

<解 説>

JIS K 0102 工場排水試験方法改正の概要*

井 口 潔**・小 倉 光 夫***・前 野 道 雄****

1. はじめに

地方公害試験研究機関にとって、環境及び発生源の監視は極めて重要な使命の一つであり、河川等環境水及び工場排水の分析測定が、日常的業務となっている機関も少なくない。これら試料の分析測定方法については、水質汚濁に係る環境基準について（昭和46年12月28日、環境庁告示第59号）及び環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法を定める等の件（昭和49年9月30日、環境庁告示第64号）にそれぞれ規定されている。このうち半数以上の項目が、日本工業規格工場排水試験方法（JIS K 0102）（以下単にJISと略記する）によって測定するように規定されている。

このJISが、1985年、1986年にあいついで改正されたので、これら改正点の概要を若干の解説をまじえて紹介する。

これらの改正は、工業用水・工場排水の試料採取方法（JIS K 0094）、pH測定法（JIS Z 8802）の改正並びに湖沼の窒素、りんに係る環境基準及び排水基準の検定方法に整合させるとともに、分析技術の進歩に対応させるために行われたものである。

なお、本稿は、著者の一人が、日本標準調査会・化学分析部会、用水・排水分析方法専門委員会の委員として審議に参画した経緯を踏まえて紹介するものであるが、紙数の都合もあり、概要紹介にとどめてあるので、詳細については、他の参考資料^{1)~4)}も参照されることをおすすめする。

2. 試料の保存処理

試験は試料採取後ただちに行うことを原則とする。やむを得ず保存する場合は、JIS K 0094の7に従い保存し、なるべく早く試験することになっている。

表1 試料の保存処理

項 目	保 存 処 理	備 考
シアン化合物	水酸化ナトリウムを加えpHを約12として保存する。 残留塩素などの酸化性物質が共存する場合は、酸化反応を防止するため、L-アスコルビン酸を加えて還元する。	塩化ヒドロキシルアンモニウムは、過硫酸との混在時など時としてシアンを発生するので還元剤が変更された。 添加量は、残留塩素20mgに対し、L-アスコルビン酸溶液(10W/V%) 0.6ml又は亜硫酸ナトリウム溶液(10W/V%)0.7mlの割合がよい。
アンモニウムイオン、硝酸イオン、有機体窒素、全窒素	塩酸又は硫酸を加えてpHを約2とし、0～10℃の暗所に保存。 短日時であれば、中性で0～10℃の暗所保存。	短日時の保存処理が追加された。
亜硝酸イオン	クロロホルムを加えて、0～10℃の暗所保存。 短日時であれば、中性で0～10℃の暗所保存。	添加量は、クロロホルム1ml/試料1l 短日時の保存処理が追加された。
りん化合物、全りん	中性の状態でクロロホルムを加えて、0～10℃の暗所保存。 短日時であれば、中性で0～10℃の暗所保存。 全りんの試験に用いる試料は、硫酸又は硝酸を加えてpHを約2にして保存してもよい。	添加量は、クロロホルム約5ml/試料1l 短日時の保存処理が追加された。

(次頁へつづく)

* Outlines on Amendments of Testing Methods for Industrial Wastewater JIS K 0102

** Kiyoshi IGUCHI, ***Mitsuo OGURA, ****Michio MAENO (神奈川県公害センター) Kanagawa Prefectural Environmental Center

銅，亜鉛，鉛，カドミウム，マンガ，鉄，ニッケル，すず，水銀，セレンなど	硝酸を加えてpHを約1として保存	旧JISがJISK0094の3.6(3)と整合させるため読みかえる，複雑なものであったので，これを整理した。
ひ素	有機物や多量の硝酸塩，亜硫酸塩がなく，試験に際して硫酸と硝酸または硝酸と過マンガン酸カリウムによる処理を行わない場合には，塩酸（ひ素分析用）を加えてpHを約1にして保存する。	同上
クロム(VI)	中性の状態で0～10℃の暗所保存。	旧JISでは，保存処理を行わず，なるべく早く試験する，と規定されていた。

旧JISで明示していた保存期間については，これを削除した。これは，保存可能な期間が，試験対象物質の違いのほか，共存物質，濃度など試料の状態によって異なるので明示せず，なるべく早く試験を行うこととしたためである。

保存処理が改正された主な項目は，表1のとおりである。

3. pH

pH測定方法(JIS Z 8802)が1984年に改正されたので，これに整合させ，①規格標準液の採用，②pH計の種類と形式等を改正した。

また，pHは試料採取後ただちに測定する，と規定された。これは，メッキ排水等の工場排水では，試料採取後pHが変化することが起り得るため，特に記載されたものである。

なお，pHの定義については以下のように改正されている。従来pHは，pH測定方法(JIS Z 8802)において，厳密な意味での物理的な意義は持たないものの，同温度の2種類の水溶液のpHの差を求める式，及び0.05 mol/l フタル酸塩水溶液の15℃におけるpHを4.000と定義し，これによって0～95℃のすべての水溶液のpHを求めることとしていた。つまり，pHの目盛に相当する差を求める式とpH値の1点を決めることにより，他のすべての水溶液のpHを求める方式を採用していた。

これを1984年に改正し，前記規格で規定するpH標準液のpH値を基準とし，ガラス電極pH計によって測定される起電力から求める値をpHと規定した。

3・1 pH標準液

試薬から調製する従来の調製pH標準液としゅう酸塩pH標準液(JIS K 0018)，フタル酸塩pH標準液(JIS K 0019)，中性りん酸塩pH標準液(JIS K 0020)，ほう酸塩pH標準液(JIS K 0021)及び炭酸塩pH標準液(JIS K 0022)の5種類の規格pH標準液⁴⁾の第2種の両方を採用した。

3・2 pH計

pH計は従来JIS Z 8802に規定するpH計のうち，形式Ⅱのみを用いることとなっていたが，今回の改正により試験目的に応じて，表2の各形式のpH計を選択使用できることとした。

表2 標準液のpHを測定したときの形式別の繰返し性

pH 計	繰返し性
形式 0	± 0.005
〃 I	± 0.02
〃 II	± 0.05
〃 III	± 0.1

4. 懸濁物質

乾燥後の懸濁物質の量を従来の「5 mg 以上」から「2 mg 以上となるように試料をとる」と改めた。

これは，軽量で乾燥後重量の安定した濾紙や濾過膜が広く一般に使用されるようになったことによる。

5. アルカリ性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD_{OH})

試料に水酸化ナトリウム溶液と過マンガン酸カリウム溶液を加え20分間加熱した後の操作を改正した。旧JISでは冷却した後にアジ化ナトリウム溶液，よう化カリウム溶液及び硫酸を加えた後5分間放置としていたが，これをよう化カリウム溶液とアジ化ナトリウム溶液を加え「放冷後」硫酸を加えて5分間放置する，に改めた。

これは，環境基準海域B類型ノリ養殖利水点におけるCOD測定法に整合させたものである。

6. 生物化学的酸素要求量(BOD)

備考1に規定されていた硝化性細菌による酸素消費の抑制法として，N-(2-プロペニル)チオ尿素(N-アリルチオ尿素)の添加量を，試料1 l 当り0.2～0.5 mg から2 mg に改正した。

これは，硝化性細菌の活動を確実に抑制するために，改正されたものである。

7. ヘキサン抽出物質

試料採取の方法を「共栓広口ガラス瓶(又は共栓広口

表3 ヘキサン抽出物質試験法

試験区分	適用範囲	採取量
抽出法	5 mg/ℓ以上	1 ℓ以内
抽出容器による抽出法	1～5 mg/ℓ	1～5 ℓ
捕集濃縮・抽出法	0.5 mg/ℓ以上	4 ℓ

三角フラスコ)」とし、採水器を使用する場合は採水器に装着できる共栓ガラス瓶を用いることとした。

改正された区分による試験法、適用範囲、試料採取量は、表3のとおりである。

ここで、抽出容器による抽出法は、「環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法（昭和49年環境庁告示第64号）」の付表の方法に、捕集濃縮・抽出法は、「水質汚濁に係る環境基準（昭和46年環境庁告示第59号）」の付表9の測定方法に、それぞれ整合させたものである。

金属製品製造業、機械器具製造業、石油製造業、食品製造業等の工場排水などに見られるエマルジョンの対策として、塩化ナトリウム又は硫酸アンモニウムを添加した後適用する遠心分離法（8,000 r.p.m. 以上）を追加採用した。

なお、濁りの著しい試料又はエマルジョンが生成しやすい試料に適用するソックスレー抽出法は、抽出法の備考に規定されている。

8. アンモニウムイオン

8.1 前処理

蒸留操作を容易にするため「水蒸気蒸留法」から「直接蒸留法」に改めた。また、留出速度も5～7 ml/min、と速くした。以下硝酸イオン、有機体窒素、全窒素（総和法）について、アンモニウムイオンとして試験する場合も同様に改正された。

これは、留出速度が遅いと、尿素の分解によってアンモニウムイオンが、表4のように生成するという報告例⁵⁾等に基づいている。

8.2 インドフェノール青吸光度法

備考2を追加規定し、微量のアンモニウムイオンを定

量する場合に、ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸＝ナトリウム＝水和物水溶液を添加する方法を採用した。この方法の定量範囲は、0.0025～0.05 mg となっている。

8.3 中和滴定法

アンモニア捕集用の吸収液として、飽和ほう酸溶液を用いてもよいことになった。

9. 硝酸イオン（還元蒸留・インドフェノール青吸光度法）

9.1 蒸留操作

アンモニウムイオンの蒸留法と整合させるため、水蒸気蒸留法から直接蒸留法に改正した。還元時間として、デバルタ合金添加後90分放置していたが、そのまま蒸留してよいこととした。

また、アンモニウムイオンの蒸留除去に際し添加する水酸化ナトリウム溶液（30w/v %）は、加水分解によるアンモニアの生成を考慮し、初めから10 ml 添加とし、追加注入しないこととした。

9.2 空試験

全操作について行っていたのを改め、デバルタ合金による還元蒸留の操作から行うよう操作を簡便にした。

10. 全窒素

環境基準、排水基準における測定方法に整合させるため⁶⁾の改正が行われた。全窒素の試験法は、①総和法、②紫外線吸光度法、③硫酸ヒドラジニウム還元法、④銅・カドミウムカラム還元法、⑤熱分解法となっている。

この熱分解法が、いわゆる全窒素計による方法であり、従来参考としていたものを機器による分析技術の進歩を考慮して採用したものである。

10.1 電量滴定法

水素気流中でニッケル等金属触媒の存在下で500～800℃で試料を熱分解し、全窒素アンモニアとした後、電量滴定法によって試験する方法である。

10.2 熱伝導度法

ヘリウム気流中で白金等金属触媒の存在下で900～

表4 留出速度の検討（一段蒸留、標準試料）⁵⁾

単位：mg N/ℓ

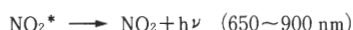
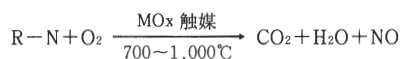
試料	留出速度	1 ml / 分	3 ml / 分	5 ml / 分	7 ml / 分	10 ml / 分
塩化アンモニウム	100	100	101	101	101	102
亜硝酸ナトリウム	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
硝酸カリウム	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
尿素	100	11.2	9.0	5.0	3.0	2.3
標準混合試料	10	3.1	2.8	2.7	2.7	2.7
	100	30.0	29.0	28.0	27.4	27.1
	1,000	314	276	265	251	251

注 標準混合試料とは塩化アンモニウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、尿素を混合したもの（窒素として1：1：1：1）。

1,000℃で試料を熱分解し、全窒素を窒素とした後、熱伝導度ガスクロマトグラフ法によって試験する方法である。

10・3 化学発光法

酸素（又は空気）気流中で金属酸化物等の触媒存在下で試料を熱分解し、全窒素を一酸化窒素とし、オゾンと反応させて二酸化窒素に酸化する際に生じる化学発光を測定する方法で、反応式は次式のとおりである。



この発光現象は、電子的に励起された NO_2 分子が基底状態に戻る時に起るものである。

11. 規格金属標準液

銅、亜鉛、カドミウム等金属の試験に用いる標準液として、従来から規定されている調製標準液に加え、銅標準液（JIS K 0010）等12品目の規格化された標準液を新に追加規定した。この規格標準液の規格には、①原料、②濃度の決定、③検定、④容器、⑤取り扱い上の注意事項、⑥表示、の規定がなされている。このうち⑤取り扱い上の注意事項としては、

- ・容器をよく振った後、開封すること、
- ・開封した場合は、ただちに使用し、残液は標準液として使用しない、
- ・表示の濃度は、20℃での数値であり、それ以外の温度で使用する場合は温度補正を行うこと、
- ・この標準液は、他の標準液と混合して用いないこと、と規定されている。

これら規格標準液の市販品には、検定機関名、保証期限、検定濃度及び取り扱い上の注意事項等が印字されている。

原子吸光法及び吸光光度法ではそれぞれ測定感度が異なるため、それぞれの試験法ごとに規格標準液の濃度が指定されているので注意が必要である。

12. ひ 素

原子吸光法の注⁽⁸⁾に示されているように、亜鉛粉末

の代わりにテトラヒドロほう酸ナトリウムを用いる場合には、塩化すず（Ⅱ）溶液及び塩化鉄（Ⅲ）溶液は添加しないこととした。

これは、テトラヒドロほう酸ナトリウムによって、すずが水素化すずとなり、ひ素の測定を妨害するためである。

13. 全クロム

ジフェニルカルバジド吸光光度法におけるクロム標準液の調製に際し、二クロム酸カリウムを100～110℃で3～4時間乾燥しデシケーター中で放冷したものを用いることとした。

14. む す び

1985年の改正は、主に窒素及びりんに関する改正であった。また、1986年の改正は、水質汚濁に係る環境基準に定める方法、排水基準に定める検定方法及び他の規格との整合が主なものであった。この結果、今回改正又は新規に規定した項目は、参考も含めると30項目にもおよんでいるが、すべてを記述できずに省略した項目もある。

なお、用語の面でも他の規格に整合させて、繰返し分析精度を表現する用語として「変動係数」を、メスフラスコ、ホールピペットをそれぞれ「全量フラスコ」、「全量ピペット」と統一しているので留意されたい。

近年、地下水汚染等で注目されている低分子量ハロゲン化炭化水素の試験方法についても、近々規格化される動きがある。

—引用文献—

- 1) 並木 博：JIS K 0102工場排水試験方法の改正について、標準化ジャーナル、Vol.15, No.2, P.11, 1985.
- 2) 米倉茂男：JIS K 0094工業用水・工場排水の試料採取方法の改正、環境と測定技術、Vol.12, No.11, p.18, 1985.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課長、水質規制課長：排水基準に係る検定方法等に関する日本工業規格の一部改正について（通知）、1986.
- 4) 川瀬 晃：標準液の規格化、ぶんせき、1986, P.301.
- 5) 環境庁：窒素測定の改正点に係る検討結果、1985.
- 6) 益倉克成、佐々木一郎：窒素及び磷の排水基準と検定方法について、公害と対策、Vol.21, No.2, P.155, 1985.