吸光光度法における吸光度の特性と分析条件が検量線に 与える影響

加藤 景子* 森本 正俊 水野 勝

水質汚濁防止法の規制項目のうち、吸光光度法を用いるシアン、六価クロム、窒素、りん、ふっ素について、JIS で規定された諸条件が変化した時に測定結果がどのような影響を受けるかを確認する目的で、吸収曲線の特徴や、測定条件が変化した時の吸光度の変化等を検討した。吸光光度法によるシアン、六価クロム等の 5 項目について吸収曲線を調べると、測定波長が極大吸収ではない項目があった。また、検量線の直線性を調べた結果、シアン、六価クロム、窒素は吸光度が測光レンジ上限である 5 Abs 付近までは直線性があったが、りん及びふっ素は高濃度域で直線性からはずれた。さらに、発色試薬添加後の吸光度が安定するまでの変化、それ以後の吸光度の変動を調べると、各項目の吸光度は、発色試薬添加後に上昇し、安定するまでの時間は項目により異なった。安定後、一定時間の間、吸光度の変動は小さかった。六価クロムについては、高温で発色させた場合、吸光度が安定した後、急激に吸光度の低下がみられ、検量線の直線性も失われた。また、年間を通じて実験室の室温は 20℃前後で変動が小さかった。各項目の検量線の決定係数、回帰直線の傾きについて、測定ごとの変動は小さく、各項目とも変動係数は 0.07 以下であった。

キーワード 吸光光度法,検量線,決定係数,吸収曲線,吸光度

1 はじめに

水質汚濁防止法は昭和 45 年に公布, 翌年から施行され, 規制項目の排水基準を定める総理府令も昭和 46 年に公布された. 規制項目の検定方法(測定方法)は、環境庁告示 64 号(以下「告示」という.) に定められており、多くの項目は工場排水試験方法 JIS K 0102¹⁾(以下「JIS」という.) の方法が採用されている.

この中で、測定方法として、吸光光度法が採用されている項目がいくつかある。吸光光度法は他の測定方法に比べ、煩雑な装置操作を必要としない。また、吸光光度法に用いる分光光度計はガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)等と比較して安価であるが、定量性があり、種々の項目の測定に使用されている汎用性のある分析装置である。今回検討した項目については、施行当時から吸光光度法が採用されていて、分析条件の詳細や妨害物質等の基礎的な部分について検討されており、最近でも、回収率や妨害物質に関するいくつかの報告がある。^{2,3)} しかし、施行当時のそれら基礎的な検討の報告は、Web上で情報が共有されていないため、現時点では入手することがほとんど困難であ

る.

排水等の分析は、告示、JIS 等で定められた方法で 正確かつ迅速に分析を行い、結果をすみやかに報告す る必要がある。しかし、告示、JIS 等には分析に関す るすべてのことが詳細に記載されているわけではなく、 分析者の裁量による部分がある。たとえば、発色試薬 添加後の放置時間は記載されているが、「約」と表現 され、どのくらいの範囲で測定値に影響があるか示さ れていない。また、規定された検量線濃度範囲内にお いて、直線性が保たれない濃度域がある項目もある。

また、JIS には、分析項目の繰り返し精度が示されているが、分析の精度は個人の技術、習熟度などによって異なると考えられる。人事異動により初めて分析業務に従事する職員もあり、技能を継承していくことは非常に重要な課題である。

さらに、分光光度計の性能や機能は、水質汚濁防止 法の施行当時に比べて、向上している。当時は、波長 を手動で設定する必要があり、試料の自動注入装置が ないために、試料液を1検体ずつ手動でセルに入れ、 吸光度を測定していた。そして、吸光度をノート等に

*尾張県民事務所廃棄物対策課

記入し,標準溶液濃度と吸光度の検量線を作成し,濃度を計算して求めていた.現在市販されている分光光度計は,ランプの自動切替機能や,セルへの自動注入装置,検量線作成機能により試料のおおよその濃度が測定時に予測できる等,便利な機能が附属されている.しかし便利な一方で,測定装置の原理や測定物質の特性等に対する理解が不十分でも測定できてしまう懸念もある.

本報では、分光光度計における吸光度の特性や JIS 等で規定される諸条件が変化した時に測定結果がどの ような影響を受けるか、分析者として必要な知識を改 めて整理する目的でデータを集積することとした.

その例として、シアン化合物、六価クロム化合物、 窒素含有量、りん含有量、ふっ素及びその化合物(水 質汚濁法に記載された項目名)について、高濃度試料 や反応放置時間、反応測定温度など、さまざまな条件 における吸光度との関係や検量線の変動を調べた。ま た、分析値のバラつきについても検討を行った。なお、 本報で検討した項目は、その項目名を簡便に、シアン、 六価クロム、窒素、りん、ふっ素とした。

2 方 法

2.1 測定方法

本報の測定は、放置時間や反応温度など、特定の条件を除き JIS に基づいて実施した。検討した項目の JIS での測定条件を、表1 に整理した。シアンは前処理の蒸留を行い、4ーピリジンカルボン酸ーピラゾロン吸光光度法でシアン化物イオンを測定した。六価クロムは、前処理後にジフェニルカルバジド吸光光度法で測定した。窒素は、前処理で有機物を分解し、アンモニア性窒素、有機態窒素等の窒素化合物をすべて硝酸態とし

て、紫外線吸光光度法で測定し、窒素濃度に換算した. りんは、同じく前処理で有機物を分解し、りん化合物 をりん酸イオンとして、モリブデン青(アスコルビン 酸還元)吸光光度法で測定した. ふっ素は前処理の蒸 留を行い、ふっ化物イオンとし、ランタンーアリザリ ンコンプレキソン吸光光度法で測定した. なお、試薬 の調製及び定容には超純水(Milli-Q水)を使用した.

今回検討した項目では、測定波長は、窒素の 220nm が最も小さく、りんの 880nm が最も大きい. 放置時間 は、ふっ素が約1時間と最も長い. また、定量範囲は、シアンの 0.5μg が最も低い. 測定に用いる試料の量(発色試料分取量) は六価クロムが最大 40mL、シアンは 最小 10mL であった.

2.2 標準液濃度

標準液は市販品を使用した. 希釈した中間標準液を作製して冷蔵庫内で保管し、測定時に希釈して、超純水のブランクを含む6点以上の検量線を作成した.

本報での検量線の標準液濃度は、シアン、六価クロム及びふっ素については、表1の最終定容量の濃度で示し、窒素及びりんについては、発色試薬添加前の試料量 (25 mL) の濃度で示す。

検量線は最小二乗法で作成し、回帰直線式、決定係数(R2)を算出した.決定係数は、相関係数(R)を2乗した値である.

2.3 測定装置

分光光度計は、島津製作所製の UV2550 (10mm セル使用) と UV1850 (50mm セル使用) を用いた. それぞれ、自動注入装置(島津製作所製シッパー160L 形) を附属している. 恒温器は、ヤマト科学製 IN604 を使用した.

表 1 測定条件

	測定	定量	繰返	発色試料	発色試料	反応	放置	最終	中間標準液	検量線	検量線
項目	波長	範囲	精度	分取量	添加量	温度	時間	定容量	濃度	分取量	濃度範囲
	(nm)	(μg)	(%)	(mL)	(mL)	(°C)	(分)	(mL)	(μg/L)	(mL)	(mg/L)
シアン	638	0.5~9	2~10	10	10	25	約30	50	1	0.5~9	0.01~0.18
六価クロム	540	2~50	3~10	40	1	15	約5	50	2	1~25	0.04~1
窒素	220	5~50	3~10	25	5	-	-	30	20	1~10	0.8~8
りん	880	2.5~75	2~10	25	2	20~40	約15	27	5	0.5~15	0.1~3
ふっ素	620	4~50	3~10	30	5	-	約60	50	2	2~25	0.08~1

3 結果と考察

3.1 吸収曲線

検討した項目の吸収曲線は、JIS 詳解工場排水試験 方法⁴⁾(以下「JIS 詳解」という)に示されており、測 定波長には、シアン、六価クロム、りんには極大吸収 (ピーク)があり、窒素とふっ素にはピークがない.

ピーク付近の波長の吸光度の測定では、波長の差(ずれ)による吸光度の変動は小さく、ピークから離れるほど、波長のわずかなずれで吸光度の変動が大きくなることが考えられる.

3.1.1 シアン

シアン溶液の吸収曲線の経時変化を図1に,吸光度の経時変化を図2に示す.発色試薬添加後,時間経過とともに吸収曲線のパターンが変化(ピークシフト)する.

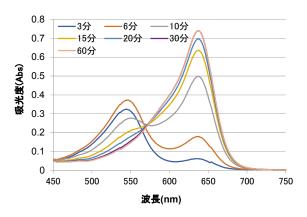


図1 シアン溶液の吸収曲線の経時変化

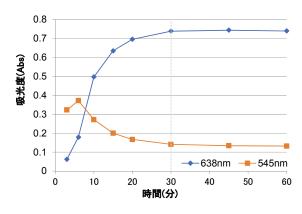


図2 シアン溶液の吸光度の経時変化

シアン溶液では、発色試薬添加後の溶液の色が桃色、紫色、群青色、青色と変化する. 試薬添加3分後は、550nm付近にピークが確認できたが、時間経過ととも

に550nm付近のピークは減少し,測定波長である638nm 付近にピークが確認できた. 全シアンの放置時間である30分後には,550nm付近のピークは消滅し,638nm 付近にピークのある吸収曲線となった.

3.1.2 六価クロム

六価クロム溶液に発色試薬を添加すると、速やかに 紅色に発色する. その吸収曲線は、540nmにピークが ある. 発色試薬添加 5 分後以降の吸収曲線は JIS 詳解 に示されているとおりであった.

3.1.3 窒素

窒素は前処理し、硝酸イオンに変化させて、測定するが、硝酸イオンの吸収曲線は、紫外領域に吸収帯がある。窒素溶液各濃度の吸収曲線を図3に示す。塩化物イオンが200nmに吸収をもつためわかりにくいが、測定波長である220nmに吸収が見られた。

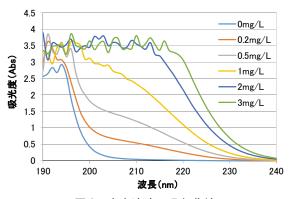


図3 窒素溶液の吸収曲線

3.1.4 りん

発色試薬添加後のりん溶液の吸収曲線を図4に示す. りん溶液の吸収曲線は、測定波長である880nmの他に720nm付近にもピークがある.りんの放置時間である15分後の720nmにおける吸光度は、880nmの吸光度の約70%であった.

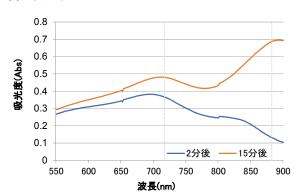


図4 りん溶液 (発色後) の吸収曲線の経時変化

3.1.5 ふっ素

ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法では、発色試薬添加後に、ブランク(超純水)では赤紫色になるが、ふっ素を含む溶液では、青紫色となる。 色調は類似しており、低い濃度の場合、目視でふっ素が含まれかどうかを見分けることは難しく、濃度の推定も難しい。そこで、ブランクとふっ素を含む溶液の違いを確認するためにそれぞれの吸収曲線を詳細に調べた。

ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法でブランクとふっ素溶液の吸収曲線を,発色試薬を添加して10分後と60分後に測定した.吸収曲線の測定の際,発色試薬を添加していないブランクを対照とし,発色試薬添加後の10分後の吸収曲線を図5に,60分後のふっ素溶液の吸収曲線の変動を図6に示す.

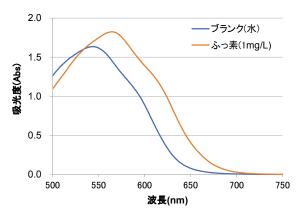


図5 ふっ素溶液の吸収曲線(10分後)

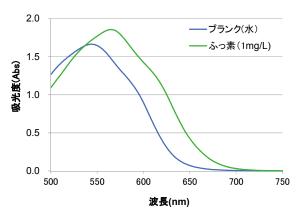


図6 ふっ素溶液の吸収曲線(60分後)

ブランクに発色試薬を添加しても,多くの項目は,無色で吸光度がほぼゼロであるが,ふっ素は比較的高い吸光度を示す.これは,ブランク(ランタンアリザリンコンプレキソン錯体)が吸収帯をもつことによる.

発色試薬添加後のブランクの吸収曲線は,545nm付近にピークをもっており,60分後,吸光度は増加した.また,ふっ素溶液の吸収曲線は,570nm付近にピークをもっており,60分後,吸光度はわずかに増加した.

次に、10 分後と 60 分後それぞれについて、ブランクを対照とした場合のふっ素溶液の吸収曲線の違いを図7に示す.

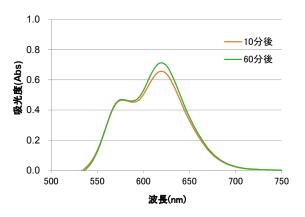


図7 ふっ素溶液の吸収曲線 (対照は発色ブランク溶液)

ふっ素の測定波長である 620nm付近にピークをもつ 吸収曲線となり、60 分後の吸光度は、約 0.7Abs であ り、10 分後と比較して吸光度が 0.06Abs 大きかった. このことから、ブランク(ランタンアリザリンコンプ レキソン錯体)とふっ素溶液(ふっ化物イオンーラン タンアリザリンコンプレキソン錯体)の吸光度の差が 最も大きくなる波長が 620nm であることがわかる.

発色試薬添加後、時間経過とともに吸収曲線のパターンは変化(ピークシフト)する. 吸光光度法では、ピーク付近の波長の吸光度の測定において、波長の差(ずれ)による吸光度の変動は小さい. ブランク溶液と試料溶液の差の吸収曲線(図 7)は、ふっ素の測定波長である、620nmにピークがあるが、それぞれの吸収曲線(図 5 及び 6)では 620nm はピークではない. 従って、わずかな波長のズレで吸光度が変動すると考えられる.

3.2 検量線の直線範囲

JIS には、検量線の作成で、中間標準液濃度と標準液分取量範囲と最終定容量が示され、検量線濃度範囲が規定されている。また、JIS 詳解には、検量線図(標準液濃度と吸光度の関係)が示されている。当センターで使用している分光光度計は、吸光度測光レンジ上

限が 5Abs であり、それ以上の吸光度の場合も 5Abs と表示される. 検量線の特性を確認するため、JIS に規定された濃度以上(数倍高い濃度)を設定し、その検量線について検討した.

シアン, 六価クロム, 窒素は 5Abs 付近まで検量線の直線性が保たれていたが, りんは規定された濃度範囲内で直線性をはずれ, ふっ素は規定された濃度上限のおよそ1.5倍高い濃度から直線性をはずれた(図8).

検体の濃度が予想以上に高く、検量線の範囲外にある場合は、その検体を希釈して再測定する。この場合、 検量線がシアン、六価クロム、窒素のように直線性を 保っていれば、希釈倍率を求めることが容易であるが、 そうでない場合は、希釈倍率には注意することが必要 である。また、検量線の直線範囲が大きい場合は、濃 度範囲の大きい検量線を作成することが可能となり、 希釈を行い再測定することは減ると思われるが、最小 二乗法により検量線を求めるため、高濃度では吸光度 のバラつきが大きくなり、測定値の正確さに欠ける。

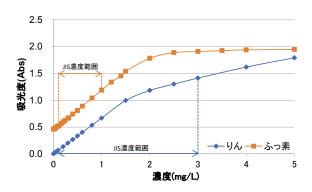


図8 りん及びふっ素の吸光度と濃度の関係 (高濃度を含む)

3.3 吸光度の時間変化

JIS では、発色試薬添加後の放置時間が示されている(表1).しかし、いずれも「約」と示されている時間である。発色試薬と測定物質の反応には、時間が必要でありが、反応が完了するまでは、吸光度が変化している。反応が完了すれば、吸光度は一定時間安定となるが、放置時間が十分でないと、測定中に反応が進み、吸光度が変化するおそれがある。反応完了後は、生成物の分解による吸光度の変化が考えられる。そこで、JIS で示されている放置時間を大幅に超過した状態において、時間経過により、どのくらい吸光度が安定した状態を保つのかを調べた。

六価クロム, りん, 窒素は, それぞれ規定された放置時間の吸光度と比較して, 300 分後の吸光度は, ほ

とんど変わらなかった.

検量線の決定係数はいずれの時間でも0.99以上であり,切片は原点付近であった.吸光度が経過時間により変化するため,それに伴って傾きは変化した.

試薬添加後のりん溶液 (1mg/L) とシアン溶液 (0.16mg/L) の吸光度の時間変化を図9に示す.

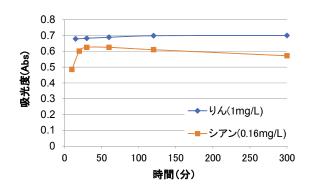


図9 りん及びシアンの吸光度の時間変化

シアンでは、30 分から 60 分の間に吸光度はピークに達し、その後ゆるやかに低下した。300 分後の吸光度は規定放置時間である 30 分と比較して約 8.5%減少した。

検量線の決定係数はいずれの時間でも 0.999 以上であり、切片は原点付近であった. 吸光度が経過時間により変化するため、それに伴って傾きは変化した.

発色試薬を添加したふっ素溶液とブランク溶液の時間経過と吸光度(対照は発色試薬を添加しないブランク)を図 10 に示す.

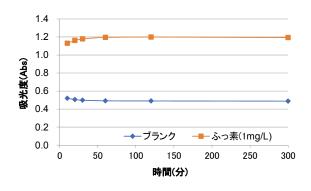


図 10 ふっ素の吸光度(620nm)の時間変化

ふっ素の反応試薬である, ランタンーアリザリンコンプレキソン溶液は測定波長で大きな吸収があるため, 検量線を作成するときは, 検量線が原点を通る直線となるよう, 試薬を添加したブランク溶液を対照液とする ふっ素では、規定された放置時間である 60 分から吸 光度の変動がゆるやかになり、120 分以降はわずかに 増加(ブランクは減少)してほぼ横ばいとなった.

10 分の吸光度と規定された放置時間である 60 分の 吸光度 (620nm) を比較すると, ふっ素溶液 (1mg/L) では,約 0.06Abs (5.6%) 増加し,ブランク溶液では, 0.03Abs (5.6%) 減少した. 一方,60 分から 300 分の 吸光度の変動は少なく,それぞれ-0.040Abs(-0.98%), 0.013Abs (0.2%) の変化であった.

試薬を添加したふっ素溶液 (1mg/L) の吸光度 (対 照は試薬を添加したブランク溶液) の時間変化を図 11 に示す.

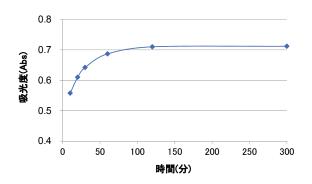


図 11 吸光度の変化 (ふっ素溶液の時間変化) (対象は試薬を添加したブランク溶液)

10分と60分の吸光度(620nm)を比較すると,0.20Abs(20%)増加したが,60分と300分では0.04Abs(3.3%)の増加であった.

また, 10 分から 300 分の検量線は, 切片は 0.011~-0.009 とほぼ原点を通る直線であり, 決定係数を求めると, 0.99 以上であり, 時間経過とともに, 1 に近い値となった.

検量線の傾きについて、時間経過とともに、吸光度の増加に伴って検量線の傾きは大きくなったが、60分から300分の変化はほとんどなく、0.036(2.5%)の増加であった.10分と60分との差は、0.12(12.9%)であった.時間ごとに検量線を示さなかったが、10分と60分で同じ検量線を使用すると、測定値に約10%の差が生じることになる.

3.4 反応温度の発色への影響

反応温度については、規定のある項目とない項目がある. 規定されていない項目については室温で測定している. 項目ごとの反応温度を、表1にまとめた.

温度による発色への影響について調べるために、一定温度下における標準液数5~6本の検量線の時間変化、 それらの決定係数を比較した.また、ある濃度の標準 溶液について、各温度条件の吸光度の時間変化を比較 した.手順は以下の通りである.

標準液を調製する超純水をあらかじめ恒温室内で一定の温度にし、標準溶液を調製した. 調製操作及び吸光度測定時以外は標準溶液を恒温器に入れ、一定温度を保った. 温度の設定は各項目の規定された反応温度を含んだ 15℃, 25℃, 35℃とした.

まず、シアンについて、反応温度である 25℃の結果 を図 12 に示す。また、標準溶液 (0.16mg/L) の吸光度 の時間変化を図 13 に示す。

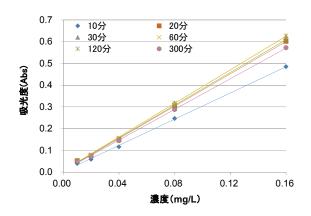


図 12 シアンにおける検量線の時間変化 (25℃)

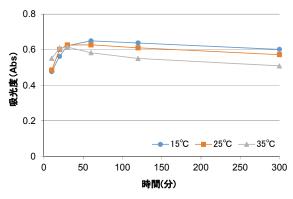


図 13 シアン標準溶液(0.16mg/L)の時間変化

吸光度は反応開始から30分から60分でピークに達し、その後下降するが、反応温度が高いほど吸光度の降下が早い傾向がみられた. なお、いずれの条件でも検量線の直線性は良好で、決定係数は0.999以上であった

次に、六価クロムについて、規定反応温度は 15 \mathbb{C} であるが、35 \mathbb{C} の温度における吸光度の変化を図 14 に、

また,標準溶液 (0.2mg/L) の吸光度の時間変化を図15に示す.

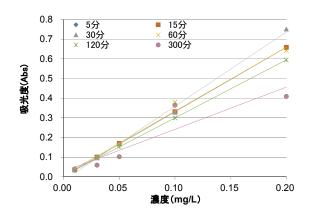


図 14 六価クロム (35℃) の検量線の時間変化

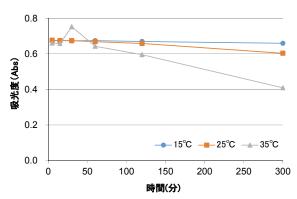


図 15 六価クロム標準溶液 (0.2mg/L) の時間変化

六価クロムについて,直線性は30分未満ではどの条件でも良好であった.35℃で発色させた標準溶液は30分経過すると決定係数にバラつきが見られるようになり,検量線の直線性が失われた.また,温度が高いほど分解速度が大きくなることが予想された.

次にふっ素について、設定条件における決定係数を表 2 に示す. なお、反応温度は規定されていない. 25 における検量線の時間変化を図 16 に、1.5 mg/L の標準溶液の吸光度の時間変化を図 17 に示す.

吸光度は反応開始から時間経過とともに上がり続けた. 先に述べた通り、規定放置時間である 60 分を超えると吸光度の増加はゆるやかになり、120 分を超えるとほぼ変化しなくなった. 反応温度が高いほど吸光度は低い傾向にあった. 直線性は 60 分以降であればすべての条件で良好であった.

また,窒素及びりんについては,どの条件でも吸光 度の時間変化が少なく,直線性についても良好であった.

表 2 ふっ素の検量線の決定係数

反応温度放置時間	15°C	25°C	35°C	
10分	0.9975	0.9885	0.9949	
20分	0.9967	0.9932	0.9963	
30分	0.9972	0.9949	0.9963	
60分	0.9987	0.9984	0.9982	
120分	0.9994	0.9996	0.9976	
300分	0.9998	0.9998	0.9988	

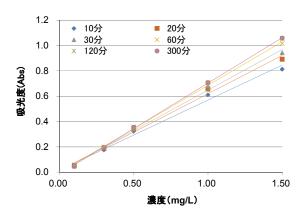


図 16 ふっ素 (25℃) における検量線の時間変化

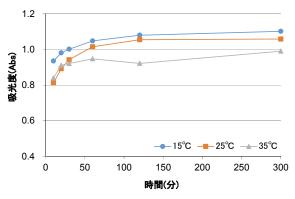


図 17 ふっ素標準溶液 (1.5mg/L) の時間変化

3.5 50mm セルの利用

50mm セルを使用する場合,光路長が10mm の5倍となり,吸光度は,10mm セルを使用した場合の約5倍となる.50mm セルを使用することで,感度が上がり,濃縮等の操作を省くことができる可能性がある.

六価クロムについて、 10mm セル, 50mm セルの吸 光度と濃度の関係を図 18 に示す. 3.6Abs に達すると, その後の吸光度は横ばいとなる. 直線関係が見られることから, 低い濃度の検体の感度は上昇し, 10mm セルで測定が不可能な濃度域での測定が可能となる. しかし, にごり等の妨害が大きくなる可能性もある.

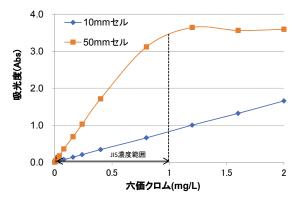


図 18 10mm セル及び 50mm セルの六価クロム濃度と吸 光度

次に、ふっ素についても、10mm セル、50mm セル の吸光度(対照は試薬を添加したブランク溶液)とふっ素濃度の関係を図19に示す.

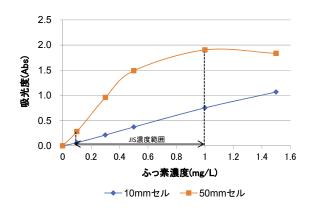


図 19 10mm セル及び 50mm セルのふっ素濃度と吸光度

10mm セルを用いた場合, ふっ素の濃度が 1.5mg/L 以下で, 直線関係が見られる. 一方, 50mm セルの用いた場合は, ふっ素濃度が 0.5mg/L 付近までは直線関係であるが, それ以上の濃度では横ばい傾向となり, JIS 規定の検量線濃度範囲を測定することが不可能となる. これは, 発色試薬を加えたブランク溶液の吸光度が 2.0Abs を超えており, ふっ素溶液では, このブランク値を差し引くことになることから, 50mm セルを用いた測定の濃度域は非常に狭くなるためである. 従って, ふっ素については, 50mm セルを用いた吸光度の測定は難しいと思われる.

3.6 検量線の測定ごとの変動

当センターでは、検量線は原点を含む6点で作成することとしている。年間(平成31年4月~令和2年3月)を通じた検量線の変動状況を確認するため、測定ごとの検量線の傾き、切片及び決定係数を表3に示す。

決定係数は、いずれの項目も、平均値が 0.99 以上であった.標準偏差、変動係数は、りんが最も低く、シアンが最も高かった.

回帰直線の切片は小さな値であり、平均で、±0.005 以下であり、原点近くであった。また、傾きの標準偏差、変動係数は、シアンが高く、窒素及びりんが低かった。

表3 検量線の変動

項目	=	傾き	切片	決定係数 (R2)
	平均	3.7949	0.0016	0.9991
シアン (n=36)	標準偏差	0.2519	0.0054	0.0025
(11-30)	変動係数	0.0664	3.4511	0.0025
1/11/11/11	平均	3.3022	-0.0011	0.9996
六価クロム (n=44)	標準偏差	0.1142	0.0032	0.0010
(11 11)	変動係数	0.0346	-2.7818	0.0010
m ±	平均	0.2202	-0.0010	0.9995
窒素 (n=25)	標準偏差	0.0052	0.0042	0.0006
(,	変動係数	0.0238	-4.0958	0.0006
	平均	0.6696	0.0003	0.9999
りん (n=28)	標準偏差	0.0075	0.0026	0.0001
(==)	変動係数	0.0112	9.1810	0.0001
` =	平均	0.6934	0.0049	0.9980
ふっ素 (n=24)	標準偏差	0.0314	0.0150	0.0020
, ,	変動係数	0.0452	3.0660	0.0020

4 ま と め

吸光光度法におけるシアン, 六価クロム, 窒素, りん, ふっ素について, 通常測定を行っている波長付近の吸収の挙動(極大吸収)及び波長の特性を視覚的に確認した.シアン, 六価クロム, りんには測定波長において極大吸収(ピーク)があり,シアンとふっ素には吸収曲線のパターン変化(ピークシフト)がみられた.

検量線の直線範囲について、シアン、六価クロム、 窒素については、高濃度まで直線性が保たれていた. りんは規定濃度範囲内で、ふっ素は規定濃度範囲を超 えると直線性をはずれた.

吸光度の時間変化について、六価クロム、りん、窒素はそれぞれ規定された放置時間の吸光度と比較して300分後もほとんど変化はみられなかった。一方、シアンは30分から60分の間にピークに達した後ゆるやかに低下した。また、ふっ素は60分から変動がゆるやかになり、120分以降はほぼ横ばいの吸光度であった。

反応温度の発色への影響について、シアンは反応温度が高いほど吸光度の低下が早く起こったが、直線性は保たれていた. 六価クロムは35℃の高温で発色させると30分経過後より直線性が失われた.ふっ素は反応温度が高いほど吸光度は低い傾向にあったが、いずれの温度でも規定された放置時間後の直線性は良好であった.

吸光光度法による測定の原理, JIS で示されている 放置時間や反応温度の条件を変えて分析を行った場合, 分析結果にどのような影響を与えるか, という知見は, 分析者にとって必要な知識である. 集積したデータは, 標準作業手順書と併せて分析法の理解を深められるよ う活用していきたい.

謝 辞

本研究のデータは水大気環境課内田みさ氏,知多農 林水産事務所鈴村朋子氏,東三河総局環境保全課中西 輝展氏のご協力により積み重ねられたものです.ここ に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本規格協会:工場排水試験方法(追補 1) JIS K 0102:2019
- 2) 近藤笑加,立野雄也,有冨洋子:工場排水等のふっ 素測定精度の向上に関する研究,三重保健環境研究 所年報,21,76-81 (2019)
- 3) 常政典貴,中冨光信,馬部文恵,小中ゆかり,佐伯 彩路,橋本和久,尾川健,今村光徳:ふっ素及び その化合物分析法の検討(2),広島市衛生研究所年 報,21,56-59(2002)
- 4)並木 博編集:詳解工場排水試験方法[JISK0102:2019] (改訂 6 版) (JIS 使い方シリーズ)日本規格協会

(2019))

5) 山下和子,中田龍夫,川崎英也,荒川隆: ESI-MS による La(III)-アリザリンコンプレキソン(ALC)-フッ化物溶液中の化学種の分析, BUNSEKI KAGAKU, 65 (1), 39-43 (2016)