



# 愛研技術通信

掲示板：法令・告示・通知

## 温泉成分の定期分析の義務化

温泉の成分分析は、温泉を公共の浴用又は飲用に供する場合、温泉の成分等の掲示が必要である。これまでは、環境省通知（昭和53年5月15日環自施第213号）にある「再分析についてはおおむね10年ごとに見直すことが適当である」という行政的指導にとどまっていたが、ここ数年の表示偽装問題や、国民的な温泉への関心の高さから、温泉成分等についての情報提供の充実が求められていた。

このたび、政令に定める期間ごとの定期的な成分分析を義務づける等の「温泉法の一部を改正する法律案」が可決され、平成19年4月25日に公布された。この改正で、成分分析は10年ごとに登録分析機関で実施し、最新の結果を都道府県知事等に届けた上で、掲示することに改められた。なお、施行は公布の日から6ヶ月を超えない範囲内とされ年内に施行されるが、定期的な成分分析の義務は平成22年1月1日から発生する経過措置がおかれている。

愛研詳報(2007) 第28巻, 第4号

## オートアナライザー分析装置によるクロムメッキ液中の

### 珪弗化ナトリウムの定量

石神 昇

#### 1. はじめに

珪弗化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、分子量 188.1、無色結晶、水に難溶) はクロムメッキ液中で触媒として添加される。クロムメッキ液中の珪弗化ナトリウムの濃度はメッキ製品の仕上がりを左右し、メッキ工場ではこの濃度管理が重要となっている。

珪弗化ナトリウムの定量は、従来 JISK0102.34.1 のランタン - アリザリンコンプレキソン吸光光度法によりクロムメッキ液中のフッ素を定量し、分子量換算で珪弗化ナトリウムの濃度を算出している。フッ素の定量は前処理から吸光光度法までの定量に長時間を要し、なかでも前処理操作は複雑で工程管理に注意をはらう必要がある。しかし、オートアナライザー分析装置を導入することにより、フッ素の定量に要する分析時間が大幅に短縮され、分析操作も容易に行えることが期待される。

そこで、この装置を使用してメッキ液中におけるフッ素の定量方法の検討を行ったところ良好な結果を得たので、本報告では、手分析によるフッ素の定量方法ならびにオートアナライザー分析装置の原理及び定量方法を概観し、両法による分析結果について 2、3 の考察を行う。

#### 2. 分析方法

##### 2.1 手分析によるフッ素の定量方法

手分析によるフッ素の定量方法は、試料をアルカリ性にして、濃縮後、酸性条件下で蒸留する。ランタン - アリザリンコンプレキソン溶液と留出液中に含まれるフッ化物イオンとを反応させ、青色に発色する複合錯体を生成させ、その吸光度を測定する。すなわち、サンプルの蒸留によるフッ素イオンの分離操作、ランタン - アリザリンコンプレキソン吸光光度法によるフッ素イオンの定量操作の 2 段階に分けられる。

##### 蒸留操作

サンプルを 20 倍希釈し、そこから 10ml を蒸留フラスコに分取する。次に、二酸化ケイ素 1g、リン酸 1ml 及び過塩素酸 40ml を加える。留出液の受器には水 20ml を加え、先端は水面下に保つ。なお、受器中の溶液は、フェノールフタレインを数滴と水酸化ナトリウム溶液を数滴加えておき、蒸留が終わるまで微紅色を保つように必要に応じて水酸化ナトリウム溶液を加える。蒸留フラスコを直接加熱し、蒸留フラスコ内の液温が約 140 に達してから  $145 \pm 5$ 、留出速度を 3~5ml に調節し、受器の液量が約 220ml になるまで蒸留を続ける。蒸留が終わった後、留出液に硫酸(1+35)を微紅色が消えるまで滴下し、溶液を 250ml に定容する (図 1)。

##### 定量操作

蒸留操作で得た留出液から 30ml 以下の適量を 50ml 容メスフラスコに分取する。そこにアルフッソン溶液 5ml、アセトン 10ml を試料溶液に加えた後、水を加えて 50ml に定容し、1 時間放置する。別に、水 30ml をブランク溶液として同様の発色操作を行う。発色させた試料溶液の一部を吸収セルに取り、波長 620nm 付近の吸光度を測定し、試料中のフッ化物イオンの濃度 ( $\text{mg F}^{-1}$ ) を算出する (図 2)。

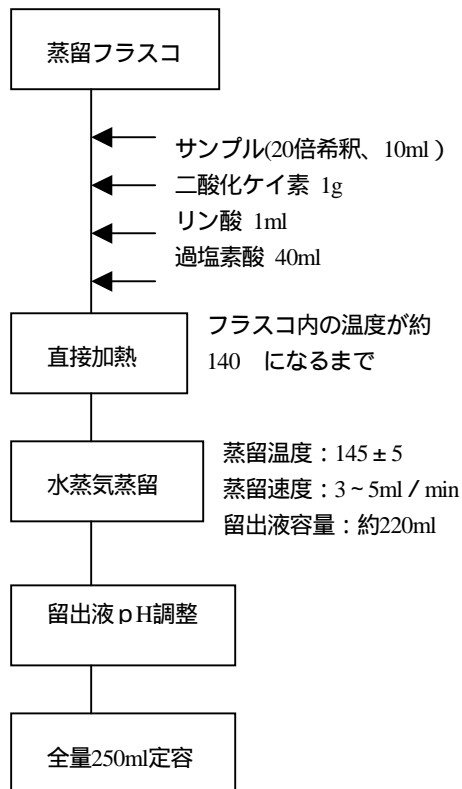


図1 蒸留操作

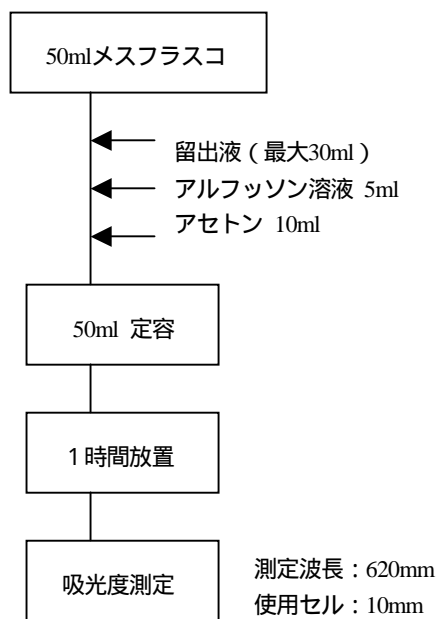


図2 定量操作

手分析によるフッ素の定量方法の問題点は次の2つに集約される。

(1) 分析時間

蒸留操作では、蒸留温度を 145 ± 5 と厳しい条件で蒸留することが必要であり、この条件を満足しないと検体中のフッ素イオンの回収率に大きな影響を与える。つまり、蒸留操作中はなかなか目が離せない状態になる。留出液量も約 220ml と多いため、蒸留時間が長くなる。定量操作では、発色試薬を加え1時間放置しなければならない。

(2) 試料の性状

メッキ液中にはクロムが多量に存在している。蒸留操作において稀にクロム酸ミストが発生し、留出液に混入することがある。このような場合、留出液はわずかに着色し、発色操作にも影響がある。

2.2 オートアナライザー分析装置の原理及び定量方法

オートアナライザー分析装置(ブラン・ルーベ社製 AA - 3)は、手分析で行っていた サンプリング、試料成分の分離、試薬の添加と混合、定量成分の検出、データ処理等の各操作を自動化した分析装置である。本法で使用した装置は、試薬を含む液体を細いチューブ中に流し、その中に連続して試料溶液を打ち込む自動連続法と呼ばれる方法である。試薬は、別のチューブを通じて試料を含むチューブに加えられる。反応生成物は、流れによって検出系のフローセルで検出されたのち、廃棄される。また、この装置は、「気節法」と呼ぶ方式を用い、サンプラーから試料を吸引し、空気により流れを分節する。試料と試料の間には、洗浄サイクルが入り、相互汚染を防ぐ。試料は、試薬の流れと合流したのち、らせん状ガラスコイルで混合され反応する。チューブ内の気節は検出器導入前に取り除かれる。この装置で使用する検出器はフィルターフォトメーターで、干渉フィルターを装着したものである。この方式の特徴は、流れに空気をポンプチューブで導入し、流れが一連の液体と空気の節よりなる点である。気節は、溶液の混合を促進し、チューブ壁に残りがちな試料を洗い出し、試料間の相互汚染を防ぐ作用がある。

分析装置で定量を行う前の処理操作として、メッキ液中のクロムの除去がある。方法としては、検体 20 倍希釈したものを 5ml をビーカーに分取する。そこに、六価クロム吸着用キレート樹脂を加えて約 10 分攪拌する。溶液の色が透明になり、六価クロムがキレート樹脂に吸着されたところでろ過し、100ml に定容する。この溶液を試験溶液としてオートアナライザー分析装置で定量する。

3. 分析結果

手分析とオートアナライザー分析によるクロムメッキ液中の珪弗化ナトリウムの分析結果を表1に示す。検体は、実際にメッキ工場で使用されているメッキ液を分析に供した。それぞれの分析方法でフッ素イオン濃度を定量し、分子量換算 ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6 / \text{F}_6$  1.649) を行い定量結果とした。計算方法を以下に示す。

$$\text{手分析 } F(\text{mg/L}) = (F(\mu\text{g}) \times 250\text{ml} \times 20) / (\text{留出液分取量}(\text{ml}) \times 10\text{ml})$$

$$\text{オートアナライザー分析 } F(\text{mg/L}) = \text{試験溶液濃度}(F \text{ mg/L}) \times 20 \times 20$$

$$\text{分子量換算 } \text{Na}_2\text{SiF}_6(\text{g/L}) = F(\text{mg/L}) \times 1.649 / 1000 (\text{Na}_2\text{SiF}_6 / \text{F}_6 \text{ 1.649})$$

表1 各分析方法による珪弗化ナトリウムの定量結果

試料番号	手分析		オートアナライザー分析	
	F (mg/L)	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (g/L)	F (mg/L)	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (g/L)
試料1	887.2	1.463	810.4	1.336
試料2	983.6	1.622	990.2	1.632
試料3	955.1	1.575	915.2	1.509
試料4	730.7	1.205	739.2	1.219
試料5	1014.5	1.673	862.2	1.421
試料6	677.4	1.117	688.6	1.135
試料7	1721.6	2.839	1642.4	2.708

#### 4. 考察及びまとめ

両法による珪弗化ナトリウムの定量結果には、若干の差はあるものの良好な結果が得られ、珪弗化ナトリウムの分析においてオートアナライザー装置を導入することにより、効率化を図ることが期待される。しかし、この分析方法にもいくつかの問題点がある。例えば、分析依頼のあった中に、クロム、チタン、リン、フッ素、ナトリウム等が主成分として入っている試料について、オートアナライザーによる分析と同様に、キレート樹脂を用いてクロムを除去し定量操作を行ったところ、定量結果は予想濃度よりも低い結果となった事例がある。この結果の要因として、キレート樹脂を使用してクロムを除去したときに、他の金属と一緒にフッ素も取り込まれたと考えられた。そこで確認分析として、キレート樹脂を使用したサンプルと使用していないサンプルでフッ素の定量を試みたところ、キレート樹脂を使用していないサンプルの定量結果が高く、予想濃度に近い結果となった。また、この試料でチタンの定量を行ったところフッ素と同様の結果となったことから、チタンと共にキレート樹脂に取り込まれた可能性があることが分かった。

今日、機器分析技術の進歩はとて早く、様々な項目において

自動分析装置が開発されている。分析の自動化は分析精度の向上、迅速化などの面でメリットがあり、今後ますます発展していくものと考えられる。しかし一方、自動化といった新手法や新装置の公定法への採用が遅れている。条件付きでも正式に認可されれば、分析の合理化、迅速化にメリットがあるはずであり、一刻も早く社会的ニーズにあった進展があることを望みたい。

もちろん、本報でも述べたような特殊な試料においては、試料の物性、前処理操作など分析機器で定量をするまでの操作、分析装置で定量するときの反応など、定量中の特徴を予備実験で確認し、結果の検証を行った上で実施することは当然であり、このことが、私たちの技術力の向上に資することになることを肝に銘じたい。

#### 参考文献

- 1) 「めっき技術便覧」めっき技術便覧編集委員会編 (1979)
- 2) 「フローインジェクション分析法」日本分析化学編 (1990)
- 3) 「JIS ハンドブック 53 環境測定 (水質)」日本規格協会 (2006)

## 最新ニュース

### 排出ガス・排水中におけるダイオキシン類の毒性等価係数の見直し - 環境省が規則改正へ -

ダイオキシン類対策特別措置法では、ダイオキシン類をポリ塩化ジベンゾフラン等として定義している。それらには多くの異性体があり、それぞれの毒性の強さが異なるため、排出ガス及び排水中のダイオキシン類の量は、最も毒性の強い2,3,3,8 - 四塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシンの毒性に換算して合計した毒性等量によって表し、世界保健機関(WHO)が1998年に定めた毒性等価係数を採用している。WHOが2006年に毒性等価係数を見直したことに伴い、環境省では同法施行規則の一部を改正し、毒性等価係数を最新のものに改める方針を示された。例えば、ポリ塩化ジベンゾフランの異性体である1,2,3,7,8 - 五塩化ジベンゾフランの換算係数は現行の0.05から0.03に改正する。

環境省では、今回の方針案をもとに、同法施行規則の改正案に対する意見を求め、その結果を反映して5月に公布し、2008年4月に施行予定。(環境省報道発表、2007.3.27)

### ほう素・ふっ素・硝酸性窒素に係る水質汚濁防止法に基づく暫定排水基準の平成19年7月以降の取り扱いについて

ほう素・ふっ素・硝酸性窒素については、人への健康被害を防止する目的で、平成11年にWHO飲用水質ガイドラインや水道水質基準等を参考に、環境基準が設定された。またこれに基づき、ほう素・ふっ素・硝酸性窒素それぞれに関する一律排水基準についても設定された(平成13年7月施行)。しかしこれらの排水基準に直ちに対応することが困難な業種(40業種)については、3年の期限で暫定排水基準が設定され、このうち26業種については、3年後の平成16年7月に、さらに3年間、暫定措置を延長し現在に至っている。これら26業種について、その適用が平成19年6月末に期限を迎えることから、その後の取り扱いについて環境省で検討がなされ結果、26業種のうち、1) プラスチック金属複合板製造業など5業種については一律排水基準へ移行、2) 12業種については暫定排水基準を強化して延長、非鉄金属精錬・精製業など2業種については暫定排水基準を一部の物質について強化して延長、残る7業種については現行の暫定排水基準値のまま延長するという案が示された。

環境省では、今回の方針案をもとに、排水基準を定める省令の一部改正案に関するパブリックコメントを行い、7月1日に改正省令を施行する予定。(環境省報道発表、2007.3.29)

### 微量PCB混入廃棄物、適正処理へ検討開始 - 中央環境審議会 -

「微量PCB混入廃重電機器の処理に関する専門委員委」の初会合が開かれ、微量PCB混入廃棄物の適正処理に向けた検討が本格化した。PCBを使用しないとするとするトランス等の重電機器に微量のPCBに汚染された絶縁油を含むものが存在することが判明したのが2002年7月であった。その台数は120万台に上ると推計されており、早急な対応が課題になっている。同委員会では、今年中に報告書とりまとめる計画。(環境新聞、2007年4月7日)

### 水道水質基準項目への塩素酸の追加に関する「水質基準に関する省令」等の一部改正案について

水道法第4条に基づく水道水質基準に「塩素酸を追加するため、「水質基準に関する省令」(平成15年厚生労働省第101号)「水道法施行規則」(昭和32年厚生省令第45号)及び「水質基準に関する規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」(平成15

年厚生労働省告示第 261 号)の一部を改正する案のパブリックコメントの公募をはじめた。

改正内容は次のとおりである。

- 1) 水質基準項目に塩素酸を追加し、その基準を「0.6mg/L 以下であること。」とする。このため、水質基準省令の一部を改正する。
- 2) 塩素酸についての水質検査（採取場所、検査回数等）に関する施行規則の一部改正。
- 3) 塩素酸の水質検査方法は、イオンクロマトグラフ法とし、これを検査報告時に追加する。  
(厚生労働省、2007.5.2)

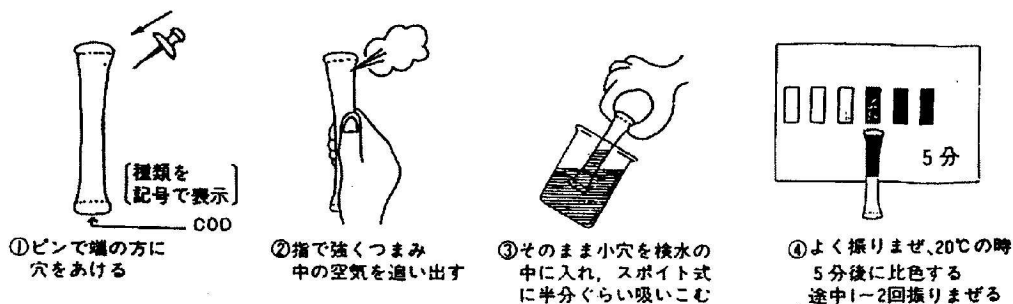
## 技術資料：簡易水質測定法

簡易分析法に求められる必要条件として次のようなことが上げられる。1) 化学分析の経験のない人でも操作できる、2) 短時間で迅速に測定でき、結果が直ちに得られる、3) かさばらず持ち運びが容易で、現場で測定できる、4) 精度と再現性がよい、5) 感度が良く妨害物質の影響が少ない、6) 試料量が少なくすむ、7) 測定後の測定器具（使い捨て器具）の処理が容易である、8) キット以外に特別の分析機器や試薬を必要としない、9) 分析費用が安価である。

以上のような条件を全て満足する簡易分析法は実際のところ少ない。したがって、活用にあたっては予め測定条件や標準分析法と相互に比較検討するなど、水質評価の十分可能なものを選択することが重要である。

ここで紹介するパックテスト（株）共立理化学研究所）は、日本で最も良く用いられている簡易法であり、亜鉛、鉄、六価クロム、マンガン、銅などの金属類のほかに、pH、COD、シアン、フェノール、アンモニア、亜硝酸、硝酸など多数市販されている。なかでも、pH パックテストは次に述べるように信頼性の高い項目の一つである。

測定操作は、次の図のような手順で行われる。



pH パックテストは、水素イオン濃度の測定範囲に応じて次の3種が市販されている。

- WAH - pH ..... 5.0~9.5 (0.5 pH 間隔)
- WAH - BTB ..... 5.8~7.6 (0.2 pH 間隔)
- WAH - BCG ..... 3.6~6.2 (0.2 pH 間隔)

図1は、雨水、河川水、地下水などの試料で得られたパックテストとpHメータにより測定したpHとの相関図である。両者の値は1:1に結んだ直線上にほぼ重なっており、両者の間に良い相関関係が認められた。なお、本法は個人差の影響が大きいと考えられたので、20数名に同一試料による測定を依頼しその度数分布を調べたところ、個人差が小さく、パックテストの中でも最も信頼の高い項目の一つであることが分かった。

(留意事項)

- 1) チューブ内の試料量が少なすぎるとアルカリ側に、多すぎると酸性側に判別される傾向があるため、必ずチューブの半分近くまで吸入する。
- 2) 出来れば測定範囲の異なる3種類のパックテストを用意し、測定範囲の重なる部分の値が得られた場合は、他種のパックテストで再度確認するとよい。
- 3) もとより簡易法であるから、限界を予め理解した上で活用する必要があるが、水質評価に十分に利用できる項目の一つである。

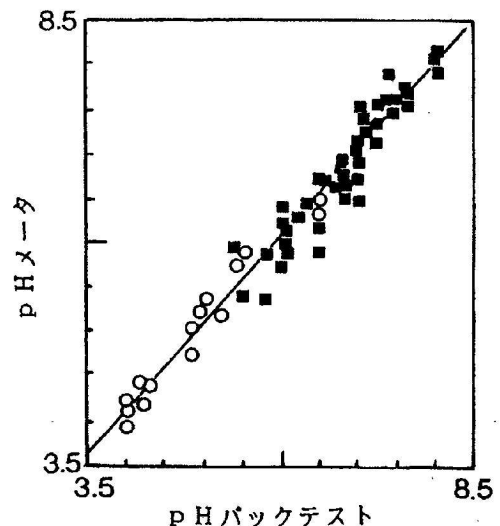


図1 pH パックテストと標準分析法との比較  
(田中ほか、1992)

: WAH-BTB & WAK-pH  
: WAK-BCG