

環境水質指標の定量分析に有用なマルチチャンネル分光光度計の開発

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)
 [共同研究者] 浦 明子 (株式会社相馬光学)
 [共同研究者] 村上博哉 (工学部応用化学科)
 [共同研究者] 井上嘉則 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

JIS K 0102「工場排水試験方法」は1964年に制定され、73項目の試験方法が網羅されている。それら試験方法の多くが、環境基本法、土壌汚染対策法、水質汚濁防止法等の13の環境関連法規に引用されている。直近の同JISの改正は2013年、2016年及び2019年であり、その趣旨は、環境負荷低減・分析時間短縮、分析従事者の労力低減・健康・安全の確保である。これを実現するために、新しい分析技術の導入、有害試薬の使用低減・代替物質への置換、廃液の削減が行われ、特に2013年にフローインジェクション分析(FIA)と連続流れ分析(CFA)が導入されたことは、FIA研究懇談会にとってインパクトが大きかった。FIAとCFAは、流れ分析と総称される。これらの流れ分析法は、2011年に初めて環境指標項目の試験方法として初めてJIS化された(JIS K 0170「流れ分析法による水質試験方法」(第1～9部))。この流れ分析に関する新しいJIS K 0170が、JIS K 0102に導入されたのは、前述の2013年の改正時であり、JIS K 0102の本文内にJIS K 0170の項目番号が引用されている。その引用番号が各種の環境関連法規に記載されることで、流れ分析法が公定法化されるに至った。一方、2017年にJIS K 0126「流れ分析通則」改正委員会が立ち上がり、改訂作業の結果、2019年にシーケンシャルインジェクション分析(SIA)が新たに加わった。本研究では、SIAが各種の環境指標項目の個別規格に採用されることを期待しつつ、亜硝酸イオン、フェノール、ふっ化物イオン、リン酸イオンのSIA吸光光度法について検討した。

研究分野: 分析化学, 環境化学

キーワード: JIS 試験方法改正, フローインジェクション分析, シーケンシャルインジェクション分析, 環境指標項目, 亜硝酸イオン, フェノール, ふっ化物イオン, リン酸イオン

1. 研究開始当初の背景

現在の環境測定は、定量分析に妨害を及ぼす夾雑物を除去、あるいは、定量目的物質を抽出するために、数百mLの環境試料水を前処理し、その後の化学分析は、バッチ式マニュアル法で行われることが多い。全国各地の計量証明事業登録機関で、この公定法に基づいて分析するほかに、多大な労力という負荷がかかっている。それ故に、このような機関の分析業務者は、試料前処理の高機能化や、測定法の自動化を強く望んでいる。本研究

は、申請者らが長年取り組んできた分光計測技術、高機能吸着剤の開発技術、流れ分析技術を活用・融合して、環境水質指標の高度な定量分析方法を開発するものである。本研究の推進により、試料前処理の時間ならびに労力が削減され、延いては消費電力も軽減される。多成分の自動分析システムが構築されることにより、分析作業の高効率化が図られ、産学イノベーションとして大きなインパクトを与える。

2. 研究の目的

2011年に流れ分析装置を用いる分析技術が JIS K 0170-1~9:2011(流れ分析法による水質試験方法)として初めて全窒素、フェノール類、ふっ素化合物などの環境指標項目の個別規格に採用された。これを皮切りに、2013年に JIS K 0170-1~9:2011の多くの個別規格が JIS K 0102:2013(工場排水試験方法)に引用され、2014年3月に改正環境省告示に採用されるに至った。しかし、各環境指標は別々の分析システムによって個別に計測されている。そこで本研究では、亜硝酸イオン、フェノール、ふっ化物イオン、りん酸イオンの同一のシーケンシャルインジェクション分析(SIA)システムによる逐次定量分析法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本実験で用いた SIA 装置は、シリンジポンプと2つの8方マルチポジションバルブ(8-MPV)をコンピュータ制御するものである。一方の8-MPV1は亜硝酸イオン、フェノール、ふっ化物イオン、りん酸イオン定量のための試薬溶液を吸引するために用いた。もう一方の8-MPV2からは各種濃度の標準液あるいは実試料溶液を吸引するために用いた。亜硝酸イオンは塩酸酸性のスルファニルアミド(SA)とN-(1-ナフチル)エチレンジアミン(NEDA)を用いるアゾ色素生成反応(540 nm)、フェノールは4-アミノアンチピリン(4-AA)吸光光度法(510 nm)、ふっ化物イオンはアルフッソンを用いる吸光光度法(620 nm)、りん酸イオンはモリブドりん酸青吸光光度法(880 nm)を用いて定量した。亜硝酸イオンのアゾ色素生成反応とフェノールの4-AA誘導体化反応は、室温で速やかに進行するので、室温の混合コイルを通過させた。一方、アルフッソン吸光光度法とモリブドりん酸青吸光光度法は、反応速度が遅いため、70°Cに加熱した混合コイルを通過させた。

4. 研究成果

(1) 亜硝酸イオンの定量

SAとNEDA濃度を変化させ、それぞれ0.20 mg L⁻¹を選択した。亜硝酸イオンは0~1.0 mg L⁻¹の範囲で直線性が認められ($r^2 = 0.994$)、定量下限は0.01 mg L⁻¹であった。

(2) フェノールの定量

4-AA濃度を1.0~6.0 %(w/v)の範囲で変化させ、3.0 %(w/v)を選択した。ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム濃度1.0~10 %(w/v)の範囲で変化させ、8.0 %(w/v)を選択した。フェノールは0~0.10 mg L⁻¹の範囲で直線性が認められ($r^2 = 0.996$)、定量下限は2.0 µg L⁻¹であった。

(3) ふっ化物イオンの定量

アルフッソン濃度を0.005~0.030 mol L⁻¹の範囲で変化させ、0.020 mol L⁻¹を選択した。アルフッソン溶液中にふっ化物イオンを添加すると、検量線の直線性が改善されることが報告されている。アルフッソン溶液中のふっ化物イオン濃度を0.010~0.30 mg L⁻¹の範囲で変化させたところ、検量線の r^2 値は0.976から0.999に改善された。

(4) りん酸イオンの定量

モリブデン酸アンモニウム濃度、アスコルビン酸濃度は検討の結果、0.60 %(w/v)、0.80 %(w/v)を選択した。検量線の直線性は0.10 mg L⁻¹まで確保され($r^2 = 0.999$)、定量下限は4.5 µg L⁻¹であった。

5. 本研究に関する発表

【投稿】

- (1) 作田成久, 藤井亮甫, 大野慎介, 村上博哉, 林 則夫, 酒井忠雄, 手嶋紀雄, “環境水中の全窒素の定量分析法におけるダウンサイジングと自動化”, *分析化学*, 印刷中 (2019).

【口頭発表】

- (1) 手嶋紀雄, 作田成久, 大野慎介, 村上博哉, 林 則夫, “全窒素の酸化分解-UV・VIS同時検出フローインジェクション分析”, 日本分析化学会第67年会, 東北大学川内北キャンパス(仙台市), 2018年9月12~14日(発表日9月12日).
- (2) 手嶋紀雄, “分析化学の基礎(単位, 有効数字, 信頼性, 濃度)”, 第28回基礎及び最新の分析化学講習会, 名古屋工業大学(名古屋市), 2018年11月13~14日(発表日11月13日).
- (3) 手嶋紀雄, 村上博哉, “日本工業規格「工場排水試験方法」の改正を指向する流れ分析法の開発”, *愛工大テクノフェア 2018*, 愛知工業大学(豊田市), 2018年11月16日(発表日11月16日).

- (4) Charinrat Siritham, 村上博哉, 浦 明子, 手嶋紀雄,
“JIS 改正を指向した環境指標項目の SIA”, 第 55
回フローインジェクション分析講演会, 芝浦工業大
学豊洲キャンパス (東京都港区), 2018 年 11 月 16
日 (発表日 11 月 16 日) .
- (5) Nichapat Chunin, Norio Teshima, Hiroya Murakami,
Morakot Kaewpet, Panwadee Wattanasin, Proespichaya
Kanatharana, Panote Thavarungkul, Chongdee
Thammakhet-Buranachai, “A silver incorporated
polyaniline SPME fiber for trace Analysis of phthalate
esters in cosmeceuticals products”, 第 55 回フローイ
ンジェクション分析講演会, 芝浦工業大学豊洲キャ
ンパス (東京都港区), 2018 年 11 月 16 日 (発表日
11 月 16 日) .