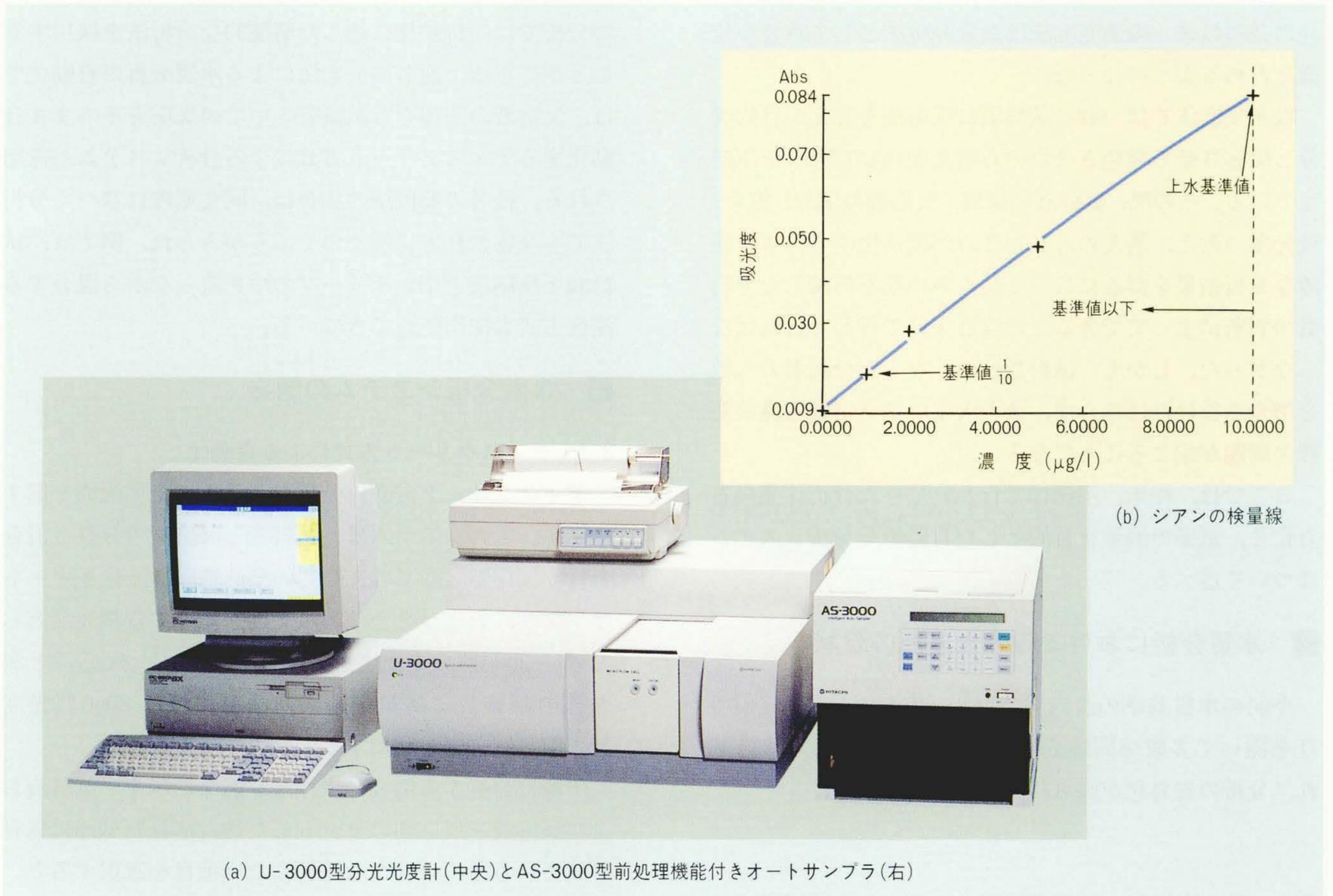


# 有害物質の自動吸光分析システム

Intelligent Automated Systems of Absorption Spectrophotometry for Harmful Substances

薛 育明\* Yu-Ming Hsueh  
黒石 忠文\*\* Tadafumi Kuroishi  
前小屋 千秋\*\* Chiaki Maekoya  
山本 秀雄\*\* Hideo Yamamoto



(a) U-3000型分光光度計(中央)とAS-3000型前処理機能付きオートサンブラ(右)

(b) シアンの検量線

**水質分析の自動化システム** 試料の前処理から測定までの全工程を自動的に行うシステム(a)の導入により、水質分析の分析精度の向上だけでなく、省力化、迅速化にも貢献できるようになった。標準液を分析したときのシアンの濃度とAbs(吸光度)の関係を表す検量線を(b)に示す。水質基準値の $\frac{1}{10}$ レベルでも十分測定できることがわかる。

上水および公共用水の水質基準が改正され、規制対象項目が増えて基準値も強化された。その中でシアン、フッ素など9項目が吸光光度法で分析することになっている。

吸光光度法は、試料水に反応液を混合させたときに発色する溶液の濃淡から分析目的項目の濃度を求める方法である。この分析法は試料液の採取、反応液の添加、混合、吸光度の測定などの操作が必要で

ある。従来、これらの操作は手操作で行われてきたが、省力化のためには自動分析システムが要求されていた。

そのため、わが国で定めている分析法の操作手順に準拠したディスクリート方式と、試料液と反応液を細いチューブの中を流しながら混合する流れ方式の2種類の自動分析システムを開発した。

\* 日立製作所 計測器事業部 工学博士 \*\* 日立製作所 計測器事業部

## 1 はじめに

物質の色に着目し、試料液の色を標準液の色と比較して目的成分の濃度を測定する比色法は、古くから分析法として使用されてきた。従来、色の濃淡は肉眼によって比較されてきたが、非常に薄い色または微小な色変化までは判別できなかった。この判別を可能とした分光光度計の発明以来、吸光光度法は微量分析法として重要な位置を占めるようになった。

吸光光度法では一般に試料液に反応液を加え、目的成分と反応させて発色させたのち吸光度(色の濃淡)を測定している。その際、試料液の採取、反応液の添加、混合、吸光度の測定、濃度の計算などの作業が生ずる。より正確な分析結果を得るには、これらの作業を熟練した分析者の判断によってできるだけ同じ条件で行わなければならない。しかも、試料数が多くなると分析者の人数を増やさなければならず、また大量の試薬消耗と廃液処理の問題が生じることになる。

ここでは、従来、手操作で行われていた分析作業の省力化と、試薬の減量を目的とした自動吸光分析システムについて述べる。

## 2 水質分析における吸光光度法の現状

今回の水質基準の改定<sup>1)</sup>に伴い、測定方法も一部の項目を除いて多成分同時分析が可能な機器分析に移行され、分析の省力化が図られている。

表1 吸光光度法による有害物質の測定方法 水質基準改正に伴って吸光光度法で測定する試料数が増加し、分析作業の省力化が求められる。

項目	基準値		測定方法
	上水	公共用水	
シアン	0.01 mg/l以下	全シアン 検出されない (0.1 mg/l以下)。	ピリジン・ピラズロン法 4-ピリジんカルボン酸 ピラズロン法
硝酸酸性、亜硝酸性窒素	10 mg/l以下	10 mg/l	ナフチルエチレンジアミン法
フッ素	0.8 mg/l以下	0.8 mg/l以下	ランタンアリザリンコンプレキソン法
鉄	0.3 mg/l以下	—	フェナントロリン法
陰イオン界面活性剤	0.2 mg/l以下	—	メチレンブルー-クロロホルム法
フェノール類	0.05 mg/l以下	—	アミノアンチピリン法
色度	5度以下	—	透過光測定法
クロム(六価クロム)	—	0.05 mg/l以下	ジフェニルカルバジド法
ホウ素	0.2 mg/l以下	0.2 mg/l以下	メチレンブルー吸光光度法 クルクミン法

吸光光度法を測定方法とする項目および基準値を表1に示す。分析試料数が増加したり分析値の精度管理が要求されていることから、分析作業の省力化のための自動化が求められてきている。

水質分析を自動化する場合、水道水や公共用水の分析のように法律に基づく分析は、公定法の分析手順をそのまま踏襲する必要がある。処理水などの自主管理のための分析では、自動化に適した簡便的な分析法を採用することができる。前者の公定法による水質分析の自動化では、反応液の添加など試験管の中での反応をそのまま自動化するディスクリット方式による分析システムが採用される。後者の簡便法の場合は、同じ原理に基づく分析法でも反応の仕方に種々のくふうがみられ、例えば、試料液と反応液を細いチューブの中を流しながら混合する流れ方式も採用されてきている。

## 3 自動分析システムの開発

### 3.1 ディスクリット方式による自動化

ディスクリット方式の分析システムの全体構成を図1に示す。このシステムは、試料液と反応液の分取と混合を行う反応部としてのAS-3000型前処理機能付きオートサンプラ、および発色液の吸光度を測定する測光部としてのU-3000型分光光度計で構成している。反応部と測光部の制御および測定結果の演算にはU-3000型光度計の演算制御部を利用する。

実際に分析する場合の操作法を図2に示す。試料液および反応液を反応部にセットした後、演算制御部に保存されている分析条件から分析したい項目を選択すると、反応部および測光部の測定条件が設定される。次に、スタートボタンを押すと分析が開始され、分析結果が打ち出される。

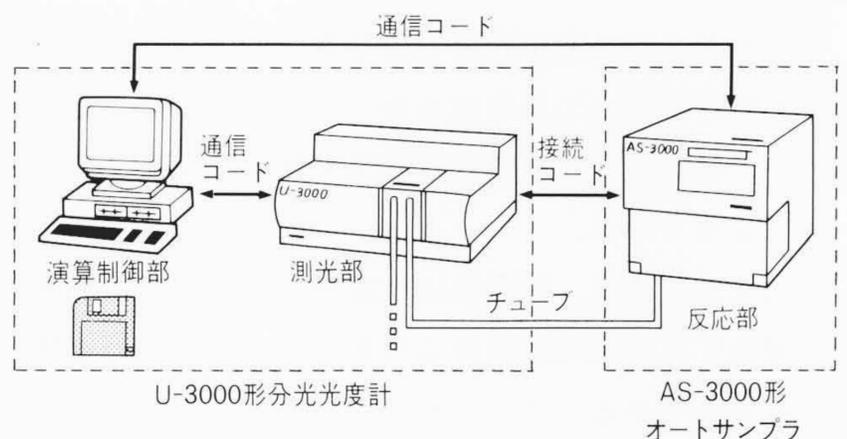


図1 ディスクリット方式の構成 あらかじめ設定してある分析条件に従って、反応部および測光部を制御し、反応部の中の試料を発色させたのち、測光部で吸光度を測定して分析結果を出力する。

操作法

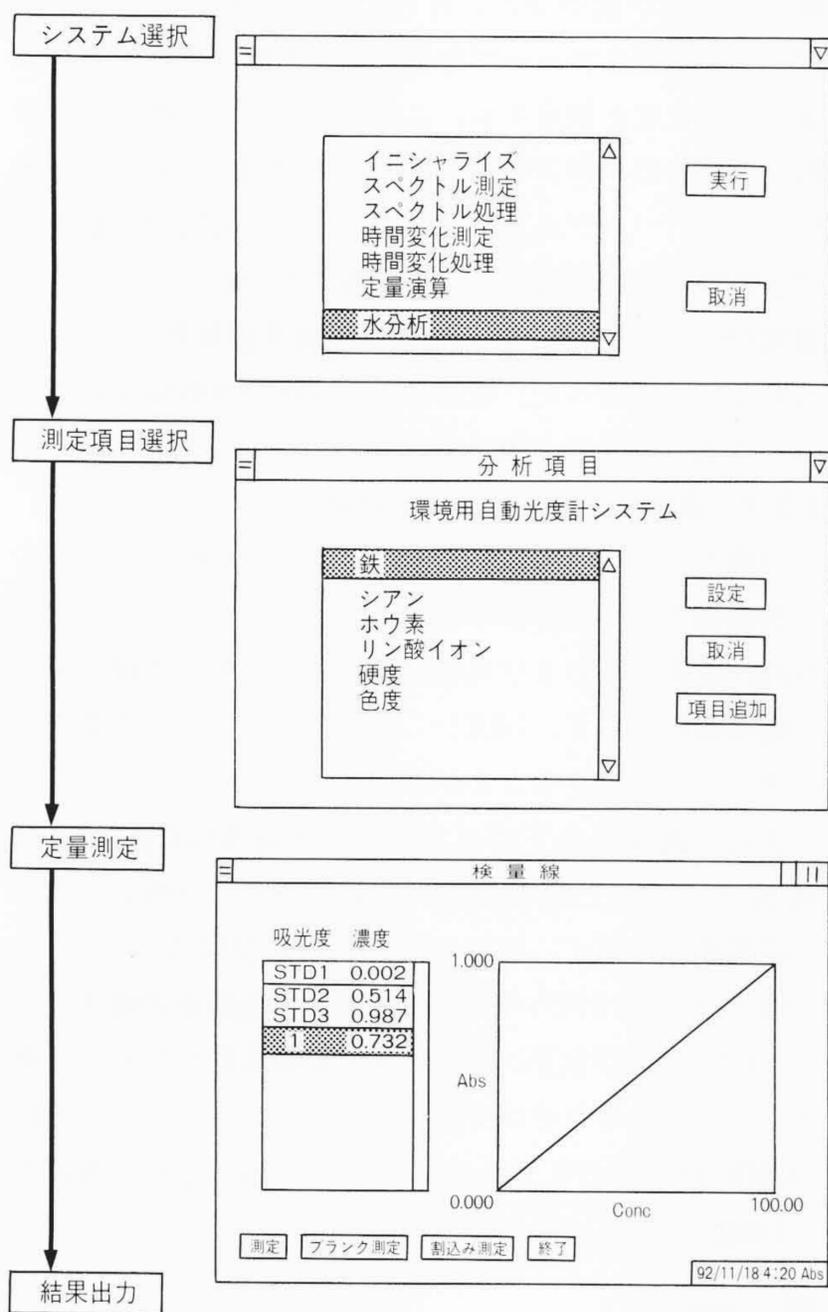


図2 ディスクリット方式の初期操作 CRTの画面から分析したい項目を選ぶと分析条件が自動的に設定されるので、簡単に操作できる。

このシステムの特長は次のとおりである。

- (1) プッシュボタン方式であるので、熟練者並みの正確な分析が簡単にできる。
- (2) 試験管内で反応を起こさせるので、試薬の消費が少量で済む。
- (3) 試薬の排出量が少ないので、分析済みの廃液の処理の負荷が少なくて済む。
- (4) 多項目成分の試料の分析に有効である。

3.2 流れ分析方式による自動化

流れ分析法は、試料液や反応液を細いチューブの中を流しながら混合して発色した後、その吸光度を測定する方法である。一連の操作を連続的に行うことができるので、自動化が比較的容易である。流れ分析方式には、種々の化学種を分離して定量する分離モードと、そのまま定

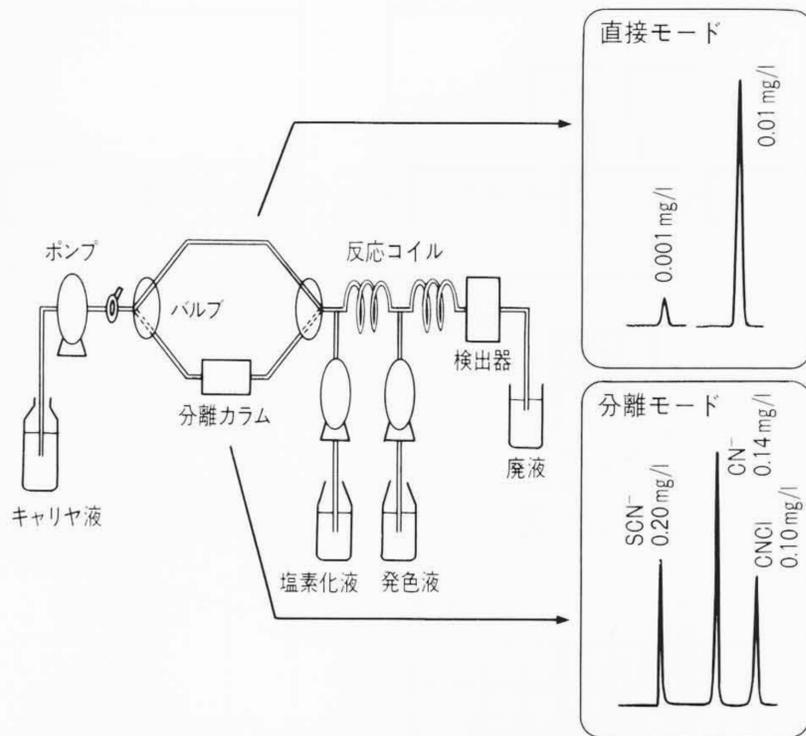


図3 流れ分析の流路と応答曲線 直接モードによるシアンの分析と分離モードによる化学形態別の分離分析が、バルブを切り換えることによって簡単に選択できる。

量する直接モードがある。分離モードと直接モードは通常は別々の分析システムであるが、これら2種類のモードが適用できる分析システムを開発した。このシステムの流路を図3に示す。バルブを切り換えることによって分離モードと直接モードが選択される。一方の流路では、試料が移動する間に反応液と混合されて光度計に到達するので、そのときの吸光度の変化から複数の分析目的成分の濃度をまとめて求めることができる。他方の流路では、試料は分離カラムを通して移動するので、各成分は分離されて検出器に到達する。化学形態別に定量する必要があるときに有効である。この方式には次の特長がある。

- (1) 流れ分析法であるので、外部からの汚染を防ぐことができる。
- (2) 分離モードでは有害物質の化学形態別の状態がわかるので、有害物質の混入原因を推定しやすい。
- (3) 直接モードでは1～2分で分析できるので、分析試料の数が多い場合に適する。
- (4) 1台の分析システムで、2種類の分析モードを選択できる。

3.3 応用例

ディスクリット方式と流れ分析方式をシアンの分析に応用した例について述べる。シアンは致死量がKCN(シアン化カリウム)で1.15～0.3gと猛毒であるため、水質基準も厳しく管理されている。シアン化合物にはCN-

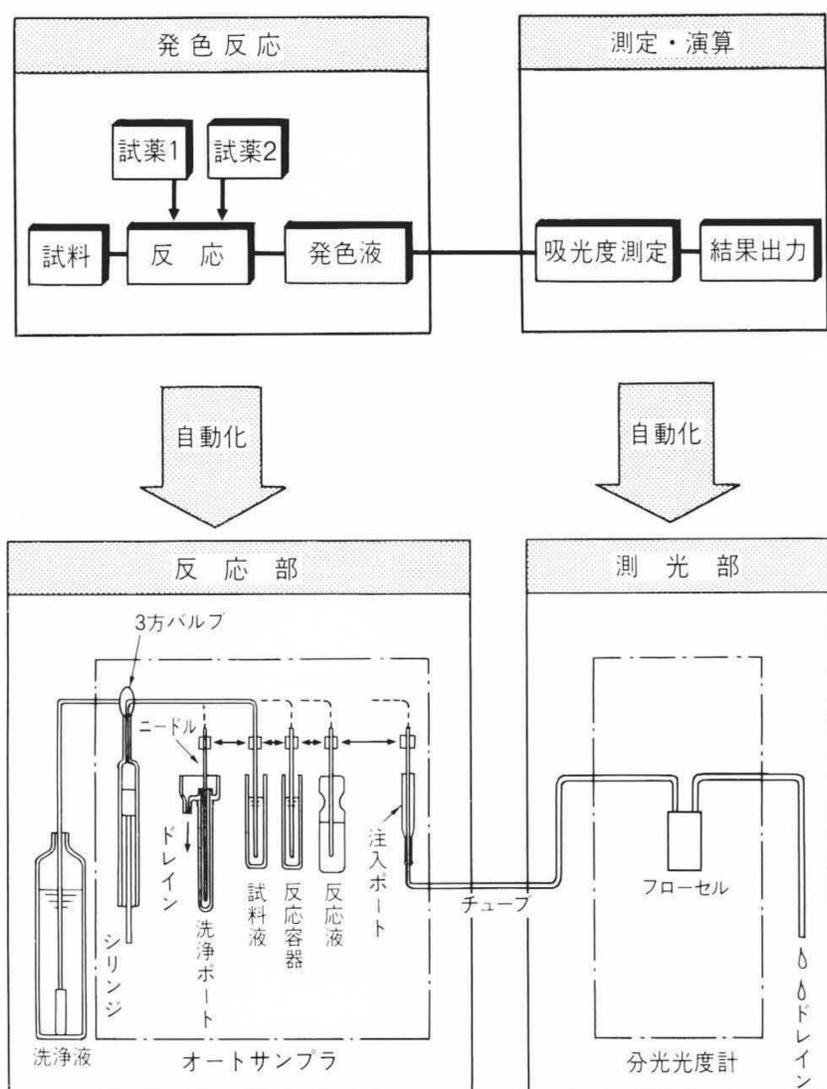


図4 ディスクリート方式の模式図 反応部(オートサンブラ)のニードルより、試料液と反応液の一定量を反応容器に分取し混合させる。反応後の呈色溶液を光度計のフローセルに送って吸光度を測定し、目的成分の濃度を求める。

(シアンイオン),  $\text{SCN}^-$ (チオシアン酸イオン),  $\text{CNCl}$ (塩化シアン)などあり、これらを合わせてシアンと定義されている。

分析法は、試料水に塩素化液としてクロラミンT溶液を加えてシアン化合物を塩化シアンとした後、発色液として4-アミノカルボン酸-ピラゾロン溶液を添加し、生成した青色の620 nm付近の吸光度を測定して、シアン濃度を求めるものである。

### 3.3.1 ディスクリート方式による分析例

ディスクリート法の操作法の模式図を図4に示す。反応部の試料ラックにシアン濃度既知の標準液および未知試料を、反応ラックに空の試験管を、試薬ラックに反応

液をそれぞれセットする。スタートボタンを押すと試料液と反応液が混合され、青色の溶液が調製される。次に、この溶液をチューブを通して光度計のフローセルに送り、吸光度を測定する。この方法によって標準液を分析したときのシアンの濃度とAbs(吸光度)の関係を表す検量線を27ページ右上のグラフに示す。同図から基準値の $\frac{1}{10}$ の濃度まで正確に分析できることがわかる。シアン濃度が0.01 mg/lのときの分析精度は変動係数で5.3%と良好な結果であった。廃液は、1試料の分析について10 mlと手操作の $\frac{1}{5}$ であり少量である。

### 3.3.2 流れ分析方式による分析例

分離モード<sup>2)</sup>と直接モードでシアンを分析したときの応答曲線を先の図3に示す。同図の右上のグラフは、試料液、塩素化液および発色液を直接混合する直接モードの応答曲線を示す。同図から0.001~0.01 mg/lの濃度のシアンが分析できることがわかる。

また、図3の右下のグラフは、水道水に $\text{CN}^-$ および $\text{SCN}^-$ を混合した試料液を、分離モードで分析したときの応答曲線を示す。添加した $\text{CN}^-$ および $\text{SCN}^-$ のほかに $\text{CNCl}$ が検出されている。この $\text{CNCl}$ は水道水の塩素によって $\text{CN}^-$ および $\text{SCN}^-$ が酸化されて生成されたものである。3成分がそれぞれ分離されて検出される。それぞれの濃度は $\text{SCN}^-$ が0.2 mg/l,  $\text{CN}^-$ が0.14 mg/l,  $\text{CNCl}$ が0.1 mg/lである。

## 4 おわりに

ここでは、上水および公共用水の吸光光度法による分析法の自動化について述べた。試料液と反応液を試験管の中で反応させた後でこの溶液の吸光度を測定するディスクリート方式は、分析試料が比較的少なく、分析項目が多い場合に適する。試料液と反応液を細いチューブの中を流しながら混合する流れ分析方式は、分析項目は限られるが短時間で分析することができ、また分析モードを選択することによって有害物質の化学種別の定量ができる。

## 参考文献

- 1) 八木, 外: 水道水質に関する基準の制定と運用について, 水道協会雑誌, 62, 3, 7(1993)
- 2) 日本水道協会: 上水試験方法(1993年版)