本勇麓*19, 綿抜邦彦*20

(1977年4月11日受理)

文部省科学研究費特定研究(1)「環境汚染の検知と制御」のサブグループである「環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究」班は20名の班員によって構成されていて、試料処理法、微量分析法の実施検討並びに標準対照試料の作成などの基礎研究と併行して、共通試料を選び、班員に配布し、指定された成分についての分析を実施し、そのデータを持ち寄り、いわゆるクロスチェックを行うとともに、誤差範囲の検討や分析法の優劣を討議している。本稿では(1)渡良瀬川河川水(1975.11.14採取)中の銅、亜鉛、鉛、(2)調製水溶液試料についての銅、亜鉛、鉛、カドミウム、クロム、鉄に関する結果について報告する。

1 緒 言

文部省科学研究費特定研究(1)「環境汚染の検知と制御」は4グループに分かれていて、その一つのグループに「環境こん跡分析と環境化学計測」(代表者 東大理 齋藤信房)があり、次の3班から成っている。「環境化学計測法に関する研究」(代表者 都立大工 荒木 峻)、「環境こん跡分析法に関する研究」(代表者 京大理 藤

永太一郎)、「環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究」(代表者 金沢大理 木羽敏泰)。

上記の最後の班は20機関20名の班員によって構成され、木羽敏泰を代表者として昭和50年に発足した。

この研究班の目的は、環境分析において得られる微量成分の測定値についての信頼性を高めることにあつたが、在来の研究班に見られるような各個の研究の集約ではなく、協同作業に重点をおき、試料処理法、微量分析法の

- *1 金沢大学理学部化学教室：石川県金沢市丸の内 1-1
- *2 群馬大学工学部：群馬県桐生市天神町 1-5-1
- *3 東北大学教養部化学科：宮城県仙台市川内
- *4 埼玉大学工学部環境化学工学科：埼玉県浦和市下大久保 225
- *5 鹿児島大学理学部化学科：鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-35
- *6 名古屋大学水圏科学研究所：愛知県名古屋市千種区不老町
- *7 京都大学化学研究所：京都府宇治市五ヶ庄
- *8 東北大学理学部化学科：宮城県仙台市荒巻字青葉
- *9 新潟大学理学部化学科：新潟県新潟市五十嵐二の町
- *10 筑波大学化学系：茨城県桜村妻木
- *11 近畿大学理工学部化学教室：大阪府東大阪市小若江 3-4-1
- *12 北海道大学水産学部水産化学教室：北海道函館市港町 3-1-1
- *13 日本分析センター：東京都板橋区舟渡 1-10-22
- *14 山形大学工学部応用化学科：山形県米沢市城南 4-3-16
- *15 東京都立大学理学部化学教室：東京都世田谷区深沢 2-1-1
- *16 室蘭工業大学工業化学教室：北海道室蘭市水元町 27-1
- *17 東京水産大学海洋環境工学科：東京都港区港南 4-5-7
- *18 国立公衆衛生院放射線衛生部：東京都港区芝白金台 4-6-1
- *19 広島大学理学部化学教室：広島県広島市東千田町 1-1-89
- *20 東京大学教養学部化学教室：東京都目黒区駒場 3-8-1

開発並びに標準対照試料などの研究と併行して、班全体として共通試料を選び、これを各分担者に配布し、指定された成分についての分析を各自で実施し、その数値を持ち寄り、分析可能な濃度限界や誤差範囲の討議を行っている。このような、いわゆるクロスチェックの結果について以下に報告する。

2 河川水試料

採水は 1975 年 11 月 14 日、渡良瀬川河川水について赤岩英夫の担当の下に、同研究室員並びに長島弘三の研究室員らの協力の下になされた。小雨、気温 15.3°C、水温 10.5°C、pH 5.6 (B. C. G.)、場所は足尾精錬所下流のオットセイ岩付近である。河川水を 100 l の水そうに取り、5 min 放置して細砂などを沈降させた後、20 l ポリエチレンびん 3 個に分取、濃塩酸を加えて pH 1 に調整¹⁾、それぞれのびんから 2 l ずつをポリエチレンびんに詰め、各班員に送付した。これらに使用したポリエチレンびんは濃塩酸で 1 昼夜浸せき後、水洗し、最後にイオン交換水で洗浄したものをを用いた。

各班員に送付した試料水には、上記 3 種の 20 l ポリエチレンびんにつき、KA-, KB-, KC- の頭文字を付し、次に番号を記して配付した。分析対象金属は銅と亜鉛とし、鉛については任意とし、試料の前処理及び測定方法については指定していない。

18 の研究室から報告があり、これを通覧すると 1 研究室で 2 以上の測定法を実施した 경우가多く、原子吸光度法 22 件 (うちフレイムレス 2 件)、吸光光度法 6 件、放射化分析 1 件、同位体希釈質量分析法 1 件、接触分析法 1 件である。原子吸光度法に適用する試料の前処理、予備濃縮分離法としては、処理せず直接供試 9 件、蒸発濃縮 1 件、ジチゾン抽出後逆抽出 6 件、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 抽出 1 件、ピロリジンカルボジチオン酸アンモニウム (APDC) 抽出 2 件、Dowex A-1 キレート樹脂による濃縮 1 件、メルカプトベンゾチアゾール-シリカゲル (MBT-SiO₂) カラムによる濃縮 1 件である。吸光光度法は DDTC-抽出比色、APDC 抽出比色、ジチゾン抽出比色が銅の定量に、ジチゾン-四塩化炭素抽出比色法が亜鉛の定量に用いられた。鉛の定量は 8 件報告されたが直接原子吸光 1 件のほか、ジチゾン抽出後逆抽出して原子吸光を行ったもの 2 件、DDTC 抽出及び APDC 抽出後原子吸光

各 1 件、キレート樹脂濃縮と MBT-SiO₂ カラム濃縮各 1 件、又方法として、同位体希釈表面電離質量分析法が行われた。いずれも検出限界に近い濃度のため測定値の変動が大きかった。これらの測定とは別に、含有主要成分についての分析が一国雅巳によって行われた。金属については原子吸光光度法により、硫酸塩イオンについては重量分析によって下表の結果が得られた。

カルシウムが比較的多く、中和処理をした排水が流入しているものと考えられた。

河川水試料の分析結果を Table 1 に表示する。これと同じ渡良瀬川河川水についての共同分析は先に浜口博の研究班において 1971 年 12 月と 1972 年 10 月の 2 回にわたり実施されていて¹⁾、銅及び鉛の含有濃度も大体同程度であり、採水直後酸性にした試料水については平均値で銅 0.06₄±0.00₅、亜鉛 0.06₃±0.00₅ で変動係数はそれぞれ 8% と 7% である (実験研究室 5 箇所)。今回は研究室の数も増し、処理及び測定方法も多岐にわたっているためか、全数値を平均した結果の変動係数はやや大きくなっている。原子吸光光度法によるものと、吸光光度法によるものとをまとめて、平均値と変動係数を求めたが、原子吸光によるものの変動係数が意外に大きいことは注目すべきであり、これに反して古典的ともいえる吸光光度法によるものの変動が小さい。原子吸光でも試料水を直接測定したもののほうがやや大きい数値を得ている。又、最初に採水のとくに 20 l ずつに分けられた KA, KB, KC ごとにも平均値を求めてあるが、KC については含有量がやや低く出ている。試料採取の際の分取法に基づくものであろう。

3 調製水溶液試料

和光純薬株式会社に委託して調製した水溶液試料について班内で分析を実施した。同社より報告のあった調製方法は、特級試薬の一定量をひょう量して、0.1 M 塩酸に溶解し、ストック溶液をそれぞれ 2 l 作成する。次にこのうちから適当量を Table 2 記載のように取り出し、0.1 M 塩酸中で混合、かき混ぜを行った後、約 160 l の試料溶液を得る。この過程における数量については Table 2 に示す。従ってこの溶液は銅 2 ppm、鉛 10 ppm、亜鉛 1 ppm、カドミウム 1 ppm、クロム(VI) 5 ppm、鉄(III) 100 ppm、フタル酸水素カリウム 200 ppm を含む 0.1 M 塩酸水溶液である。各人に 200 ml

	(ppm)									
試料水	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	SO ₄
ミリポア 0.45 μ 透過	3.76	1.16	1.18	14.3	0.029	0.122	0.061	0.080	<0.05	47.5
			1.18	14.2		0.109	0.061	0.073		

Table 1 Interlaboratory test of a river water reference sample for copper, zinc and lead

Lot	Laboratory	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
K A	A	0.069±0.002 d.AAS (s.a.)	0.074±0.002 d.AAS (s.a.)	
		0.066 (2) evap. AAS	0.073±0.001 (2) evap. AAS	<0.005 Dz-CCl ₄ , AAS
	C	0.059±0.000 (10) DDTC-MIBK, AAS	0.073 d.AAS	
		0.0586±0.0012 (3) Activ.anal.	0.060 DDTC-MIBK, AAS	
		0.060±0.002 (5) DDTC-MIBK, SP	0.0688±0.0035 Activ.anal.	
		0.057±0.001 (9) Chelate resin, AAS	0.065±0.003 (5) Dz, SP	
		0.0564±0.0017 Dz, aq, AAS	0.063±0.001 (5) Chelate resin AAS	~0.003 Chelate resin, AAS
		0.069 APDC, AAS	0.0571±0.0018 Dz, aq, AAS	
	F	0.062 APDC, SP	0.087±0.001 Dz, aq, AAS	
		0.066 (3) catalytic anal.	0.076±0.005 Dz, SP	
	lot mean	0.061 ₉	0.069 ₇	
K B	G	0.075 d.AAS	0.080 d.AAS	
		0.074 d.CR-AAS	0.083 d.AAS(s.a.)	
		0.077 d.CR-AAS(s.a.)	0.078 Dz-SP	
		0.063 Dz-SP		
	H	0.0586±0.0005 IDMS		0.005 ₃ ±0.001 ₂ IDMSI
		0.057 d.AAS	0.071 d.AAS	0.008 d.AAS
	J	0.065 DDTC-SP		
		0.061 d.AAS	0.080 d.AAS	
	K	0.063±0.001 d.AAS	0.063±0.001 d.AAS	
		0.060±0.002 d.CR-AAS	0.065±0.002 d.CR-AAS	
	I.	0.058±0.001 DDTC-SP	0.061±0.002 Dz-SP	
		0.079±0.001 d.AAS	0.090±0.002 d.AAS	
		0.058±0.001 Dz, aq, AAS	0.060±0.003 Dz, aq, AAS	
		0.063±0.002 APDC, AAS	0.061±0.005 APDC, AAS	0.002 APDC, AAS
0.060±0.001 Dz, SP		0.081±0.002 Dz, SP		
0.064 ₈		0.072 ₈		
K C	M	0.049±0.001 d.AAS(s.a.)	0.057±0.002 d.AAS (s.a.)	
			0.055±0.002 d.AAS	
	N	0.062 d.AAS	0.071 d.AAS(s.a.)	
			0.070 d.AAS	
	O	0.059±0.002(10) d.AAS	0.064±0.002(10) d.AAS	0.0014±0.00012 DDTC, CR-AAS
		0.062±0.005 d.AAS(a)	0.071±0.001 d.AAS(a)	
		0.063±0.003 d.AAS(b)	0.070±0.003 d.AAS(b)	
		0.058±0.006 Dz-NB, AAS(a)	0.066±0.009 Dz-NB, AAS(a)	
		0.050 d.CR-AAS(c)	0.071±0.003 Dz-NB, AAS(b)	
		0.057 d.CR AAS(s.a.)		
Q	0.057 (5) Dz, AAS	0.062 Dz, aq, AAS	0.0018 (3) Dz, AAS	
	0.060 Dz, CR-AAS(s.a.)			
R	0.055 MBT-SiO ₂ , AAS	0.074 MBT-SiO ₂ , AAS	0.0067 MBT-SiO ₂ , AAS	
	0.052 DDTC, SP	0.066 Dz, SP		
	lot mean	0.057 ₀	0.066 ₄	
Total mean		0.061 ₃	0.069 ₆	
σ_{n-1}		0.0068 ₀	0.0087 ₆	
c.v.(%)		11.1	12.6	
For AAS	mean	0.061 ₉	0.069 ₃	
	σ_{n-1}	0.0075 ₁	0.0091 ₆	
	c.v.(%)	12.1	13.2	
For SP	mean	0.060 ₀	0.071 ₂	
	σ_{n-1}	0.0042 ₀	0.0081 ₈	
	c.v.(%)	7.01	11.5	

Note : Measurement—AAS (flame atomic absorption spectrophotometry); CR-AAS (carbon rod flameless atomic absorption spectrophotometry); SP (spectrophotometry), s.a. (standard addition method); IDMS (isotope dilution mass spectrometry); IDMSI (isotope dilution surface ionization mass spectrometry); Activ Anal. (neutron activation analysis).

Treatment—d : sample water was submitted directly to AAS or CR-AAS; evap : preconcentrated by evaporation; Dz : extracted by dithizone-chloroform; Dz, aq : extracted by dithizone chloroform and back-extracted into aqueous solution; Dz-NB : dithizone-nitrobenzene; DDTC : diethyl dithiocarbamic acid, sodium salt; APDC : 1-pyrrolidinedicarbodithionic acid, ammonium salt; Chelate resin : concentrated by the column of chelate resin; MBT-SiO₂ : concentrated by the column of 2-mercaptobenzothiazol supported on silica gel.

Number of run is shown in the parentheses behind the value obtained. (a) and (b) behind AAS means the results by a different operator in the laboratory.

Table 2 Preparation of a synthesized sample solution

Metal	Materials	Grade	Taken in 2l stock soln. (g)	Concn. (ppm)	Portion taken from stock soln. (ml)	Concn. in sample soln. (ppm)	Concn. denoted. ($\pm 20\%$) (ppm)
Cu	CuCl ₂ ·2H ₂ O	gr	2.16795	400	800	2.07	2
Pb	Pb(NO ₃) ₂	gr	6.42539	2010	796	9.9	10
Zn	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	gr	1.85139	201	796	1.05	1
Cd	CdCl ₂ ·5/2H ₂ O	gr	0.89150	219	731	1.00	1
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	gr	5.68731	1008	794	4.70	5
Fe	FeCl ₃ ·6H ₂ O	gr	195.544	20090	797		100
Org.	Potassium hydrogen phthalate conc. HCl	gr	80.00	3.88%	825		200
Deionized water, total volume 160 liters							0.1 M HCl

Table 3 Interlaboratory comparison of the analyses of a synthetic reference solution for Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Fe

Laboratory	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Fe	Remarks
A	2.00	1.06	10.3	1.0 ₀			
B	2.06 (3)	1.12	10.3 (3)	1.0 ₃ (3)	5.15 (3)	97.7 (2)	Cu, Pb, Cr 5-fold, Zn 10-fold, Cd, Fe 2-fold dilution, AAS(Cu, Pb, Zn, Cd, Cr), SP(Fe)
C	2.08	1.08	10.4	1.0 ₂	4.6		AAS(Cu, Zn, Pb, Cd, Cr), SP(Fe)
D	1.99 (3)	1.04 (3)	9.84 (3)	0.97 (3)	4.95 (9)	97.3 (5)	AAS, SP(Fe)
					{Cr(III) 4.95} {Cr(VI) 0 }		extn. AAS (Cr)
E	2.04 (5)	1.01 (5)	10.1 (5)	1.0 ₂ (5)		104 (5)	AAS, SP (Fe)
	2.02 (5)	1.05 (5)	9.9 ₇ (5)	0.98 ₉ (5)		98.8 (5)	results after 14 days
F	2.1 ₂ (2)	1.01 (2)	10.4 (2)	1.01			AAS
	2.0 ₈ (2)	1.00 (2)	10.1 (2)	1.00 (2)			AAS (s.a.)
G	2.09	1.06	10.1	1.00			AAS
	2.09	1.03	9.99	1.00			AAS (s.a.)
			10.1	1.00	{Cr(III) 4.45} {Cr(VI) 0 }		extn. AAS
H	2.14	1.16	10.2	1.01			5-fold dilution, AAS
I (a)		1.06(12)		1.14 (7)	6.76 (6)		AAS
		1.07 (5)		1.08 (6)	Cr(VI)0.21(5)		results after 7 days
		0.98 (5)		1.06 (6)	total Cr		
					4.78 (4)		after 35 days
I (b)		1.12 (5)		1.11 (6)			after 69 days
J	2.20 (2)	1.00 (2)		0.97 (2)			AAS
	2.20 (2)	1.08 (2)		0.99 (2)			2-fold dilution, AAS
				0.98 (2)			5-fold dilution, AAS
K	2.01	1.09	10.1 ₄	0.98	5.00		AAS (s.a.)
					{Cr(III) 4.5} {Cr(VI) 0.5}		
L	2.08 \pm 0.03			1.03 \pm 0.03			IDMSSI
M	2.04 (5)	1.06 (5)	10.2 ₈ (5)	1.01 (5)	5.14 (5)		AAS
	2.08 (1)	1.05 (1)	9.96 (1)	1.04 (1)	4.84 (1)		AAS (s.a.)
	1.75 (5)	1.09 (5)	9.60 (5)	1.03 (5)			10-fold dilution, extn. AAS
N (a)	2.05 (3)	1.05 (3)	9.7 (3)	1.00 (3)			33-fold dilution, AAS
(b)	1.76(10)		9.6 (10)	1.07 (7)			1250-fold dilution (Cd, Pb), CR-AAS
(c)	1.86 (4)		9.8 (5)	0.99 (3)			25-fold dilution (Cd), CR-AAS
(d)	2.02 (9)		9.9 (9)	1.05 (9)			" (s.a.)
	2.18 (3)		9.9 (3)	1.06 (2)			
mean	2.04	1.061	10.0 ₃	1.02	5.07	99.5	
σ_{n-1}	0.117	0.044	0.240	0.041	0.674	3.10	
c.v.(%)	5.74	4.15	2.39	4.02	13.3	3.12	

Note : The abbreviations are the same as shown in Table 1. (a), (b), (c) and (d) show the results obtained by different operator respectively in the laboratory.

ずつ配布した。なお、班長において事前に測定の結果銅 2.1 ppm, 鉛 9.9 ppm, 亜鉛 1.1 ppm, カドミウム 1.0 ppm, クロム 4.7 ppm となったこと, 又重松恒信の測定によると下のようになることが事前に各班員に通

告された。

又 100 倍希釈したものを, 溶媒抽出法で濃縮した後, 原子吸光法で測定し, 原試料濃度に換算すると, 銅 2.0 ppm, 亜鉛 0.9₃ ppm, カドミウム 0.9₇ ppm, 鉛 9.20

	原子吸光(検量線法)	(標準添加法)	(溶媒抽出)
Cu	2.12 ppm	2.14 ppm	2.01 ppm
Zn	1.01	1.02	0.98
Cd	1.01	1.01	1.00
Pb	10.4	10.4	9.81

ppm となり、原試料の濃度表示に極めてよく合っていることも追加された。班員の討議ではこの試料は内容的に比較的難しいものであり、特にクロム(VI)と有機物の反応が時間的に進みクロム(III)を生ずる可能性があり、分析値を全クロムとして出すかどうか、又経時変化の追跡などをどうするかなど論議された。試料調製の際、希塩酸に溶解するのではなく、初め濃塩酸に溶解した後、希釈すべきでないかなどの意見も出され、分析法によって相当異なった数値が出るのではないかとの予測もあった。

報告は 15 の研究室からなされ、これをまとめると Table 3 のようになる。金属イオンの濃度については Table 1 の河川水の場合より 10^2 程度大きいから、各種の処理法及び測定法によっても、極めて小さい変動係数で、よい結果が得られた。予測されたようにクロムは重クロム酸カリウムとして試料溶液の調製の際に加えられたが、分析実施のときには、ほとんどがクロム(III)に変化していた。以上を通覧すると、この程度の濃度のものについては極めてよい結果が得られることが分かり、又研究室 N で行われた各人別の同一操作法による分析結果は、分析者の経験年数、性別などによる研究室内のばらつきを示すものであり、更に多数の研究室で実施されると興味深いものがある。

文 献

- 1) 浜口 博：現代化学，1974，No. 2，17.

☆

The standard reference materials and the precision of analytical values in environmental analysis. Toshiyasu KIBA^{*1}, Hideo AKAIWA^{*2}, Masami ICHIKUNI^{*3}, Takejiro OZAWA^{*4}, Masaakira KAMADA^{*5}, Yasushi KITANO^{*6}, Tsunenobu SHIGEMATSU^{*7}, Nobuo SUZUKI^{*8}, Takeshi SOTOBAYASHI^{*9}, Kozo NAGASHIMA^{*10}, Yasuharu NISHIKAWA^{*11}, Masakichi NISHIMURA^{*12}, Hiroshi HAMAGUCHI^{*13}, Tsutomu MATSUO^{*14}, Yukio MURAKAMI^{*15}, Masayo MUROZUMI^{*16}, Yoshimi MORITA^{*17}, Noboru YAMAGATA^{*18}, Yuroku YAMAMOTO^{*19} and Kunihiko WATANUKI^{*20} (^{*1}Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa; ^{*2}Department of Chemistry, Faculty of Technology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma; ^{*3}College of General Education, Tohoku University, Kawauchi, Sendai-shi, Miyagi; ^{*4}Department of Environmental Chemistry, Faculty of Engine-

ering, Saitama University, 225, Shimookubo, Urawa-shi, Saitama; ^{*5}Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35, Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima; ^{*6}Water Research Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi; ^{*7}Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokanoshō, Uji-shi, Kyoto; ^{*8}Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi, Miyagi; ^{*9}Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Igarashinomachi, Niigata-shi, Niigata; ^{*10}Department of Chemistry, University of Tsukuba, Tsumaki, Sakura-mura, Ibaraki; ^{*11}Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka; ^{*12}Department of Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi, Hokkaido; ^{*13}Japan Chemical Analysis Center, 1-10-22, Funato, Itabashi-ku, Tokyo; ^{*14}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata; ^{*15}Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo; ^{*16}Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido; ^{*17}Department of Marine Environmental Engineering, Tokyo University of Fisheries, 4-5-7, Konan, Minato-ku, Tokyo; ^{*18}Department of Radiological Health, Institute of Public Health, 4-6-1, Shibashiroganeda, Minato-ku, Tokyo; ^{*19}Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisendai-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima; ^{*20}Institute of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo, 3-8-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo)

During the last two years 1975~1976 a research group was organized to evaluate jointly the precision of trace analysis values for environmental samples. The twenty-membered group (chairman Prof. T. Kiba), supported by a Grant-in-aid for Scientific Research from the Ministry of Education(No.011910), cooperated in the interlaboratory comparison tests of two reference standard materials, *i.e.* a natural water sample and a composite heavy metal salts solution. The natural water sample was collected at Watarase River on November 11, 1975. The river water and the salts solution were distributed among the members and analyzed, respectively, for Cu, Zn, and Pb and for Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, and Fe. Results are listed in Tables 1 and 3. In these trials all members were free of a specified pre-treatment and of a defined measurement technique, and therefore the results obtained seem to give the average precision of the analyses carried out arbitrarily in the university laboratories: the coefficients of variation fall in ten percent order for metals in lower concentration as in river water, and in only a few percent for the same metals in higher concentration and in their stable forms as in the synthesized sample solution.

(Received Apr. 11, 1977)

Keywords

Coefficient of variation

Environmental analysis
Interlaboratory comparison
Precision of analysis

River water sample
Synthesized sample solution

ESR による合成固体高分子物質の経時変化の研究*

藤原 鎮男, 渡部 徳子, 田所 慎一, 井上 竹子**

(1977 年 4 月 27 日受理)

合成固体高分子物質の性状の経時変化を調べるため、27 種類の市販ポリマー 105 検体を 3 年間 ESR 測定した。ラジカル重合によるポリマーからは ESR シグナルは観測されなかったが、レドックス重合、又は縮合重合によるポリマーからシグナルが見られた。モノポリマーの経時変化は少ないが、コポリマーでは時間とともにシグナルが大きくなる傾向がみられる。ESR シグナルの原因としては、金属触媒残 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} など) が主である。又、製造後いわゆる精製したものは未精製のものに比べて経時変化が大きく、 $g \approx 2.2$ の幅広いシグナルが現れる。経時変化はポリマーの劣化と関連していると考えれば、工程中に混入された鉄イオンの酸化は劣化の原因とみてよいであろう。

1 緒 言

合成固体高分子物質は、各種器具材料として広範に利用されるが、その場合、長期にわたる間の性状の変化は通常、特に問題視されないか、又は問題にはなっても学会誌などに公開発表されないことが多い。しかしながら、実際にはその変化が重要な意味を持つ場合もあり、例えば、分析化学の関連においていえば、膜電極の材料として使われるポリエチレン薄膜や、又各種測定機器の機材の誘電性の経時変化などは、直接分析結果に関係を持ちうる問題である。それ以外でも、高分子分析の立場からいって、共重合体の安定性や樹脂系高分子物質中での重合反応の進行の有無とか、大気酸素など外界と高分子物質との反応などを調べることは、よく言われる生きものとしての高分子物質の変化を実験的に精密科学の対象として捕らえることであって、興味ある、かつ重要性を持つ問題と考えられる。この観点で我々は固体高分子

物質の経時変化を調べることを企画することにしたが、その実際に当たっては、まず試料についてはこの研究のために特別に調製したものでなく、むしろなるべく市販の条件そのままのものを取り上げることにした。その理由は、まさにそのほうが測定結果が実際の試料に適用しうると考えたからである。こうして、できうる限り多種多様な合成固体高分子物質を特別の条件を付けずに収集し、室温大気共存下で保持して経時変化を測ることにした。又、更に研究手段としては、測定対象が触媒残や分解生成物としてのラジカルなどが考えられるので感度及びそれを直接測定対象とするという意味で、ESR によることとし、以下に述べるような条件で 3 年間にわたって測定を行った。

2 実 験 法

2.1 試 料

Table 1 の市販ポリマーを日本分析化学会高分子分析研究懇談会のメンバー*** から提供願ひ、特別の処理を

*** 試料を提供された懇談会のメンバーは次のとおりである(五十音順)。群馬大学工学部、住友化学工業(株)大江製造所、大日本インキ化学工業(株)千葉工場、電気化学工業(株)中央研究所、東京農工大学工学部、東京芝浦電気(株)総合研究所、日本ゼオン(株)中央研究所、古河化学工業(株)加工研究所、三井石油化学工業(株)総合研究所、三井東圧化学(株)総合研究所、三菱油化(株)樹脂研究所、山梨大学工学部

* 本研究は、緒言の趣旨に基づく研究を行うことが 1970 年、日本分析化学会高分子分析研究懇談会において発議され、懇談会全委員の協賛により試料が同年中に集められ、'70 年より '72 年にわたってその測定が著者らに委託されたものである。従って本研究は、同研究懇談会の協同研究の性格を持つものであり、結果の一部は、'75 年日本化学会第 34 春季年会で報告された。

** 東京大学理学部化学教室：東京都文京区本郷 7-3-1