技術報告

公共用水域水質モニタリングにおけるノンサプレッサー型
イオンクロマトグラフ法及び気泡分節式水質自動分析計の
適用の検討小倉久子^{®*1}, 大谷保弘^{*2}, 浜田孝敏^{*3}, 小熊幸一^{*4}

(1994 年 6 月 27 日受理)

イオンクロマトグラフ法 (IC 法) 及び、気泡分節式水質自動分析計 (AA 法) について、現行の手分析法との比較を行い、公共用水域の水質モニタリング調査にこれらの適用が可能かどうかを検討した。IC 法は塩化物イオン、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、及びアンモニア性窒素について検討し、現行法の値とはほぼ一致したが、亜硝酸性窒素は IC 法のほうが定量下限値が高く、やや大きめであった。又、 1 mg l^{-1} 以下のアンモニア性窒素は共存するナトリウムイオンの影響で定量困難であった。AA 法についての検討は上記 4 項目に加えてフッ素化合物及びフェノール類について行い、どれも現行法の値とよく一致した。AA 法は IC 法に比べて、海水も含めて環境水一般に広く適用が可能であり、処理速度も数倍速かった。

1 はじめに

河川、湖沼、海域の水質については、公害対策基本法により環境基準が定められ、1993 年に制定された環境基本法においてもそのまま引き継がれている。これに基づき、各都道府県では定期的に河川等公共用水域の水質モニタリング調査を行っているが、1993 年 3 月の法改正により環境基準項目が 15 項目追加されたため、例えば千葉県では 1994 年度には 166 地点で延べ 46628 項目の水質分析を行うことになっている。

このように、モニタリングすべき分析項目及び監視地点数は増加する一方であり、同時に分析機器、技術の発達も目覚ましいことから、分析精度の向上及び省力化のために新しい分析技術を検討し採用することは重要である。

イオンクロマトグラフ法は、既に工業用水試験方法

(JIS K 0101)¹⁾、工場排水試験方法 (JIS K 0102)²⁾、及び上水試験方法³⁾に硝酸イオン、ナトリウムイオン等の公定分析法として採用されている。イオンクロマトグラフは、既にかなり多くの衛生・環境関係の研究機関に導入されているが、使用目的としては酸性雨及び地下水 (飲用水) の分析が最も多く、環境水や排水への適用は現在検討段階にある。

気泡分節式水質自動分析計は、現行法と同じ化学反応を流れ分析で自動的に行わせるもので、栄養塩類の分析を中心にして、水産試験場、農業試験場等で広く用いられており、環境関係の試験研究機関においても、研究業務では既に利用されている。

そこで著者らはこれら二つの自動分析法について、環境水等の実試料を用いて現行法との比較を行い、これらが環境水のモニタリング法として適用可能かどうかを検討した。

2 装置及び試薬

2・1 装置

イオンクロマトグラフはノンサプレッサー型の島津 HIC-6A 型を用いた。

気泡分節式水質自動分析計はブラン・ルーベ製のオートアナライザー AA-II 型及び TRAACS-800 型を使用

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

*2 (財)千葉県環境財団: 260 千葉県千葉市中央区中央港 1-11-1

*3 (財)千葉県薬剤師会検査センター: 260 千葉県千葉市中央区中央港 1-12-11

*4 千葉大学工学部: 263 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

した。本装置は現行法と同じ反応を流れ分析として組み込んだ装置であるが、細管内に気泡を等間隔で注入して試料溶液を小さなセグメントに分けることにより、セグメント内で完全混合を行わせることができるといわれている⁴⁾。

2・2 試 薬

試薬は和光純薬製又は関東化学製の特級以上のグレードのものをを用いた。

3 検 討 方 法

河川水、湖沼水、及び地下水中の塩化物イオン、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素について、イオンクロマトグラフ法（以下、IC 法と記す）及び気泡分節式水質自動分析装置（以下、AA 法と記す）で定量し、現行法による値と比較した。又、フッ素化合物及びフェノールは、通常は淡水の環境水中には定量できるほどは含まれていないため、現行法で含有が確認された工場排水について AA 法で定量し、両者の値を比較した。

現行の分析方法を Table 1 に示す。これらは千葉県が現在水質モニタリングで用いている公定法である。

IC 法による定量は、Table 2（陰イオン）及び Table 3（アンモニア性窒素）に示した条件で行った。

AA 法による分析は原則として現行法と同じ原理によっている。検討した 6 項目のフローダイヤグラムを Fig. 1 に示す。TRAACS-800 型を用いた塩化物イオン、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素の測定については、1 時間当たり 90 試料の同時定量が可能である。又、AA-II 型はフェノール類とフッ素化合物について 1 時間当たり 20~30 試料の測定が可能である。

現行法及び、IC 法、AA 法の定量下限値は Table 4 に示すとおりである²⁾⁵⁾。

4 結 果 と 考 察

4・1 IC 法による分析

IC 法により河川及び湖沼水の塩化物イオン、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素及び、アンモニア性窒素を定量し、現行法の値と比較した。

結果を散布図として Fig. 2 から Fig. 5 に示す（図中の直線は $y=x$ を表す。以下、同様。）。

IC 法の定量値はどれも現行法による値とよい相関を示し、現行法の値を x 、IC 法の値を y とすると、両者の関係はそれぞれ Table 5 のように表すことができた。

Table 1 The standard manual methods used at present for natural water analysis

Cl ⁻	Argentometric method
NO ₂ -N	Naphthyl-ethylenediamine method
NO ₃ -N	Cadmium reduction method
NH ₄ -N	Distillation-phenolate method
Fluoride	Steam distillation-complexone method
Phenols	Distillation-4-aminoantipyrine method

Table 2 Experimental conditions for ion chromatographic determination of anions

Apparatus: Shimadzu HIC-6A system
Injection volume: 100 μ l
Column: Shim-pack IC-A1 (4.6 mm ϕ $\times$ 10 cm)
Column temp.: 40°C
Mobile phase: 2.5 mM phthalic acid-2.4 mM tris-(hydroxymethyl)aminomethane
Flow rate: 1.0 ml/min
Detector: CDD-6A(EC)

Table 3 Experimental conditions for ion chromatographic determination of cations

Apparatus: Shimadzu HIC-6A system
Injection volume: 150 μ l
Column: Shim-pack IC-C2 (4.6 mm ϕ $\times$ 12.5 cm)
Column temp.: 40°C
Mobile phase: 5 mM tartaric acid-1 mM dipicolinic acid
Flow rate: 1.0 ml/min
Detector: CDD-6A(EC)

Table 4 Minimum limits of determination for standard manual methods, IC method and AA method

	Manual method	IC method	AA method
Cl ⁻	0.1 mg l ⁻¹	0.1 mg l ⁻¹	0.1 mg l ⁻¹
NO ₂ -N	0.02	0.15	0.0002
NO ₃ -N	0.02	0.11	0.001
NH ₄ -N		0.08	0.001
Fluoride	1 (4 μ g)	—	0.02
Phenols	0.5(50 μ g)	—	0.005

以下に、項目ごとに IC 法についての評価を述べる。

4・1・1 塩化物イオン IC 法による塩化物イオンの分析値は滴定法の値とよく一致した (Fig. 2)。図には

Fig. 1 Flow diagram of AA methods

S: sample; A: air; M: mixing coil; D: detector (flow cell); R1~R10: reagents. R1: sulfanilamide; R2: *N*-1-naphthylethylenediamine; R3: (a) sodium nitroprusside + *trans*-1,2-cyclohexanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid monohydrate (CyDTA), (b) nitric acid; R4: (a) alkali phenol solution, (b) mercury(II) thiocyanate + iron(II) nitrate; R5: (a) sodium hypochlorite, (b) same as R4 (b); R6: sulfuric acid, R7: Alfusone[®]; R8: phosphoric acid; R9: 4-aminoantipyrine; R10: potassium hexacyanoferrate(III)

Table 5 Regression analysis between standard methods(x) and IC methods(y)

Cl ⁻	$y = 1.024x - 1.161$ ($n = 50, r = 1.000$)
NO ₂ -N	$y = 1.110x - 0.003$ ($n = 31, r = 0.987$)
NO ₃ -N	$y = 1.055x + 0.009$ ($n = 46, r = 0.996$)
NH ₄ -N	$y = 0.921x + 0.698$ ($n = 34, r = 0.992$)

濃度 100 mg l⁻¹ 未満のデータを示したが、塩化物イオン濃度が 1000 mg l⁻¹ を超える試料も、二方法の分析値は一致していた。塩化物イオンのみを分析する場合は現行法のほうが時間当たりの処理検体数が多く、IC 法を取り入れるメリットは少ないものと思われる。しかし、IC 法では硝酸性窒素、亜硝酸性窒素等と同時に分析できるので、多くの分析項目を含む水質モニタリング調査では、IC 法の多項目一斉分析という特長が生かされる。

4・1・2 亜硝酸性窒素 亜硝酸性窒素は IC 法では手分析よりやや大きめの値が得られた。実際の試料で得られる亜硝酸イオンのピークは、多くの場合、定量下限値に近い。そのピークの前に塩化物イオンの大きなピークが出現するため、この塩化物イオンのわずかなテリングにより、亜硝酸イオンの定量値に正の誤差が生じる

Fig. 2 Relationship of analytical data for chloride ion determination between the standard method and the IC method

ものと推定される。又、亜硝酸性窒素の定量下限値は Table 4 に示したように、ノンサプレッサー方式で約 0.15 mg l⁻¹ (NO₂⁻ として 0.5 mg l⁻¹)、サプレッサー方

Fig. 3 Relationship of analytical data for nitrite-nitrogen determination between the standard method and the IC method

Fig. 4 Relationship of analytical data for nitrate-nitrogen determination between the standard method and the IC method

式で約 0.03 mg l^{-1} (同 0.1 mg l^{-1}) といわれており⁵⁾, Table 2 に示したような日常業務用の同時分析条件では, 手分析法 (ナフチルエチレンジアミン法) に比べて感度が劣る. 環境水において, 全窒素の中の亜硝酸性窒素の割合が数%未満の場合は, 水質モニタリングのために IC 法を採用しても大きな支障はないと考えられるが, ナフチルエチレンジアミン法は非常に鋭敏な発色で妨害物質が少なく, 操作も簡便であることから, 0.01 mg l^{-1} レベルの亜硝酸性窒素を精度よく定量するためには, IC 法よりも吸光光度法のほうが適当と考えられる.

4・1・3 硝酸性窒素 硝酸性窒素の IC 法による定量値は現行法の値とよく一致した. 現行の手分析による硝酸性窒素の定量 (銅・カドミウムカラム還元法) は操作が煩雑なため, IC 法のほうが有利かと思われる. しかし IC 法で陰イオンを分析する場合, 硫酸イオンのピークが出るまでに通常 1 試料で 10 分程度かかることから, 日常業務として多数の試料を分析するためには, オートサンプラーの使用が不可欠である. なお, 海水中の硝酸性窒素は共存する多量の塩化物イオンのために, 通常の IC 法では定量が困難である.

4・1・4 アンモニア性窒素 比較的汚濁の進んだ河川及び湖沼水中のアンモニア性窒素について, 手分析 (蒸留なし, インドフェノール法) 及び IC 法により定量し, Fig. 5 の散布図に示したように, 両方法の間に高

Fig. 5 Relationship of analytical data for ammonia-nitrogen determination between the standard method and the IC method

い相関が確認できた. しかし, これらの試料の多くは希釈して IC 測定を行ったものであり, アンモニア性窒素濃度が 1 mg l^{-1} 以下の湖沼水は, アンモニア性窒素の濃度と比べてナトリウムイオンの濃度が高いため, IC 法によるアンモニア性窒素の定量は困難であった. 安藤ら⁶⁾は, サプレッサー型の IC で環境水及び工場排水中

のアンモニウムイオン測定を行う場合の, ナトリウム及びカリウムイオンの共存の影響について検討している。その結果によれば, ピーク高による測定では, 試料中のナトリウムイオンを 500 mg l^{-1} 以下に希釈調製する必要がある。この方法では, アンモニウムイオンの濃度が低くナトリウムイオン濃度が高い試料は測定が困難となるが, 本検討結果に見るかぎり, 環境水のうちなりの割合のものが測定困難となる可能性が高い。以上のことから, 本検討で用いた条件による IC 法は, 河川及び湖沼水のアンモニア性窒素のモニタリングには適用しがたいといえる。

4・2 AA 法による分析

AA 法により河川及び湖沼水の塩化物イオン, 亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素, アンモニア性窒素, フッ素化合物, 及びフェノール類を定量し, 現行の手分析の値と比較した。結果を散布図として Fig. 6~Fig. 11 に示す。

AA法の定量値はどれも現行法の値とよい相関を示し, 現行法の値を x , AA 法の値を y とすると, 両者の関係はそれぞれ Table 6 のように表すことができた。

以下に, 項目ごとに AA 法についての評価を述べる。

4・2・1 塩化物イオン 現行法では塩化物イオンを硝酸銀滴定法(モール法)で定量するが, AA 法はチオシアン酸第二水銀法により吸光光度法で定量している。Table 6 に示したように, 現行法と AA 法の定量値はよく一致した。ただし, チオシアン酸第二水銀法は塩化物イオンを水銀と反応させる方法であるので, AA 法で用いる試薬量は少量であるとはいえ, クリーンアナリシスという観点からは好ましくない。

4・2・2 亜硝酸性窒素 AA 法による亜硝酸性窒素の定量値は現行法の値とよく一致した。本方法はフローセルの長さを 30 mm 又は 50 mm にすることにより, 定量下限値を下げるができるため, Table 4 に示したように ppb レベルの亜硝酸性窒素も十分測定可能である。

4・2・3 硝酸性窒素 河川, 地下水中の硝酸性窒素を AA 法で定量した値は現行法の値とよく一致した。AA 法においても現行法と同様に銅-カドミウムカラム(コイル)による還元工程があるが, 流量等の条件が一定であるため, 手分析よりもばらつきが少ないという検討結果が多く報告されている⁷⁾。又, カドミウム含有廃液の量は手分析に比べてずっと少なく, カドミウム濃度も低いといわれており, 手分析よりもクリーンな分析法といえる。なお, 本報告では比較データを掲げていないが, 亜硝酸性窒素も含めて, AA 法では海水又は感潮河

Table 6 Regression analysis between the values by standard methods(x) and AA methods(y)

Cl^-	$y = 0.983x - 1.772$ ($n=40, r=1.000$)
$\text{NO}_2\text{-N}$	$y = 0.996x + 0.004$ ($n=20, r=0.997$)
$\text{NO}_3\text{-N}$	$y = 0.981x + 0.509$ ($n=40, r=0.999$)
$\text{NH}_4\text{-N}$	$y = 1.041x - 0.004$ ($n=20, r=1.000$)
Fluoride	$y = 1.012x - 0.002$ ($n=19, r=0.995$)
Phenols	$y = 0.974x + 0.010$ ($n=11, r=0.999$)

Fig. 6 Relationship of analytical data for chloride ion determination between the standard method and the AA method

Fig. 7 Relationship of analytical data for nitrite-nitrogen determination between the standard method and the AA method

Fig. 8 Relationship of analytical data for nitrate-nitrogen determination between the standard method and the AA method

Fig. 9 Relationship of analytical data for ammonia-nitrogen determination between the standard method and the AA method

川水中の硝酸性窒素も定量可能であることも、IC 法に比べて有利な点といえよう。

4・2・4 アンモニア性窒素 AA 法によるアンモニア性窒素の定量値は現行法の値とよく一致した。アンモニア性窒素も硝酸性窒素や亜硝酸性窒素と同様に、フローセルの長さの調整により定量下限値は十分確保でき、海水も分析可能である。AA 法によるアンモニア性窒素の定量では蒸留操作は行っていないので、アンモニア性窒素の定量に AA 法を採用するためには、蒸留操作を省略しても比色定量時に影響がないという確認が必要である。Fig. 9 に示した本検討結果では、蒸留操作なしの AA 法の値と蒸留操作を行った手分析の値とはよく一致した。又、上述の IC 法の検討では、蒸留していない試料について、二方法の定量値に良い一致をみた。アンモニア蒸留においては、蒸留時の pH 条件によっては有機態窒素が加水分解して過大値となる場合もあるので⁸⁾、手分析の場合も含めて蒸留操作の必要性を検討し直す必要があると思われる。

4・2・5 フッ素化合物、フェノール類 AA 法で定量したフッ素化合物 (Fig. 10) 及びフェノール類 (Fig. 11) の値は、検討した試料数が少ないものの、それぞれ現行法の分析値とよく一致した。AA 法によるフッ素化合物の分析では分析工程の中に蒸留工程が組み込まれているため、IC 法では測定できない、イオン以外の形態のフッ素化合物も合わせた定量が可能である。これらの

Fig. 10 Relationship of analytical data for fluoride determination between the standard method and the AA method

項目については、今後更に実試料についての比較データの積み重ねを行う予定である。

Fig. 11 Relationship of analytical data for phenols determination between the standard method and the AA method

4・3 IC 法及び AA 法の水質モニタリング調査への適用の可能性

以上に述べたように、河川水等の塩化物イオン、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素を IC 法及び AA 法で定量した値は現行の手分析値と非常に良い相関を示し、IC 法の亜硝酸性窒素を除き分析値はよく一致した。

IC 法による定量値は、亜硝酸性窒素が手分析値よりもやや大きめとなり、アンモニア性窒素はナトリウムのピークが重なって定量できない試料が多かった。

IC 法は、冒頭に述べたように公定法として採用はされたが、並木⁵⁾の解説にもあるように条件付きの採用であり、IC で測定可能な試料（かなり高い濃度、汚濁の少ない試料、等）のみを測定対象としている。従って、海水は適用外であり、項目によって差はあるものの、千

葉県の公共用水域において淡水域でも適用できない地点がかなりあるものと推測される。

一方、AA 法は現行の手分析と同じ測定原理によるので、原則として手分析の適用可能な試料は AA 法にも適用可能となる。よって、公共用水域の水質モニタリング調査には、海水試料が分析できるということも含めて、IC 法よりも AA 法のほうが適していると言える。

AA 法は公定法と同じ反応を流れ分析としてシステム化したものであるので、“公定法に準拠した方法”と呼ばれている。法律で定められた水質試験では、この“準拠”という言葉の扱いがしばしば問題となり、準拠法は公定法そのものではない、という解釈をされることも多い。しかし、現代の機器は一般に自動化が進んでおり、ガスクロマトグラフ、原子吸光光度計、ICP-AES 等、どれもオートサンプラーに試料をセットしてスタートボタンを押せば、ほどなく分析結果がプリントアウトされる時代であり、“公定法”と“準拠法”の区別は事実上なくなっているのではないと思われる。

本報告の分析を担当された(財)千葉県環境財団の早川雅久、鈴木純子両氏、及び(財)千葉県薬剤師会検査センターの白井吉信、大串秀樹、西本昌代、名輪富夫、岩佐晴夫の諸氏に深謝いたします。

文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1992).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 3) 日本水道協会: “上水試験方法 (1993 年版)”.
- 4) 川本和信: 資源環境対策 別冊 “地球を守る環境技術 100 選 '94”, p. 126 (1994), (公害対策技術同友会).
- 5) 並木 博: 工業用水, **421**, 2 (1993).
- 6) 安藤 良, 松井義雄, 小島節子: 用水と廃水, **33**, 194 (1991).
- 7) 秋田県: 昭和 63 年度環境庁委託業務結果報告書—実験室用オートアナライザーの検討—, p. 21 (1989).
- 8) 小倉久子, 大谷保弘: 未発表データ (1994).

Applicability of non-suppressor type ion chromatography and air-segmented auto-analyzing method to monitoring of water quality for public use. Hisako OGURA^{*1}, Yasuhiro OHTANI^{*2}, Takatoshi HAMADA^{*3} and Koichi OGUMA^{*4} (^{*1}Chiba Prefectural Laboratory of Water Pollution, 3-5-1, Inagekaigan, Mihama-ku, Chiba-shi, Chiba 261; ^{*2}Chiba Prefectural Environment Foundation, 1-11-1, Chuoko, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260; ^{*3}Research Center of Chiba Pharmaceutical Association, 1-12-11, Chuoko,

Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260; *⁴Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Chiba, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263)

Ion chromatographic(IC) methods and air-segmented auto-analyzer(AA) methods have been compared with the standard manual methods used at present for water analysis from the viewpoint of the monitoring of water for public use. The IC methods were applied to the determination of chloride ion, nitrite-nitrogen, nitrate-nitrogen, and ammonia-nitrogen, resulting in fair agreement with the analytical data obtained by the standard manual methods. The IC method gave the lower detection limit and the slightly higher analytical values for nitrite-nitrogen than the standard manual method, but could not be used effectively to determine ammonia-nitrogen of less than 1 mg l^{-1} in the presence of enriched sodium ion. The AA methods were applied to the determination of fluoride and phenols in addition to the four chemical species described above, and all the analytical results were in good agreement with those obtained by the standard manual methods. The AA methods were found to be applicable to the analysis of environmental waters including seawater and gave several times as high as the IC methods.

(Received June 27, 1994)

Keyword phrases

ion chromatography; air-segmented auto-analyzer; monitoring of water for public use.