

# 簡易測定機器の開発研究（その1）

矢部 禎昭 長谷川 猛 梶山 正三  
柴田 富美雄

## 1 はじめに

河川・工場排水等の監視、規制、工場等における排水の自主管理のためには、現場において、スクリーニングとして、簡易・迅速に、かつある程度の精度をもって多数のサンプルを分析することが必要である。

しかし、水質分析のJIS法は操作が複雑であり、各種の機器・設備を必要とするので、このような目的には適していない。

このため、試験紙・比色管・検知管・比色計等を用いた各種の簡易分析機器が市販されているが、精度、妨害、安定性など改善すべき点が残されている。

このようなことから、水中の有機物・重金属等を分析するための簡易分析機器の開発研究を環境機器研究会に委託して行い、この結果、重金属等の分析を目的とした簡易比色計と測定試薬の一部が完成したので報告する。

## 2 簡易比色計の試作

簡易測定項目として、シアン、6価クロム、銅等の有害物質・重金属類、アンモニア性窒素等の栄養塩、フェノール、ABS等の特殊項目、クロロフィル等有機汚染の指標となりうる項目を選んだ。

しかし、これらの項目をすべて同一の分析方法で測定することは技術的に困難であるので、有害物質、重金

属、栄養塩については比色法、その他の項目についてはケイ光法で測定することとし、まず、比色法を用いた簡易測定システムの確立を図った。

### (1) 機器の試作についての考え方

簡易比色の方式としては、精度を良くするため比色計を用いた方式を採用し、次のような点を考慮して試作をした。

- ア 排水の自主管理に役立つほど、感度・精度が良好であること。
- イ 現場測定を可能とするため、小型・軽量で、かつ電源が商用・バッテリー兼用であること。
- ウ 操作が簡単で保守の容易な構造とすること。また、結果をまちがいがなく知るため、デジタル表示とすること。（濃度直読化を図る）

### (2) 試作機の概要

試作機の原理・方式は一般の比色計（光電光度計）とまったく同一であり、構成を図1に示す。

図1 試作機の構成図

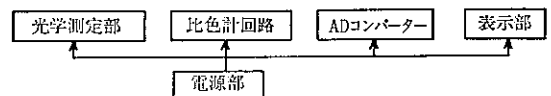


表1 機器の主な仕様

外 観	アツツェケース型	波 長	D H500, 550, 620nm (予備ケース1個)
大 き さ	43w×30D×10Hcm	連続使用時間 (バッテリー)	4 時 間
重 量	5.5kg	充 電 時 間	6 時 間
操 作 法	電源スイッチON→バッテリーチェック→波長切替→ 検水ブランクを測光部へ挿入→ゼロ調整→ 呈色液を測光部へ挿入→カウントの読み		

[機器の各部の構成]

ア. 光学測定部

- a. 光源：タングステンランプ
- b. 分光素子：干渉フィルター熱線吸収フィルター  
シャープカットフィルター
- c. 測定セル：丸型ガラス製 13φ(inner)×50Hmm
- d. 光検出器：シリコンフォトダイオード

イ 比色計回路

対数ダイオードを用いた対数変換増幅器とゼロ調整(ブランク合せ回路)とサーミスターによる温度補償回路より構成

ウ. ADコンバーター

積分器とMOS, LSIを用いた2重積分方式のADコンバーター(濃度表示可能)

エ. 表示部

3個(3桁)の数表示管で構成

オ. 電源部

バッテリー(商用電源兼用)

バッテリー：6AH, 6V

[機器の主な仕様]

表1参照

3 簡易測定用試薬の開発

(1) 試薬の開発にあたっての考え方

簡易比色計に適用すべき試薬の開発は、次のような仕様で行った。

ア. 項目

有害物質 重金属 栄養塩

イ. 操作性

測定操作として加熱や抽出などのごとき現場で行えないような複雑な操作を含まず、かつ迅速に結果が得られること。

ウ. 感度および精度

排水基準値まで十分測定できる感度を有し、かつ排水の自主管理に役立つほどの精度を有していること。

エ. 試薬の形状

調査が不要、取扱いが容易、少量で携帯に便利であること。

(2) 開発した試薬の概要表(2)

表2以外の項目については、継続研究中である。

4 簡易比色計と簡易測定試薬の機能検討

機器と試薬の機能を検討するため、両者を用いて検量線の作成と再現性試験を行った(図2)。

図2 検量線(一部)

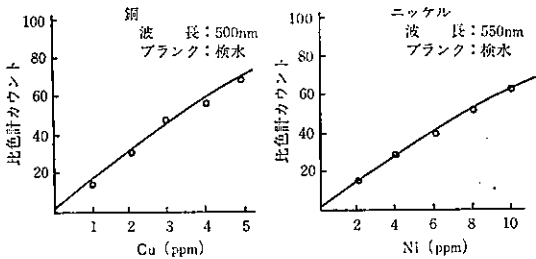


表2 試薬の概要

項目	銅	ニッケル	鉄	6価クロム	マンガン	亜鉛	フッ素
原理	ジエチル・ジチオ・カルバミン酸アンモン法	ジメチルグリオキシム法	オルトフェナントリン法	ジフェニルカルバジド法	ホルムアルドキシム法	ジンコン法	ランタン・アリザリンコンプレクソン法
構成	錠剤	溶液A " B 錠剤C	錠剤	溶液A カプセルB	溶液A " B	溶液A " B カプセルC	溶液A 錠剤B
採用波長	500nm	550nm	500nm	550nm	500nm	620nm	620nm
測定範囲	0 ~ 5 ppm	0 ~ 10ppm	0 ~ 5 ppm	0 ~ 2 ppm	0 ~ 5 ppm	0 ~ 5 ppm	0 ~ 1 ppm

注 試薬な反応試薬とマスキング剤により構成されている。

検量線は、吸光度1程度まではほぼ直線であるが、それ以上では曲る。これは簡易比色計の分光特性によるもので、干渉フィルターによる波長純度ではやむをえないものであり、実用上は問題ない。

再現性は、亜鉛、フッ素などで多少のバラツキがみられたが、全体としては満足な結果が得られた。(表3)

これらのことから、機器・試薬とも基本的な点では問題がないと思われる。

## 5 実用化試験

試作した機器と試薬を用いて実用化試験を行った。

(1) 試薬の適用pH範囲および妨害の有無(表4)

ア. pH 範囲

鉄、ニッケルを除いて適用範囲は広い。ただし、ニッケルの場合サンプルの性質により影響を受ける

イ. 妨害

(a)銅、鉄、ニッケルは妨害がないか少ない。

(b)6価クロムは、銅の存在で褪色が早く、酸化剤が存在すると発色しない。

(c)マンガンはその形態(2, 3, 7価)により発色の強さが異なり、2価と3価は近似しているが、7価は発色が弱い。また、鉄の存在で発色がしだいに強くなる。

(d)亜鉛は各種重金属の影響を受ける。特に銅・マンガンの影響を受ける(銅の場合、亜鉛の2.5倍量で約20%の誤差)。

(2) 河川水の試験結果

ア. J I S法との比較試験(表5)

イ. J I S法との相関試験

表5のNo.1~No.8のサンプルを無作為に抽出して、これらを原水として標準物質を添加し、測定範囲内で種々な濃度を有する検体を各項目ごとに25種類作成し、J I S法との比較を行った(図3, 表6)。

(3) 排水場・工場排水の試験結果

排水場と工場は、集水域にめっき工場の多い場所とめっき工場を選んだ(都内における排水型の重金属使用工場としては、めっき工場が最も多く、内容的にも各種の成分を含んでいる)。(表7)

表3 再現性試験の結果(数字は比色計カウントの読み)

	銅	ニッケル	鉄	6価クロム	マンガン	亜鉛	フッ素
1	40	37	31	59	42	41	22
2	41	36	29	60	41	39	24
3	39	38	30	57	42	42	22
4	40	40	30	58	42	40	23
5	39	38	27	61	42	43	24
6	38	38	31	59	42	40	22
7	38	37	29	60	42	42	24
8	39	38	28	60	43	43	20
9	39	38	30	62	43	39	24
10	39	38	30	60	42	42	20
M	39.2	37.8	29.5	59.6	42.1	41.1	22.5
SD	0.92	1.0	1.27	1.43	0.50	1.81	1.58
CV	2.35%	2.65%	4.31%	2.40%	1.19%	4.40%	7.02%

注 試料: JIS K 0102による標準液。銅: 2.5ppm, ニッケル: 5ppm, 鉄: 2.5ppm, 6価クロム: 1.0ppm, マンガン: 2.5ppm, 亜鉛: 2.5ppm, フッ素: 0.5ppm。

表4 試薬の適用 pH 範囲, および妨害の有無

項目	PH範囲 (標準物質)	PH範囲 (フィールド)	Cu	Ni	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	Zn	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	酸化剤	還元剤
銅	3~12	3~12	/	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ニッケル	3~12	3~5	×	/	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
鉄	3~5	3~5	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×
6価クロム	2~13	2~13	○	×	×	—	×	×	/	×	×	×	○	○
マンガン	3~12	3~12	×	×	○	○	×	○	○	×	×	×	○	×
亜鉛	3~12	3~12	○	○	○	○	○	○	/	/	×	×	○	○

注1) ○妨害あり, ×妨害なし (フッ素は除く)

注2) 標準液は 2ppm, 妨害物質は 5ppm, ただし, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>は各 100ppm, 酸化剤, 還元剤は各 100ppm. 酸化剤は NaClO, 還元剤は NaHSO<sub>3</sub>を使用.

表5 JIS法との比較試験 (河川水)

No.	サンブル 場所	銅		ニッケル		鉄		6価クロム		マンガン		亜鉛		フッ素	
		JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法
1	隅田川 (小台橋)	Tr	0.1	0.2	0.3	0.4	0.7	Tr	0.1	0.8	0.7	0.3	0.1	0.1	
2	目黒川 (太鼓橋)	0.2	0.5	0.4	0.5	0.1	0.2	Tr	0	0.5	0.4	0	Tr	0	
3	多摩川 (丸子堰)	Tr	0	Tr	0	Tr	0	Tr	0	Tr	0.1	0.2	Tr	0	
4	古川 (金杉橋)	Tr	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.2	※2.0	0	0.2	0.3	
5	荒川 (新荒川大橋)	0.1	0	Tr	0	0.2	0.4	Tr	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
6	秋川 (東秋留橋)	Tr	0.1	0.1	0	Tr	0	0	0	Tr	0	0	0	0	
7	呑川 (夫婦橋)	Tr	0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	Tr	0	0	0.1	0.1	
8	多摩川 (羽村)	Tr	0	Tr	0	0	0	0	0	Tr	0	※0.2	0	0	

注 ※ 試薬を加えるとコロイド状物質が生成し濁りが生じた.

(2), (3)の結果より, 次のことがいえる.

① 本法の精度は, 目的物が多量に含まれている場合は, 表6のとおりフッ素を除いてJIS法との相関が高い(回帰直線が1以下に大きくずれている項目があるの

は, 河川水中のSS分に重金属等が吸着されるためと思われる. これは検量線の修正, 酸の添加等により解決できる. 表7は, 検水を塩酸でpH3~5に調整して測定した結果であるが, 銅は問題がなくなり, ニッケルも妨

図3 JIS法との相関試験(一部)

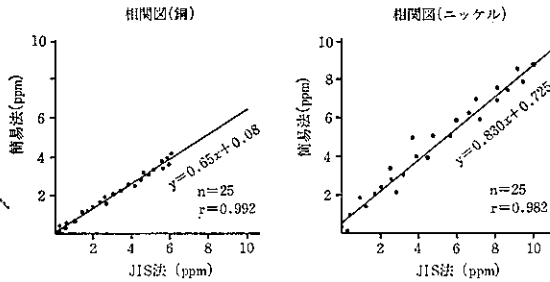


表6 相関試験のまとめ

項目	試料数	相関係数	回帰直線
銅	25	0.992	$y=0.650x+0.08$
ニッケル	25	0.982	$y=0.830x+0.73$
鉄	25	0.928	$y=1.101x+0.24$
6価クロム	25	0.944	$y=0.943x+0.09$
マンガン	25	0.982	$y=0.892x-0.07$
亜鉛	25	0.977	$y=1.118x+0.06$
フッ素	25	0.691	$y=0.559x+0.22$

表7 JIS法との比較試験(排水場, 工場排水)

(単位: ppm)

	No.	銅		ニッケル		鉄		マンガン		亜鉛	
		JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法	JIS法	本法
排水場	1	Tr	0.1	Tr	0	3.7	4.5	0.3	0.3	0.7	0.6
	2	Tr	0.1	0.3	0.2	7.0	8.8	0.3	0.4	1.0	1.0
	3	0.1	0.1	0.2	0.4	5.5	6.5	0.2	0.5	0.3	0.3
	4	Tr	0.1	0.1	0	2.4	3.8	0.2	0.4	0.2	0.5
	5	0.3	0.5	3.0	3.1	4.7	5.5	0.3	0.4	0.2	0.4
工場	1	12	12	0.1	0	2.4	3.7	0.1	0.6	5.2	4.3
	2	1.0	1.3	Tr	0	0.4	0.5	0	0.1	5.7	4.2
	3	3.0	3.3	44	※1 32	1.8	3.1	Tr	0.3	1.5	0.4
	4	0.5	0.3	0.4	0	0.7	2.6	Tr	0	0.1	0.5
	5	Tr	0.4	0.2	0	0.2	0.7	0	0	0	0.5
	6	18	16	27	※2 9.5	4.7	6.5	0.6	0.4	3.0	1.3
	7	15	17	※3 64	72	2.8	4.1	0.5	0.5	2.5	2.8
	8	0.5	1.3	0.9	0	Tr	0.7	Tr	0.1	0	0
	9	4.2	3.6	27	29	Tr	0.3	0.1	0.1	11	4.8
	10	23	24	2.9	0	0.6	0.8	0	0	0.2	0.4

注 ※1 検水を直接測定すると, 赤色の油状物が生じ, 10ppm以下を記録, 10倍希釈で測定.

※2 検水を直接測定すると9.5ppm, 10倍希釈で測定すると25ppmを示す.

※3 すぐに赤色沈殿が生じたので10倍希釈で測定(10ppm程度の排水で赤色沈殿を生じた例もある).

亜鉛は通常2ppm以下で赤茶色, 以上で青色に呈色するが, 工場排水の場合, 1ppm前後で青色呈色するものがある.

害の少ない排水場では精度が良くなる)。

また、工場排水のように各種成分を多く含む排水でも、表7のとおりスクリーニングの役割は十分果せるが排水の種類に応じた測定操作を確立すれば精度は大幅に向上する(現在検討中)。例えばニッケルは、工場内で使用されている凝集剤・ピロリン酸等により影響を受けるが、検水のある限度以上に希釈すれば解決できるし、鉄はJIS法より測定値が高くなるが検量線の修正(2ppm前後で検量線を変える)により問題はなくなる。

② 本法の感度は、一般河川の常時監視には不向きであるが、異常時、汚濁河川・工場排水等には十分適用で

きる。

## 6 今後の課題および問題点

今回の研究の結果、開発された簡易比色法は、水質検査のスクリーニングの役割は十分果しうる。しかしその実用化にあたっては、測定項目の拡大、フィールドテストに基づく試薬の改良、測定操作の確立、さらに濃度直読化機構の導入といった多くの課題と問題点がある。これらについては今後研究を進め、ケイ光法とあわせ、簡易測定システムとしての確立を図る予定である。