

# 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

—埼玉県環境計量協議会分析共同実験結果報告—

小泉四郎（猪俣工業）、瀬田洋一郎（内藤環境管理）、  
鈴木雅子（オルガノ）、村井幸男（ジャパンエナジー）

## 1. はじめに

環境水あるいは事業所排水中に含まれる油分の分析は、環境庁告示<sup>1)</sup>によってn-ヘキサン抽出物質として重量法が採用されている。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、特に分析所間の精度が劣っていることが指摘されている。懸濁物に吸着した油分あるいは油膜としての油分の含有率を代表する試料をいかにサンプリングするかという問題、界面活性剤などが含まれる場合のヘキサン相と水相との分離の問題、ヘキサン相から油分をロスさせることなく脱水する問題、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、容器重量が大きい中でのmgレベルの油分を誤差小さく秤量する問題などが山積している。これまでもn-ヘキサン抽出物質の共同実験<sup>2,3)</sup>が行われたが、いずれも問題の大きさを指摘しただけで殆ど解決と云える状態には至っていない。

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、精度を向上させるために、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ってきている。今回、上述の問題解決を目的とし、n-ヘキサン抽出物質試験方法について共同実験を企画した。

共同実験は県内から28事業所の参加により行われ、貴重なデータが得られた。しかし、分析所間の精度は考えていた以上に大きかった。そこで、寄せられたコメント等を基に精度を高めるための追加実験を行った。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、従来ヘキサン抽出物質試験方法の確かさをチェックするための標準試料・標準試薬が何らなかったが潤滑油用ベースオイルが適していることなどが分かった。

## 2. 共同実験の実施経過

(1)平成10年6月8日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

平成10年度第1回共同実験として、n-ヘキサン抽出物質を取り上げることにした。

(2)平成10年6月28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。29機関から参加すの返答があった。

(3)平成10年7月14日、共同実験試料を調製

(株)ジャパンエナジー分析センターにおいて、70試料を調製した。ガラス瓶中のイオン交換純水に潤滑油用ベースオイル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ヘキサン分を揮散除去した。目標調製濃度は150mg/lとした。

(4)平成10年9月25日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験結果の集計結果（生データ）を審議した。

(5)平成10年11月2日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催

共同実験結果を審議した。残試料5本を有志で追加実験（定量）することとした。

(6)平成11年2月、「ろ過材への吸着」・「ヘキサン揮散時のキャリーオーバー」実験

幹事会社にて、ろ紙あるいは脱脂綿への鉱物油の吸着がどの程度であるか、ヘキサン揮散時キャリーオーバー量の把握、についての追加実験を行った。

3. 共同実験の実施内容

3. 1 実施要領及び分析結果報告書

共同実験試料送付のご案内

埼玉県会員事業所 様

平成10年7月21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。  
試料は冷蔵庫に保存して下さい。

※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20~200mg/l)
分析方法	特ご指定なし、日をかえて2回行う
分析試料	ねじ口ガラス瓶2本(容量250ml)お送します。 1回に1本(全量、ビン内付着物を含めて)分析
報告書締切	8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、まとまりたい埼玉県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

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

有効数字3桁 整数位にまとめる

分析方法 参考資料 方法-1~6 ( ) その他  
 天秤の型式:メーカー 型式 ひょう量 g 読み取限度 mg  
 ヘキサン揮散方法(1)ホットプレート (2)ウォーターバス (3)蒸留装置 (4)その他  
 秤量時の容器及び容量(1)アルミウムはく製 ( ml) (2)ビーカー( ml)  
 (3)蒸留フラスコ( ml) (4)その他 ( ml)

### 3. 2 参加状況

今回の共同実験には、28社の参加があった。(機関名の記載は省略)。

### 3. 3 配布試料について

配布容器 : 250ml (褐色ねじ口瓶)。

調製目標濃度 : 150mg/l (30mg/200ml)。

油分 : JOMO 製潤滑油用ベースオイル D-3。蒸留性状は表1の通り。

表1 潤滑油用ベースオイル D-3 の蒸留性状

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

油分の添加方法 : ベースオイル D-3 のヘキサン溶液(10mg/ml)の 3ml を、全量ピペットを用いて添加した。

共存物質 : NaCl 20mg/l

調製に使用した水 : イオン交換純水

## 4. 実験結果

### 4. 1 異常値の処理等

#### (1)回答内容

表2 回答結果表

ラボ	分析結果(mg/l)				分析方法	揮散方法	揮散容器
	第1回	第2回	平均値	1,2回目の差			
L1	27.00	27.00	27.00	0.00	D	D	E
L2	30.00	35.00	32.50	5.00	A	B	A
L3	80.40	81.20	80.80	0.80	A	B	A
L4	106.00	112.00	109.00	6.00	A	A	A
L5	29.30	33.60	31.45	4.30	A	B	A
L6	99.00	97.00	98.00	2.00	B	A	B
L7	63.00	63.00	63.00	0.00	A	C	A
L8	765.00	708.00	736.50	57.00	B	B	C
L9	106.00	106.00	106.00	0.00	A	A	A
L10	99.90	99.90	99.90	0.00	B	B	A
L11	37.00	37.00	37.00	0.00	C	C	C
L12	97.00	100.00	98.50	3.00	B	B	A

L13	94.00	96.40	95.20	2.40	D	A	B
L14	86.20	93.90	90.05	7.70	A	C	A
L15	102.00	88.00	95.00	14.00	B	B	D
L16	102.00	97.00	99.50	5.00	B	A	B
L17	107.00	106.00	106.50	1.00	B	A	A
L18	94.40	86.80	90.60	7.60	B	C	C
L19	122.00	119.00	119.00	3.00	C	A	E
L20	114.00	116.00	115.00	2.00	B	B	A
L21	78.80	74.70	76.75	4.10	C	C	A
L22	82.80	88.50	85.65	5.70	C	A	A
L23	101.00	85.00	93.00	16.00	C	C	A
L24	78.00	80.00	79.00	2.00	C	A	E
L25	141.00	137.00	139.00	4.00	B	A	B
L26	99.00	92.00	95.50	7.00	A	A	A
L27	113.00	120.00	116.50	7.00	A	D	A
L28	123.00	329.00	226.00	206.00	C	B	B

分析方法 A ; 環境庁告示第64号 (S49) 付表1

本文

B ; " " "

備考

C ; JIS K 0102 24.2

D ; 記載なし、その他

揮散方法

A ; ウォーターバス

B ; ホットプレート

C ; 蒸留装置、回収装置、ソックスレー

D ; 記載なし、その他

揮散容器

A ; アルミはく製

B ; ビーカー

—

C ; 蒸留フラスコ

D ; 秤量瓶

E ; 記載なし、その他

## (2)異常値の棄却

異常値の棄却は「JIS Z8402-1991の4.5」に準じて行った。試験回数2回の平均を対象としてGrubbsの方法により両側5%で棄却される機関は、L-8及びL-28であった。2回繰り返し分析の平均値を用いた異常値棄却前後の統計結果を表3に示す。

表3 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 (%)
28	前	115.8	736.5	27.0	127.4	110.0
26	後	87.7	139.0	27.0	28.5	32.5

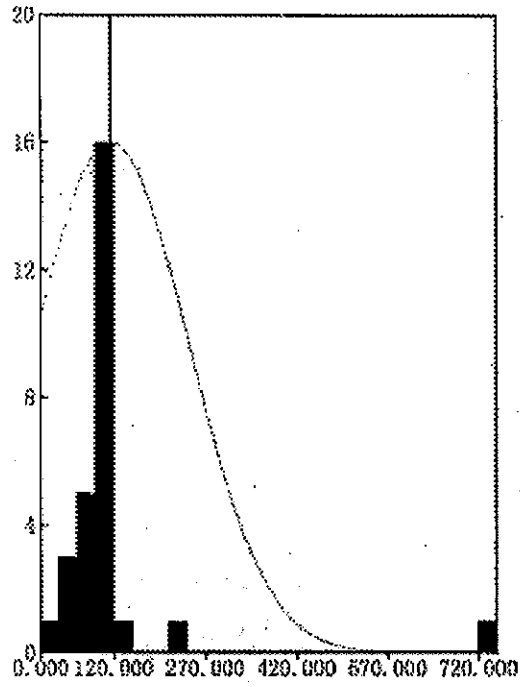


図1 ヒストグラム (異常値棄却前)

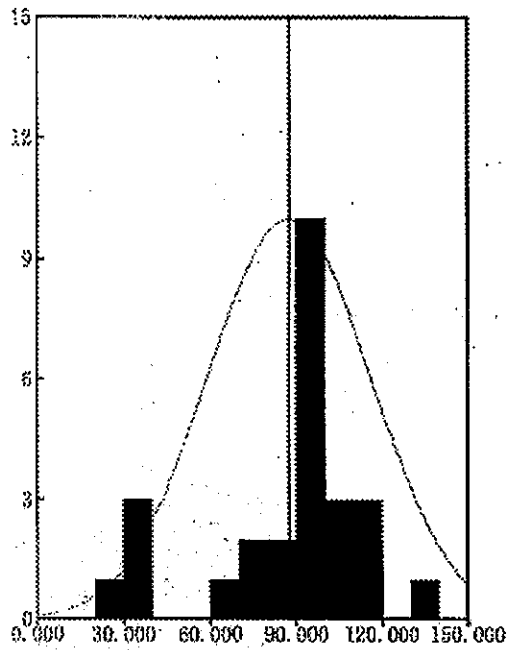
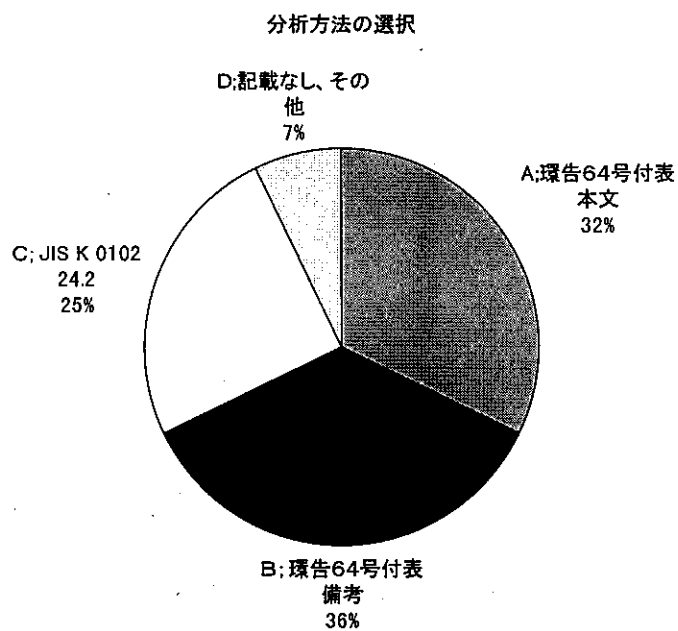


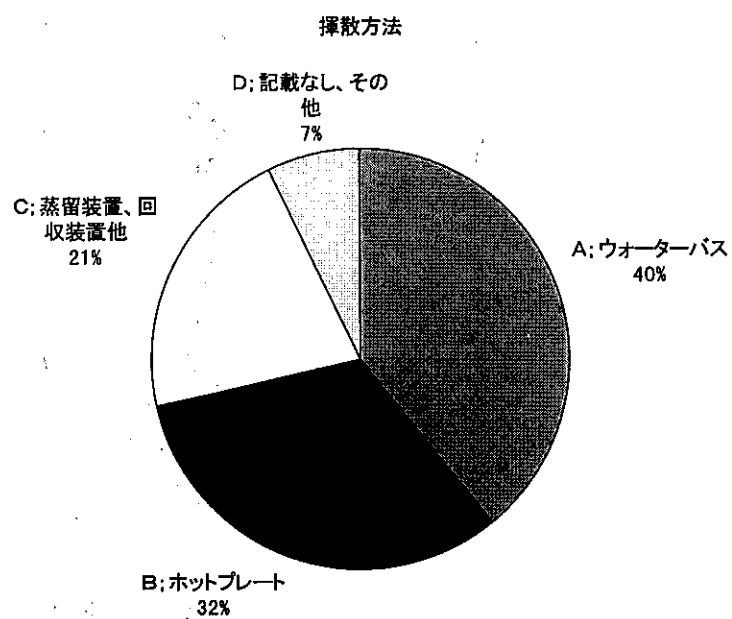
図2 ヒストグラム (異常値棄却後)

## 4. 2 実験内容等の調査

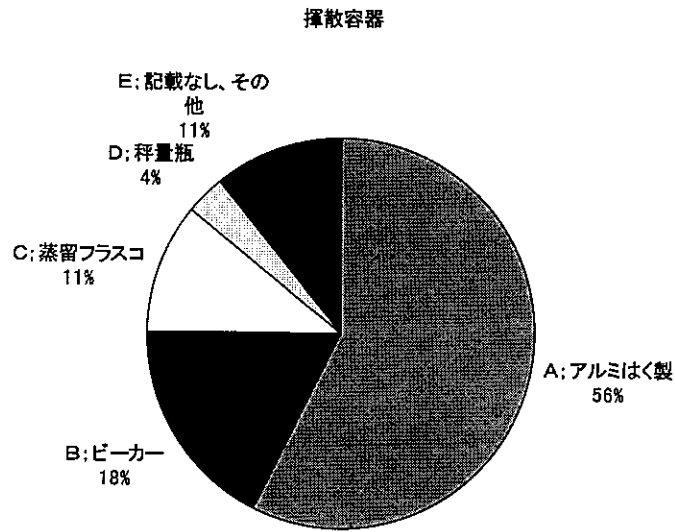
### (1)分析方法の選択



### (2)揮散方法



### (3)揮散容器



#### 4. 3 考察

共同実験に使用する試料は、変質しないこと、試料間の濃度が均一なこと、予定濃度に調製できること、などが一般に要求される。今回用いた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第一段階の評価のためには格好であり、目標値(150mg/l)に調製されていることは確かと思われるが、ばらつきが極めて大きく、且つ全体にはかなり低めの結果であった。

調製担当会社からは、潤滑油用ベースオイルを用いての添加回収率として、91~95%はラボ内では再現性のある数値との報告があった。一方、実験に参加した担当者からのコメントとして、「内蓋の内側に油分がかなりの量へばりついていた」、「最初の容器内のヘキサン洗浄は3回は必要と思われる」等が寄せられた。

#### 5. 追加検討

##### 5. 1 幹事会社による追加実験

寄せられたコメント等を基に、共同実験残試料5本について幹事会社で追加実験(定量)を行った。結果を表4に示す。

表4 幹事会社による追加実験結果

参加機関	結果
I社	125mg/l
O社	119mg/l
M社	—
E社	122mg/l
J社	138mg/l

1)調製目標濃度；150mg/l。

調製目標濃度に近い値が得られると期待して取り組んだが、同様に不十分な結果であった。これまでに得られた知見だけで再度実験を繰り返しても、画期的な精度向上にはならないと思われた。

## 5. 2 ろ紙あるいは脱脂綿への油分の吸着について

幹事会社において、ろ紙あるいは脱脂綿への油分の吸着について実験した。油分を含むヘキサン相を、ろ紙あるいは脱脂綿を通してろ過し、ろ液中の油分を定量してそれぞれの吸着量を求めた。結果を表5に示す。

表5 ろ紙あるいは脱脂綿への油分の吸着を確かめる実験結果

ろ過材	ろ過材の前処理	油分添加量	油分回収量	回収率
東洋ろ紙 No.5C	ヘキサン湿潤	30mg	29.31mg	97.7%
〃	乾燥のまま	30mg	29.22mg	97.4%
東洋ろ紙 No.6	ヘキサン湿潤	30mg	29.11mg	97.0%
〃	乾燥のまま	30mg	29.22mg	97.4%
ワットマン 1PS	ヘキサン湿潤	30mg	29.28mg	97.6%
〃	乾燥のまま	30mg	29.89mg	99.6%
脱脂綿	ヘキサン湿潤	30mg	30.35mg	101.2%
〃	乾燥のまま	30mg	30.25mg	100.8%
(なし)	—	30mg	30.18mg	100.6%
	—	30mg	30.22mg	100.7%

1)ろ紙の大きさはいずれも 12.5cm を用いた。

2)脱脂綿は 0.1g を使用した。

3)鉱物油は、潤滑油用基油 D-3 の 30mg をヘキサン 100ml に溶解して用いた。

4)ろ過後は、水浴上蒸発→乾燥器(85℃、30min)中加熱→放冷(30min)→秤量の手順で処理した。

実験結果は、脱脂綿及びろ紙の種類に関係なく吸着の問題はないことを示している。また、事前に十分湿潤させることも、吸着の問題には殆ど影響しないことが確かめられた。

## 5. 3 ヘキサン揮散時のキャリーオーバーについて

ヘキサン揮散時のキャリーオーバー量について実験した。即ち、一旦抽出捕集した油分が、ヘキサン分を揮散除去させる段階で、ヘキサン分と共にキャリーオーバーするか、否かについて調べた。結果を表6に示す。



表6 ヘキサン揮散時のキャリーオーバー実験結果

容器	鉍物油添加量	油分回収量	回収率
グリフィンピーカー大 (高さ 70mm、容量 80ml)	30mg	30.24mg	100.8%
グリフィンピーカー小 (高さ 44mm、容量 20ml)	30mg	30.27mg	100.9%
pH測定容器 (高さ 35mm、容量 20ml)	30mg	30.20mg	100.7%
ガラスつば (高さ 24mm、容量 5ml)	30mg	30.36mg	101.2%
小シャーレ (高さ 14mm、容量 5ml)	30mg	21.06mg	70.2%

- 1)ヘキサンをそれぞれの容器の容量分添加し、水浴上加熱→乾燥器(85℃、30min)中加熱→放冷(30min)→秤量と操作した。
- 2)鉍物油は、潤滑油用基油 D-3 を用いた。
- 3)水浴上加熱であり、容器底の温度は、ガラス温度計の実測で 60~62℃であった。

キャリーオーバーは、加熱温度と容器高さとの目的物質の沸点とが相互に関係しており、加熱温度を低めに抑えながら容器高さを確保する必要があると考えられる。

## 6. まとめ

- (1) 28社の参加を得て、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。
- (2) 共同実験に使用した試料は、変質しない、予定濃度に調整できる、蒸気圧が低い、水への溶解度が小さい、などの条件を満たす潤滑油用ベースオイルを用いて調製した。
- (3) 共同実験の結果は実験室間のばらつきが大きかった。また、異常値を除いた結果は、全体にかなり低めであった。
- (4) 調製目標値及び参加者のコメントを考慮のうえ行った追加実験においても、十分な結果は得られなかった。
- (5) ろ紙あるいは脱脂綿への油分の吸着について実験したが、問題とならないことが確かめられた。
- (6) ヘキサン揮散時のキャリーオーバー量について実験した結果、加熱温度を低めに抑えながら容器高さを確保する必要があることを確認した。
- (7) 従来、ヘキサン抽出物質試験方法の確かさをチェックするための標準試料、標準試薬に類した物が何ら無かった。潤滑油用ベースオイルが、この目的に十分適うものと考えられ、次回の共同実験に当たっては活用したい。

## 7. 参考文献

- 1) 環境庁告示第64号 (S49) .
- 2) 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).
- 3) 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