

リン酸態リンの自動分析法と公定法との比較

田原 義雄 野田 俊一 實成 隆志
瀬戸 加奈子 堀之口 吉夫 川元 孝久

1 はじめに

近年、環境分析測定においては、分析需要の増大にともない、自動分析装置の導入による測定が多くなってきている。自動分析装置は前処理、定量操作が自動化されることから分析法が簡便であり、多試料、多項目の測定を同時に行えるということ、またサンプル量、試薬消費量の少ないことから経済的にも優れているという利点がある。しかしながら、分析測定値に対する精度の確保という観点から、公定法との整合性がとれるかという課題がある。

本報では、リン酸態リンの自動分析法（以下トラックス法という）と公定法（以下JIS法という）との分析値比較と、妨害物質の影響ならびにその対策を調査し、自動分析法の適応性について検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査水域及び調査時期

調査水域、調査時期については以下のとおりである。

調査水域：鹿児島湾、池田湖、池田湖導水河川
鰻池、高隈ダム貯水池

調査時期：2000年4月～2003年11月

2.2 装置、分析条件

JIS法ならびにトラックス法の装置、分析条件については下記のとおりである。

2.2.1 JIS法

装置：紫外可視分光光度計

(株)島津製作所 UV-2500PC

測定方法：JIS K 0102 46.1.1 モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法

測定波長：880nm

セル：光路長50mm石英ガラスセル

検出下限値：0.0004mg/L 定量下限値：0.0015mg/L

報告下限値：0.003mg/L

試薬：モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液（用時調製）

① セモリブデン酸六アンモニウム四水和物 12g とビス〔（+）-タルトラト〕ニアンチン（Ⅲ）酸二カリウム三水和物0.48g を水600mLに溶かす。

② ①に（2+1）硫酸240mLを加え、水を加えて1Lにメスアップする。

③ L(+)-アスコルビン酸1.44g を水20mLに溶かす。

④ ③に②100mL加えて混合する。

2.2.2 トラックス法

装置：(株)ブラン・ルーベ

オートアナライザー トラックス2000

測定項目：リン酸態リン（アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素も同時測定が可能）

測定方法：JIS K 0102 46.1.1に準拠

測定波長：880nm

フローセル：0.5mm内径×光路長50mm

検出下限値：0.0005mg/L 定量下限値：0.0019mg/L

報告下限値：0.003mg/L

試薬：① 発色試薬：保存用モリブデン酸試薬100mLにL-アスコルビン酸0.55gを溶解させ、15%ドデシル硫酸ナトリウム2mLを添加混合する。

② 希釈水：約800mLの純水に濃硫酸4mL、塩化ナトリウム150g溶解させ、アセトン50mLを加えて純水1000mLにメスアップした後15%ドデシル硫酸ナトリウム5mLを添加混合する。（なお、試薬調製法は当該分析測定機器の手順書のとおりである）

流量：サンプル量 635 μ L/min

試薬量（発色試薬） 258 μ L/min

試薬量（希釈水） 323 μ L/min

表1 JIS法とトラックス法との分析作業工程及び時間(単位:分)の比較

検体数/分析操作	1検体		10検体		30検体		50検体		100検体		分析操作	
	JIS	トラックス	JIS	トラックス	JIS	トラックス	JIS	トラックス	JIS	トラックス	JIS法	トラックス法
ろ過操作	3	3	30	30	90	90	150	150	300	300	ガラス繊維ろ紙(孔径0.5mm 47mm)でろ過	左に同じ
1 試薬調製	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	用時調製用発色試薬調製	用時調製用発色試薬調製
2 標準調製	10	50	10	50	10	50	10	50	10	50	検量線作成用標準作成	検量線作成用4項目標準混合溶液作成
3 試料分取	3	0	10	0	30	0	50	0	100	0	ろ過試料25mLを分取	自動分析のため当該作業なし
4 発色試薬添加	17	0	20	0	30	0	35	0	40	0	発色試薬添加及び15分静置	自動分析のため当該作業なし
5 定量操作	10	30	40	35	80	40	120	55	180	75	分光光度計にて標準試料, サンプルの吸光度測定	トラックスにてオートサンプラーへの標準試料, サンプル設置
6 データ整理	10	10	10	15	20	25	30	35	30	45		
合計	63	108	130	145	270	220	405	305	670	485		

純水量 151 μL/min 空気量 120 μL/min

2. 3 分析作業工程と作業時間の比較

JIS法とトラックス法との分析作業工程及び作業時間の比較は表1に示す。なお、トラックス法は4項目同時測定として積算した。

30検体を超えると、トラックス法の方が作業時間が短くなることがわかった。これは同法が試料分取及び発色試薬添加作業が不要であること、当該測定機器での作業がオートサンプラーへの試料設置のみだからである。また、4項目同時測定であり、その場合、公定法では通常2人の分析人数を要するところを1人で済むことなどから、省人化によるコストメリットも大きいと考えられる。

3 結果及び考察

3. 1 河川水, 海水の分析値比較

JIS法とトラックス法の河川水(池田湖導水3河川)と海水(鹿児島湾)のリン酸態リンの濃度分布を図1及び図2に示す。河川水では相関係数が $r=0.976$ 、回帰直線の傾きが 1.0482 、 y 切片が 0.0009 であり、海水では相関係数が $r=0.992$ 、回帰直線の傾きが 0.9653 、 y 切片が 0.0014 であった。このことから、トラックス法の値はJIS法とほぼ一致しており、同法による測定でも十分に信頼性があると考えられた。

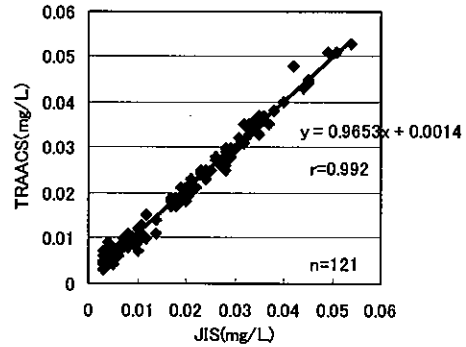


図2 海水のJIS法とトラックス法の濃度分布

3. 2 還元的環境にある湖沼底層水の分析値比較

溶存酸素が消失して還元的な状態にある、湖沼底層水のJIS法とトラックス法の測定値を表2に示す。JIS法に対してトラックス法の測定値が低くなる傾向にあった。JIS法に対するその比率は15.5%~66.7%の範囲であった。

表2 還元的環境にある湖沼底層水の測定値比較

池田湖 基準点2-200			
分析年月	JIS(mg/L)	トラックス(mg/L)	トラックス/JIS(%)
2003/10	0.066	0.018	27.3
2003/8	0.069	0.027	39.1
2003/6	0.066	0.026	39.4
2003/4	0.065	0.032	49.2
2002/12	0.058	0.009	15.5
2002/8	0.057	0.038	66.7
2002/6	0.059	0.027	45.8

高隈ダム貯水池 基準点1-下層			
分析年月	JIS(mg/L)	トラックス(mg/L)	トラックス/JIS(%)
2003/9	0.012	0.007	58.3

還元的環境と酸化的環境にある湖沼底層水の水質結果を表3に示す。冬季、鉛直循環する鰻池の底層水と比較して、冬季でも底層まで鉛直循環が達しない池田湖や夏季、成層が発達する高隈ダム貯水池のように、還元層が発達した湖沼底層水は、アンモニア態窒素、リン酸態リン、鉄、マンガンなどの濃度が高いことがわかる。これは、底泥直上の溶存酸素が 1.5mg/L 以下では、溶存酸素の減少に応じてアンモニア態窒素、リン酸態リンの溶出が増加することや、また湖底に沈積、堆積している鉄、

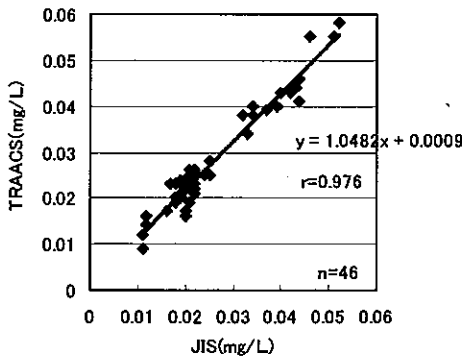


図1 河川水のJIS法とトラックス法の濃度分布

表3 還元的环境と酸化的环境にある湖沼底層水の水質比較

水域名 地点名	湖沼底層水 (還元的环境)		湖沼底層水 (酸化的环境)
	池田湖 基準点2	高隈ダム 基準点1	鱧池 基準点
採取年月	2003/10	2003/9	2003/9
水温	10.8℃	13.7℃	10.7℃
全水深(m)	237	24	56
採取水深(m)	200	21	50
pH	6.8	6.7	6.9
DO(mg/L)	<0.5	<0.5	2.3
COD(mg/L)	2.0	2.9	2.0
T-N(mg/L)	0.53	0.60	0.33
NH ₄ -N(mg/L)	0.488	0.439	0.004
NO ₂ -N(mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002
NO ₃ -N(mg/L)	<0.002	0.029	0.163
T-P(mg/L)	0.071	0.022	0.009
PO ₄ -P(mg/L)	0.066	0.012	<0.003
Fe(mg/L)	0.57	1.99	<0.05
Mn(mg/L)	0.12	0.39	<0.05
As(mg/L)	<0.01	-	-
特記事項	硫化水素臭	薄い茶色	-

マンガンもともに還元されて水中に溶出するからと考えられる¹⁾。ここ数年鉛直循環しない池田湖の底層水²⁾では、硫酸イオンが還元され、硫化水素の発生が認められほど還元層が発達している。

モリブデン青吸光度法では、鉄、硫化水素、ヒ素、硝酸イオン、亜硝酸イオンなどの妨害物質の影響があることが知られているけれども、JIS法との測定誤差の原因はこのような底層水に溶出した鉄、硫化水素などの影響にあると推測された。

3.3 妨害物質の検討—鉄及び硫化水素

3.3.1 鉄の妨害についての検討

鉄の妨害を調べるため、塩酸(1N)を加えてpHを約2に調整して鉄の影響を除き、pH調整していない試料との測定値の比較を行った。その結果を表4に示す。JIS法ではpH調整をしても、しなくても測定値が変わらないけれども、トラックス法ではpH調整した試料の測定値がJIS法の測定値と概ね一致した。このことは、鉄の影響を受けて、トラックス法の測定値に負の誤差が生じていることを意味していると考えられた。

表4 鉄の妨害についての検討—JIS法とトラックス法との比較

池田湖 基準点2-200 採取年月	JIS(mg/L)		トラックス(mg/L)	
	pH調整なし	pH調整あり	pH調整なし	pH調整あり
2003/10	0.066	-	0.018	0.067
2003/8	0.069	-	0.027	0.068
2003/6	0.066	-	0.026	0.066
2003/4	0.065	0.063	0.032	0.065
2003/2	0.062	0.062	-	-
2002/12	0.059	0.061	0.009	0.051
2002/8	0.057	-	0.038	0.058
2002/6	0.059	-	0.027	0.057
2001/12	0.051	0.048	0.008	0.053

3.3.2 トラックス法に妨害を与える鉄の濃度

リン酸態リンの濃度を一定にして(0.05mg/L)、鉄の濃度を0~1mg/Lまで調整し測定した。pH調整した試料、していない試料、発色反応が充分であるかどうかを確認するため、還元剤であるアスコルビン酸溶液添加量を増やした3試料について測定結果を比較した。結果を図3に示す。pH調整した試料は鉄の濃度が変わっても測定値が一定であるのに対し、調整していない試料は鉄の濃度が0.05mg/Lを超えると測定値が低下することがわかった。また、アスコルビン酸溶液の添加量を増やしても測定値は改善しなかった。

これらの結果から、測定値が低くなる原因は、鉄が発色反応に妨害するのではなく、不溶性の鉄がリン酸鉄としてラインへ吸着するためではないかと推測された。

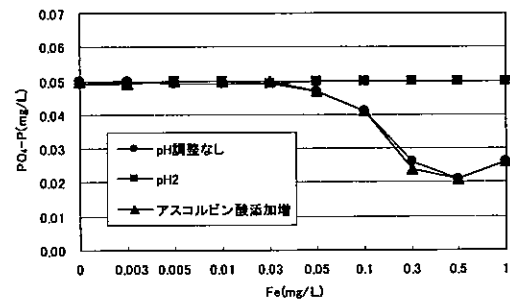


図3 鉄による測定の影響

3.3.3 硫化水素の妨害についての検討

硫化水素の妨害を調べるため、池田湖底層水の硫化水素を除去して測定値を比較した。その結果を表5に示す。両測定法ともに測定値に変動がなかったことから、今回測定した池田湖底層水では硫化水素の影響はないと考えられた。なお硫化水素の除去方法は鉱泉分析法指針を参考に以下の前処理を行った。

- ① ろ過した試料に硫酸を添加。pHを約2に調整。
- ② 湯浴(50℃)しながら窒素ガスを15分以上通気。

表5 硫化水素の妨害についての検討—JIS法とトラックス法との比較

池田湖 基準点2-200 採取年月	JIS(mg/L)		トラックス(mg/L)	
	除去前	除去後	除去前	除去後
2003/4	0.063	0.063	0.065	0.066

4 まとめ

リン酸態リンのトラックス法とJIS法の分析値比較ならびに妨害物質の影響とその対策について検討したところ

トラックス法について次のような結果が得られた。

- 1) 鹿児島県下の河川水、海水などでは、JIS法と測定値が概ね一致していた。
- 2) 鉄が溶出するような還元的环境にある湖沼底層水は、JIS法よりも測定値が低くなる傾向があった。
- 3) 鉄の濃度が0.05mg/Lを超えると、リン酸態リンの濃度の低下することがわかった。
- 4) 鉄はpH調整して影響を除くと、JIS法と同程度の測定結果が得られた。
- 5) 今回、測定した硫化水素が含まれる池田湖底層水では、硫化水素の測定への影響は認められなかった。

参考文献

- 1) 西條八東・三田村緒佐武／著；新編 湖沼調査法 講談社（1995年11月）
- 2) 鹿児島県；第3期池田湖水質環境管理計画（平成13年3月）