

# 水質連続測定法基本研究

矢部 禎昭 生田 慎二 成田 眞一郎

(日本大学教授)

## 1 はじめに

近代産業の発展と都市への著しい人口集中により河川の汚濁は悪化の一途を辿っている。この状態に対処すべき法として、比較的頻りに検査を行なうにしても、人力では1日に1~2回、定期水質調査も月1~2回程度が限度である。このため、水質が急変した場合などは水質調査とその対策が水質悪化に対応できず、多くの場合、事故発生後の調査に終わってしまう。その理由の主要なものとしては、水質監視装置の体制が不十分であることがあげられる。したがって、水質汚濁の状態を常時把握し、水質監視体制を整えるのみでなく、公害発生を未然に防ぐためには、自動測定器の急速な開発が強く望まれる。現在一部の項目、たとえば、河川の水温、pH、溶存酸素、濁度、電導度などについては、すでに若干の自動連続測定器が試作され稼動している。しかし、環境基準に示された項目のうち人の健康に係る基準項目の中には、自動連続測定器の開発されていないものが多い。また、河川よりの臭気は人の生活に大きな影響を与え、いろいろの問題を提起しているが、その測定法すら確立されていない現状である。さらに、最近では近海の汚染も著しくなり、海水の水質を常時監視する必要が生じてきている。海域の場合は、河川とは対象とする項目が当然異なっており、また、海水による機器の腐蝕、測定データの通信方法など、新しい問題が生じてくる。

水質の試験方法については、JIS K0101、K0102などに規格化されており、河川の水質もこの規格に準じて表示されているので自動計測化の場合はこれらの規格との関連も考慮する必要がある。本調査研究は、河川の水質汚濁の重要な項目のうち、クロム、カドミウム、鉛、水銀などの各成分、および河川よりの臭気の自動連続測定器の方法を確立すること、ならびに海域水質監視測定器の開発を目的として行なった。

## 2 クロム

検出法として容量法、吸光光度法、原子吸光法がある。これらの定量範囲は2mg以上、0.05ppm以上、0.3ppm以上といわれている。

一方環境基準は0.05ppmのため、これを測定できる吸光光度法及び原子吸光法について検討した。

### (1) 吸光光度法による検出

この測定法を自動化することは比較的容易である。しかし過マンガン酸カリウムによる酸化操作で、試薬および加熱時間の過剰は誤差の原因となるため注意が必要である。

測定範囲は、530m $\mu$ 使用で0.04ppm以上であり、その誤差は $\pm 3 \sim 10\%$ である。

使用する試薬は硫酸、エチルアルコール、過マンガン酸カリウム、アジ化ナトリウム、ジフェニールカルバジッドの5種類である。このうち発色剤のジフェニールカルバジッド溶液の安定性が自動機器運転上の問題になる。クロム0.5ppm溶液について、加えたジフェニールカルバジッド溶液の調整後の経過日数による吸光度変化を調査したところ、調整後2週間は、ほとんど変化は認められず、また、その後30日間でも10~30%の減色を示す程度で、相当安定性が認められた。

河川水中に共存している元素のクロム測定に及ぼす影響を調べるため、鉄、カルシウム、鉛、亜鉛などを添加して吸光度を求めた。

その結果、共存する元素のうち鉄の存在が一番大きく影響を与え、クロムの濃度に対してその10倍量(ppm)存在すると20%、50倍で50%、100倍で70%の減色誤差を生じた。カルシウム、鉛、亜鉛などは、1,000倍量が混入してもほとんど影響は認められなかった。

### (2) 原子吸光法による検出

直接測定する場合の操作は前処理としては、単に酸を加えるだけであり、酸性にした検水をパーナーに吸わせ

波長 3579 Å における吸光度を記録計の波高から読み、含有量を算出する。1 回の波高（吸光度）の測定時間は約 60 秒で、その間に消費する検水量が約 8 ml であった。

定量範囲は 0.5～8 ppm、測定条件は燃料、アセチレンガス 0.5 kg/cm<sup>2</sup>、空気 1.5 kg/cm<sup>2</sup> の割合で混合、3579 Å、記録計 25 mV Range である。なお、感度をこれ以上あげるとノイズが多く、測定不可能であった。標準試料による測定では 0.2 ppm まで測定できたが、実用上は 0.5 ppm が下限であり、その誤差は ±10～15% である。

この方法では燃焼ガスの圧力がわずかに変化しても誤差を生じるので、常に一定量のガスを供給する必要がある。

検水の前処理として使用する塩酸、硝酸、硫酸などのクロム 0.5 ppm 溶液に対する影響を検討した。

その結果、一般に酸の添加は波高を高くするが、0.5～2 規定の間では、濃度差による吸光への影響はみられない。塩酸、硫酸の影響は同程度であり、硫酸が最も波高を高める。しかし、硫酸の使用はバーナーが目詰まりを起しやすく炎が不安定となり、ときには測定が不可能になるなどあまり好ましくない。

クロム濃度 0.5 ppm の試料に鉄、鉛、亜鉛の元素を加えて、その影響をみると、カルシウム、鉛、亜鉛は一般に吸光度を増加させるが、鉄は少なくする傾向を示した。

したがって、4 種類を同時に同量添加した場合は、吸光度としては影響のない結果を示す場合も認められた。

カルシウム、鉛、亜鉛はクロムの 5 倍量でも約 35% の誤差となるが、後 50 倍量までは変化がない。200 倍量で約 40～50% の誤差となる。鉄は低めの誤差を与え、クロムの 50 倍量で約 8%、200 倍量加えても約 10% の誤差であった。

### (3) 検出法の検討および測定の自動化

分析操作は直接定量の場合には、原子吸光法がやや簡単であるが、吸光度法も同じく簡単に行なうことができ自動化は比較的容易である。

定量限界は吸光度法が、0.05 ppm で原子吸光法より 10 倍高い。吸光度の場合は、測定部のセルの汚れが連続測定を妨げる。両者とも妨害元素に対する配慮が必要である。原子吸光法は燃焼ガスの維持及びランプの寿命を考える必要がある。また、燃焼室内のノズルの材質改良も必要である。原子吸光法もホロカソードランプを除け

ば、今後の研究により問題点の解決も不可能ではない。

## 3. カドミウム

カドミウムの検出方法には、容量法、吸光度法、ポーラロ法、原子吸光法、イオン電極法などがあるが、本研究はこのうち吸光度法及び原子吸光度法につき検討した。

### (1) 吸光度法について

波長 530 mμ における検量線の直線性は良く 0.1～1 ppm 誤差 ±20%、ただし 0.2 ppm 以下では 100% 抽出が非常に困難で、低めの結果になりやすい。

試薬は多く 7 種類用い、しかもジチゾン溶液は四塩化炭素で、塩酸ヒドロキシルアミン溶液、クエン酸二アンモン溶液、酒石酸溶液はジチゾン溶液で、それぞれ抽出精製操作が必要である。

カドミウム測定に際し、検水中に混入されやすい元素として、鉄、クロム、亜鉛、鉛を選び、その影響をみたが、各々 200 倍量を同時に添加した場合でも、全くその影響はみられなかった。

### (2) 原子吸光法について

測定法は、検水を酸性として直接バーナーに吸わせ、波長 2288 Å の吸光度を測定する。1 回の波高測定が 60 秒であり検水は 8 ml を必要とする。

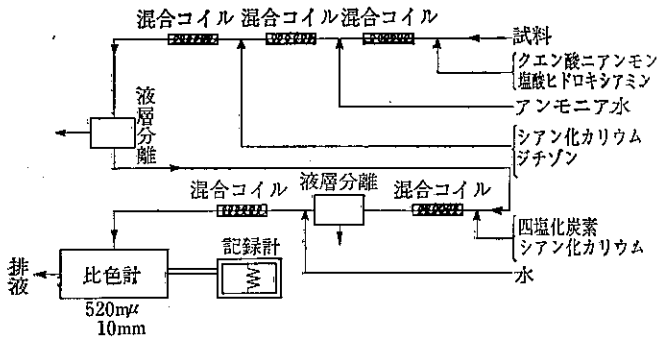
定量範囲は 0.05～0.8 ppm である。燃料ガスは圧力がわずかに変化しても誤差の原因となるため、常に一定量のガスを供給する。試薬としては特別なものは使用しないが、検水の前処理としては塩酸、硝酸、硫酸の使用が考えられる。カドミウムの同一溶液に異なる酸を添加したところ、硝酸、塩酸は同程度の波高を示すが、硫酸は最も波高が高い。しかし、バーナーが目詰りを起こしやすく炎が不安定となり、ときには測定不可能となる。

他の元素による妨害は、添加元素として、鉄、クロム、亜鉛、鉛の 4 種類をカドミウム 0.05 ppm 及び 0.1 ppm の 2 とおりの試料に、5、10、25、50 倍量を添加してフレイム強度を調べた。鉄、亜鉛、鉛は波高を増加させたが、クロムは低めになる傾向を示した。カドミウム 0.05 ppm の場合、添加元素が 10 倍量程度なら問題はないが、50 倍量では約 30～40% の誤差となる。

### (3) 両測定法の比較

吸光度法の分析操作は抽出操作のくり返し、また最後の乾燥濾紙による濾過が、自動化を困難とする。試薬に

図1 鉛測定フローシート



についても種類が多いばかりか調製にも手数がかかる。なお、定量下限が0.1ppmであることも一般に要求される感度と大きくずれることも問題の一つである。しかし、本操作には、加熱操作と多量の妨害元素が混入していても前処理にて除去できる利点がある。したがって、前処理の自動化が自動測定の大問題である。

原子吸光法は、直接定量の場合操作は簡単で、短時間に測定できる。定量下限も0.05ppmで環境基準値に近い。

両測定法を比較すると原子吸光法は、多くの問題点をもってはいるが、連続自動測定に適用しうる要素もある。

燃料ガスの供給は一定量を供給することが必要であり、その量も相当大量を要する。その他、妨害元素の除去、ランプの寿命、測定値の補正など自動測定化にはなお問題が残っている。

#### 4 鉛

検出法としては吸光度法、ポーラログラフ法、イオン電極法、原子吸光法、スペクトル分析法がある。

(1) 検出法の検討及び測定の自動化について、本研究はジチゾン法によってJIS法に準じた各操作の自動化を検討した。

操作のフローシートを図1に示す。

この測定法の特長は、

- ① 連続的な測定である。
- ② 試料の計量が比較的容易である。
- ③ JIS法に近い測定値が得られる。
- ④ 製品化は比較的容易である。

等であるが、

欠点としては、

- ① 薬品の補給など保守に手間がかかる。
  - ② 一カ所の故障でも測定値に大きく影響する。
  - ③ 液層分離、混合などに技術的にやや複雑な問題がある。
- 等である。

#### 5 水銀

JIS法には、ジチゾンによる水銀錯塩の四塩化炭素溶液の吸光度を測定する方法がある。通常河川水中の水銀は微量であり連続自動測定を考えれば、前処理操作の複雑な上記方法より、水銀が気化しやすいことを利用したフレームレス原子吸光法を用いた還元法が自動測定化にふさわしいと考えられる。

したがって、本研究では主として、フレームレス吸光法を河川水に応用することを検討した。

フレームレス吸光法を利用した実験室用の機器は、微量水銀計としてすでに市販されている。測定の原理は、適当な前処理をした試料に硫酸第二錫を加えて還元し、これに空気を送り込み攪拌する。気化した水銀を乾燥させ測定セルに入れ、光源の水銀ランプより出る2537Å°の波長吸収を測定するものである。

測定範囲はバッチ式で1回サンプリング量50ccとすると0~10ppbが可能である。その再現性も良好で測定必要時間は1回につき約15分である。

この操作を自動化したフローシートを図2に示す。

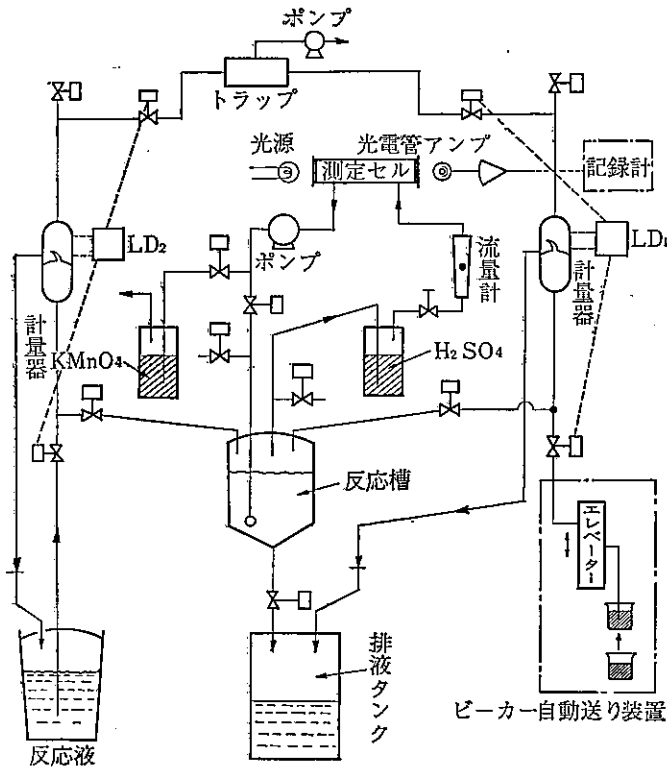
河川水の連続測定に利用する場合には河川の汚れによる反応器の汚濁、共存イオンの影響などの配慮も必要となる。また、一定時間毎に標準液による補正を人力により行なうことにすると機器を簡易化できる。

#### 6 海域水質監視測定器

##### (1) 海域汚濁の現状

工業の急速な発展とその地域拡大に伴う大気汚染並びに河川海域の汚濁は社会的な問題としてとりあげられている。海域汚濁は工場排水、都市下水、油濁、し尿投棄、その他の廃棄物質に起因している。また、発電所の冷却水の排水による周辺の温度変化がもたらす水産物へ

図2 水銀測定フローシート



の悪影響も、海域公害の一つといえなくもない。これらの海域汚濁を含めた水質汚濁については、主要都市における大気汚染のようなモニターのテレメータリングシステムが、これからという段階にあり、とくに海域についてはわが国では未着手に等しい。一般に水質評価に関しては各種のパラメーターが用いられているが、海水の汚濁指標としては河川、湖沼などで実際に測定されている項目と、生活環境に係る環境基準及び海域汚濁の現状からみて、次のような項目があげられる。

水温、pH、溶存酸素、電気伝導度、濁度、油分

(2) 海域汚濁監視の方式

海水の汚濁を測定するには、現地で採水し、その場で

測定を必要とする項目については直ちに測定を行ない、その他の項目は研究室にもち帰って測定する方法をはじめ、船に水質自動測定装置を積みこんで行なう方法など、各種の方式が考えられる。これらの方式を下記にかかげ、今後の問題を検討する。設置方式から分けると次のようなものが考えられる。

- 移動型
  - 自動車(手分析, 自動測定装置)
  - 船舶(手分析, 自動測定装置)
  - 飛行機, 人工衛星等
- 定点
  - 沿岸~岩壁, 突堤等
  - ブイ
  - 塔

水質モニターは計測対象が水であることにより、常に耐蝕性については注意がはらわれているが、海水については、その環境条件はいっそうきびしいものとなる。

7 考 察

本研究を通して、クロム、カドミウム、鉛は感度のよい吸光度法に適し、水銀は気

化しやすい性質を利用してフレイムレス原子吸光度法が適していると考えられる。

臭気についての自動機器化は、定義そのものが問題となり困難である。海域水質自動監視装置については、測定項目、データ送信、使用材質、電源等に多くの問題がある。

これら自動測定化にあたっては、完全自動無人化が目的であるが、測定時における前処理操作、又、薬品の均一な注入、比色計、検出器等の精度、保守において多くの困難な問題が残され、今後更に研究を重ね、よりよい方式を確立していくことが必要であると考えられる。