

2013 年改正の工場排水試験方法(JIS K 0102)に引用された JIS K 0170 流れ分析法の概要-その 2 及び 2014 年環境省告示に採用された流れ分析法

中村 栄子*

* 横浜国立大学 : 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

Outline for flow analysis of JIS K 0170 (Testing methods for water quality by flow analysis) adopted to JIS K 0102 (Testing methods for industrial wastewater) in 2013-Part 2 and Flow analysis adopted to revised Notifications by Ministry of the Environment in 2014

Eiko Nakamura

Yokohama National University, 79-2 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan.

Keywords: JIS K 0102; JIS K 0170; flow injection analysis; continuous flow analysis; nitrite; nitrate; total nitrogen; phosphate; total phosphorus; fluoride

1. はじめに

前報のPart1¹⁾では、2013年9月に改正された工場排水試験方法(JIS K 0102)²⁾の概要とアンモニウムイオンへの流れ分析法の追加(JIS K 0170³⁾を引用)について述べた。本稿では、亜硝酸体窒素及び硝酸体窒素、全窒素、全リン、フッ素化合物などへの流れ分析法の追加(JIS K 0170³⁾を引用)について述べる。また、このJIS K 0102の改正に伴い、環境省の公定法の改定が2014年3月に行われ⁴⁾、流れ分析法が採用されているのでその概要についても述べる。

2. 亜硝酸体窒素及び硝酸体窒素

前報の Table 1 に示したように JIS K 0170 では、亜硝酸イオンが塩酸性下あるいはリン酸性下でスルファニルアミド、*N*-1-ナフチルエチレンジアミンと反応して生成するアゾ色素の発色を利用する FIA 法(JIS K 0170-2 の 6.3.2 及び 6.3.3)と CFA 法(同 6.3.4 及び 6.3.5)が規格化されている。

検証実験の結果⁵⁾、これらの方法での定量値は、いずれの場合も、発色原理を同じとする JIS K 0102 の手分析法(バッチ法)のそれと一致していたことから、2013 年の JIS K 0102 の改正時に、これらが JIS K 0102 の 43.1.3 に流れ分析法として追加された。

FIA 法を Fig.1 に、CFA 法を Fig.2 に示す。なお、JIS K 0170 に規格化されている CFA 法では、発色試薬溶液がリン酸性(6.3.4)の場合と塩酸性(6.3.5)の場合とでダイアグラムが少し異なるが、Fig.2 には 6.3.5 を示した。

また、硝酸イオンの定量の場合は、ダイアグラム内に硝酸イ

オンを亜硝酸イオンに還元するための銅・カドミウムカラムのラインが付加された FIA 法(JIS K 0170-2 の 7.3.2 及び 7.3.3)、CFA 法(JIS K 0170-2 の 7.3.4 及び 7.3.5)が規格化されている。

検証実験の結果⁵⁾、これらの方法(7.3.2~7.3.5)での定量値は JIS K 0102 のバッチ法のそれと一致することから、JIS K 0102 に 43.2.6 流れ分析法として追加された。なお、FIA 法、CFA 法のそれぞれに 2 法あるが、これは亜硝酸イオンの場合と同様にアゾ色素を生成させる条件が塩酸性下とリン酸性下の両方を規格化したためである。硝酸イオンの定量法として Fig.3 に 7.3.3 の方法を示す。

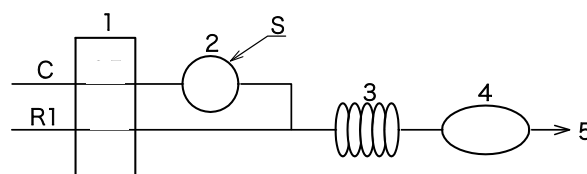


Fig.1 FIA using spectrophotometric determination for nitrite with sulfanilamide and *N*-1-naphthylethylenediamine(JIS K 0170-2 6.3.2, 6.3.3)

Determination range:0.01~1 mg/L

C:H₂O; R1:reagent solution; S:sample; 1:pump; 2:injector for introducing samples; 3:reaction coil; 4:detector, wavelength 540 nm; 5:waste

Conditions of 6.3.2

sample volume:100 µL for determination range 0.1~10 mg/L, 300 µL for determination range 0.01~0.1 mg/L; reaction coil: i.d. 0.5 mm, length 90 cm; flow rate of carrier: 2 mL/min; flow rate of R1:0.6 mL/min; R1: sulfanilamide (10 g/L)-*N*-1-naphthylethylenediamine(1g/L)-phosphoric acid (100

mL/L) mixed solution

Conditions of 6.3.3

sample volume:100 μ L; reaction coil: i.d. 0.5 mm, length 200 ~300 cm; flow rate of carrier:0.5 mL/min; flow rate of R1: 0.5 mL/min; R1:sulfanilamide(2 g/L)-*N*-1-naphthylethylenediamine(0.2 g/L)-hydrochloric acid(20 mL/L) mixed solution

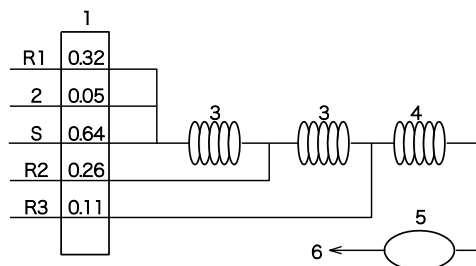


Fig.2 CFA using spectrophotometric determination for nitrite with sulfanilamide and *N*-1-naphthylethylenediamine(JIS K 0170-2 6.3.5)

Determination range:0.01~1 mg/L

S:sample or water; 1:pump, flow rates in mL/min; 2:air; 3:reaction coil(i.d. 1 mm, length 27 cm); 4:reaction coil(i.d. 1 mm, length 110 cm); 5:detector wavelength 550 nm; 6:waste; R1:buffer solution(imidazole 6 g/L, sulfuric acid 1 mL/L, polyoxyethyleneoctylphenylether solution* 2 mL/L); R2: sulfanilamide solution(sulfanilamide 10 g/L, hydrochloric acid 100 mL/L, polyoxyethyleneoctylphenylether solution* 2 mL/L);R3: *N*-1-naphthylethylenediamine solution (*N*-1-naphthylethylenediamine 1 g/L - hydrochloric acid 10 mL/L)

*:polyoxyethyleneoctylphenylether(500 g/L) ethanol 50% solution

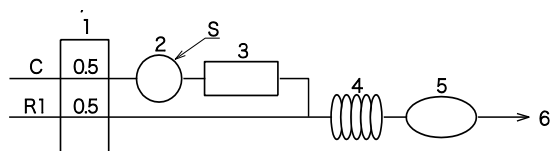


Fig.3 FIA using spectrophotometric determination for nitrate with sulfanilamide and *N*-1-naphthylethylenediamine after reduction of nitrate to nitrite with copperized cadmium column (JIS K 0170-2 7.3.3)

Determination range:0.02~20 mg/L

sample volume:100 μ L; C:carrier solution (EDTA 0.7 g/L, NH_4Cl 3 g/L, pH 8.0-8.5); R1:sulfanilamide(2 g/L)-*N*-1-naphthylethylenediamine(0.2 g/L)-hydrochloric acid(20 mL/L) mixed solution; S:sample; 1:pump; 2:injector for introducing samples; 3:cadmium column(i.d. 2 mm, length 10 ~15 cm); 4:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 2 ~3 m); 5:detector, wavelength 540 nm; 6:waste;

河川水、湖沼水、海水の実試料を用いて、JIS K 0102 のバッチ法と JIS K 0170 の FIA 法及び CFA 法とで亜硝酸イオン、硝酸イオンを定量した検証実験の結果⁵⁾を Fig.4 に示す。左側に亜硝酸イオン、右側に硝酸イオンの結果を、横軸に手分析法、縦軸に FIA 法・CFA 法の値で示した。Fig.4 から明らかに、いずれの場合もバッチ法と流れ分析との結果はほぼ一致している。

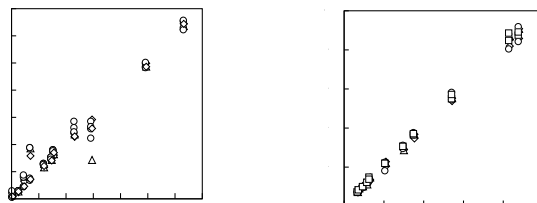


Fig.4 Comparison between values determined by JIS method and values determined by FIA・CFA methods

Left: nitrite; Right: nitrate

◇:FIA method(hydrochloric acidity); △:FIA method (phosphoric acidity); ○:CFA method(hydrochloric acidity); □:CFA method (phosphoric acidity)

3. 全窒素

バッチ法での全窒素の定量は、アルカリ性(NaOH 1 mol/L)のペルオキシ二硫酸カリウム(30 g/L, 0.11 mol/L)溶液を試料 50 mL 当りに 10mL 加えて、120℃、30 分間加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変えた後、その紫外部の吸収の度合いを測定する、あるいはこれを銅・カドミウムカラムで還元して亜硝酸イオンとした後、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で測定する方法で行われている。JIS K 0170 の3部の全窒素の流れ分析に規格された方法は、バッチ法と同じ原理で酸化分解前処理後、生成した硝酸イオンの紫外部の吸収を利用する FIA 法(6.3.2)と CFA 法(6.3.4)及び硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元後ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で定量する FIA 法(6.3.3)と CFA 法(6.3.5)である。後者の FIA 法(6.3.3)及び CFA 法(6.3.5)のダイアグラムをFig.5、6 に示す。

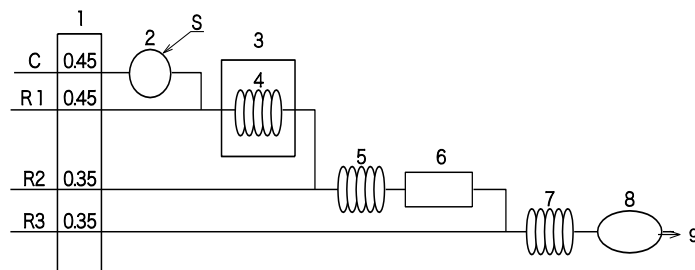


Fig.5 FIA using oxidative digestion with peroxodisulfate and spectrophotometric determination for total nitrogen (JIS K 0170-3 6.3.3)

Determination range:0.1 ~2 mg/L; sample volume:200 μ L; C:H₂O; R1:oxidizing solution (NaOH 20 g/L, K₂S₂O₈ 5 g/L); R2:buffer solution(EDTA 2 g/L, NH_4Cl 50 g/L, 6 mol/L hydrochloric acid 80 mL/L); R3: sulfanilamide (1 g/L)-*N*-1-naphthylethylenediamine(0.1 g/L)-6 mol/L hydrochloric acid (60 mL/L) mixed solution; S:sample; 1:pump; 2:injector for introducing samples; 3:heating unit(145℃); 4:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 20 m); 5:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 3 m); 6: cadmium column(i.d. 2 mm, length 10~15 cm); 7:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 3 m); 8:detector, wavelength 540 nm; 9:waste

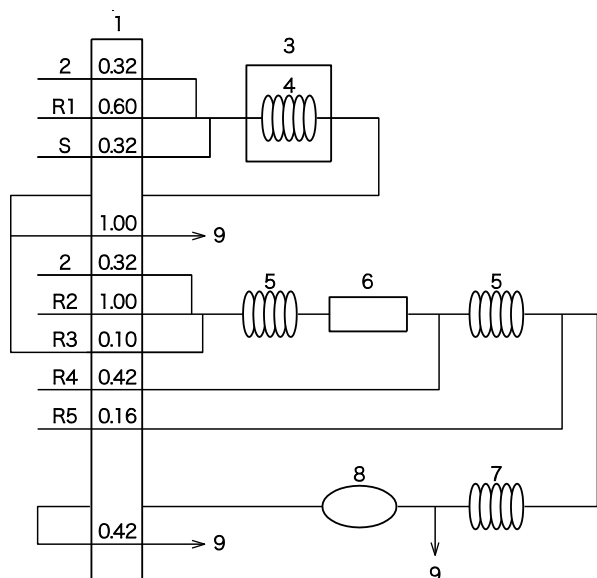


Fig.6 CFA using oxidative digestion with peroxodisulfate and spectrophotometric determination for total nitrogen (JIS K 0170-3 6.3.5)

Determination range: 0.1 ~ 2 mg/L; R1: oxidizing solution (NaOH 20 g/L, $K_2S_2O_8$ 6 g/L); R2: imidazole solution (imidazole 30 g/L, H_2SO_4 5 mL/L, NH_4Cl 50 g/L, polyoxyethyleneoctylphenylether solution* 2 mL/L); R3: sample solution pretreated; R4: sulfanilamide solution (sulfanilamide 10 g/L, hydrochloric acid 100 mL/L, polyoxyethyleneoctylphenylether solution* 2 mL/L); R5: naphthylethylenediamine solution (*N*-1-naphthylethylenediamine 1 g/L, hydrochloric acid 10 mL/L); 1: pump, flow rates in mL/min; 2: air; 3: heating unit (120°C); 4: reaction coil (i.d. 2 mm, length 15 m); 5: reaction coil (i.d. 2 mm, length 26 cm); 6: cadmium column (i.d. 1.1 mm, length 26 cm); 7: reaction coil (i.d. 2 mm, length 105 cm); 8: detector, wavelength 550 nm; 9: waste

*: polyoxyethyleneoctylphenylether (500 g/L) ethanol 50% solution

CFA 法では、前処理後の試料の一部を再採取し、これと空气中で分節したイミダゾール溶液とを混合し、前処理後の試料の pH を調整した後、これを銅カドミウムカラムに通じて試料中の硝酸イオンを還元して亜硝酸イオンとする。その後、発色

試薬溶液と混合し、アゾ色素を生成させて、測定する。

流れ分析法での全窒素の前処理条件を Table 1 に示す。

Table 1 に示されるように各方法でペルオキシ二硫酸カリウム溶液の濃度や加熱温度が異なっている。

バッチ法では、酸化分解の条件が窒素化合物の分解に影響を与えることが知られていることから、環境水を用いてのバッチ法と流れ分析法との検証実験が行われた⁶⁾。なお、窒素化合物の他に有機物が共存し、その酸化分解にペルオキシ二硫酸塩の消費が考えられる実際の試料のことを考慮し、検証実験では TOC 0 mg/L と 50 mg/L の試料が用いられた。その結果⁶⁾の一部を Table 2 に示す。

Table 2 中の空欄(-)部分は、測定が行われていないことを、また、UV は検出に紫外部の吸収を、Spec. は検出に還元して生成させた亜硝酸イオンをアゾ色素とするナフチルエチレンジアミン吸光光度法を用いていることを示す。

Table 2 に示すように、いずれの測定法でもほぼ 80% 以上の回収率が得られていることから、流れ分析法がバッチ法と同等に使用できることが考えられた。

これらの結果から流れ分析法が、JIS K 0102 の 45.6 に次のような記述で追加された。

45.6 流れ分析法 試料中の窒素化合物の酸化分解、その結果生じる硝酸イオンの定量を 45.2 又は 45.4 と同様な原理の流れ分析法によって行い、全窒素を定量する。定量範囲: N: 0.1 ~ 2.0 mg/L [JIS K 0170-3 の 6.3.3 (ペルオキシ二硫酸分解・カドミウム還元吸光光度 FIA 法) 及び 6.3.5 (ペルオキシ二硫酸分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法)], 1 ~ 20 mg/L [JIS K 0170-3 の 6.3.2 (ペルオキシ二硫酸分解・紫外検出 FIA 法) 及び 6.3.4 (ペルオキシ二硫酸分解・紫外検出 CFA 法)], 繰返し精度: 10% 以下、試験操作などは、JIS K 0170-3 全窒素の測定による。ただし、6.3.2 及び 6.3.4 は海水に適用できない。

Table 1 Pretreatment conditions for total nitrogen by using flow analysis

Clause of JIS K 0170-3	Pretreatment conditions	
	Concentration of $K_2S_2O_8$ solution ;flow rate of carrier and $K_2S_2O_8$ solution; reaction coil; sample volume or flow rate of sample	Temp./°C
6.3.2(FIA)	$K_2S_2O_8$ (15 g/L) alkaline (NaOH 20 g/L) solution; 0.5 mL/min; i.d. 0.5 mm × 20 m; 250 μ L	145
6.3.3(FIA)	$K_2S_2O_8$ (5 g/L) alkaline (NaOH 20 g/L) solution; 0.45 mL/min; i.d. 0.5 mm × 20 m; 250 μ L	145
6.3.4(CFA)	$K_2S_2O_8$ (20 g/L) alkaline (NaOH 6 g/L) solution; 0.60 mL/min; i.d. 2 mm × 15 m; sample flow rate 0.32 mL/min	120
6.3.5(CFA)	$K_2S_2O_8$ (20 g/L) alkaline (NaOH 6 g/L) solution; 0.60 mL/min; i.d. 2 mm × 15 m; sample flow rate 0.32 mL/min	120

Table 2 Comparison between values determined by FIA・CFA methods and values determined by JIS method

Sample			T-N mg/L (recovery %)					
	T-N mg/L	TOC mg/L	JIS K 0170-3				JIS K 0102	
			6.3.2 FIA-UV	6.3.3 FIA-Spec.	6.3.4 CFA-UV	6.3.5 CFA-Spec.	45.2 Batch-UV	45.5 Batch-Spec.
Plain water	0.44	0	0.43 (98)	0.49 (111)	-	-	-	-
	2.20		2.04 (93)	1.95 (89)	-	-	-	-
	4.40		4.04 (92)	4.04 (92)	-	-	-	-
	0.11	50	0.10 (91)	0.09 ₇ (88)	0.08 ₇ (79)	0.08 ₇ (79)	-	0.08 ₈ (80)
	0.55		0.51 (93)	0.50 (91)	0.49 (89)	0.49 (89)	0.44 (80)	0.51 (93)
	1.10		1.02 (93)	1.01 (92)	0.97 (88)	0.98 (89)	0.94 (86)	1.02 (93)
Sea water	0.44	0	-	0.38 (86)	-	-	-	-
	2.20		-	1.90 (86)	-	-	-	-
	4.40		-	3.86 (88)	-	-	-	-
	0.11	50	-	0.10 (91)	-	0.09 ₅ (86)	-	0.11 (100)
	0.55		-	0.53 (96)	-	0.55 (100)	-	0.55 (100)
	1.10		-	1.00 (91)	-	1.07 (97)	-	1.00 (91)

4. リン酸イオン及び全リン

バッチ法でのリン酸イオンの定量は、リン酸イオンが酸性条件下でモリブデン酸イオンと反応して生成するモリブドリン酸をアスコルビン酸などの還元剤で還元して、モリブデン青とし、その発色の強さを測定するモリブデン青吸光光度法で行われている。また、リンは環境水の富栄養化と関連し、リン酸イオンの他、縮合リン酸塩や有機体のリン化合物としても存在し、これらが微生物等による酸化分解でリン酸イオンに変化することから、環境基準では、全リン濃度として規制されている。全リンの定量は、ペルオキシ二硫酸塩を用いる加熱酸化分解前処理によりリン化合物をリン酸イオンとし、これをモリブデン青

吸光光度法で測定する方法で行われている。流れ分析法でも、リン酸イオンの定量には、モリブデン青発色を利用した吸光光度検出が用いられ、全リン定量の前処理には、ペルオキシ二硫酸塩による加熱酸化分解が用いられている。全リン定量の FIA 法及び CFA 法のダイアグラムをそれぞれ Fig.7、8 に示す。また、酸化分解での条件を Table 3 に示す。全窒素の場合と同様にそれぞれの規格での分解条件が異なっていることから、環境水を用いた検証実験が行われた⁶⁾。その結果の一部を Table 4 に示す。

Table 3 Pretreatment conditions for total phosphorus by using flow analysis

Clause of JIS K 0170-4	Pretreatment conditions	
	Concentration of K ₂ S ₂ O ₈ solution ;flow rate of carrier and K ₂ S ₂ O ₈ solution; reaction coil; sample volume or flow rate of sample	Temp./°C
7.3.2(FIA)	H ₂ SO ₄ (1.93 mol/L) 1.8 mL/min; K ₂ S ₂ O ₈ (26 g/L) solution 1.2 mL/min ; sample 1.2 mL/min; oxidation coil:2.9 mL	95, UV irr.
7.3.3(FIA)	K ₂ S ₂ O ₈ (14 g/L) solution 0.5 mL/min; carrier (water) 0.5 mL/min; oxidation coil:i.d.0.5 mm×20 m	150
7.3.4(CFA)	Determination range(0.1～1 mg/L):H ₂ SO ₄ (0.83 mol/L)-K ₂ S ₂ O ₈ (10 g/L) solution 0.32 mL/min; sample 1.0 mL/min; Determination range(1～10 mg/L):H ₂ SO ₄ (0.21 mol/L)-K ₂ S ₂ O ₈ (2.5 g/L) solution 1.0 mL/min; sample 0.32 mL/min; oxidation coil:i.d.2 mm×5 m	UV irr.
7.3.5(CFA)	K ₂ S ₂ O ₈ (20 g/L) solution 0.60 mL/min; sample 0.32 mL/min; oxidation coil:i.d.2 mm, sufficient length for digestion	120

UV irr. :digestion by UV irradiation

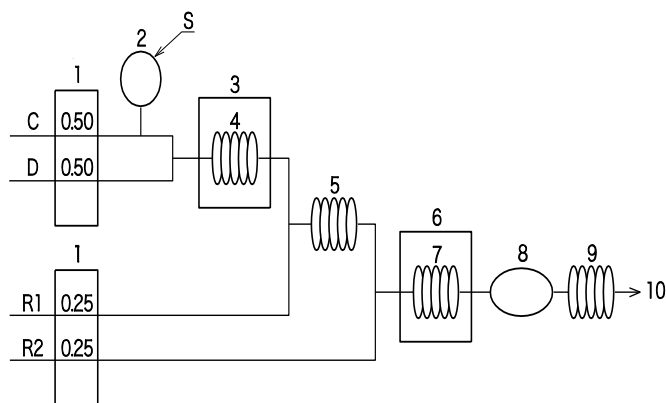


Fig.7 FIA using oxidative digestion with peroxodisulfate and spectrophotometric determination for total phosphorus (JIS K 0170-4 7.3.3)

Determination range:0.1 ~ 10 mg/L; C:H₂O; D:oxidizing solution(K₂S₂O₈ 14 g/L); S:sample; R1:molybdate solution (ammonium molybdate tetrahydrate 5 g/L, sulfuric acid 1.44 mol/L, bis(+) tartratodiantimonate(III) dipotassium trihydrate 0.2g/L) ; R2 ascorbic acid solution(30 g/L); 1:pump; 2:injector for introducing samples; 3:heating unit(150℃); 4:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 20 m); 5:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 3.5 m); 6: heating unit(80℃); 7:reaction coil(i.d. 0.5 mm, length 10 m); 8:detector, wavelength 880 nm; 9:back pressure coil(i.d. 0.5 mm, length 3 m); 10:waste

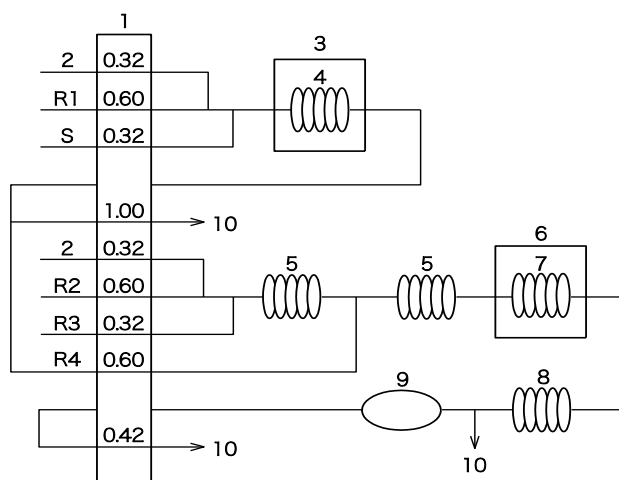


Fig.8 CFA using oxidative digestion with peroxodisulfate and spectrophotometric determination for total phosphorus (JIS K 0170-4 7.3.5)

Determination range:0.1 ~ 10 mg/L; S:sample or water; R1:oxidizing solution(K₂S₂O₈ 20 g/L); R2:color developing solution[a 500 mL of molybdate solution (ammonium molybdate tetrahydrate 4.6 g/L, sulfuric acid 0.79 mol/L, bis(+) tartratodiantimonate dipotassium trihydrate 0.07g/L) mixed with 10 mL of sodium dodecyl sulfate solution(172 g/L)] ; R3 : ascorbic acid(35 g/L) solution contained 10 mL of sodium dodecyl sulfate solution per L); R4:sample solution pretreated; 1:pump; 2:air; 3:heating unit(120℃); 4:reaction coil(i.d. 2 mm, sufficient length for digestion); 5:reaction coil(i.d. 2 mm, length 26 cm); 6:heating unit(37℃); 7:reaction coil(i.d. 2 mm, length 250 cm); 8:reaction coil(i.d. 2 mm, length 105 cm); 9:detector, wavelength 880 nm; 10:waste

Table 4 Comparison between values determined by FIA・CFA methods and values determined by JIS method

Sample			Found T-P mg/L (recovery, %)		
	T-P mg/L	TOC mg/L	JIS K 0170		JIS K 0102 46.3 (batch)
			7.3.3 FIA	7.3.5 CFA	
Plain water	0.25	0	0.26 (104)	-	0.23 (92)
	0.50		0.51 (102)	-	0.51 (102)
	0.025	50	0.019 (76)	0.022 (88)	-
	0.050		0.046 (92)	0.044 (88)	-
Sea water	0.25	0	0.24 (96)	-	0.23 (92)
	0.50		0.49 (98)	-	0.50 (100)
	0.025	50	0.027 (108)	0.021 (84)	-
	0.050		0.051 (102)	0.045 (90)	-

Table 4 に示されるように、淡水試料及び海水試料での回収率は、76～108%ではほぼ満足のいく結果であり、バッチ法の JIS K 0102 の方法ともほぼ一致したことから、JIS K 0102 の 46 に 46.3.4 流れ分析法として引用されるとともに、環境省の公定法に採用された。ただし、検証実験が行われなかった UV 照射の前処理を含む 7.3.2 の FIA 法及び 7.3.4 の CFA 法は採用されていない。

5. フッ素化合物

バッチ法のフッ素化合物の定量では、試料を水蒸気蒸留して試料中のフッ素化合物をケイフッ化水素酸として留出させ、これを水に捕集した後、捕集液中で加水分解により生成したフッ化物イオンをランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法で定量して測定する。JIS K 0170 流れ分析法の第6部フッ素化合物では、蒸留前処理を JIS K 0102 の 34.1 のバッチ法で行った後、発色定量の流れの中で行う FIA 法(6.3)と流れの中で蒸留まで行う CFA 法(6.4)が規格されている。CFA 法のダイアグラムを Fig.9 に示す。

リン酸と硫酸の蒸留試薬溶液の流れを空気で分節し、これに試料溶液の流れを混合して 145℃で蒸留を行い、留出液

の一部を捕集液の流れと混合し、フッ化水素を捕集する。これと発色試薬溶液とを混合して発色させるダイアグラムとなっている。

バッチ法は水蒸気蒸留であり、流れ分析法は直接蒸留であることから、バッチ法と CFA 法とで同じ留出状態が得られるかの検証が必要との意見が出された。河川水を用いた検証実験の結果⁶⁾を Table 5 に示す。また、海水や塩濃度の高い試料を想定した検討を筆者の研究室で行った結果⁷⁾を Table 6 に示す。なお、筆者の研究室での検討では、蒸留試薬溶液及び発色試薬溶液が 6.3 と少し異なり、前者ではフッ化物イオンが添加されていないもの、後者では 0.5 mg/L フッ化物イオン濃度のものを用いた。

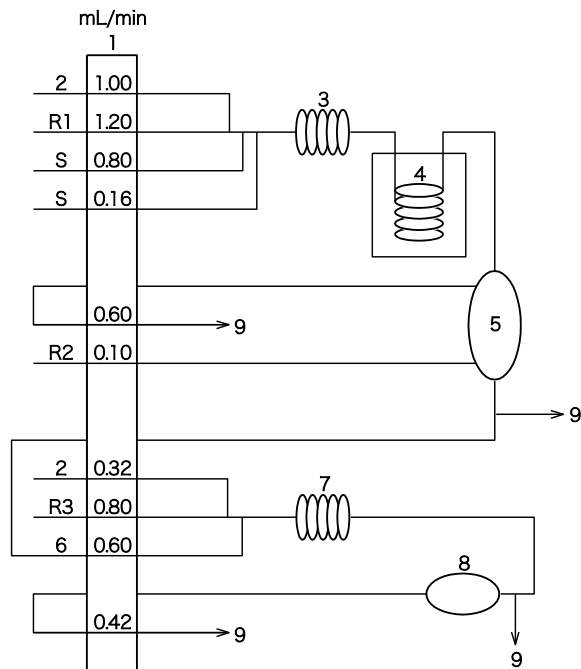


Fig.9 CFA using distillation pretreatment and spectrophotometric determination for fluoride compounds (JIS K 0170-6 6.3)
Determination range:0.08~2 mg/L, 0.4~10 mg/L; S:sample or water; R1:sulfuric acid(0.9 mol/L)-phosphoric acid(0.15 mol/L) mixed solution containing F⁻ 0.3 mg/L for distillation R2:0.5% polyoxyethyleneoctylphenylether solution for collection of distillate ; R3 :lanthanum-alizarin complexone solution(alfusone 5 g/L, acetic acid 80 mL/L, imidazole 20 g/L, acetone 250 mL/L, F⁻ 0.1 mg/L); 1:pump; 2:air; 3: reaction coil(i.d. 2 mm, length 0.5 m); 4:heating unit(145 °C); 5:distillation unit; 6:distillate; 7:reaction coil(i.d. 2 mm, length 2 m); 8:detector, wavelength 620 nm, light path length 3 cm); 9:waste

Table 5 に示すように、蒸留をバッチ法で行った後 FIA 法を適用した場合は 82~120%、蒸留を含んだ CFA 法を適用した場合は 105~114%、バッチ法の場合は 79~87%の回収率

となり、回収率が CFA 法では高く、バッチ法では低い結果となっているが、その原因の詳細は不明である。

Table 5 Comparison between values determined by FIA・CFA methods and values determined by JIS method

F mg/L	Found F mg/L (recovery, %)		
	JIS K 0170		JIS K 0102 34.1 batch
	6.3.2 FIA*	6.3.3 CFA	
0.08	0.096(120)	0.087(109)	-
0.40	0.38 (95)	0.43 (108)	-
0.80	0.75 (94)	0.84 (105)	0.63 (79)
4.0	3.29 (82)	4.47 (112)	3.49 (87)
8.0	7.06 (88)	9.09 (114)	6.89 (86)

*:Sample distilled by JIS K 0102 34.1
Sample: river water

Table 6 Effect of coexistent sodium chloride on recovery of fluoride

Coexistent NaCl,%	F mg/L	Found	
		F mg/L	recovery %
1	1.0	0.82	82
		0.20	50
		0.17	43
		0.17	43
		0.18	45
		0.17	43
		0.18	45
		0.19	48
	0.2	0.02	10
		0.02	10
3	1.0	0.44	44
		0.41	41
		0.46	46
		0.49	49
	0.2	Unmeasurable state	

塩化物イオンを含む試料では、Table 6 に示されるように、回収率が低く、3%の塩化ナトリウムが共存すると、フッ化物イオン濃度 1 mg/L の場合で 40 数%の回収率、0.2 mg/L の低濃度では、負のピークとなり、測定不能となった。

塩化物イオンのようなハロゲン化物を含む試料では、回収率の確認が必要である。

6. 環境省の公共用水域水質環境基準、地下水環境基準、土壤環境及び排水基準等に係る告示の一部を改正する告示の公布

JIS K 0102 の改正に伴い、環境水や排水の水質試験に流れ分析法などが採用された告示の改正が 2014 年 3 月 20 日に環境省から公布された。改正での流れ分析法に係る概要

を Table 7 にまとめた。

Table 中には改正告示の告示番号、それらの告示に採用された流れ分析法の測定対象物質及びその試験方法の JIS K 0102 の箇条番号、JIS K 0102 に引用された JIS K 0170 の箇条番号を記した。

JIS K 0170 で規格化された 9 項目のうち、告示に基準値がない陰イオン界面活性剤を除く 8 項目が、環境省の水質の公定法に採用されている。

フェノール類では、流れの中に蒸留操作を含んだ FIA 法及び CFA 法が採用され、検出はバッチ法と同じ原理の 4 アミノアンチピリン吸光光度法によっている。この検出法ではフェノールの種類によって発色時間が異なることから、流れ分析法での試薬濃度や流速の条件が、バッチ法と整合していることを確認するとの注意書がある。

フッ素化合物では、JIS K 0170 に規格化されたランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づく FIA 法(6.3.2)及び CFA 法(6.3.3)が採用され、CFA 法では流れの中での蒸留操作を含んでいる。Table 6 に示したように、塩化ナトリウムなどを高濃度に含む試料では、フッ化物イオンの回収率が悪くなることから、このような試料に対して次のような操作を行うことが規定されている。「6.3.3 をハロゲン化物又はハロゲン化水素などを多量に含む試料へ適用する場合は、一定量のフッ化物イオンを試料に添加して、その添加回収率が 80～120%の

範囲にあることを確認し、測定値を回収率で補正する。」

シアン化物イオンでは、バッチ法で試料の蒸留等の前処理を行った後に、適用することになっており、JIS K 0170 に規格化されている蒸留を含んだ流れ分析法は、今回採用されていない。

アンモニウムイオンでは、これまでも公定法に採用されていたバッチ法のインドフェノール青吸光光度法と原理を同じくする FIA 法と CFA 法が採用されたが、共存物質を多量に含む試料では、前処理の蒸留をバッチ法で行った後、流れ分析法を適用することになっている。ガス拡散 pH 指示薬による FIA 法(JIS K 0170-1 6.3)やサリチル酸による CFA 法(JIS K 0170-1 6.4)は採用されていない。

亜硝酸イオン、硝酸イオン、全窒素では JIS K 0170 の全ての方法が採用されている。

全リンでは、JIS K 0170 の UV 照射を含む方法が、検証データが少ないなどの理由で採用されていない。

クロム(VI)では、バッチ法と原理を同じくするジフェニルカルバジド吸光光度法に基づく JIS K 0170 の全ての方法が採用されている。

Table 7 Flow analysis adopted to revised Notifications of Environment ministry

Revised Notifications	Analytical Substances	Clause of JIS K 0102 adopted to Notifications	Clause of JIS K 0170 cited to JIS K 0102
Notification 64	Phenols	28.1.3 Flow analysis	Part-5 6.3.2(FIA)*, 6.3.3(CFA)*
Notification 59, 64, 46, 10, 18, 19	Fluorine compounds	34.4 Flow analysis	Part-6 6.3.2(FIA), 6.3.3(CFA)*
Notification 59, 64, 46, 10, 18, 19	Cyanide	38.5 Flow analysis	Part-9 7.3.2(FIA), 7.3.5(CFA)
Notification 64, 39	Ammonium compounds	42.6 Flow analysis	Part-1 6.3(FIA), 6.5(CFA)
Notification 59, 64, 10, 39	Nitrite	43.1.3 Flow analysis	Part-2 6.3.2(FIA), 6.3.3(FIA), 6.3.4(CFA), 6.3.5(CFA)
Notification 59, 64, 10, 39	Nitrate	43.2.6 Flow analysis	Part-2 7.3.2(FIA), 7.3.3(FIA), 7.3.4(CFA), 7.3.5(CFA)
Notification 59, 64	Total nitrogen	45.6 Flow analysis	Part-3 6.3.2(FIA), 6.3.5(CFA)
Notification 59, 64	Total phosphorus	46.3.4 Flow analysis	Part-4 7.3.3(FIA), 7.3.5(CFA)
Notification 59, 64, 46, 10, 18, 19	Chromium(VI)	65.2.6 Flow analysis	Part-7 6.3.2(FIA), 6.3.3(FIA), 6.3.4(CFA),

Revised Notifications of environment ministry

Notification 59(Testing methods for environmental standards of water) (1971)⁸⁾

Notification 64(Testing methods for effluent standards) (1974)⁹⁾

Notification 39(Testing methods for pollution status of underground seepage water) (1989)¹⁰⁾

Notification 46(Testing methods for environmental quality standards of soil pollution) (1991)¹¹⁾

Notification 10(Testing methods for environmental quality standards of groundwater pollution) (1997)¹²⁾

Notification 18 (Testing methods for soil leaching tests) (2003)¹³⁾

Notification 19 (Testing methods for soil content tests) (2003)¹⁴⁾

*: Flow analysis included the distillation step

参考文献

- [1] 中村栄子: *J. Flow Injection Anal.*, **30**, 123-127 (2013)
- [2] 工場排水試験方法(JIS K 0102) (2013)
- [3] 流れ分析法による水質試験法第1部～9部(JIS K 0170) (2011)
- [4] 環境省の公共用水域水質環境基準、地下水環境基準、土壤環境及び排水基準等に係る告示の一部を改正する告示の公布 (2014)
- [5] 日本環境技術協会: 平成 22 年度環境省請負業務結果報告書「水質分析法の国際標準との整合化等に係る公定分析法調査」 (2011)
- [6] 日本環境衛生センター: 平成 24 年度「JIS 見直し等に係る水質分析法検討会報告書」 (2013)
- [7] 中村栄子, 尾崎成子: 日本分析化学会第 73 回

分析化学討論会要旨集, p.57 (2013)

- [8] 環境庁告示第 59 号「公共用水域の水質汚濁に係る環境基準の測定方法」 (1971)
- [9] 環境庁告示 64 号「排水基準に係る検定方法」 (1974)
- [10] 環境庁告示第 39 号「特定地下浸透水の有害物質による汚染状態の検定方法」 (1989)
- [11] 環境庁告示第 46 号「土壤汚染に係る環境基準の測定方法」 (1991)
- [12] 環境庁告示第 10 号「地下水の水質汚濁に係る環境基準の測定方法」 (1997)
- [13] 環境省告示第 18 号「土壤溶出量調査に係る測定方法」 (2003)
- [14] 環境省告示第 19 号「土壤含有量調査に係る測定方法」 (2003)