

総りん分析法の検討

Studies on the Analytical Method
for Total Phosphorus湯浅 正和 横田 秀幸 市川 修三
高杉 信男Masakazu Yuasa, Hideyuki Yokota,
Shyuzo Ichikawa and Nobuo Takasugi

1 緒 言

近年、湖沼・内湾等の閉鎖性水域における富栄養化が大きな問題になっており、これに伴って富栄養化の要因物質である栄養塩類の分析の機会が多くなってきた。

りんは窒素とともに栄養塩類の主要物質であり、今後河川水および工場排水の監視指導の強化に伴い、その分析頻度はさらに増すものと思われる。

北海道における河川水中の総りん測定方法は、昭和55年度から「米国環境保護庁水質試験方法」¹⁾（以下「EPA法」という）に準じた3種類の方法が統一法として北海道生活環境部から示された。

そこで、どれが簡便でかつ河川水・工場排水にも共通して精度の高い分析法であるかを、この3法および工場排水等の分析に広く使用されている Standard Methods²⁾による方法で比較検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2-1 試 薬

○りん標準液：105℃で乾燥したリン酸二水素カリウム（特級）0.2197gを水に溶解し、全量を1ℓとする。（100 ml = 50.0μg PO₄-P）

○各種りん化合物・無機りん化合物を想定しトリポリリン酸ナトリウムを、有機りん化合物を想定し、α-グリセロリン酸ナトリウム（特級）、α-D-グルコース-1-リン酸カリウム（特級）、

ATP（アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム、生化学用）をそれぞれ水に溶解し使用した。これらは使用の都度調製した。

○亜硝酸イオン溶液：亜硝酸ナトリウム（特級）を水に溶解したもの。

○鉄イオン溶液：塩化第二鉄（特級）を水に溶解したもの。

その他の試薬はすべて特級以上のものを用い、水は脱イオン水を使用した。

2-2 器 具

○分光光度計：島津製ダブルビーム分光光度計 Model UV 140

○オートクレーブ：日本理化学器械製オート高圧滅菌器NS-3型

○ホットプレート：田中化学製（ガス式）

○ウォーターバス：ヤマト科学製BS-64型

2-3 分 析 法

EPA法に準じた方法は、試料を硫酸・過硫酸カリウムで加熱分解後、アスコルビン酸還元モリブデン青法によってりん濃度を測定するものであるが、加熱分解操作に次の3方法が示されている。

(1) オートクレーブを使用する方法

（以下「A法」という）

(2) ホットプレートを使用する方法

（以下「B法」という）

(3) ウォーターバスを使用する方法

（以下「C法」という）

A法はB・C法に比較して、加熱分解操作が簡便である、一度に多量の試料をじん速に処理できる等の利点がある。

B・C法は加熱分解時の突沸、乾固に注意を要する、適宜検水を振り混ぜる操作を必要とする等A法に比べ煩雑である。

Standard Methodsによる方法は、硝酸・過塩素酸を用いホットプレートで加熱分解後、アスコルビン酸還元モリブデン青法でりんを定量するものである。(以下「D法」という)

それぞれの操作フローは図1のとおりである。

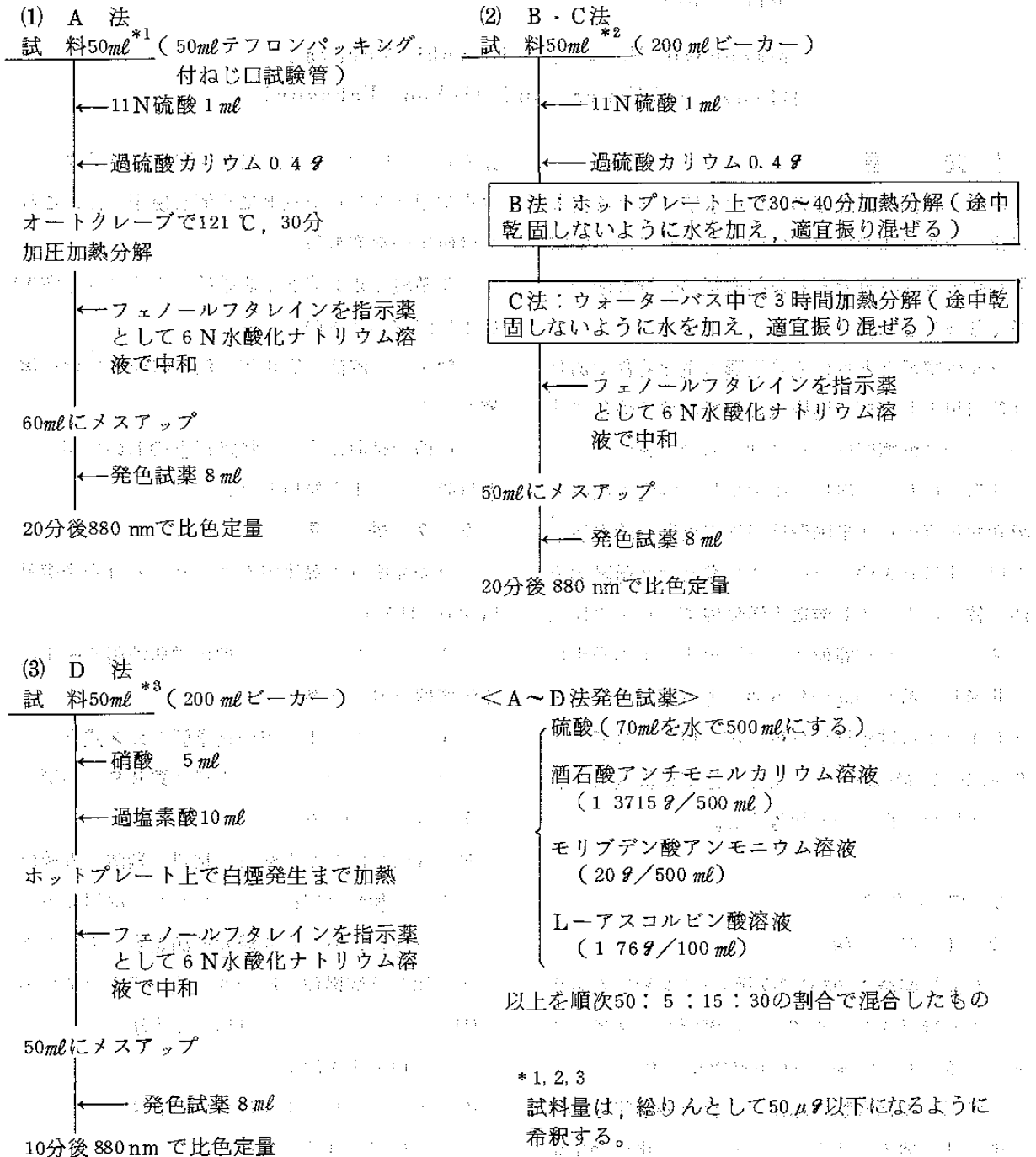


図1 総りん分析法フローシート

3 実験結果および考察

3-1 EPA法に準じた3法の各種りん化合物の回収率と精度

河川水および工場排水中のりんを想定し、4種類のりん化合物について実験を行った。

表1のとおり無機態・有機態りん化合物とも92.4~101.4%の回収率が得られ、また変動係数は0.4~1.6%でデータのバラツキが小さく、3法とも良好な結果を得た。

3-2 実試料における繰り返し分析精度

札幌市内の河川水および工場排水を用いてA法

に従って5回分析し、得られた数値のバラツキをみた結果は表2のとおりである。

変動係数はいずれも小さく、すぐれた繰り返し分析精度が得られた。

3-3 妨害物質の影響

総りん分析における妨害物質の影響については種々報告^{3), 4), 5)}されているが、今回は実試料の場合、特に問題になりやすい亜硝酸イオンおよび鉄イオンについてトリポリリン酸塩を用い検討を行った。結果は図2, 3のとおりである。

表1 EPA法に準じた3法による各種りん化合物の回収率と精度

りん化合物	分析法	添加量(μg) [※]	試料数	平均値(μg)	変動係数(%)	回収率(%)
トリポリリン酸ナトリウム	A	50	5	48.3	0.7	96.6
	B	50	5	47.6	0.6	95.2
	C	50	5	46.3	1.3	92.6
α-グリセロリン酸ナトリウム	A	50	5	50.2	1.4	100.4
	B	50	5	49.4	1.4	98.8
	C	50	5	49.5	0.4	99.0
α-D-グルコース-1-リン酸カリウム	A	50	5	50.7	1.6	101.4
	B	50	5	48.7	1.6	97.4
	C	50	5	48.5	1.1	97.0
ATP	A	50	5	49.5	0.5	99.0
	B	50	5	46.2	0.5	92.4
	C	50	5	46.7	1.5	93.4

※脱イオン水50ml中のりんとしての添加量を示す。

表2 繰り返し分析精度 — A法 —

試料	河川水	工場排水		
		下水処理場(I)	下水処理場(II)	畜肉ハム・ソーセージ製造業
繰り返し回数	5	5	5	5
検水量(ml)	50	20	10	4
平均値(μg-P/l)	0.145	0.669	1.89	3.83
標準偏差()	0.0016	0.0107	0.0173	0.0178
変動係数(%)	1.1	1.6	0.9	0.5

亜硝酸イオンは、モリブデン青法に対しては数 mg-N/l の存在でも負の妨害を与えるが、加熱分解すると硝酸イオンに変化してしまうので 500 mg-N/l まで影響を受けなかったものとする。

また、鉄イオンについても 200 mg-Fe/l まで影響はないことから、通常の河川水および工場排水中の亜硝酸イオン、鉄イオンの濃度では分析上問題とはならなかった。

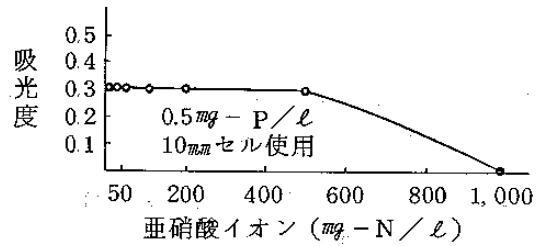


図2 亜硝酸イオンの影響

3-4 実試料における分析値の比較

札幌市内の河川水17試料、工場排水18試料（下水処理場、食品製造業、試験・研究機関等）についてA~Dの方法で総りん分析を行い、得られた数値を比較検討した。

測定結果は表3-1, 2, 各分析法間の相関係数および回帰式は表4のとおりである。

分析値のバラツキは、りん濃度が低い河川水試

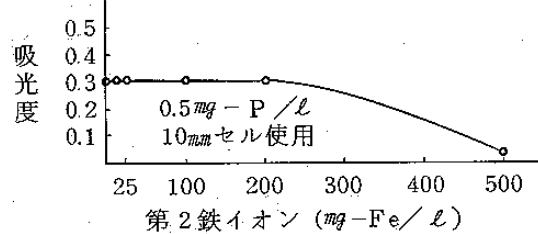


図3 第2鉄イオンの影響

表3-1 各種総りん分析法の分析値の比較

[河 川 水]

(単位 mg-P/l)

試 料	A 法	B 法	C 法	D 法	平均値	標準偏差	変動係数 (%)
1	0.011	0.015	0.017	0.012	0.014	0.0028	20.0
2	0.016	0.019	0.028	0.021	0.021	0.0051	24.3
3	0.089	0.096	0.093	0.094	0.093	0.0029	3.2
4	1.48	1.47	1.47	1.51	1.48	0.0189	1.3
5	0.171	0.176	0.171	0.176	0.174	0.0029	1.7
6	0.316	0.356	0.351	0.359	0.355	0.0035	1.0
7	0.018	0.020	0.023	0.019	0.020	0.0022	10.8
8	0.316	0.322	0.324	0.295	0.314	0.0133	4.2
9	0.305	0.306	0.308	0.290	0.302	0.0083	2.7
10	0.309	0.321	0.317	0.314	0.315	0.0051	1.6
11	0.145	0.146	0.152	0.144	0.147	0.0036	2.4
12	0.097	0.099	0.099	0.098	0.098	0.0010	1.0
13	0.048	0.049	0.051	0.049	0.049	0.0013	2.6
14	0.999	0.995	0.995	1.01	1.000	0.0071	0.7
15	0.754	0.743	0.745	0.743	0.746	0.0053	0.7
16	0.018	0.017	0.016	0.015	0.017	0.0013	7.8
17	0.949	0.947	0.937	0.937	0.943	0.0064	0.7

表3-2 各種総りん分析法の分析値の比較

〔工場排水〕

(単位 mg-P/l)

試料	A法	B法	C法	D法	平均値	標準偏差	変動係数 (%)
1	2.22	2.20	2.22	2.24	2.22	0.0163	0.7
2	0.409	0.411	0.415	0.429	0.416	0.0090	2.2
3	0.669	0.656	0.654	0.690	0.667	0.0166	2.5
4	0.184	0.181	0.184	0.187	0.184	0.0024	1.3
5	1.88	1.87	1.92	1.89	1.89	0.0216	1.1
6	1.21	1.20	1.21	1.22	1.21	0.0082	0.7
7	3.82	3.79	3.83	3.83	3.82	0.0189	0.5
8	0.057	0.052	0.056	0.060	0.056	0.0033	5.9
9	9.07	9.17	9.82	9.33	9.35	0.3327	3.6
10	0.655	0.713	0.706	0.669	0.686	0.0282	4.1
11	14.6	15.0	14.7	14.8	14.8	0.1707	1.2
12	1.25	1.25	1.23	1.25	1.25	0.0100	0.8
13	0.436	0.435	0.435	0.433	0.435	0.0013	0.3
14	1.67	1.69	1.66	1.68	1.68	0.0129	0.8
15	3.01	2.95	2.95	3.00	2.98	0.0320	1.1
16	1.65	1.66	1.64	1.65	1.65	0.0082	0.5
17	0.319	0.329	0.314	0.308	0.318	0.0089	2.8
18	1.90	1.90	1.91	1.90	1.90	0.0050	0.3

表4 各種総りん分析法間の相関

試料	分析法		相関係数	回帰式	n
	X	Y			
河川水	A	B	0.9999	$Y = 0.9909 X + 0.00435$	17
	A	C	0.9999	$Y = 0.9876 X + 0.00551$	
	A	D	0.9996	$Y = 1.008 X - 0.00273$	
	B	C	0.9999	$Y = 0.9966 X + 0.00119$	
	B	D	0.9996	$Y = 1.018 X - 0.00714$	
	C	D	0.9996	$Y = 1.021 X - 0.00835$	
工場排水	A	B	0.9999	$Y = 1.023 X - 0.03352$	18
	A	C	0.9992	$Y = 1.026 X - 0.01944$	
	A	D	0.9999	$Y = 1.017 X - 0.01296$	
	B	C	0.9989	$Y = 1.002 X + 0.01508$	
	B	D	0.9998	$Y = 0.9941 X + 0.02083$	
	C	D	0.9995	$Y = 0.9900 X + 0.00940$	

料でやや大きい値となったが、その他の河川水、工場排水試料はいずれも小さく良好な結果を得た。

表4のとおりEPA法に準じたA・B・C法間の相関は、河川水・工場排水試料とも高く、回帰式も $Y=X$ に近似している。

また、この3法と工場排水等の分析に広く使用されているD法との相関も予想以上に高かった。これは各試料とも総りんが 1.0 mg-P/l 以下になるように希釈した後、各分析操作を行ったことによるものと考えられる。

また、A～D法間の差の検定(対応のある平均値の差の検定)でも危険率5%で有意な差がみられなかったことから、3法とも工場排水の総りん分析に十分採用できる。

4 結 語

河川水および工場排水の総りん分析は、EPA法に準じた3種類のどの方法を用いても差はないことから、操作が簡便でかつ多量の試料をじん速に処理できるA法(硫酸・過硫酸カリウム、オートクレーブ分解、アスコルビン酸還元モリブデン青法)が有効な方法である。

5 文 献

- 1) U.S. Environmental Protection Agency: "Methods for Chemical (Analysis) of Water and Wastes", 365.2-1~6 (1979)
- 2) A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F.: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th ed, p 474 (1975)
- 3) 安田和彦, 武富 真, 堀 悌二: 全国公害研究会誌, 2(1)47 (1977)
- 4) 梅木 論, 深田哲右, 芦田賢一, 赤壁哲朗, 北村弘行: 兵庫県公害研研究報告, (10)p 40 (1978)
- 5) 愛知県公害調査センター, 大阪府公害監視センター: 昭和55年度環境庁委託業務結果報告書—昭和55年度水質分析方法検討試験(全磷測定方法の検討), (1981, Feb)