

栄養塩類の自動分析について*

長尾 万治**・吉村 広**
 近藤 基一**・鳥越 伸**
 日野 誠二**

1. まえがき

近年、公共用水域における富栄養化が大きな社会問題となり、環境庁においては瀬戸内海をモデルとして富栄養化の要因物質である窒素、りんの実態把握が急がれている。

栄養塩類の分析は、従来、手分析による吸光光度法^{1,2)}を採用しているが、多くの時間と煩雑な操作を要し、また個人差を生じているのが実情である。

このようなことから、当センターにおいては行政検査として、一度に多数の試料を精度よく、迅速に分析する必要が生じたので、このたび自動分析装置を整備し、これら栄養塩類の自動分析化について基礎的実験を行ない、さらに、これをもとにして実際の試料水について分析を行なったところ、満足すべき正確さで迅速に分析で

きる見とおしが得られたので、その結果について報告する。

2. 装置および分析法

2.1 機器の概要

本実験では図1に示す日立500型自動分析装置を使用した。各部の構成はサンプリング部、反応部、検出部からなっているが、原理、方式は一般の吸光光度法と全く同一である。分析操作としては反応容器が一定のスピードで移動し、その間にピストン式の自動ピペットから一

*Analysis of Nutrient Salt by Autoanalyzer

**Manji Nagao, Hiroshi Yoshimura, Motoichi Kondo, Shin Torigoe, Seiji Hino. (岡山県環境保健センター) Okayama Prefectural Research Center of Environment and Public Health.

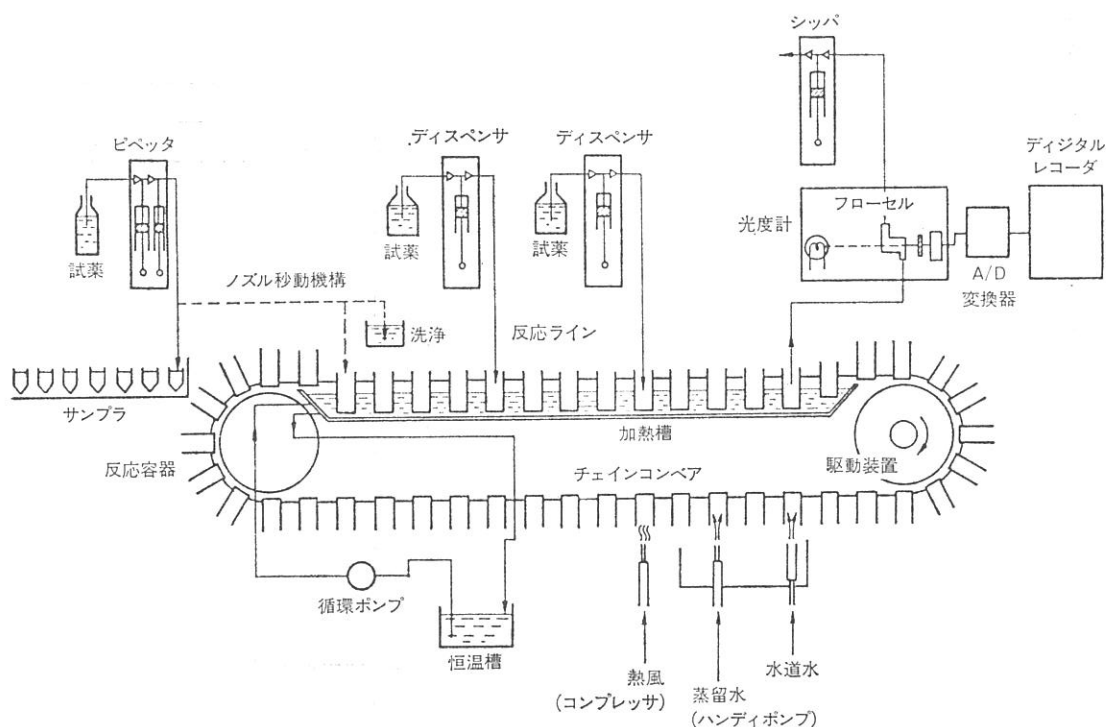


図1 自動分析装置の機構

定量採取された試料や試薬が注入され混合されて、発色して、この反応液がフローセルに吸い上げられて比色定量されるディスクリット方式である。分析項目によって違いはあるが、1時間当たり平均60検体を分析することが可能である。

2・2 分析法の基本構成

アンモニウムイオン、りん酸イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン標準液の調製は JIS K0102 に記載されている方法で行ない、個々の分析法は次のとおりである。

2・2・1 アンモニウムイオンの分析法

図2に示すように、試料を0.5ml 採取し、EDTA 溶液（水1ℓに EDTA・2Na 7g と微量の水酸化ナトリウムを溶かしたもの）1ml で洗い出し、3分後にフェノール溶液（フェノール 16g, ニトロブルシッドナトリウム 80mg を水1ℓに溶かしたもの）1ml を加え、次に次亜塩素酸ナトリウム溶液（水酸化ナトリウム 8g, 5%次亜塩素酸ナトリウム 8ml を水1ℓに溶かしたもの）1ml を加えて、32分間反応を行なわせ625nm で比色定量を行なった。

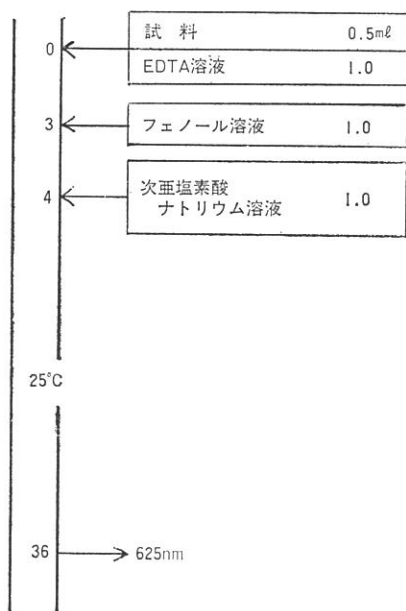


図2 アンモニウムイオンの自動分析フロー

2・2・2 りん酸イオンの分析法

図3に示すように、試料を0.5ml 採取し、硫酸-モリブデン酸アンモニウム溶液（モリブデン酸アンモニウム 10g を水100ml に溶かし、硫酸（1+1）300ml にこの溶液を加える。この溶液100ml を水1ℓに溶かしたもの）2.4ml で洗い出し、1.5分後に塩化第一錫溶液（塩化第一錫2.15g を12N塩酸20ml に溶かし、溶存酸素を追い出した水で100ml にする。この溶液50ml に水を加えて

1ℓとしたもの）0.5ml を加えて16.5分間反応させたのち、660nmで比色定量を行なった。

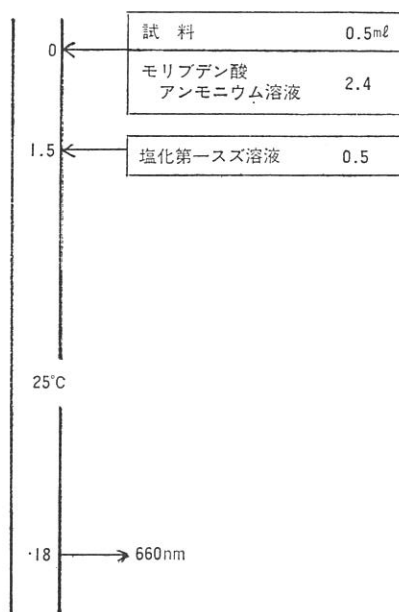


図3 りん酸イオンの自動分析フロー

2・2・3 亜硝酸イオンの分析法

図4に示すように、試料を0.5ml 採取し、発色試薬（水1ℓに塩酸21ml を加え、スルファニルアミド 1g, N-1-ナフチルエチレンジアミン 2塩酸 0.1g を加えて溶かす、さらに酢酸ナトリウム 3水塩 27.2g を加えて溶かし、水で全量を2ℓとしたもの）3ml で洗い出し、36分後に540nm で比色定量を行なった。

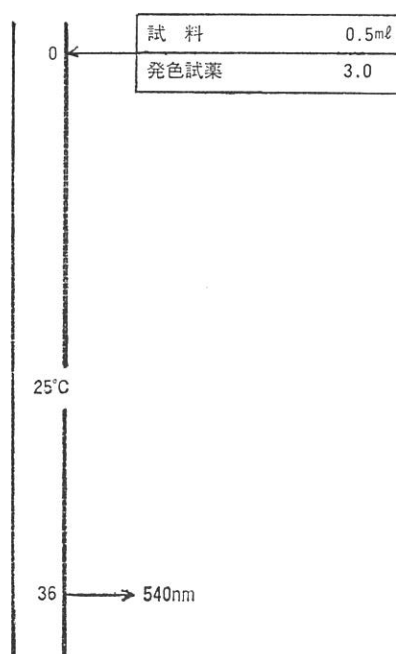


図4 亜硝酸イオンの自動分析フロー

2・2・4 硝酸イオンの分析法

図5に示すように、試料を0.3ml採取し、ブルシン、スルファニル酸溶液（ブルシン1g、スルファニル酸0.1gを塩酸3mlを加えた約70mlの水に溶かし、水を加えて100mlとしたもの）0.4mlで洗い出し、3分後に硫酸（10+2）1.6mlを加えて30分間反応させたのち水1mlを加え攪拌し、3分後に410nmで比色定量した。

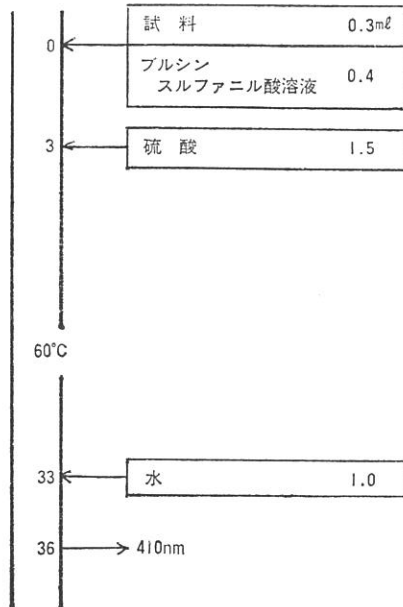


図5 硝酸イオンの自動分析フロー

ントを求めると表1に示すとおり、アンモニウムイオンは1.8~4.4%、亜硝酸イオンは0.9~5.8%、硝酸イオンは4.3~5.9%、りん酸イオンは2.1~4.1%の範囲であった。これらのことから再現性に多少のバラツキはみられたが、全体としては満足の結果であり、基本的に問題がないと思われる。

3・2 検量線

検量線の直線性を検討するため、まず水でデジタル表示がゼロになるように設定して、各イオンの標準液は0.001~5.0ppmの範囲で分析を行ない、得られた検量線（一部）を図6に示した。この場合、アンモニウムイオンについては0.001~4.0ppm、りん酸イオンは0.1~4.0ppm、亜硝酸イオンは0.001~3.0ppm、硝酸イオンは0.1~2.0ppmまでの濃度範囲で非常によい直線性が得られるが、それ以上になると徐々にねる傾向を示した。

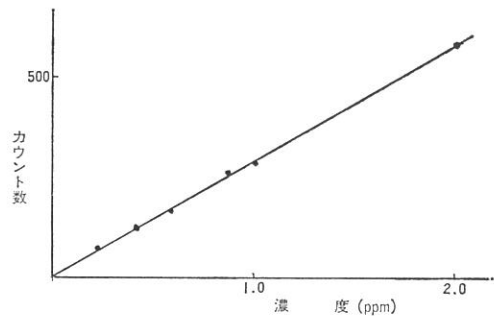


図6 検量線（一部）アンモニウムイオン

3. 分析法の検討および考察

分析法の検討は、再現性試験、検量線の直線性、手分析との比較について行なった。なお、手分析はアンモニウムイオンがインドフェノール青法、りん酸イオンがモリブデン青法、亜硝酸イオンがα-ナフチルアミン法、硝酸イオンがブルシン法を採用した。

3・1 再現性

繰返し実験による再現性をみるため、各イオンがそれぞれ0.05, 0.1, 0.5, 1.0ppmになるように標準液を添加した4種類の試料水を調製した。試料水を用いて多重測定を10回行ない、カウントの読みから標準偏差パーセント

表1 繰返し分析による標準偏差パーセント

濃度(ppm)	0.05	0.1	0.5	1.0
項目				
NH ₄ ⁺	4.1	4.4	1.8	2.0
PO ₄ ³⁺	—	—	4.1	2.1
NO ₂ ⁻	5.4	5.8	2.2	0.9
NO ₃ ⁻	—	—	5.9	4.3

3・3 手分析との相関性

3・3・1 模擬試料水

水にアンモニウムイオン0.01~1.0ppm、りん酸イオン0.1~1.0ppm、亜硝酸イオン0.001~0.1ppm、硝酸イオン0.5~5.0ppmを加えた模擬試料水を30種類調製し、それぞれの試料について自動分析と手分析で測定し、両法の結果を比較した。相関をとると図7のように相関係数は0.989~0.999となり、各イオンとも非常によく手分析と一致していた。

3・3・2 実際試料水

さらに一般河川水、事業所排水のような多種成分を含む試料水については、各イオンの前処理操作^{1,2)}を行ない、前回と同様に分析値を比較した。その結果は図8に示すような濃度範囲では、成分間の影響をうけることなく、それぞれの項目について、手分析と変らない結果を得ることができた。

4. まとめ

河川、湖沼等の富栄養化の進行に伴ない、今後栄養塩類の分析はますます必要である。筆者等は自動分析装置

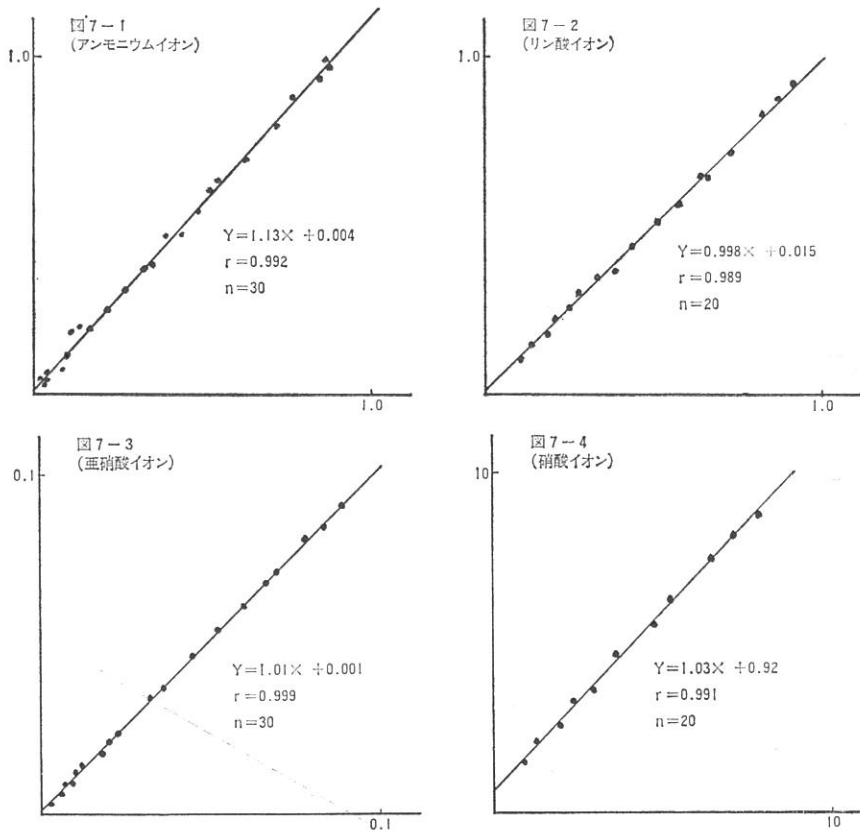


図7 相関図(模擬試料水) 縦軸……自動分析による濃度 (ppm)。横軸……手分析による濃度 (ppm)

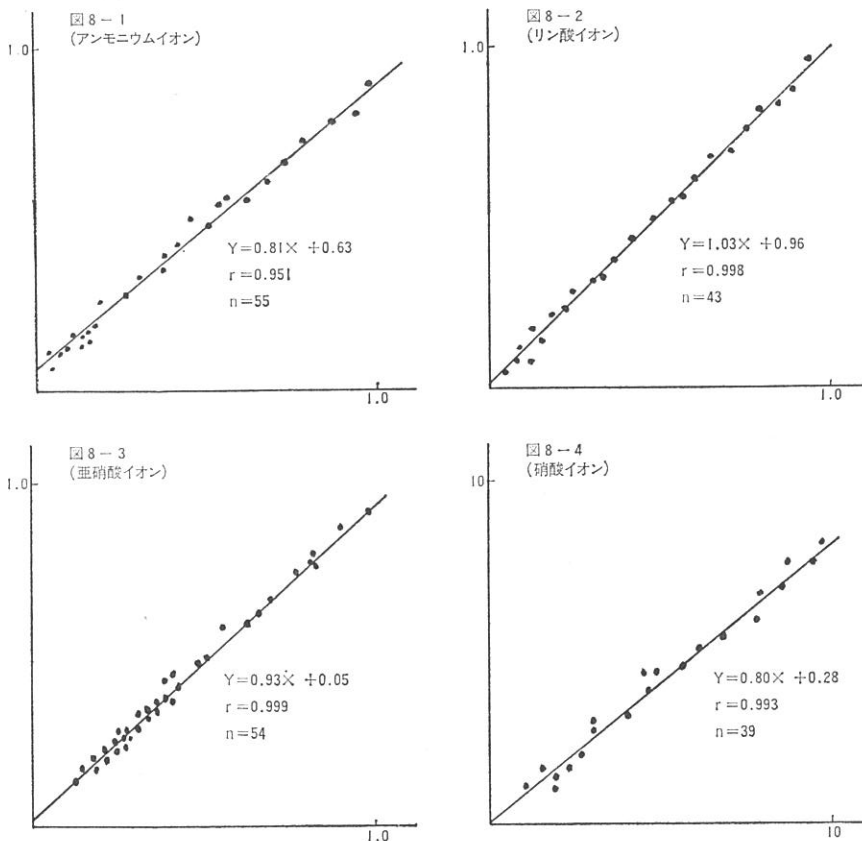


図8 相関図(実際試料水) 縦軸……自動分析による濃度 (ppm)。横軸……手分析による濃度 (ppm)

を用いた栄養塩の分析法について検討を行なったが、本法から得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 各イオンの分析では、繰返し標準偏差パーセントをカウントの読みから求めると5.9%以内となり、良好な再現性を示した。

(2) 検量線の作成はアンモニウムイオンは0.001~4.0ppm, リン酸イオンは0.1~4.0ppm, 亜硝酸イオンは0.001~3.0ppm, 硝酸イオンは0.1~2.0ppmまでの濃度範囲でいずれも非常によい直線性を示した。

(3) 模擬試料水, 実際試料水について手分析との相関性を検討したが、両者はよく一致し、日常の分析に充分採用できることが明らかとなった。

終りに、この実験にご協力いただいた水質科学科の方々に厚く感謝いたします。これは第3回環境保全、公害防止研究発表会(昭和51年12月、環境庁)において、発表したものである。

—参考文献—

- 1) 環境庁水質保全局編: 瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法(1975).
- 2) 日本工業規格: 工場排水試験方法 JIS K0102-1974.