

F I Aと出会って

日本環境株式会社 横浜試験所
小川祐子・関淳也

弊社は昨年11月1日に東京の環境エンジニアリング(株)と合併し、(株)カナポリを改め、新たに社名を日本環境株式会社と変更しました。東京と横浜に試験所をもち、それぞれ地域ラボとしての役割を持ちながら、東京ではダイオキシンを横浜では環境ホルモン、室内環境、PRTRに取り組んでおります。横浜試験所では平成3年よりF I A法を採用し、現在では水、大気試料中の成分7項目を測定しています。

今回はF I A法をルーチン化した経緯について紹介したいと思います。

まず、使用している装置は2台で、1台は2ポンプ仕様(東京化成工業(株)製)で、主に環境中の窒素酸化物(PTIO法)と水、排ガス、環境大気中のアンモニアの分析に使用しています。もう1台は1ポンプ仕様(東京化成工業(株)製)で主に水中の窒素成分(亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素、全窒素)、排ガス中の窒素酸化物、排ガス中の硫黄酸化物の分析に使用しています。

最初の検討では、公定法と同様の原理で測定できる水中の窒素成分について行いました。亜硝酸性窒素、硝酸性窒素では銅-カドミウムカラムの還元率低下、アンモニア性窒素では蒸留操作ブランクが安定しないことと分析者により変動が問題となっていました。そこでこれらの改善と操作時間の短縮を目標に公定法との比較を行いました。試料は排水、下水、海水、河川水の4種類を使用しました。カラムの還元率につ

いては1500~2000検体注入しても還元率の低下はみられず、公定法と比較すると大幅に操作時間の短縮が可能になりました。アンモニア性窒素についてはF I A法で行うにあたり、反応槽の温度及び次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を検討し、発色が安定する条件を設定しました。F I Aに直接注入した結果、公定法との相関も良好で、ほとんどの試料は問題なく分析ができました。蒸留操作がなくなることにより操作時間を半分に短縮する事ができ、多量検体の対応が可能になりました。しかし、1台の装置で銅-カドミウムカラム還元法とインドフェノール青法の2種類を行うため、吸光光度計のセルまでは流路を別系統にしましたが、使用回数が増えるにつれ試薬による沈殿が流路途中あるいはセルに付着し、流路が詰まる現象がおきました。そこで、月1回程度アセトンまたはメタノールによる流路洗浄と年2回程度のセル洗浄を行うことにしました。

次に排ガス中の窒素酸化物を検討しました。公定法ではフェノールジスルホン酸吸光光度法を採用していましたが、試料を蒸発乾固させるため操作時間がかかり、フェノール廃液が多量に排出されるという問題点がありました。F I A法では吸収液中で窒素酸化物は硝酸イオンの形になっているため、先の水中の窒素成分と同じ条件で検討しましたが、F I Aのほうが高めになる傾向がみられました。原因として吸収液のpH調整を水中の全窒素と同じ塩化アンモ

ニウム溶液を用いたことによって、吸収液中の過酸化水素によりアンモニアが酸化され亜硝酸、硝酸に変化し高い値を示したと考えられました。そこで、公定法で使用している水酸化カリウム溶液でpH調整を行ったところ、良好な相関が得られ、排ガス中の窒素酸化物についてもFIA法は有効であることがわかりました。

最後に排ガス中の硫黄酸化物について検討しました。公定法では比濁法を採用していましたが、検量線が2次曲線になること、感度が不十分であることなどの問題がありました。FIAでは直接注入された試料がジメチルホルグⅢ-バリウム錯体から成る試薬と混合された後、反応カラム中で硫酸バリウムの沈殿反応がおき、ジメチルホルグⅢ-バリウム錯体溶液がジメチルホルグⅢに変化することにより、減少する吸光度を測定する方法です。公定法との比較では良好な相関が得られ、再現性よく高感度に測定できること

が確認されました。しかし、吸収液中の過酸化水素が反応カラムを劣化させる原因となり、通常の過酸化水素濃度で測定を続けると400検体ほどで感度が半分になることも判明し、現在は検量線のピーク高さを確認しながら、反応カラムを随時交換し、測定を行っています。

以上、FIAを使用して10年近くたちますが、大きな故障もなく、簡単なメンテナンスで毎日正常に稼働しています。高額装置による微量分析が多くなってきている中で、分析者の能力にかかわらず精度よく、簡便に測定できる装置は当社にとって大きな利益をもたらしてくれました。ここまでFIAを有効に使用できるよう協力していただいたエフ・アイ・エー機器株式会社の樋口さんには大変感謝しております。今後も他成分の検討を続けていくと共に、環境分野の公定法にFIA法が採用されることを希望します。

