

10. ガラス繊維ろ紙によるS.Sの測定法に関する研究

前川 勉, 磯松幸貞

I 緒 言

ガラス繊維ろ紙(以下GFPと略する。)によるS.S.の測定法は、工場排水試験法(K0102)には、1971年以来採用され、工場排水の排水基準の測定法(環境庁の告示の方法)で採用されている。公共用水域の測定法としても、今回の測定方法の改正でとり入れられた。本県でも、工場排水のみならず、公共用水域の測定にも種々検討し採用して来た¹⁾。

ガラス繊維ろ紙は、水を通過すると、その繊維の一部が欠落して、重量が減少するので、予め、純水 200 mlで洗浄したものを用いているが、それでも調査のたびにブランク値を求めると、重量の欠損がみられる。

S.S.は、湖沼や海域ではプランクトンの量を示し、富栄養化等の調査に重要であるが、その濃度が低く、その分析精度が十分ではない。そこで、S.S.の測定法の精度について検討するために、天秤の精度およびフィルターの欠損について検討したので報告する。

II 実験方法

1. 装 置

天 秤: メトラー社 HA 54 AR 型セミクロ直示天秤(昭和54年10月購入)

乾 燥 器: ヤマト科学社 DS42型乾燥器

濾過装置: 三光純薬社 ミクロフィルターホルダー

2. 濾 紙

主に検討したものは、ミリポア社 AP25型ガラス繊維濾紙(バインダー入り)である。各種濾紙の種類の検討を行った濾紙は上記のAP25型GFPのほか

ミリポア社 AP40型GFP(バインダーなし)

ミリポア社 メンブランフィルター

MFミリポア-R A型(ポアサイズ $1.2\mu\text{m}$)

東洋濾紙社 テフロンフィルター PT-100型(ポアサイズ $1\mu\text{m}$)

の3種である。フィルターの径はいずれも47mmである。

3. 実験方法

濾過器に各濾紙をはさみ、イオン交換水又は試料を通水した後水洗し、濾紙をステンレス製金網にのせ、乾燥器中 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ で2時間乾燥後、金網全体をプラスチックデシケーター(シリカゲル)に入れ、天秤室で約1時間放冷し秤量した。

GFPの全面洗浄については、濾過器に濾紙をはさんで、純水で洗浄後、濾過器の上部のホルダーをはずして、減圧の状態、洗浄瓶にて約50mlで通水していない濾紙の周辺部を洗浄する(以下これを全面洗浄と略する。)

III 実験結果

1. 天秤の精度

零点の変動

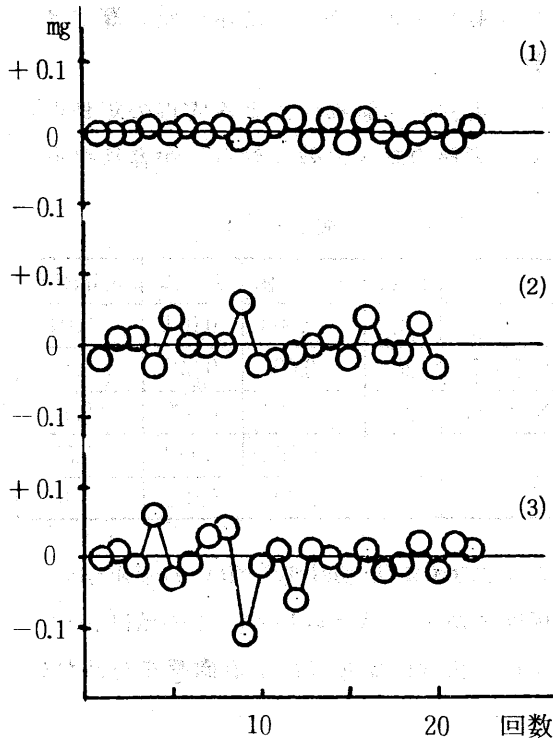


図-1 天秤の零点の変動

- (1) 開閉レバーの操作のみ
 (2) 分銅10 gのON・OFF操作
 (3) 半開状態で分銅0.5 gのON・OFF

零点の変動

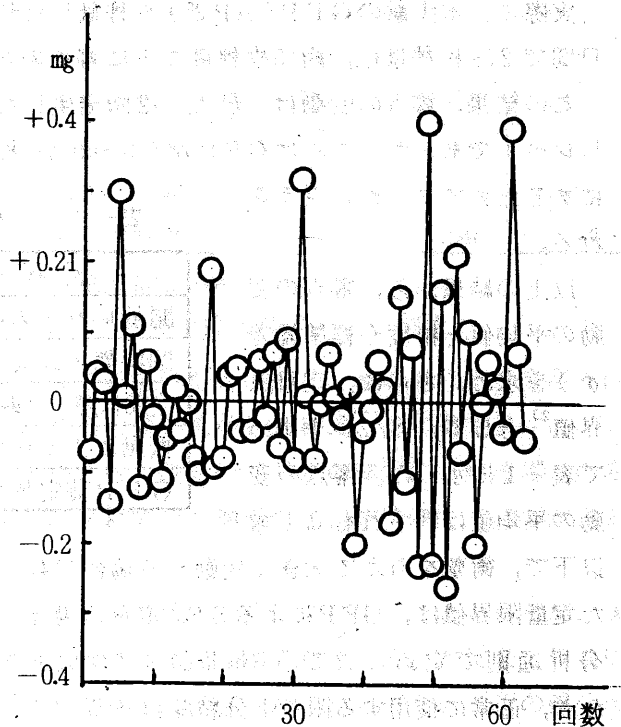


図-2 天秤の皿への衝撃による零点の変動

天秤の精度は重量分析の基本であるが、秤量中に零点が変動することが少なくない。直視天秤の場合、定感量であるので、零点の変動が誤差の大きな要因と考えられるので、天秤操作による零点の変動について検討した。

a. 開放レバーの開閉による零点の変動

無負荷時の開放レバーの全開をくりかえすことによる零点の変動を図-1の(1)、無負荷時閉状態で10 g分銅をON, OFFした場合について 同図の(2)、および無負荷時半開状態で0.1 g分銅を5回(0.5 g) ON, OFFした場合について 同図の(3)に示した。

開放レバーの操作だけでは、零点はほとんど変化しないが、分銅のON, OFF操作を加えることにより、少し変動が大きくなり、特に、半開状態で0.1 g分銅を操作することにより、最高0.15 mgの変動がみられた。尚、この実験中に、同室にあるガスクロマトグラフのコンプレッサーのON・OFFやドアの開閉が何回かあったが、これによる変動は全く見られなかった。

b. 天秤の皿への衝撃による零点の変動

天秤の操作中、ピンセットやルツボばさみが皿に接触して数mm程度の振動を与えたり、ルツボなどの秤量の時に皿にのせる時に振動を与えることがある。そこで、天秤の皿への衝撃として、ピンセットの先端を接触させて、数mmの振動の衝撃を与えた時の零点の変動を求め、図-2に示した。

すなわち、零点の変動は非常に大きくなり、0.1 mg以下のときもあるが、0.6 mgを超えることもみられた。

零点の変動

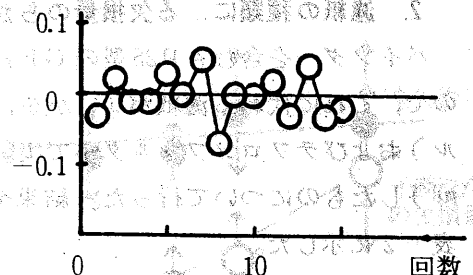


図-3 GFP秤量時の零点の変動

c. GFP秤量時の零点の変動

実際に、本実験のGFP(AP25)を秤量した時の零点の変動を求め、図-3に示した。測定は7日間で278枚秤量し、約15枚秤量ごとに零点の変化を記録した。

この結果、零点の変動は、最大0.12mg発生したが、これは天秤の分銅操作による零点の変動と同じレベルであった。これはGFPが0.3~0.4g程度と軽く、天秤の皿への載せおろしが容易な形状にあるためであったと考えら

れる。

以上の結果から、零点の変動の平均値と精度(標準偏差 σ)を求め、さらに、定量限界値²⁾として、 $3\sqrt{2}\sigma$ を求めて表-1に示した。零点の変動の平均値はいずれも0.1mg

以下で、衝撃を与えて大きく変動する場合でも、零点はもとの方向に回復する。零点の変動から見た定量限界値は、GFPによるS.S. 定量的場合、0.2mg程度であると認められる。この値は、化学分析通則で定められている恒量値0.3mg以下であり、天秤の精度は振動等による衝撃を与えないなど、正常に使用する限り十分精度はある。

衝撃による零点の大きな変化が起こった場合には、零点の再調整が必要であるが、その変化は必ず回復するので、変化の起こった直後に行うより、何回か開放レバーを開閉させた後に行う必要があると考えられる。

2. 濾紙の種類による欠損量のちがい

バインダーを含むAP25型のGFPが、洗浄によって濾紙材料の欠落があることが知られているので、これに代わる濾紙がないかを、AP40型GFP、メンブランフィルター(セルロースエステル)およびテフロンフィルターで実験した。欠損量の測定は、常法どおり、濾過器で予備洗浄(200ml)したものについて行った。結果を表-2に示した。

欠損量は、バインダー入りのGFP(AP25)が最も小さく、バインダーのないGFP(AP40)とメンブランフィルターは、その5~6倍と大きかった。

欠損量のバラツキは、メンブランフィルターは0.1mgと高かったが、GFPではいずれもその半分程度であった。メンブランフィルターは、その基材に含まれる有機物の揮散による欠損と思われる。工場排水試験法(JIS K 0102-1981)でも90℃、30分間乾燥を示しているが、この条件では試験法の整合性を欠くので、GFPと同じ条件で乾燥した。

テフロンフィルターについては、水は全く通過しなかった。

以上の結果から、従来のバインダー入りのAP25型GFPが最もすぐれていた。このAP25型GFPの欠損量から、S.S.の定量限界($3\sqrt{2}\sigma$)を求めると0.27mgとなり、欠損量を考慮すると0.22mgとなる。

3. 海水を含む試量のS.S.の測定誤差

海水には、約3.5%と多量の塩分を含んでいるので、これのGFPへの残留は非常に大きな正誤

表-1 天秤操作における零点の変動値(単位mg)

天秤の操作	回数	平均値	精度	定量限界
開放レバーの開・閉	22	-0.003	0.011	0.046
閉状態・10g分銅ON, OFF	20	0.001	0.025	0.11
半開状態・分銅0.5gON, OFF	22	-0.004	0.036	0.15
振動による衝撃発生	63	0.006	0.134	0.57
GFP測定操作	15	-0.003	0.032	0.16

表-2 各種濾紙の水洗による欠損量(単位mg)

濾紙	n	平均値	標準偏差
AP25型 GFP	10	0.046	0.064
AP40型 GFP	10	0.246	0.054
MF・RA型 メンブランフィルター	10	0.310	0.100
テフロンフィルター	10	水の濾過不能	

差を与える。そこで、メンブランフィルター濾過(ポアサイズ $0.45\mu\text{m}$)海水を用いて、GFPに与える誤差を検討し、表-3に示した。

海水は洗浄しないとGFP中に27mgの塩分が残るが、これを常法に従って、濾過器で水約200mlを使用しても、1mg残留した。この値でも海水や汽水では非常に大きな誤差であり、バラツキも大きい。

これは、濾過器の周辺部に残留する塩分が十分洗浄されないためと考え、濾過器の上部を取りはずして、吸引状態のまま洗浄瓶で、水約50mlを用いて周辺部を洗浄した結果、その測定値は、フィルターの恒量値とよい一致を示した。又、バラツキ誤差も、既述のGFPの測定における零点の変動による誤差とはほぼ一致した。このため、海水を含む試料では、濾紙の周辺を洗浄する必要がある。

4. GFPの洗浄面積と欠損量について

海水を含む試料については、塩分が残留しないように、濾紙の周辺を洗浄することとしたが、実際の海域等で調査を行ったところ、ブランク値(海水の代わりに純水を濾過する。)が従来より負に大きく増加する傾向が見られた。そこで、このブランク値が、予備洗浄の行っていない周辺の部分からの欠損によっていると考えて、予備洗浄の面積を変化して、その欠損量を測定し、更に、その後のGFPの周辺を全面洗浄に従って洗浄し、その時の欠損量について検討した。

濾過器による洗浄面は、その内径約3.6cmと一定であるので、この面積を変えるためにプラスチック板に、内径3.0cmと4.0cmの2種類の円孔を切り抜き、これをGFPの上にあて、さらにその上に濾過器の上部を取り付けて実験した。結果を図-4に示した。全欠損量とは、予備洗浄とふち洗浄の欠損量の和である。

図の横軸を、予備洗浄の円の面積に比例してとったところ、予備洗浄の欠損量は、その洗浄面積によく比例している。更に、全欠損量は、予備洗浄面積が異なってもほぼ一定であった。

すなわち、GFPによるS.S.測定の負の誤差は、予備洗浄で未洗浄の部分の欠損によっていると考えられる。従来の予備洗浄法では、GFP全体の59%の面積しか洗浄できないので、全面洗浄の場合には、残る部分全体が、又、従来方法の洗浄は、予備洗浄と一致しなかった三ヶ月状の部分の欠損量が負のブランク値となって現われる。

従って、GFPの予備洗浄においても、従来の洗浄に加えて、周辺部の洗浄を加える全面洗浄を行う必要がある。特に、S.S.値の低い海域や、S.S.の変化量を調査する富栄養湖での測定には推奨される。尚、この場合の定量限界約0.2mgであるので、試料500ml濾過することにより、定量限界

表-3 濾過海水のGFPに及ぼす誤差(単位mg)

GFPの洗浄方法	回数	平均値	標準偏差
海水濾過のみ(洗浄なし)	6	27.2	1.18
200ml洗浄(常法)	5	1.08	0.45
150ml洗浄, 50mlふち洗浄	5	-0.034	0.043
50ml洗浄, 50mlふち洗浄	5	-0.076	0.048
フィルターの恒量	20	-0.048	0.034

註。試料濾過量500ml

○ GFPは全面予備洗浄のものを使用

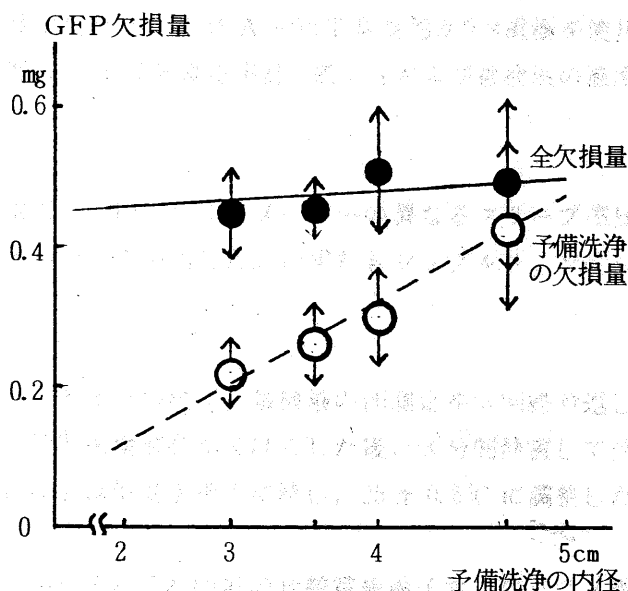


図-4 GFPの予備洗浄の面積と全面洗浄におけるフィルターの重量の欠損量について(横軸は内径の2乗に比例している)

濃度 0.5 ppm, 精度 0.1 ppm 程度が期待できる。

IV 結 語

ガラス繊維濾紙による S.S. 測定法について、天秤の精度と GFP の精度について検討した。

1. 天秤の精度は、振動等の衝撃を与えず、正常に使用すれば良好で、定量限界 0.2 mg, 再現精度 0.05 mg 程度である。しかし、振動による衝撃を与えるとこの値は数倍大きくなる。
2. GFP は通水により重量が減少するが、予備洗浄のとき周辺部を洗浄することにより精度が向上する。特に、塩分を含む試料では、周辺を洗浄する必要があるが、この場合は必ず周辺部も予備洗浄しておく必要がある。この方法で、直示天秤とほぼ同じ定量限界と精度の定量ができる。

参 考 文 献

- 1) 田川専照, 堀川武夫他: 本報, 7, 230 (1977)
- 2) 環境庁: 環境測定分析参考資料「第 5 分冊」第 3 章 測定分析結果の評価, 昭和 53 年度

