

## 解 説

### 環境水の分析について

大 島 文 男\*

#### 1. はじめに

水の分析に関係してずいぶん年月を重ねた。今回は私の過去を振り返りながら、標題について思うところを書いてみたい。

分析をはじめた初期の段階では、目的成分の分析法としてどんな方法が適当であるかが第一の課題である。予想される目的成分の濃度及び試水中に共存する物質による妨害などに注目して、分析方法を選択しなければならない（あらかじめ分析方法が指定されている場合は選択の余地がない）。次はその方法についての練習である。既知濃度の標準溶液を用いた検量線、予想される共存成分による妨害の程度、擬似試水が得られれば、分析値の正確さなどについても検定しておくといよい。

分析の方法についてある程度の自信がついたら、次はサンプリングである。環境の調査には当然目的が定められており、この目的を達成するためのサンプリング地点も決められているはずである。ここでいう水のサンプリングとは調査環境の水質を代表するサンプリングを行うにはどうしたらよいかである。サンプリングについて記載された参考書等を調べ、自分なりにサンプリング計画をした後、これをまわりの先輩諸兄に見ていただくと良い。いつもいつもでは困るが、はじめの間は先輩達に助けてもらった方が無難である。

サンプリング用具、試水容器、試水の保存法、ならびに前処理法等が決定されれば、サンプリングの予行演習を行った後、調査地点で本番のサンプリングを行う。サンプリング現場では天気、風向、時刻その他特記すべき事項を含め、気付いたことをできるだけ詳しくメモしておくその後で役に立つことがある。

分析の過程は、練習実験を十分に重ねておけばそれほど問題はないが、得られた分析値はおおいに気になるので、関連する文献、報告書等の値と自分の分析値とを比較することになる。この時自分の分析値が第三者のそれにほぼ見合っていればよいが、開きがあると大変である。どうしてか、分析の過程でどこかミスしたのか、それとも文献等の報告値が疑わしいのかなどおおいに悩むものであるが、サンプリングから分析までの過程でさしたるミスが発見されない場合は、不安は残るが分析値を発表（または報告）することになる。

\* 福岡教育大学教授 当協会常任理事

こうして調査、分析の経験を重ねていくと、自分の分析値にも自信を持つようになるが、第三者の報告値には批判的になりがちである。あの分析機関には誰それがあるので信頼されるなどであり、この逆の場合もある。分析経験が浅いこの段階では、どうしても自分の判断や力量に頼り過ぎ、主観的になりがちである。

しかしながら、さらに経験を積み、多くの文献や資料を見て勉強していくと、自分の分析値も第三者の分析値も客観的に眺めることができるようになる。

以上は私の歩んできた道をふりかえてみたものであるが、水の分析で最も大切なことはその水を知ることであり、現場（水環境）に立つことにある。ただ立てばよいというわけではない。歩きまわり熱心に問いかけると水は何かを語りかけてくれるだろう。

調査は企画にはじまり、サンプリング、前処理、分析、分析値の評価・解析で終わるが、これらの結果を頭の中に入れ、再び調査現場を歩くことを勧めたい。そうすればその調査の甘さに気付くこともあろう。この場合調査結果の再評価を行ってもよく、また事後の調査の企画におおいに役立つことは請け合いである。

## 2. 水の分析で特に留意すべきこと

水の分析についての注意事項は多くの成書があるので、これを参考にさせていただくとして、ここでは特に留意すべきことについて述べる。

1) **成分の経時変化** 水はその環境では動的な平衡状態にあるが、これを採取して容器に入れると、その瞬間から平衡がくずれ静的な平衡系に変わっていく。これが水の経時変化といわれるもので、成分によっては変化の速いものがあり、遅いものもある。

水の分析は採取後速やかに行うことが原則であるが、これがかなわぬ場合は目的成分に応じた保存処理を行わなければならない。しかし、この保存処理はあくまで経時変化を抑制するに過ぎないものであり、経時変化がなくなるわけではない。この点特に留意すべきである。水が動的平衡にある時はいわば水は生きていると考えられ、静的な平衡系へ近づくことは死へ近づくともいえる。水が生きている時に分析すると、少々乱暴に分析したとしても生きたデータが得られるが、死に近づいたサンプルすなわち“だめになったサンプル”をいかに丁寧に分析したとしても“だめなデータ”しか得られない。分析値が登録されると、それがどんな状態で分析されたかは問題にされず、分析者の手から離れた時から独立したデータとして一人歩きすることになり、まわりに対して罪を作ることにもなる。水は生きている時に分析し、いきいきとした分析値を出したいものである。

2) **分析時のサンプル誤差** 試水容器から分析に必要な検水をとる時の誤差に注意したい。試水をよく攪拌し、均一系とした後、適当な用具で必要量をとる操作で



ある。分析者にとっては当たり前のことであるが、意外に守られていない様に思われる。特に粒子状物質が分析の対象となる場合などは、試水を振とうしても粒子径の大きいものは直ちに沈降するので注意しなければならない。また環境分析では浮遊物質の粒子径は2 mm以下のものが対象となっているので、ホールピペットで検水を採取するのは適当でない。ホールピペットの先端内径を測ってみると10ml用で約0.6mm、20ml用で約0.8mm、50ml用で約1 mmであったので、1～2 mm径の粒子状物質を含む試水の分取には使用できない。

また、試水の分取精度は採取量が多いほど高いので、検水量はできるだけ多くすることが望ましい。

3) **共存塩類の影響** 目的成分と共存する塩類は、分析に利用される化学反応に大なり小なり影響を与える。海水(総塩類量は約36 g/kg)のように塩類を多量に含むものの分析法には、塩類対策は方法自体に盛り込まれているが、陸水及び工場排水等には、直接塩類対策がふれられていないことがある。分析に先立って、あらかじめ電導度を測っておよその塩類濃度を知り、その対策を講じるなどの配慮が必要である。通常、河川水の塩類濃度は、影響を与えるほどではないが、九州には高い塩類濃度を示す河川もあるので注意したい。また河川の河口では海水が遡上するので、感潮帯でサンプリングした試水は勿論塩類対策が必要である。そのほか、河川でも生活廃水及び工場排水などが流入している場合も同様の注意が必要である。

4) **試水を汙過する時の注意** 溶解性物質の分析には試水の汉過が必要である。汉材は色々なものがあるが、汉過時に必ず溶解成分の吸着があり、このため濃度が低くなる。汉過はできるだけ多量の試水を用いることにし、はじめの汉液は捨て、後のものを分析に使うとよい。

以上は分析者にとって何でもない常識的なことだといわれるかも知れないが、敢えて留意したいことについて述べたものである。

### 3. フローインジェクション法による環境水の分析

水環境の調査企画の段階で、常に問題となるのは調査地点数とサンプル数である。環境のより正確な把握を期すには、地点数もサンプル数も多いに越したことはない。しかし、サンプル数は後の分析能力とのかね合いも考えておかなければならず(経費の問題もある)、現状ではどうしても分析能力に応じてサンプル数を決定せざるを得ない。経費や人手がかからず、しかも迅速な分析ができる方法が環境水の分析法として適していることは自明である。

このような要望に答えられるものとして登場したものがフローインジェクション分析法である。この方法は連続流れ分析法の一種で、1975年デンマークのRuzickaとHanSenによってFIA法と命名された新しい分析の技法である。試薬を送液ポ

ンプで細管チューブ（内径0.3～1.0mmのテフロンチューブがよく使われる）に流す（Flow）。この試薬の流れの途中からサンプル溶液を注入（Injection）する。試薬とサンプルはチューブ内を流れる間に混合され反応する。これを検出器（フローセルなど）に流し、ここで信号（吸光度、電極電位など）の変化を連続して測定する方法である。この方法は世界の多くの研究者にとりあげられ、流路や検出器などの改良が提案され、吸光光度法、けい光法、原子吸光法、ICP、電気化学的法などにも適用されるようになった。応用範囲も環境分析、農芸化学分析、臨床化学分析に拡大され、急速に普及している。

わが国では1977年頃から九州地区の研究者に注目され、FIA法の研究がはじめられた。現在では全国的に多くの研究が進められ、近く、フローインジェクション分析研究会が大学、研究機関の研究者及び関連メーカー各位の御賛同を得て発足する運びとなっている。また、FIA法に関する成書（化学同人；原著者、Ruzicka, Hansen, 訳者、石橋信彦、与座範政）も公刊され、総説もあるが、環境水の分析への応用として雑誌「環境と測定技術」第10巻、第9号、22～29頁、1983年、与座範政の総説があるのでFIA法の詳細についてはこれを参考にさせていただきたい。

私の研究室も1977年からこの方法について、環境水の分析への適用について研究してきたが、この方法が多くの利点を持つ優れた方法であることを実感として受けとめている。そこで今回はFIA法を環境水の分析に利用した場合の長所と気になる点を紹介する。

#### 4. FIA法の長所と気になる点

1) **分析値の再現精度が非常によい。**通常のマニュアル分析（手分析）では標準偏差パーセントで10%以下であればよいとされているが、この精度を出すのは容易でない。FIA法ではかなり乱暴に行っても10%を越えることはまずない。5%以下の精度は容易に出せる。ほんの少し注意して行えば2%以下の精度で分析することが出来る。

2) **分析の速度が速い。**1検体（1項目）の分析は少なくとも60秒以内で終了するので、通常1時間に100検体の分析が容易にできる。必要であれば分析頻度は1時間に数100検体の分析も可能である。分析時間が速いこと、分析頻度が高いことは、環境試料の分析にこの方法が適するゆえんである。

3) **経済的である。**他の自動化分析法にくらべて、この方法は大きかりな装置を必要としない。また分析速度が速いことから人件費も節約でき、分析に要する試薬量も少なくてよく経済的である。

もう一つのFIA法の経済性は、分析に必要なガラス器具などの器材がほとんど必要ないことである。分析用ガラス器具はどこの分析室にも所狭しと置かれており、



分析の前後にこれらの洗浄に悩まされる（時間がかかること、洗い方が悪いと分析値に影響することがある）ことは、分析者の宿命としてあきらめているのが現状である。FIA法の場合には、常にキャリアー液もしくは試薬溶液で、流路は洗浄されている。

4) 分析の過程で汚染がない。FIA法は一連の過程が細管チューブなどの閉管中で分析が行われるので、分析の途中で雰囲気からの汚染もなく、逆に揮発性の試薬を用いる分析でも、これによる雰囲気を汚染することがない、したがって、長時間分析業務に携わる分析従事者の健康維持の点からも歓迎できる方法である。

5) 環境水の分析に利用した場合の気になる点。FIA法の場合、分析に供する試料量は1ml以下である。臨床分析のような試量が少ないものの分析では、この点は利点となるが、環境水の分析では必ずしも利点といえない。一般に試料分析では分析に用いる試料量と分析精度は逆比例の関係にある。これはサンプリング誤差といわれるものである。環境水の分析の場合、溶解性物質の分析にはサンプリング誤差はそれほど問題とならないが、粒子状物質あるいはこれを含む分析の場合には試水容器をよく振とう混合し、試水全体を均一とした後、速やかに分析に必要な検水量をサンプリングしないと、分析の精度、正確さはともに悪くなることがある。FIA法では分析に供する試水量が特に少いので、この点に留意しなければならない。

いま一つの問題点は、低濃度成分を分析する際、塩類が共存する時、その濃度に対応してゴーストピーク（G・P）を生じ、分析値の正確さが極端に悪くなることがある。このタイプのG・Pは吸光光度法をFIA法で行う場合に多い。塩類を含む試水をループ注入すると、サンプルゾーンは前後にキャリアー液ではさまれた状態でチューブを流れる。この間、サンプルゾーンの両境界面ではサンプルとキャリアー（流れの途中で試薬も合流する）間では相互分散するが、流れの終末にあるフローセルに到達した段階でもサンプル中の塩類の濃度勾配が存在する。そのため、境界面では屈折率の差が存在することとなり、光の吸収が記録されることになる。チューブ内を流れるサンプルゾーンの先端は凸型、後端は凹型の状態となっているので、先端面附近がセルを通過する時にはベースライン光より明るくなり、マイナス吸光度が、後端はプラス吸光度がそれぞれG・Pとして記録されることになる。従って、サンプル中に塩類が含まれる時、目的成分が存在しない時でもG・Pは記録され、また目的成分が存在している時も、G・Pを加え込んだ吸光度が記録される。塩類濃度が低い時にはそれほどG・Pの影響は出ないが、高くなるとG・Pも高くなり、分析値の正確さが悪くなる。海水あるいは海水を含む水などは、この種のG・Pを生じるので注意が必要である。塩類によるG・Pは、サンプルとキャリアー間に塩類の濃度差がある時に生じるものであるから、この濃度差をなくせばG・Pはでなくなるはずである。この点を検討した結果、濃度差が±（1～2g/l）程度であればG・Pは出現しなくなることが確かめられた。またフローセルの形状を工夫すれば、

G.Pの影響を少なくすることはできるようだが、完全に解消することは困難と思われる。

現在までに以下に示す項目について、私の研究室で FIA 法の検討を終了した。

- イ) アンモニア性窒素
- ロ) 亜硝酸性窒素
- ハ) 硝酸性窒素
- ニ) 亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の同時定量
- ホ) オルトリン酸性リン
- ヘ) ケイ素
- ト) カルシウムイオン
- チ) マンガンイオン
- リ) アルミニウムイオン
- ヌ) 塩化物イオン

現在検討中のものは、全窒素と全リンで、機会があれば各項目の詳細を紹介したい。

