

## 公定法における JIS K 0102 (2013) 改正点の適用上の注意

一般財団法人日本環境衛生センター 東日本支局  
環境科学部 計測技術課 (博士) 薬学 佐々木 秀輝



### はじめに

工場排水試験方法 JIS K 0102 は概ね五年に一度のペースで改正されており、最近では環境負荷低減と分析の効率化について検討された結果が、平成25年9月20日に、2013年度版として公示されている。また、JIS K 0102 は環境基準や排水基準等の試験方法(以下、公定法という。)として数多く引用されているため、JIS の改正に伴って公定法の見直しも必然的に行われる事となる。

ところで、JIS K 0102 は工場排水を対象としているため、海水由来の塩分等を含む試料の分析は念頭に置いたものとはなっていない。一方、公定法では環境試料を対象とする事から、汽水や海水の様に塩分を多く含む試料を分析する場合がある。そして、分析法によっては試料中の塩分はしばしば大きな妨害となる。そのため、JIS K 0102 を公定法で引用するにあたっては、従来法で得られる値と改正法によって得られる値との間に差がない事を、前もって検証しておく必要がある。

これらの事から、今回の JIS 改正のための検討状況と歩調を合わせて、公定法の方でも検証作業が行われており、分析の効率化を意図して JIS K 0102 に新規導入された JIS K 0170 流れ分析法についても、同様に公定法の側での検証が行われている。本稿では、これらの検証作業の結果から見てきた JIS K 0102 (2013) の公定法への適用上の注意点を、特に流れ分析法の部分に絞って概説する。

JIS K 0102 (2013) で、流れ分析法が採用された項目は次の9項目である。(1) [38.5] シアン、(2) [65.2.6] クロム、(3) [34.4] フッ素、(4) [45.6] 全窒素、(5) [46.3.4] 全リン、(6) [43.1.3] 亜硝酸、(7) [43.2.6] 硝酸、(8) [42.6] アンモニウムイオン、(9) [28.1.3] フェノール類。

CFA 法の評価にあたっては、次のビーエルテック社製装置を用いた。シアン(AA3)、クロム(AA1)、フッ素(AA3)、全窒素(SWAAT)、全りん(SWAAT)。

### シアン

流れ分析法は発色操作の部分についてのみが採用されており、蒸留部分についてはこれまでと同様の38.1.2の蒸留操作による前処理が必要であり、その上で JIS K 0170-9 の簡条7(シアン化物の測定)により測定を行う事となっている。尚、「シアン化物」や「シアン化合物イオン」等の用語には区別があるため、混同しないように注意が必要である。また、海水試料に適用する場合、JIS K 0102 [3.3 b) 5)]に記載されている試料の保存方法を適用した場合は、白濁沈殿を生じて測定に影響を及ぼすと共に、この方法では実際には海水中のシアンは保存できない。

### クロム

海水や汽水のように塩分を多く含む試料を測定する際には、「試料ブランク」を測定することが重要である。海水試料を流れ分析法で測定した場合は、特に FIA 法において、真値よりも大きく計測される可能性が見られた。注意点として、ここでいう「試料ブランク」とは JIS K 0170-7 [7濃度の計算 a) 方法1]に記載されている「ジフェニルカルバジド溶液

の代わりに試料ブランク測定用溶液を流し、…」を指しており、一般的な「空試験」とは用語が異なる点を挙げておく。

この問題は、キャリアー液と比較して大きく屈折率の異なる試料が検出器のセルを通過する際に吸光度が変化する、シュリーレン効果と呼ばれる現象に起因している。特徴としては、チャート上で大きくマイナス側に振れた後すぐにプラス側に大きく振れる(あるいはその逆の)現象が現れるので、容易に識別できる。海水試料以外にも屈折率の異なる(例えば、糖類の濃度が高い)試料を測定する際にも、注意が必要である。シュリーレン効果の解消法としては、試料ブランクを測定する以外に、試料あるいはキャリアー液中に塩類を加えるなどして、屈折率を調整する方法もある。

### フッ素

CFA 法では特段の問題点は確認されなかった。しかし、FIA 法による場合で、特にアルフッソン試薬を用いてランタン-アリザリン Komplekson 溶液を調製した場合は、感度や再現性に問題が見られた。これはアルフッソン試薬を水で溶解しただけでは pH が 4.7 にはなっていない事に起因しているものと考えられる<sup>2,3)</sup>。

### 全窒素

カドミウム還元を用いずに UV で検出する方法については、海水中に含まれる臭素の影響により、適用が出来ない。海水を対象とする場合にはカドミウム還元を用いた手法を採用することが必要である。

### 全リン

従来法と同等以上の感度・精度がある事が確認されたが、最も低い基準値である環境基準(生活環境) 0.005 mg/L の 10 分の 1 の濃度では感度が十分であるとはいえなかった。

### 硝酸・亜硝酸

特段の問題点は確認されなかった。

昨今においては、環境調査事業に対しても強く測定の効率化が求められているが、これは単に経済的な側面からだけではなく、具体的な環境の保護・回復のために、より多数のモニタリングデータが必要とされているためでもある。現在においては、流れ分析法を導入する事で測定の効率を飛躍的に向上させる事が可能となっており、環境へのストレス源に対して、より有効に特定・施策・管理を行っていくためにも<sup>3)</sup>、今後このような手法が広く普及する事を期待するものである。

### 参考文献:

- 1) 大崎真理子, 辰巳美紀, 尾崎成子, 中村栄子, フッ化物イオン添加のアルフッソン溶液を用いるフッ化物イオンの高感度 FIA 法, J. Flow Injection Anal., 2012, 29 (1), 17-21
- 2) 手嶋紀雄, 加藤祥悟, 山下真以, 酒井忠雄, 大野慎介, 林則夫, 佐々木秀輝, 鹿島勇治, FIA 法の公定法化を指向する JIS K 0170-6 及び 7 の検証, 日本分析化学会第 73 回分析化学討論会要旨集, D1009
- 3) U.S. EPA, Stressor identification guidance document, EPA-822-B-00-25 (2000)

## 海水標準物質開発20周年記念シンポジウム開催される

(株) 環境総合テクノス 太田 秀和

海水標準物質開発20周年記念のシンポジウムが2013年11月に海洋研究開発機構(東京)で開催されました。10題の講演と総合討論ならびに交流会に多数の参加者があり、熱心な議論や情報の交換がおこなわれました。

オートアナライザーを用いた測定方法は国内では工場排水試験方法(JIS K 0102)や環境省告示の方法として採用(予定)され社会的な規格として規定されました。世界的にはGO-SHIP Repeat Hydrography Manual : A Collection of Expert Reports and Guidelines (IOCCP Report No. 14 ICPO Publication Series No. 134)という海洋調査のマニュアルに栄養塩測定用海水標準物質を使用したオートアナライザーによる測定方法が国内より先に規定されています。

シンポジウムではこの新次元の海水分析手法(GO-SHIP)により測定された栄養塩データがより正確な地球環境の理解に貢献することが報告されました。また分析方法の進化や標準物質開発の今後の取組について意見交換がありました。

② ビーエルテック社のオートアナライザーは海水の全窒素・全リンの測定ができ全窒素0.02ppm、全リン0.003ppmの低濃度まで測定ができる性能についての報告がありました。また、従来の硝酸の測定方法では還元カラムの取り扱いや廃液の量などの改良すべき課題がありました。オートアナライザーはこれらの課題を解決するとともに、標準物質を使用することで還元カラムの還元率の確認や還元率補正をすることによる硝酸データの精確さの向上について報告がありました。

意見交換では、繰り返し精度優先型、単位時間あたりの測定件数優先型、両者のバランス型というような目的にあった装置設定や消耗品の供給などユーザーからも積極的な意見が出されました。一例としては水産物の養殖現場での使用を想定した簡便操作で精度の高い仕様、大きさはアタッシュケースサイズ、操作はボタン1つで測定開始、試薬はカートリッジ型、もちろん標準物質もカートリッジ型で供給、自動校正機能や自己診断機能をもった新感覚のオートアナライザーとしての進化の方向性についての意見もありました。

私たちが栄養塩測定用海水標準物質の開発を開始して20年が経過しました。その間もビーエルテックさんはオートアナライザーを装置としての進化を継続されました。加えて装置から得られるデータの品質向上を目指して技能試験(コントロールサーベイ)を実施され継続もしてられました。品質の高いデータはハードの性能のみで出されるのではなくその運用力を含めた総合力が必要となります。当社もオートアナライザーによる工場排水試験方法(JIS K 0102)に対応した全窒素・全リン測定用排水標準物質を製造しました。安定性確認期間を経て販売開始となる見込みです。

環境試料の高品質な分析データを出すことに一生懸命な人々が過去の歩みを知り、さらにその先を見て高品質なデータは科学的に環境を理解するために必要で、装置、標準物質、運用の課題と進化の方向性について共通認識を得ることが出来ました。オートアナライザーの普及とともに海水の分析からさらに広範囲な環境分析へと高品質な分析が展開されていくことが強く感じられました。



## オートアナライザー1型(AA1)の紹介

### 特徴

- 1 オートアナライザー3型(AA3)の小型・互換機器です。※
- 2 89本掛けのオートサンプラーを標準装備しています。
- 3 サンプラーと本体の設置スペースは、幅約90cmと非常にコンパクトです。
- 4 1時間に約30~40検体が測定可能です。
- 5 気泡分節型連続流れ方式(CFA)を原理とした高精度、高感度分析に最適です。



※AA3型の互換機ですが、蒸留、オートクレーブ等のオプションの追加はできません。

# リニューアルした世界最高水準の 近赤外装置 SpectraStarXL のご紹介

スペクトラスター  
**SpectraStarXL**  
近赤外分析装置

近赤外分析計が、発売されて約35年がたち、今日まで改良を重ねられてきたが、各社各様で、近赤外計に対する客観的評価に疑問がないとは言えない状況下にある。

現在、販売されている装置は、回折格子型とFT（フーリエ変換）型に大別される。

前者と後者には、各メーカーの言い分による得失がある。前者は、吸光度レベルの正確性と、耐震耐振性を強調し、FT（特にマイケルソン）側は、波長の正確性と耐振性（耐震性ではない）を強調してきた。

そして、その判断は顧客に委ねられており、真実は不明であった。

## 1 TRUE NIRT™

今回、リニューアルした SpectraStarXL シリーズは、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) が認証する原器 1920a を用いて、装置性能の根本となる各波長の正確性と各波長帯における S/N 比を調べた結果、驚異的な装置であることが判明した。下記表は、紙面の都合上 S/N 比のみの比較を表すものである。言うまでもなくデータには、一切手を加えていないことを断言する。

我社の装置を 2500XL-R、代表的な他社をそれぞれ A、B、C とした。A は回折格子、B、C は FT である。

	2500XL-R	A社装置	B社装置	C社装置
S/N比 (680-2500nm)	15133	15933	NA	NA
S/N比 (1100-2500nm)	52925	22689	1446	5952
S/N比 (150-2500nm)	74254	21618	1285	7407
S/N比 (2350-2500nm)	41286	16937	918	12658

S/N 比が大きいほど分光計として優れているのは言うまでもないが、B、C は際立って S/N 比が劣ることが証明された。同様に FT が優れているとされる波長正確性についても、我社の装置に及ばないことが証明された。これについては営業担当より資料を入手して頂きたい。

## 2 超冷却検出器

検出器は InGaAs を使用し、その特性を生かすためにウルトラクーリング（超冷却）を採用したところ、PbS より 100 倍感度が良くリスポンスが 20 倍速くなった。

## 3 パッケージアナライザー

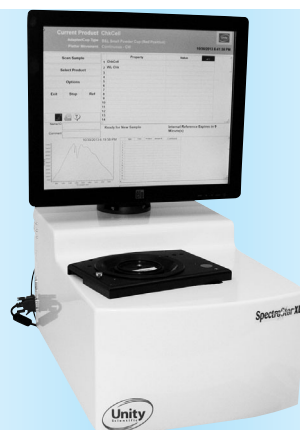
パッケージアナライザーとは、導入時に弊社で検量線をインストールし、設置後すぐに測定できるようにした検量線付の装置である。詳細は割愛するが、チョコレートや、小麦粉、配合飼料、粗飼料、ペットフード等の検量線が準備されている。

## 4 その他

17 インチタッチパネルを採用し、より画面を見やすくするとともに、スタンドアロンで日常分析でのパソコンは不要である。

メンテナンスを無くすために、従来のエアフィルターやファンをはずし、ランプの消費電力量を 5W にすることで 10,000 時間以上の寿命を保証する。また、FT に見られる高額なレーザーの交換などもなく、ランニングコストは他社に比べ格段に低い設計である。

工場での使用を考慮し IP52 を標準装備とし、さらなる過酷な環境では IP65 もオプションで対応可能である。以上



## オートアナライザー ワンポイントアドバイス ● 検量線（標準液の作成について）

オートアナライザーの測定原理は吸光光度法の比色分析が基本です。その為測定毎に濃度既知の標準液を用いて検量線を作成し、実サンプルと比較して濃度を算出します。検量線に用いる標準液は、その分析操作にもちいる“ものさし”ですので、装置の状態が正常であっても、検量線の扱いが適切でなければ測定値の信頼性を確保することはできません。

お客様からの検量線（標準液）に関するお問い合わせを幾つかご紹介いたします。

**Q. りん酸標準液のピークがいつもの約 1/3 程度しか出ません。**

**A. 調整済みの標準液を購入されていますか？ 調整済みの標準液には、りん換算のものとりん酸イオン換算のものがございます。たとえば、今回の場合、りん酸イオン換算の 1000mg/L の標準液は、りん換算で計算しますと、 $30.97 / 94.97 \times 1000 \approx 326.1$  (mgN/L) となり、約 1/3 のピークになります。**

…今回はりんについてですが、硝酸の場合は約 1/4、亜硝酸の場合は約 1/3 のピークの高さになります。試薬を切り替える際は、ご注意ください。もちろん、イオン換算の標準液を使用することは可能ですので、その際は、検量線の濃度設定の変更をお願いいたします。

**Q. シアンの標準液の再現性が安定せず、分析の最後に標準液を測定するとピークが低くなってしまいます。**

**A. シアンの標準液を希釈する際に、アルカリ固定を必ず行ってください。原液にアルカリ添加を行っていても、希釈の際にもアルカリ添加を行ってください。100ml のメスフラスコで希釈を行った場合、それぞれ 1N-NaOH を 10ml 添加してください。**

この様にデータの不具合を生じる要因の多くは標準液の精度が重要になります。くれぐれも標準液の作成にはご注意ください。

## 弊社装置の導入にあたって 税額控除が受けられます！

### 「生産性向上設備投資促進税制」による 税額控除のご案内

「生産性向上設備投資促進税制」とは、事業者の生産性向上を図り、日本経済の発展を図るために、「先端設備」や「生産ラインやオペレーションの改善に資する設備」を導入する際の税制措置のことです。

ビーエルテック社の分析装置の一部がこの度「生産性向上設備投資促進税制」の対象機器として登録されました。

これにより、平成26年1月20日から平成28年3月末までの期間、登録製品の導入にたいして即時償却または5%の税額控除がなされます。

**【対象顧客】青色申告をされている法人が対象となります。**

登録年月日	登録番号	設備の名称	設備の型式
2014年2月20日	14-00002	自動水質分析装置	Synca
2014年2月20日	14-00003	自動水質分析装置	swAAt28
2014年2月20日	14-00004	自動水質分析装置	QuAAtro39
2014年2月20日	14-00013	近赤外分析装置	SpectraStar2500XL

日本分析機器工業会にて登録

当該税制の内容につきましては、弊社営業担当までお問い合わせください。

### 連続オートクレーブ及び連続蒸留装置に用いられる 《シリコンオイルの交換について》

連続オートクレーブ及び連続蒸留装置に用いられるシリコンオイルは化学的・熱的に安定なものですが、長年使用しているとチューブから滲出した試薬・酸により蒸留釜の内部を腐食させることがあります。

大凡1年ないし2年を目安にオイル交換をお願いします。

また、点検、メンテナンス作業時に釜の内部を目視することで、錆の有無を確認することもできます。お客様自身でもこの確認はできますので、機器の保守点検の一環としてお奨めいたします。

ビーエルテック株式会社 技術部

### 第9回 オートアナライザーシンポジウムのご案内

- 第9回 オートアナライザーシンポジウム  
お問い合わせ先  
オートアナライザーシンポジウム開催事務局  
(ビーエルテック株式会社内)  
担当：木村 kimura@bl-tec.co.jp  
東京都中央区日本橋大伝馬町14-15 マツモトビル4F  
TEL：03-5847-0252  
FAX：03-5847-0255  
http://www.bl-tec.co.jp

- 開催日：2014年6月20日(金曜日)
- 開催場所：大手町サンケイプラザ  
(東京都千代田区大手町)
- 基調講演：東京大学生産工学研究所 沖大幹先生
- 懇親会(交流会)開催予定



### JIS K 0102工場排水試験方法改正に伴う

#### 連続流れ分析セミナーの依頼を お受けしております。

お陰様で連続流れ分析技法がJIS K 0102に採用されたことから、各地方の環境計量証明事業者協会様より連続流れ分析のセミナー・勉強会の依頼を頂いております。

弊社としましては、この連続流れ技法を広く知っていただくために積極的にこのようなセミナーに参加させて頂いております。

セミナー依頼は弊社HPまたは弊社に直接お問い合わせください。

ビーエルテック株式会社 広報部

販売代理店

発行 | **ビーエルテック株式会社**

http://www.bl-tec.co.jp/ E-mail:contact@bl-tec.co.jp

本社 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1-25-7 江戸堀ヤタニビル2F  
TEL(06)6445-2332(代) FAX(06)6445-2437

東京本社 〒103-0011 東京都中央区日本橋大伝馬町14-15 マツモトビル4F  
TEL(03)5847-0252(代) FAX(03)5847-0255

九州支社 〒812-3311 福岡県福津市宮司浜1-16-10 サンガーデン宮司A棟101号室  
TEL(0940)52-7770 ※FAXは本社へ