

J I S 雜 感

白 石 直 典*

ある物質を分析した場合、ある元素が何%含まれるという場合、その数値がどの程度信頼性を持っているかという議論は、トレーサビリティとキャラクタリゼーションにおよび極めて難しくなる。Houston にて月の石が持ち帰られたとき、各国の権威に分析が依頼されたが、結果の一部^{1)~3)}をみて、バラツキがあったのを思い出す。化学分析で標準物質は大変重要である。N.B.S.(米), B.B.A.S.(英)などの規模と組織は羨ましい限りである。日本でも 2, 3 年前から、益子先生を委員長とする体制ができたのはよろこばしい。

筆者は十数年来化学分析法の J I S 委員と、2, 3 の標準試料委員に関係してきたので、少しのべてみたい。

1. J I S 分析法作製過程

昭和24年から51年までに 9500 件あまりの J I S が制定された。これは重化学、鉄鋼を中心とする産業活動の発展の結果である。すなわちこれらの活動に附隨する原料や製品の商取引きを円滑に行なうためのものであり、基本的には、商取引きのないものは J I S をつくる必要はない(そうでない場合もあるが)。分析関係では、製品売買の過程で、主含有成分の分析値がそれぞれの側で 0.5 % くいちがったら、年商 1 万トンともなると、数千万円の損得はザラとなる。ここに公的に保証される協定分析法が必要となる。

* 本協会業務部長代理、工博

さて J I S 分析法の作製の段取りは、まず通産省(日本工業標準調査会)から、その目的事項について、関連学界、公的研究機関、関連企業の代表に依嘱が行なわれる。この三つの構成はうまくバランスするほどよい。かくして第一の関門は協同分析実験用の供通試料の作製と配布である。これは大変な難作業である。10トンの製品からわずか 1 ~ 2 kg しか得られなかつたり、結晶などであれば、それと同一組成でできた臼を作製して粉碎したり、気の遠くなる話がこの段階で起る。平均的試料を期すためと他物質の混入を防ぐためにはかならない。そしてそれを作製した所で繰り返し分析を行ない、統計的判断を行なってやっと配布される。こうして各委員それぞれ第1回目の共同分析が始まる。分析法は、各委員自己流の適当な方法で行なって(2人が日をかえて 3 回以上)，結果を持ち寄って討議が行なわれる。ここで下手な値を出すと大恥をかくので、この第1回目のおひらきまでは全く胃が悪くなる。そこで方法の良否と選別が行なわれ、次の分析法が三つくらい決められる。一方法のみで行なうと、みな腕に自信があるところであり、簡単に一致するので方法自体に誤りがあっても見逃すことになる。こうして第2回目の共同分析が行なわれる。ちがった分析法で、それぞれ分析値が一致するかどうかである。終了すると再び持ち寄られてまた討議が行なわれる。ここでもまだたいてい 2, 3 の欠点がみつかる。そして第3回目が行なわれて、さらにもう 1 回く

らいだめ押しが行なわれる。このあたりで、N.B.S.などの標準試料を併用して確認する。こうしていい加減くたびれた頃最終の分析値が決まり、分析法の種類もできるだけしほって決定される。この間2年近くかかる。次に文章の作成となるが、言葉の使い方が、JIS特有でときどき変るのがわざらわしい。JIS完成と同時に、副産物として標準試料もでき上るが、この方法は別に認可手続きが必要となる。標準試料の作製が目的の場合もほぼ同様な過程をたどる。以上が標準的例である。

2. JISの権威

A.S.T.M.(米)は頑固と思われるほど変更がない。古くなっても正しくて自信があるからである。そしてものによっては、Referee AnalysisとRoutine Analysisとに分けてあるなど心憎い。B.S.(英)は新しい手法を取り入れることに意欲的である。“Analyst”に種々のSub-Committeeの活動がよく発表されているが、JISも負けずに、古くなっても常に正確でなければいけない。作製にあたって、I.S.O., A.S.T.M., B.S., D.I.N.などの数年先までの情報を調べておくことが大切である。

なお、JISは学術論文ではない。「……と思われる場合もあり……」とか「必要に応じて」などの表現は、絶対にいけない。微妙な操作は、くどくてもていねいに説明すること。ノーハウがあってはならない。

3. JISが困ること

JISの文章には、最初に“適用範囲”がある。ここは慎重を要する部分である。要するに、他の試料への乱用には責任がもてないということの表明である。ところがこれに気づかず、他の試料の分析に応用したところ、

どうもうまくいかなかったあげく、「このJISはあやしい」という意見がよくでることがある。したがって範囲の限定には苦労する。一方利用者はよく読む必要がある。次にJISでやるにはやっても知識と技術の未熟さのためどうもうまくいかないことがよくある。これは熟練以外に方法はない。

4. JISの将来

現在は機器分析の花ざかりである。おかげでJISにも最近は機器分析が取り入れられるようになった。それはそれで結構なことである。しかし標準値と検量線は湿式分析が基礎となる。現在はこれが極度にすたれ、この方向の分析技術者がいなくなりつつある。分析化学とは理論と技術とで成り立つものであり、化学分析軽視の傾向を憂う。この意味で日本分析化学会の年度有功賞の意義は大きい。JISの正確さの将来を祈る。

5. 公害関連のJIS

公害分析とか環境分析とかいう言葉の良否は別として、ともかく現在はこの言葉が定着してしまった。JISが本来円滑な商取引きを目的としているのであれば、当節では環境庁に所属すべきであろう。しかるに社会的責務と公害防止のために、通産省から(財)日本工業用水協会に依託されたものである。せんさくは省くとして、この関係のJISは、どうしたことかはなはだ出来が悪い。多くあるJIS小委員会のうち、メンバーの質と共同実験内容、広範囲な調査などで、出来上ったJISにも優劣はある。またこの種には、標準物質が得難く同情すべき点はある。しかし後述している多くの問題点はそれ以前の話である。おまけに一つの元素に対して、あまりにも分析法が多過ぎる(JIS K 0102-1971)。羅列は利用者がまどうだけである。

聞けば、共同実験も行なわれぬままに近く改正される由であるが、以下に不適当と気づいた点を2、3あげておく。

1) SO_4^{2-} (JIS K0103-1971)

この方法は感度および再現性がひどく劣り、煩雑である。クロム酸バリウム法がよい。余談であるが、有害度を指向するのであれば水素イオン濃度を測るかまたは中和法とすべきである。 SO_4^{2-} として定量しては無意味である。HF、 HCl 、 HNO_3 などが共存すればTotal Acidityとでもした方がより現実に近い。

2) 塩化水素 (JIS K0107-1967)

塩化水素濃度がうすいときは、吸収液のアルカリ濃度が大であるから、比色溶液が強酸性とならない。 pH 調整の操作を入れなければならない。

以下はすべてJIS K0102-1971である。

3) 酸消費量 ($\text{pH } 5$)

炭酸イオンと炭酸水素イオンの全量も目的としている(解説による)のであれば、 $\text{pH } 5$ はおかしい。 $\text{pH } 3.8$ である。

4) Mg

KCN の添加は緩衝液を加えた後とすべきである。また $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ も加えるべきである。 Mn 対策を省略すべきではない。

5) Sn

フェニルフルオロン法は、コロイド沈澱を分散剤で抑制するため再現性に乏しく、妨害イオンも多くまったく不適当である。ガレイン法などがよい。

6) Fe

還元剤に $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ を用いているが、わけのわからぬ排水には、アスコルビン酸が最上である。

7) n-ヘキサン抽出物質

多くの問題点があり、操作が余りにも複雑

過ぎる。その上、関係業界の利不利もからんでどうしようもない。 C-H 結合から求める赤外線分析法に決めたらどうか。

8) Se

Se^{6+} を Se^{4+} とする操作が抜けている。EDTAを加える前に、塩酸酸性で十分に加熱する必要がある。この場合下手な還元剤は使えない。

9) T-Cr

ジフェニルカルバジド比色法では、 Fe イオンが負誤差を与えるので、 Fe^{2+} に対してもピロリン酸ナトリウムを、 Fe^{3+} には別に Fe を求めて同量添加するようにしないと正確度は得られない。

10) Cr⁶⁺

Cr^{3+} に対する操作が不確実である。トリオクチルアミンキレートとして、酢酸ブチルで抽出すればきわめて選択的に抽出でき、共存イオンの影響はほとんどない。改正すべきである。そもそも原子価別に安定に定量するには、中性ふん囲気が必要である。存在状態によって平衡は一定でない。分析者がめいわくするだけであり、T-Crにしほられないものか。

11) T-CN ($\text{pH } 2$ 以下)

還元性物質がある場合は、 KMnO_4 で酸化して再蒸留するようになっているが、 KMnO_4 の過剰はシアンを分解する。また S^{2-} が酸化されても再留出することがわかっている。このために、このままの方法でいくならば、ピリジン-ピラゾロン法よりもシアンイオン電極法の方がまだよい。結局、酢酸鉛(亜鉛)を加えて亜硫酸鉛(亜鉛)とする操作を入れなければいけない。

12) アンモニウムイオン

蒸留装置には古くからのまま、留出ガス流路に球部のあるものがみられるが、これは対流部(死角)をつくり、つねに効果があると

は限らない。この点十分に検討されたものかどうか。「装置の一例」としてある表現は責任範囲があいまいとなる。次に後に続く定量法が進歩してきたことにより、必ずしも従来のように分離に完全さを期す必要のない場合がある。蒸留操作のある分析法は総合的に考え直す必要がある。微量の場合はこの方法の正確度は期待できないから。

13) COD

KMnO₄ 法では、環流冷却器をつけて長時間(30分間以上)加熱した方がよいのではなかろうか。30分間は変化の大きい過程であるのは周知である。CODの分析法は、どうせ酸化反応速度定数を求めることが不可能であ

るから、反応時間や酸化剤の種類を問題にするのは野暮といふことか。どっちにしても方法と操作条件を明確にして統一してもらいたい。

文 献

- 1) Lunar Science Conference (1970), Anal. Chem., 42, 26A.
- 2) Preliminary Examination of Lunar Sample from Apollo II (1969), Science, 165, 1211.
- 3) Summary of Apollo II Lunar Science Conference (1970). Science, 167, 449.

トピック

家庭内の水使用用途別汚濁負荷

アメリカのウィスコンシン地方の19家庭について用途別の水使用量、BODおよびSSを測定した。

水の使用量は便所がトップで全量の42%に及び、ついで入浴、洗濯であり、この3者で

全体の90%に達する。

汚濁負荷はBOD、SSともディスポーザー(厨芥破碎機)が最大で、次は便所排水である。

ディスポーザーによるBOD 30.8 g/日は、

表 用途別汚濁負荷原単位(4人家族)

用 途	回/日	1回当たりの水使用量 (ℓ/回)	総 使用 水 (ℓ/人・日)	B O D (g/人・日)	S S (g/人・日)
便 所	16	19.0	76.0	23.56	30.81
入浴・シャワー	2	95.0	47.5	8.83	5.66
洗 濡	1	15.2	38.0	9.63	7.36
皿 洗 い	2	26.6	13.3	5.89	2.95
ディスポーザー	3	7.6	5.7	30.81	43.49
計			180.5	78.72	90.26
ディスポーザーを除いた合計			174.8	47.90	46.77

日本における1日1人あたりの負荷量に相当し、ディスポーザーを使用することによって、人口が2倍になったといえるような汚濁が発

生する。

用水と廃水(1976): 18(12) 1398より