技術論文

フローインジェクション分析法による河川水中の亜硝酸イオン 及び硝酸イオン定量に関する共同試験^{*1}

樋口 慶郎^{®*2}, 後藤 良三^{*3}, 河畠 拓治^{*4}, 小熊 幸一^{*5},
川 瀬 晃^{*6}, 小倉 久子^{*7}

Report on interlaboratory testing for the determination of nitrite and nitrate in river-water samples by flow-injection analysis^{*1}

Keiro HIGUCHI^{*2}, Ryozo GOTO^{*3}, Takuji KAWASHIMA^{*4}, Koichi OGUMA^{*5},
Akira KAWASE^{*6} and Hisako OGURA^{*7}

^{*1} Report on the Japanese Association for Flow-Injection Analysis (No. 1)

^{*2} Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd., 6-15-9, Toshima, Kita-ku, Tokyo 114-0003

^{*3} TOA Electronics Ltd., 1-29-10, Takadanobaba, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8648

^{*4} Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8571

^{*5} Department of Materials Technology, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

^{*6} Seiko Instruments Inc., 1-8, Nakase, Mihama-ku, Chiba 261-0023

^{*7} Chiba Prefectural Laboratory of Water Pollution, 3-5-1, Inagekaigan, Mihama-ku, Chiba 261-0005

(Received 19 March 1999, Accepted 17 September 1999)

In order to propel the standardization of the flow-injection analysis (FIA) method and to estimate the reliability of FIA, interlaboratory testing for the determination of nitrite and nitrate in standard solutions and river-water samples was carried out at five laboratories belonging to the Japanese Association for Flow-Injection Analysis of the Japan Society for Analytical Chemistry. Because little difference was found in the experimental conditions for FIA employed at respective laboratories, normalization of the analytical conditions should be easy to establish. The relative standard deviation for repeatability tests with ten injections were less than 0.90% for nitrite and less than 1.76% for nitrate, respectively, using prepared standard samples. The analytical results for nitrite and nitrate in water samples obtained by the FIA method were in good agreement with those obtained by the standard method. The regression equation for nitrite was $y = 0.9983x + 0.0158$ ($r = 0.9901$, $n = 69$), and that for nitrate: $y = 1.0107x + 0.0424$ ($r = 0.9933$, $n = 72$).

Keywords : flow-injection analysis; nitrite determination; nitrate determination; interlaboratory testing river-water.

^{*1} FIA 研究懇談会分科会報告 (その 1)

^{*2} 東京化成工業(株): 114-0003 東京都北区豊島 6-15-9

^{*3} 東亜電波工業(株): 169-0075 東京都新宿区高田馬場 1-29-10

^{*4} 筑波大学化学系: 305-0006 茨城県つくば市天王台 1-1-1

^{*5} 千葉大学工学部物質工学科: 263-8522 千葉県千葉市稲毛区
弥生町 1-33

^{*6} セイコーインスツルメンツ(株): 261-0023 千葉県千葉市美
浜区中瀬 1-8

^{*7} 千葉県水質保全研究所: 261-0005 千葉県千葉市美浜区稲毛
海岸 3-5-1

1 緒 言

1975 年 Ruzicka と Hansen により報告されたフローインジェクション分析法 (flow-injection analysis, FIA)¹⁾ は、多数の試料を迅速で高感度かつ高精度に分析できるという特徴を持つことが広く認識されることとなり、1989 年には日本工業規格 (JIS) に「フローインジェクション分析方法通則」(K 0126) が制定された。また、これに先立

って1984年にはフローインジェクション分析研究会が設立され、現在は(社)日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会(FIA研究懇談会)として活発な活動を続けている。

FIAに関する研究報告は、現在までに既に8000件に到達している。特に環境分析に用いられているバッチ式化学分析手法について見れば、それらに対応できるFIAが既に数多く検討されている。しかし、一面ではFIAのはん用性が強く指向される中、我が国ではFIAに用いる手法が必ずしも統一されたものではなかったことや公定法として採用されていないなどの理由により、欧米諸国に比べ実際の分析現場でFIAを積極的に導入、利用するという状況には至っていない。現在、世界的趨勢として我が国もグローバルスタンダード対応を早急に目指さなければならない状況にある。既にアメリカでは、環境水分析のバイブルと言える“Standard Methods for the Examination of Water and Waste water³⁾”にFIAが掲載されている。そこで日本においてもFIAを広く一般分析現場で利用される方法とするため、まず現状での問題点の把握とその対策を講じることを目的に、FIA研究懇談会の中に専門分科会を組織し、具体的な検討を行ってきた。

今回は、まず第1回目として、環境分析において必須の項目である亜硝酸イオン、硝酸イオンの定量を対象にして、機器メーカー、試薬メーカーの協力を得てFIAによる混合標準液試料及び実試料について共同分析を行った。その際、特にあらかじめ手法などの統一をせず、各測定機関の実績に基づいた方法を採用し、得られた結果を基に、現状での問題点を把握することとした。更に、JIS法²⁾による測定値との比較を行って、FIAの信頼性に検討を加え、今後におけるFIAの公定法化に向けての基礎とする

ことにした。

2 実 験

2・1 標準試料による比較検討

2・1・1 実験方法 検量線用の亜硝酸イオン、硝酸イオンの標準液、及び亜硝酸イオン、硝酸イオンを任意の割合で含む3種類の混合標準液試料を配布して、四つの測定機関で分析を行った。配布した100 mg/lの検量線用標準液を、各測定機関で適宜希釈して検量線を作成した。混合試料についてはあらかじめ作成した検量線を用いて、濃度を求めることとした。その際、試料の測定は同一試料で

Fig. 1 Schematic flow diagrams of the system for the determination of nitrite ion

Type A: two flow lines; Type B: three flow lines. CS: carrier solution; RS₁, RS₂: reagent solution; P₁, P₂, P₃: pump; S: sample injector; RC₁, RC₂: reaction coil; TC₁, TC₂: temperature controlled bath; D: detector; R: recorder; W: waste

Table 1 Analytical conditions for the determination of nitrite ion

No of Lab.	Flow type	CS	RS ₁	RS ₂	S/ μl	P ₁ / ml min ⁻¹	P ₂ / ml min ⁻¹	P ₃ / ml min ⁻¹	RC ₁ ^{c)} / m	RC ₂ ^{c)} / m	TC ₁ / ℃	TC ₂ / ℃	D/ nm
I	A	H ₂ O	SA ^{a)} 2.4 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 10 ml in 1 l of H ₂ O		200	1.0	0.5	—	5	—	60	—	540
II	A	H ₂ O	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 5 ml in 1 l of H ₂ O		100	0.5	0.5	—	1	—	r.t.	—	540
III	A	10 ⁻³ M EDTA 0.1 M phosphate buffer pH 8.0	3 × 10 ⁻² M SA ^{a)} 2 × 10 ⁻² M NEDA ^{b)} in 0.6 N HCl		100	0.8	0.8	—	2.5	—	r.t.	—	540
IV	B	H ₂ O	2% NH ₄ Cl	SA ^{a)} 10 g NEDA ^{b)} 0.5 g H ₃ PO ₄ 100 ml in 1 l of H ₂ O	100	0.8	0.5	0.3	—	2	—	50	550

a) Sulfanilamide. b) N-1-Naphthylethylenediamine. c) 0.5 mm i.d. PTFE tubing. Flow type A is consisted of two flow lines, on the other hand, flow type B is consisted of three flow lines as shown in Fig. 1.

5 回以上行い, その平均値, 標準偏差, 相対標準偏差を求めた. 提出するデータは, 上記アナログデータを含む分析結果とともに, 使用した測定機器とその運転条件, 使用した試薬溶液の組成, 試料の希釈方法及び分析実施年月日などとした.

2・1・2 分析試料 標準液は, イオンクロマトグラフィー用標準液 (関東化学製) 1000 mg/l を純水で 10 倍希釈して, 亜硝酸イオン, 硝酸イオン共に 100 mg/l としたものを配布した. また, 混合標準液試料は上記標準液を任意に混合して組成の異なる 3 種類の溶液を調製して配布した (濃度は Table 5, 6 に記載). 試料は内容量 100 ml の褐色瓶に分取し, 各測定機関に輸送した. 各測定機関では分析を実施するまで冷蔵庫に保存した.

2・1・3 分析装置及び試薬 亜硝酸イオンの分析のために各測定機関で実際に用いた FIA システムのフローダイアグラムを Fig. 1 示す. また, 流量, 試料注入量, 反応コイルの長さ及び温度, 測定波長, 溶液類の組成などの分析諸条件をまとめて Table 1 に示す. I から IV がそれぞれの測定機関を表している. 四つの機関ともに, JIS 法で採用されているジアゾ化カップリング反応により生成するアゾ化合物の吸光度を測定する方法を採用しており, 試薬溶液にはスルファニルアミドと *N*-1-ナフチルエチレンジアミンの塩酸, 又はリン酸溶液を用いている. キャリヤー溶液には水や塩化アンモニウム溶液を用い, 流量は含量で 1.0~1.6 ml/min の範囲で分析を行っている. 注入量は 100~200 μ l で, 検出器の測定波長は 540~550 nm であった. 反応コイルは内径 0.5 mm, 長さが 1~5 m のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを使用し, 室温又は反応速度を高めるために恒温槽中で 50~60°C に加熱した. 次に硝酸イオン分析に用いた FIA システムの

フローダイアグラム及び分析条件をそれぞれ Fig. 2 及び Table 2 に示す. 分析原理は JIS 法で採用されている Cd-Cu 還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法を利用した機関がほとんどであった. 硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元は Cd-Cu を内径 2~3 mm, 長さ 10~15 cm のガラス管又は PTFE チューブなどに充填して作製した還元カラムを流路に組み入れオンラインで行った. キャリヤー溶液には Cd-Cu の還元力維持のために塩化アンモニウム (0.7~2%) や EDTA (0.7%) を添加した溶液を用いている. 一方, 水を用いたキャリヤー溶液に試料を注入し, まず 2% 塩化アンモニウム溶液の流れと混合した後, Cd-Cu

Fig. 2 Schematic flow diagrams of the system for the determination of nitrate ion

Type A: two flow lines; Type B: three flow lines. CS: carrier solution; RS₁, RS₂: reagent solution; P₁, P₂, P₃: pump; S: sample injector; Red.: reduction column; RC: reaction coil; TC: temperature controlled bath; D: detector; R: recorder; W: waste

Table 2 Analytical conditions for the determination of nitrate ion

No of Lab.	Flow type	CS	RS ₁	RS ₂	S/ μ l	P ₁ / ml min^{-1}	P ₂ / ml min^{-1}	P ₃ / ml min^{-1}	RC ^c /m	TC/ $^{\circ}\text{C}$	D/nm	Red.
I	A	0.7% NH ₄ Cl	SA ^{a)} 2.4 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 10 ml in 1 l of H ₂ O		200	1.0	0.5	—	5	60	540	Cd-Cu 3 mm i.d. $\times$ 10 cm
II	A	0.3% NH ₄ Cl 0.07% EDTA pH 8.2	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 5 ml in 1 l of H ₂ O		100	0.5	0.5	—	2.5	r.t.	540	Cd-Cu 2 mm i.d. $\times$ 15 cm
III	A	10 ⁻³ M EDTA 0.1 M phosphate buffer pH 8.0	3 $\times$ 10 ⁻² M SA ^{a)} 2 $\times$ 10 ⁻² M NEDA ^{b)} in 0.6 N HCl		100	0.8	0.8	—	2.5	r.t.	540	UV lamp 0.8 mm i.d. $\times$ 3 m
IV	B	H ₂ O	2% NH ₄ Cl	SA ^{a)} 10 g NEDA ^{b)} 0.5 g H ₃ PO ₄ 100 ml in 1 l of H ₂ O	100	0.8	0.5	0.3	2	50	550	Cd-Cu 2 mm i.d. $\times$ 12 cm

a) Sulfanilamide. b) *N*-1-Naphthylethylenediamine. c) 0.5 mm i.d. PTFE tubing. Flow type A is consisted of two flow lines, on the other hand, flow type B is consisted of three flow lines as shown in Fig. 2.

Table 3 Analytical conditions for the determination of nitrite ion in river water samples

No of Lab.	Flow type	CS	RS ₁	RS ₂	S/ μl	P ₁ / ml min ⁻¹	P ₂ / ml min ⁻¹	P ₃ / ml min ⁻¹	RC ₁ ^{c)} / m	RC ₂ ^{c)} / m	TC ₁ / ℃	TC ₂ / ℃	D/ nm
II	A	H ₂ O	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 5 ml in 1 l of H ₂ O		100	0.5	0.5	—	1	—	r.t.	—	540
IV	B	H ₂ O	2% NH ₄ Cl	SA ^{a)} 10 g NEDA ^{b)} 0.5 g H ₃ PO ₄ 100 ml in 1 l of H ₂ O	100	0.8	0.5	0.3	—	2	—	50	550
V	A	0.3% NH ₄ Cl 0.8% EDTA	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 10 ml in 1 l of H ₂ O		100	0.75	0.75	—	10	—	r.t.	—	540

a) Sulfanilamide. b) *N*-1-Naphthylethylenediamine. c) 0.5 mm i.d. PTFE tubing. Flow type A is consisted of two flow lines, on the other hand, flow type B is consisted of three flow lines as shown in Fig. 1.

Table 4 Analytical conditions for the determination of nitrate ion in river water samples

No of Lab.	Flow type	CS	RS ₁	RS ₂	S/ μl	P ₁ / ml min ⁻¹	P ₂ / ml min ⁻¹	P ₃ / ml min ⁻¹	RC ^{c)} / m	TC/ ℃	D/ nm	Red.
II	A	0.3% NH ₄ Cl 0.07% EDTA pH 8.2	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 5 ml in 1 l of H ₂ O		20	0.5	0.5	—	2.5	r.t.	540	Cd-Cu 2 mm i.d. × 15 cm
IV	B	H ₂ O	2% NH ₄ Cl	SA ^{a)} 10 g NEDA ^{b)} 0.5 g H ₃ PO ₄ 100 ml in 1 l of H ₂ O	25	0.8	0.5	0.3	2	50	550	Cd-Cu 2 mm i.d. × 12 cm
V	A	0.3% NH ₄ Cl 0.07% EDTA	SA ^{a)} 1 g NEDA ^{b)} 0.1 g HCl 10 ml in 1 l of H ₂ O		100	0.75	0.75	—	10	r.t.	540	Cd-Cu 2 mm i.d. × 15 cm

a) Sulfanilamide. b) *N*-1-Naphthylethylenediamine. c) 0.5 mm i.d. PTFE tubing. Flow type A is consisted of two flow lines, on the other hand, flow type B is consisted of three flow lines as shown in Fig. 2.

還元カラムに導き、次いで発色試薬と反応させる3流路からなるシステムも分析を行った測定機関もあった(測定機関IV)。また、測定機関IIIは硝酸イオンの還元をCd-Cuカラムで行う代わりに、低圧水銀ランプにPTFEチューブを巻きつけた装置をオンラインに組み入れ、紫外線を照射することにより還元を行う方法⁴⁾で分析した。Cd-Cu還元法、紫外線照射還元法いずれの場合も還元後の発色反応は前述の亜硝酸イオン分析の場合と同じである。

2.2 河川水試料による比較検討

2.2.1 実験方法 今回の実験では実試料として河川水を用いた。三つの測定機関でFIAにより分析を行い、同時にJIS K 0102, Cd-Cu還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法によるバッチ式分析法でも並行して分析を行い、公定法による分析値とFIAによる分析値の比較を行った。また、あらかじめ既知濃度の標準液を添加したものを分析する回収実験も行った。亜硝酸イオン、硝酸イオン

の標準液は標準液試料の分析の場合と同様に1個所で調製したものを検量線作成用として配布した。標準液試料による比較検討の中で行った繰り返し測定の結果、いずれの測定機関とも相対標準偏差は非常に小さな値であることが明らかであったため、本実験においては繰り返し測定は省略した。

2.2.2 分析試料 日本全国の河川水を1996年11月15日から12月10日の間に16個所で採水し、これを5Bの汙紙を用いて汙過したものを今回の分析試料として配布した。また、添加した亜硝酸態窒素濃度が0.5 mg/lとなるように標準液を試料に加えたもの4種類と、添加した硝酸態窒素濃度が2.0 mg/lとなるように標準液を加えたもの4種類も合わせて回収実験用に配布した。試料は内容量100 mlの褐色瓶に分取し、各測定機関に輸送した。各測定機関では分析を実施するまで冷蔵庫に保存した。なお、各測定機関では実際の分析においては、必要に応じて試料を純水で適宜希釈し使用した。

2・2・3 分析装置及び試薬 亜硝酸イオンの分析の FIA 条件を Table 3 に示す。また、硝酸イオンの分析条件を Table 4 に示す。なお、フローシステムは各々 Fig. 1 及び 2 と同じものを用いた。硝酸イオンの分析において試料注入量は標準液試料の分析と比べ、20, 25, 100 μl と少量化している。また、できる限り分析装置と試薬を標準化するという観点から、紫外線照射還元法は本実験では省略した。

3 結果及び考察

3・1 分析装置及び試薬

今回の実験では使用する分析原理、機器の構成、運転条件、使用する試薬類などをできるだけ標準化することを一つの目的として実験を行っている。その結果、亜硝酸イオン、硝酸イオン共に反応温度と流路の数などに多少の違いはあるものの、各測定機関においてほぼ同じ条件で測定を行っていることが分かった。また、硝酸イオンの定量において紫外線照射還元法も検討したが、現段階では分析条件統一という観点から、実試料の分析では採用しなかった。しかし、この方法は有害金属のカドミウムを使わないクリーンな分析手段として将来的には期待される方法である。

3・2 標準液試料の分析

亜硝酸イオンを分析した際の検量線、及び繰り返し測定におけるフローシグナルを Fig. 3 に示す。標準液試料の分析では、各測定機関の検量線や分析値と調製濃度との差異、及びばらつきなどの変化に注目した。3 種類の混合標準液試料を分析した結果を Table 5 及び 6 に示す。

I から IV が測定機関を表し、A から C が混合標準液試料である。Table 6 において III が紫外線照射還元法による分析値である。亜硝酸イオンについては、測定の正確さ

を表す調製濃度に対する各測定方法により得られた測定値の誤差の割合は $-4.3 \sim +4.6\%$ であった。一方、硝酸イオンについては、 $-5.0 \sim +23\%$ と一部の試料において誤差の割合の大きいものも見られた。また、繰り返し測定の実験では各々の試料について 10 回の注入を行い、相対標準偏差を求めた。その結果を Table 7 及び 8 に示す。各測定機関における相対標準偏差は亜硝酸イオンで 0.9% 以内、硝酸イオンで 1.8% 以内であった。

3・3 河川水試料の分析

河川水試料の分析では、JIS K 0102, Cd-Cu 還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法による測定値との比較を

Fig. 3 Flow signals for the calibration graph and the repeatability test of nitrite ion

Flow type: A. (A) calibration graph $[\text{N-NO}_2^-]/\text{mg l}^{-1}$: a, 0; b, 0.2; c, 0.4; d, 0.6; e, 0.8; f, 1.0; (B) repeatability test: $[\text{N-NO}_2^-] = 0.5\text{mg l}^{-1}$

Table 5 Analytical results for nitrite (N-NO_2^-) in the prepared standard samples by FIA method

Sample	Prepared concentration/ mg l^{-1}	Found concentration/ mg l^{-1}			
		Lab. I	Lab. II	Lab. III	Lab. IV
A	6.09	6.29	6.22	5.97	6.12
B	9.14	9.43	9.44	9.14	9.14
C	3.05	3.19	3.08	2.92	3.01

Table 6 Analytical results for nitrate (N-NO_3^-) in the prepared standard samples by FIA method

Sample	Prepared concentration/ mg l^{-1}	Found concentration/ mg l^{-1}			
		Lab. I	Lab. II	Lab. III	Lab. IV
A	7.91	8.23	8.37	7.73	8.21
B	2.26	2.78	2.38	2.64	2.34
C	5.65	5.37	5.94	6.21	5.84

Table 7 Relative standard deviation (RSD) for nitrite ion in the prepared standard samples by FIA method

Sample	RSD, %			
	Lab. I	Lab. II	Lab. III	Lab. IV
A	0.17	0.13	0.50	0.20
B	0.31	0.32	0.50	0.12
C	0.41	0.75	0.90	0.31

Table 8 RSD for nitrate ion in the prepared standard samples by FIA method

Sample	RSD, %			
	Lab. I	Lab. II	Lab. III	Lab. IV
A	0.25	0.19	0.58	0.36
B	1.76	0.11	0.58	0.21
C	0.13	0.13	1.00	0.33

Table 9 Analytical results for nitrite (N-NO_2^-) in river water samples by FIA method

Sample	Concentration/ mg l^{-1}			
	Lab. II	Lab. IV	Lab. V	JIS
Edo River	0.050	0.049	0.061	0.044
Shin-naka River	0.182	0.176	0.183	0.162
Ayase River	0.099	0.094	0.109	0.089
Ara River (Kosuge)	0.343	0.325	0.362	0.298
Ara River (Toda)	0.474	0.446	0.434	0.432
Ara River (Kawaguchi)	0.359	0.398	0.362	0.311
Ara River (Kohoku)	0.342	0.308	0.836	0.285
Sumida River (Toshima)	0.093	0.087	0.097	0.084
Sumida River (Kamiya)	0.420	0.289	0.469	0.370
Huro River (Sayama)	1.260	1.014	1.030	1.132
Huro River (Iriso)	0.048	0.017	0.004	0.044
Iruma River	0.050	0.016	0.007	0.046
Ohta River	0.022	0.022	0.048	0.016
Tikugo River	0.016	0.020	0.007	0.008
Shiba River	0.008	0.003	0.004	0.001
Nishiki River	0.004	0.001	0.004	0.001

行うことにより、FIA法の信頼性、正確さを明らかにすることを目的として実験を行った。実際に配布した河川水試料中の亜硝酸イオン、硝酸イオンを定量した結果をTable 9及び10に示す。表中でJISはJIS K 0102に従って定量した結果を示している。亜硝酸イオンの定量では、一部の試料において経時変化による濃度の減少が著しい試料があることが確認された。試料が届いてから測定を開始するまでの経過時間の濃度変化に及ぼす影響をTable 11に示す。亜硝酸イオンの定量結果において、経時変化の影響を受け、測定値にばらつきが認められるものがあるが、それ以外の全体としてはFIA法による定量値はJIS法による定量値と比較的良く一致していることが分かる。また、回収率テストの結果をTable 12及び13に示す。硝酸イオンでは回収率の値は95～101%の範囲であり、亜硝酸イオ

Table 10 Analytical results for nitrate (N-NO_3^-) in river water samples by FIA method

Sample	Concentration/ mg l^{-1}			
	Lab. II	Lab. IV	Lab. V	JIS
Edo River	2.32	2.43	2.80	2.46
Shin-naka River	1.82	1.96	1.34	2.16
Ayase River	0.71	0.78	0.97	0.88
Ara River (Kosuge)	2.12	2.26	3.00	2.30
Ara River (Toda)	2.72	2.83	3.90	2.83
Ara River (Kawaguchi)	2.50	2.64	2.76	2.64
Ara River (Kohoku)	2.28	2.43	2.72	2.43
Sumida River (Toshima)	5.39	5.54	6.00	5.65
Sumida River (Kamiya)	2.27	2.47	2.19	2.40
Huro River (Sayama)	4.78	5.34	5.98	4.67
Huro River (Iriso)	11.76	12.27	11.84	11.53
Iruma River	3.83	3.94	4.50	3.73
Ohta River	0.39	0.46	0.62	0.47
Tikugo River	0.74	0.82	0.98	0.85
Shiba River	0.79	0.86	0.93	0.87
Nishiki River	0.26	0.29	0.35	0.32

Table 11 Effect of standing time after sampling on the concentration change of nitrite (N-NO_2^-) in river water samples

Sample	Concentration/ mg l^{-1}		
	0 ^{a)}	1 ^{a)}	8 ^{a)}
Ara River (Kosuge)	0.341	0.347	0.342
Sumida River (Toshima)	0.094	0.096	0.096
Iruma River	0.057	0.053	0.016
Huro River (Iriso)	0.056	0.046	0.019
Huro River (Iriso) ^{b)}	0.458	0.348	0.007

a) passage days from the sampling day. b) prepared by adding 0.5 mg l^{-1} of N-NO_2^- for the recovery test.

Table 12 Recovery tests of nitrite ion in river water samples

Sample	Added/ mg l^{-1}	Recovery, %			
		Lab. II	Lab. IV	Lab. V	JIS
Ayase River	0.5	100.8	97.8	94.9	99.8
Sumida River (Toshima)	0.5	98.5	99.1	98.0	98.6
Huro River (Iriso)	0.5	66.1	15.5	3.3	75.4
Tikugo River	0.5	97.9	97.1	100.4	98.0

Table 13 Recovery tests of nitrate ion in river water samples

Sample	Added/ mg l^{-1}	Recovery, %			
		Lab. II	Lab. IV	Lab. V	JIS
Edo River	2	99.5	100.8	95.6	98.0
Ara River (Toda)	2	99.5	100.0	94.5	97.9
Sumida River (Kamiya)	2	99.2	98.1	115.7	95.8
Ohta River	2	96.3	100.5	87.0	96.3

Fig. 4 Correlation between the results obtained by FIA method and JIS method for the determination of nitrite ion in river water samples

The line can be represented by the following equations: $y = 0.9983x + 0.0158$ ($r = 0.9901$, $n = 69$), where y and x are the nitrite contents obtained by FIA method and JIS method, respectively.

Fig. 5 Correlation between the results obtained by FIA method and JIS method for the determination of nitrate ion in river water samples

The line can be represented by the following equations: $y = 1.0107x + 0.0424$ ($r = 0.9933$, $n = 72$), where y and x are the nitrate contents obtained by FIA method and JIS method, respectively.

ンの分析においても、経時変化により濃度変化を起こしたと思われる試料を除いては、95～101%の回収率を示している。

回収率テストの結果もすべて含めた測定値について、FIA法による値とJIS法による値の相関性について検討した結果をFig. 4及び5に示す。このとき、亜硝酸イオンの分析値のうち、回帰式からの残留物が、その $\pm 3\sigma$ から外れている3点を外れ値として除外処理した。亜硝酸イオンにおける相関の一次回帰式は、 $y = 0.9983x + 0.0158$ 、相関係数は0.9901 ($n = 69$)であった。硝酸イオンでは $y = 1.0107x + 0.0424$ 、相関係数は0.9933 ($n = 72$)といずれも非常に高い相関性を有していることが分かった。更に統計的手法を用いて検定した結果、傾きが1であるという仮説に対しては、危険率5%で棄却することができなかった。したがって今回検討したFIA法は亜硝酸イオン、硝酸イオンの定量に対して有効な方法であると言える。

FIA法による亜硝酸イオン、硝酸イオンの定量に関する共同試験の結果、まず標準試料の定量結果より各測定機関で使用した装置、試薬類の組成などの違いによる測定値のばらつき及び正確さへの影響を確認し、更に実際の河川水試料の分析においてはJIS法による測定値と良い相関が得

られ、回収率の結果も良好であった。更に手法の標準化もほぼ達成できており、公定法等への規格化も容易であると考ええる。

今回の共同試験への参加者と測定機関及び公定法化分科会のメンバーは次のとおりである。

分科会委員長 河島拓治 (筑波大学)、副委員長 小熊幸一 (千葉大学)、FIA研究懇談会委員長 本水昌二 (岡山大学)、川瀬晃 (セイコーインスツルメンツ)、小倉久子 (千葉県水質保全研究所)、樋口慶郎、井上亜希子 (東京化成工業)、後藤良三 (東亜電波工業)、浅野泰一 (電気化学計器)、山本秀雄、黒石忠文 (日立製作所)、松村幸彦、宮路敏彦 (日本分光)、村本秀樹 (サニキ工業)、伊藤日本男、平井正徳 (ダイアインスツルメンツ)、柳原良一 (アクトック)

文 献

- 1) J. Ruzicka, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 3) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Edition, Edited by American Public Health Association, Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents, (1998), (American Public Health Association, Washington, D.C.).
- 4) S. Motomizu, M. Sanada: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 406 (1995).

要 旨

FIA 標準化推進活動の第一弾として、(社)日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会の公定法化分科会傘下の測定機関は、混合標準液試料及び河川水試料中の亜硝酸イオン、硝酸イオン定量の共同試験を行った。その結果、各測定実施機関の FIA 条件には大きな違いはなく、測定方法の標準化が容易に行えることが分かった。また、混合標準液試料の測定では、10 回の繰り返し測定による相対標準偏差は亜硝酸イオンで 0.90% 以内、硝酸イオンで 1.76% 以内と高精度が得られた。実試料として河川水を用い JIS 法に規定されているバッチ式用手法と FIA との測定値の比較を検討したところ、相関の一次回帰式は、亜硝酸イオンで、 $y = 0.9983x + 0.0158$ 、相関係数は 0.9901 ($n = 69$)、硝酸イオンでは $y = 1.0107x + 0.0424$ 、相関係数は 0.9933 ($n = 72$) となり、両分析法は非常に高い相関性を有していることが確認できた。