

<分析技術>

工場排水中の全リン分析法の 比較および鉄の影響*

安 田 和 彦**・小 嶋 勉**

1. はじめに

瀬戸内海環境保全計画策定に必要な調査の一環として「瀬戸内海におけるリン排出量およびリン排出濃度実態調査」が昭和53年10月に実施され、北九州市は市内の生活排水と産業排水の調査を担当した。この調査は汚濁負荷量原単位の算出などを目的としており、工程排水や排水が分析対象である。分析方法として環境庁は海洋観測指針の方法¹⁾に準じた方法を指示した。著者らは海洋観測指針の方法を工場排水中の全リン測定へ応用することは共存する鉄や有機物に起因する妨害のため不適当であることをすでに報告している²⁾。そしてこれに代るべき分析法として原子吸光法³⁻⁴⁾や1976年に改訂されたStandard Methods 14版の方法⁵⁾を工場排水中の全リン分析法として応用することを検討してきた。今回、168試料に及ぶ排水の全リンを分析する機会を得たので、環境庁が指示した海洋観測指針の方法のみならずStandard Methods 14版の方法と著者らが改良した原子吸光法の三つの方法で排水中の全リンを分析し、比較検討した。加えて海洋観測指針の方法で分析した時、顕著な妨害を示す原因物質として特に鉄の影響とその妨害のメカニズムについて論及した。

2. 排水の種類および方法

2・1 排水の種類

北九州市内にある工場、事業所55箇所から168試料の排水を採取した。これには工程排水も含まれる。

2・2 装置および試薬

原子吸光装置はPerkin-Elmer 403型原子吸光度計を使用し、モリブデンおよび鉄の測定に使用した。TOCの測定はBackman 915 A型全有機炭素分析計を使

用し、比色分析には平間デジタル分光光度計6 C型を用いた。

試薬はすべて特級もしくは精密分析用を用い、リン酸の標準液はリン酸二水素カリウムを用い、鉄標準液は金属鉄(99.99%)を硝酸(10%)で溶解し調整した。

2・3 分析操作

2・3・1 海洋観測指針の方法(海洋指針法)

産業排水中の全リン分析法として環境庁が指示した方法で、Menzelらの方法⁶⁾を基礎とし、分解および測定操作を組み合わせた分析方法である。そのフローシートを図1に示している。なお、環境庁は加熱分解を3時間と指示している。

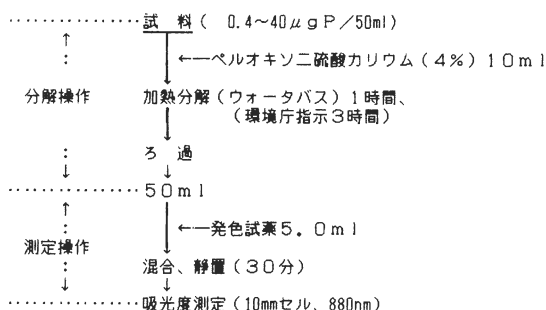


図1 海洋観測指針の方法(Menzel, Corwinの方法)

発色試薬(100 ml)	
モリブデン酸アンモニウム	0.6 g
L-アスコルビン酸	1.08 g
酒石酸アンチモンリウム	0.014 g
硫酸	7.0 ml

2・3・2 Standard Methods 14版の寸法(St. Me.)

試料を過塩素酸・硝酸による酸化分解(図2)後、アスコルビン酸法(図3)で比色定量する。

* Comparison of Three Methods for the Determination of Total Phosphorus in Industrial Effluents and Effect of Iron on Those Methods.

** Kazuhiko YASUDA, Tsutomu KOJIMA (北九州市環境衛生研究所) The Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences

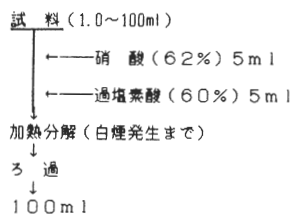


図2 過塩素酸・硝酸分解法

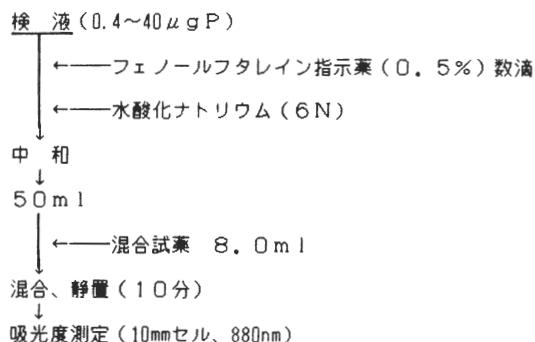


図3 Standard Methods 14版の方法 (アスコルビン酸法)

混合試薬 (100 ml)

モリブデン酸アンモニウム	0.6 g
L-アスコルビン酸	0.528 g
酒石酸アンチモニルカリウム	0.0137 g
硫 酸	7.0 ml

2・3・3 原子吸光法

これはリン酸イオンが酸性状態でモリブデン酸と反応し、リンモリブデン錯体を生成する、この錯体を有機溶媒へ抽出し、比例的に抽出したモリブデンの量を原子吸光法で測定し、間接的にリンを定量する方法である。鈴木ら⁷⁾の原子吸光法を図4の手順に改良したが、藤永ら⁸⁾が報告した混合溶媒を用いたことおよび、抽出した溶媒を直接噴霧することにより感度が向上した。全リン測定

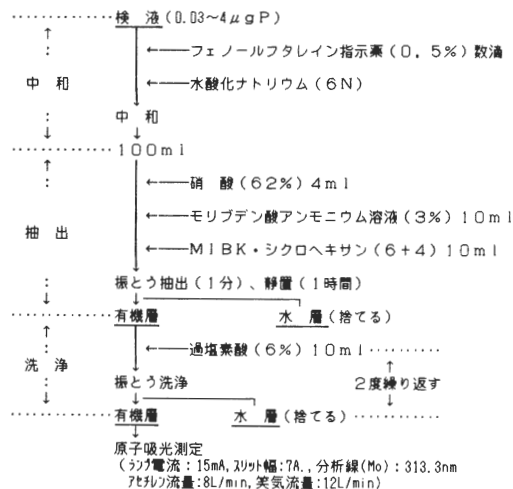


図4 原子吸光法 (混合溶媒抽出・原子吸光間接法)

には過塩素酸・硝酸分解 (図2) 後、図4の操作で測定する。この方法は、着色や有機物および鉄の妨害が少ない^{3,4)}。

2・3・4 鉄の定量

試料に過塩素酸と硝酸を加え、加熱分解後 100ml メスフラスコに移し蒸留水を標線まで加え検液とする。この検液を JIS K0 102, 47.2⁹⁾ に従って定量した。

2・3・5 有機体炭素 (TOC) の定量

試料をそのまま、もしくはガラス製ホモジナイザーで粉碎後、JIS K0 102, 15 参考¹⁰⁾に従い TOC を測定した。

3. 結果および考察

3・1 検出限度および排水中全リン

用いた全リン分析法の検出限度 (吸光度: 0.005相当量) は、表1に示しているが、比色法は 0.01 および 0.008 mg/l で、ほぼ同程度の感度である。なお、原子吸光法は、抽出溶媒を直接噴霧するため 0.0003 mg/l の濃度まで測定できる。

表1 検出限度 (吸光度: 0.005 相当量)

測定法	セル (バーナー) 長さ	検出限度
海洋観測指針	10 mm	0.60 μ g/50ml (0.01 mg/L)
St. Meth. 14th ed.	10 mm	0.40 μ g/50ml (0.008 mg/L)
原子吸光間接法	52 mm	0.03 μ g/100ml (0.0003 mg/L)

調査した工場・事業所は、畜産農業 (2事業所, 3試料), 食料品・たばこ製造業 (21事業所, 46試料), 製本業 (1事業所, 2試料), 化学工業 (6事業所, 50試料), 石油製品・石炭製品製造業 (2事業所, 5試料), 鉄鋼業 (4事業所, 23試料), 金属製品製造業 (4事業所, 7試料), 一般機械器具製造業 (1事業所, 3試料), 燃料小売業 (2事業所, 2試料), 下水道業 (4事業所, 10試料) およびサービス業 (8事業所, 17試料) である。工程排水も含む工場排水168試料の全リン濃度は、0.006 ~ 323 mg/l の範囲で、図5のヒストグラムに示したよ

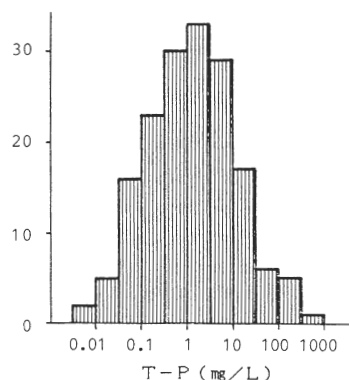


図5 工場排水中全リンの出現度数

うに、平均値 1.18 mg/l の対数正規分布を示す。

三種の方法により得られた分析法の相関は高く、とくに St. Me. と原子吸光法は 0.999 以上を示した。これら二法と比べ海洋指針法によるものは、検出限度以下や測定不能が多かったが、これらを除くと、相関は 0.997 程度であった。

われわれは、海洋指針法が共存物質の影響を受けやすいことは、すでに報告しており、共存物質の影響を次の判断基準を用いて判断し、『妨害』の有無として検討した。

その判断の基準は、1) 発色操作の段階で、着色や濁りが生じ分析不能となったもの、2) St. Me. の値と比較し、0.1 mg/l 以上の差を示し、かつ ±10% の範囲に含まれないもの、これらの結果を示したものを『妨害』ありと判断した。

『妨害』ありと判断した結果を表 2 に示した。なお、St. Me. と原子吸光法の値を比較した場合、前述の判断基準に適合するものはなかった。

表 2 工場排水中全リンの分析法比較

大分類	小分類	排水	St. Me.	原子吸光	海洋観測	Fe/T-P	TOC	
製造業 (食料品) たばこ	畜産食品	工程水	4.98	5.40	3.31	3.8	27.7	
	野菜つづけ物	排水	0.32	0.34	0.03	5.0	9.2	
	調味料	排水	1.94	1.99	不能	5.1	8300	
	砂糖	処理前	0.22	0.24	0.06	5.0	29.2	
	飲料	工程水	20.4	21.7	13.4	0.58	184	
	飲料	処理前	0.41	0.46	0.26	1.2	97.3	
	動物油脂	処理前	0.58	0.50	0.21	5.8	7.2	
		汚泥処理前	1.53	1.51	1.30	0.80	3240	
	その他の食料品	排水	1.21	1.25	0.45	1.6	11.1	
(出版・印刷)	製本業	工程水	0.42	0.49	0.04	250	21.0	
(化学工業)	有機化	汚泥処理前	1.70	1.71	1.09	2.1	280	
	学工業	汚泥処理後	0.43	0.43	0.21	2.8	23.9	
	製品	パージ水	2.96	2.82	2.55	0.57	10.5	
		凝集沈殿前	20.8	21.6	ND	10	675	
		汚泥処理前	0.41	0.33	0.18	1.2	244	
		工程水	0.64	0.73	0.01	47	97.3	
	脂肪酸硬化油	処理後	0.68	0.69	0.49	2.6	307	
		グリセリン	汚泥処理前	1.11	1.15	0.41	6.5	428
		汚泥処理後	0.18	0.22	0.03	13	24.0	
		排水	0.98	0.96	0.57	1.8	9.1	
	製造業 (鉄鋼業)	高炉による製鉄業	汚泥処理前	2.93	2.93	0.91	1.2	15.6
			処理前	13.4	14.5	ND	29	12.7
		加圧浮上前	2.21	2.31	0.25	1.3	92.7	
		加圧浮上後	0.55	0.57	0.05	4.7	24.3	
		処理前	0.34	0.40	ND	676	0.5	
		処理前	1.37	1.50	ND	45	0.3	
		処理前	0.07	0.05	不能	164	3540	
電気炉製鋼圧延業		排水	0.65	0.71	ND	30	2.1	
(金属製品)	金属線	処理前	4.80	5.08	ND	90	2.4	
	製品	処理前	1.54	1.57	0.01	87	ND	
(卸小売業)	リサイクル	排水	0.11	0.11	ND	45	2.0	
(電気ガス水)	下水道	処理前	8.23	8.76	6.09	0.64	52.0	
	熱供給業	処理前	12.1	12.5	8.36	0.61	101	
マニピュレータ	一般写真業	処理前	5.36	5.32	4.44	0.93	54.3	
		処理後	1.64	1.74	0.28	3.6	35.0	
		排水	0.93	0.94	0.11	5.4	26.2	

(ND: 検出限度以下, 単位: mg/l)

海洋指針法は、168 試料中 36 試料 (21%) に妨害が認められ、とくに鉄鋼業、金属製品製造業では 33% の試料に妨害が認められる。

3・2 妨害物質の検討

海洋指針法に対する鉄や有機物に起因する妨害についてはすでに報告しているが今回調査した産業排水に含まれる鉄と TOC の濃度と『妨害』の有無との関連について考察した。

3・2・2 で述べる様に有機物が妨害の原因となったものは 2 検体である。『妨害』が認められた試料の Fe/T-P の比 (表 2) は、0.6 以上を示し、発色定量操作のため全リンの量を 10 μg ~ 30 μg/50 ml になるように検液を採取したとき、検液中に鉄が 0.01 mg/50 ml (0.2 mg/l) 以上含まれている。このことから海洋指針法における妨害の大部分は鉄が原因していると考えられ、次にこれらの二つの比色法に対する鉄の影響を検討した。

3・2・1 鉄の影響

リン酸標準液を既知量含む溶液に、鉄を段階的に加え 50 ml とし、海洋指針法と St. Me. で分析し、鉄共存の影響を検討した。この結果を図 6 に示した。これによ

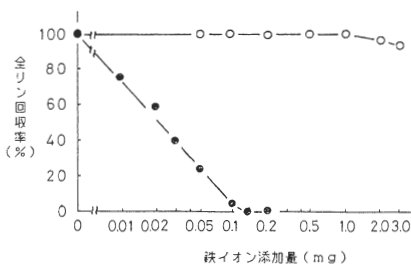


図 6 全リン測定に対する鉄イオン添加の影響
—○— Standard Methods (15 μgP/50 ml)
—●— 海洋観測指針の方法 (15 μgP/50 ml)

ば海洋指針法は鉄が 0.01 mg/50 ml (0.2 mg/l) 以上共存すると無添加の場合に比べ 20% 以上の妨害が認められる。St. Me. では鉄が 1 mg/50 ml 共存でも影響は認められず、2 mg/50 ml の共存では無添加の場合に比べて 7% ほど低い吸光度であった。

ここで、海洋指針法に対する鉄共存の影響を知るために鉄の添加量と吸光度の関係を求めた。この結果を図 7 に示している。これによれば鉄を添加することにより吸光度が経時的に減少し、鉄の添加量を増すに従い退色が著しくなる。他方、St. Me. の場合は図 8 に示した様に鉄の添加量を増すに従い発色が阻害される。このように海洋指針法と St. Me. では鉄の妨害のメカニズムが異なることを示唆しており、ここで両者の分析操作法について比較した。

測定操作は海洋指針法も St. Me. もともに Murphy らの方法¹¹⁾が基本となり、図 1、図 3 のように類似している。それにもかかわらず鉄の影響の現われ方が異な

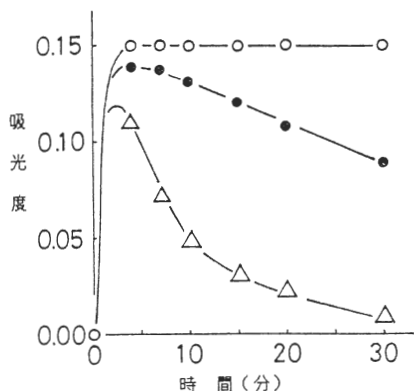


図7 海洋観測指針に対する鉄イオンの影響 (15 μgP)
 —○— 鉄無添加
 —●— 鉄 0.01 mg 添加 (0.2 mg/l)
 —△— 鉄 0.1 mg 添加 (2 mg/l)

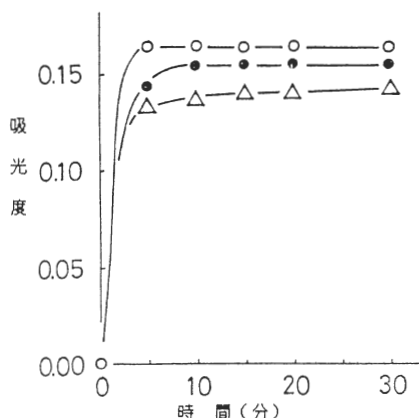


図8 Standard Methods の方法に対する鉄イオンの影響 (過塩素酸・硝酸分解, 15 μgP)
 —○— 鉄無添加
 —●— 鉄 2 mg 添加 (40 mg/l)
 —△— 鉄 3 mg 添加 (60 mg/l)

るのは両者の前処理の方法が異なることに原因がある。そこで鉄を 0～0.1 mg/50 ml 含む試料を、前処理のペルオキシニ硫酸カリウムによる酸化分解の操作を省略し、海洋指針法で分析すると鉄添加に起因する退色や発色阻害は起らず、鉄無添加の場合と一致した分析値を示した。すなわち、海洋指針法は鉄が、酸化分解剤として添加した、ペルオキシニ硫酸カリウムと共存するとき妨害される。石谷らは、海洋指針法が 10 mg/50 ml の鉄共存の場合でも妨害を認めなかったと報告している¹²⁾が、これは酸化分解処理を省略しているためと思われる。なお、St. Me. でも前処理を省略し測定した場合、鉄が 20 mg/50 ml 共存しても発色を妨害しない。

3・2・2 有機物の影響

海洋指針法において着色と濁りを生じて測定不能とな

ったものに、調味料製造業排水および鉄鋼業コークス製造工程水がある。これらの排水の TOC 濃度はそれぞれ 8300 および 3540 mg/l であり、有機物が妨害の原因になっている。しかし、その他の排水では、TOC 濃度と『妨害』の有無との間に顕著な関係は認められず、分解操作として過塩素酸・硝酸を用いた St. Me. および原子吸光法では有機物の影響は認められなかった。

4. まとめ

産業排水中の全リン分析法として、海洋観測指針の方法、Standard Methods 14 版の方法および原子吸光法を用い、これら分析法の比較検討を試みた。

これらの結果、妨害は海洋観測指針の方法にのみ認められ 168 試料中 36 試料 (21%) が妨害され、とくに鉄鋼業、金属製品製造業では 33% の試料で妨害を受けた。

有機物が妨害の原因と認められたものは 2 試料のみで妨害の認められた排水はほとんど鉄の共存が原因であった。

海洋観測指針の方法は鉄を 0.01 mg/50 ml 以上含むものに妨害が認められ、この濃度では無添加の場合に比べて 20% 以上吸光度が減少した。なお、鉄の影響は酸化分解剤として加えられたペルオキシニ硫酸カリウムが共存するときに退色現象として現われる。Standard Methods は、鉄として 2 mg/50 ml 以上添加したとき、その影響は発色の阻害として現われた。

以上の結果から産業排水中の全リン測定のため、前処理としてペルオキシニ硫酸カリウムを用いることは注意を必要とし、海洋観測指針の方法を産業排水へ応用することは不適當である。

原子吸光法は共存物質による影響が少なく高感度な方法ではあるが、操作が煩雑である。

以上の結果から、Standard Methods の過塩素酸・硝酸分解、アスコルビン酸法は精度がよく妨害も少なく、操作が簡単で産業排水中の全リン分析法として、すぐれていることを確認した。

—引用文献—

- 1) 気象庁「海洋観測指針」p. 191, 日本気象協会, 東京, 1970.
- 2) 安田和彦, 武富真, 堀悌二: 工場排水中の全リン定量法に対する鉄・有機物の妨害について. 全国公害研究会誌, Vol. 2, No. 1, pp. 47-52, 1977
- 3) 安田和彦「日本分析化学会第27年会講演要旨集」p. 577, 1978.
- 4) 安田和彦「日本分析化学会第27年会講演要旨集」p. 578, 1978.
- 5) A. P. H. A., A. W. W. A., W. P. C. F.: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14 th. edition", p. 481, A. P. H. A., New York, 1976.
- 6) Menzel, D. and Cowin, N: The Measurement of Total

- Phosphorus in Seawater Based on The Liberation of Organically Bound Fractions by Persulfate Oxidation. *Limnol. Oceanogr.*, 10, pp. 280-282, 1965.
- 7) 鈴木孝範, 森永博, 佐々木明: 原子吸光分析法による鉄鋼中のりんの間接定量. 鉄と鋼, Vol. 61, No. 7, pp. 155-160, 1975.
- 8) 藤永太郎, 堀智孝, 金田吉弘: リン及びケイモリブデン酸の示差分別抽出におけるシクロヘキサンの役割. 分析化学, Vol. 27, pp. 395-399, 1978.
- 9) 日本工業標準調査会: 「工場排水試験方法」 p. 138, 日本規格協会, 1971.
- 10) 日本工業標準調査会: 「工場排水試験方法」 p. 30, 日本規格協会, 1971.
- 11) Murphy, J. and Riley, J., : "A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta* 27, pp. 31-36, 1962.
- 12) 石谷寿, 加茂智子, 高見勝重, 服部幸和, 山崎晶子, 山本宏司, 久下芳生, 浅田真吾: 工場排水中のリン酸性リンおよび全リンの自動分析法について. 全国公害研会誌, Vol. 4, pp. 29-34, 1979.