

水質分析方法

—実習室における水質分析の方法—



平成16年3月

神奈川県環境科学センター

はじめに

環境科学センターでは、環境保全団体や環境を調査している市民グループなどの方々を対象に、簡単な分析や実験ができる実習室を設けました。開設以来、実習室での水質分析は、COD、窒素、リンなどを対象に利用されてきましたが、その間、薬品やガラス器具などの取り扱い方法や分かりやすい分析の手引き書が求められました。

そこで、実習室利用者を対象にした水質分析方法の手引き書を作成しました。

本書は、初心者の方を対象に、現地での水の採水方法から分析のフローまでイラストを用いてわかりやすく表現しました。今後、収録分析項目は、適宜追加する予定です。

なお、本書を作成するに当たり、「えびな環境市民会議・自然環境部会」の皆様には、利用者の立場から貴重な意見をたくさんいただきました。特に、同会高橋詩子さんには分かりやすいイラストも作成していただきました。厚くお礼申し上げます。

収録項目

- 1 調査方法(現地での採水方法など)
- 2 化学分析における注意事項(化学分析を安全に行うために)
- 3 COD
- 4 DO
- 5 全窒素
- 6 全りん
- 7 資料集

調査方法

1 サンプルビン（試料容器）

サンプルビンには、ガラス製、ポリエチレン製などがあるが、分析項目によって使い分ける。COD、窒素、リンなどでは割れにくいポリエチレン製などのプラスチック製が適している。

栓はねじぶたのものを用いる。

サンプルビンは、使用前に水道水などで洗浄する。

2 採水方法

河川・水路では、次のように採水を行う。

河川・水路の流れの中心で、採水する。

採水は、橋などの上からロープ付きバケツで行うか、河川などに入って直接行う。湖沼や海域で、水深の深いところの採水には、専用の採水器を使う必要がある。

河川などに入って採水する場合は、川底の泥を巻き上げないようにして、身体の上流側で採水する。

採水バケツやサンプルビンは、採水した水で2～3回洗う（これを共洗いという）。

サンプルビンに試料を満水になるまで入れる。

試料は、採水後なるべく早く試験に供する。

試料の採水場所が多いときなどは、試料をクーラーボックスで冷蔵するなどして保存に注意する。

3 記録事項

採水時には、次の事項について野帳などに記録する。

試料の名称（採水場所）、試料番号など

採水年月日、時刻

採水時の天候と前日の天候

採水者の氏名

採水時の気温と水温

そのほか、試料の外観（色や濁りなど）、臭気の有無など参考となる項目

化学分析における注意事項(化学分析を安全に行うために)

化学分析を安全に行うための基本的な事項を示す。

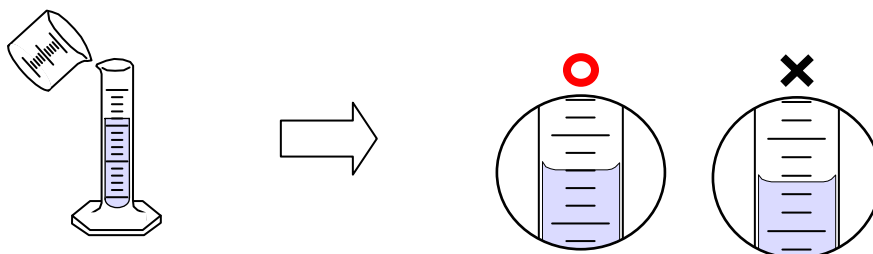
- ◆ 万が一の事故に備え、決して一人で分析をしない。
- ◆ 身体、衣服への薬品などの付着を避けるために実験用の衣服を着用し、肌はできるだけ出さない。
- ◆ 火災や地震などの緊急時に備え、避難経路や消火器などの位置と使用法を確認しておく。
- ◆ 実験台の上には、試薬、ノートなどの必要なものだけを置き、使わないものは片づける。
- ◆ 硫酸、硝酸、塩酸などの酸は、皮膚にかかると炎症を起こす。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ◆ 水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリは、皮膚にかかると腐食を起こす。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ◆ ピペット類に安全ピペッターなどを差し込むときは、無理に押し込むと折れて手にけがをするので、少しずつ回転させながら差し込む。
- ◆ 端などが欠けているガラス器具類は、使用しない。
- ◆ 割れたガラスは、素手ではふれない。
- ◆ 分析後に発生する廃棄物(液)は、実習室指定の分類に従って処理する。
- ◆ わからないことは、指導者に確認する。

化学分析の基礎操作

【液量の量り方】

1 メスシリンダーと全量フラスコ

量り採りたい量より少なめに入れ、液面の中央が目盛線(標線)と合うまで少しずつ加える。



2 ホールピペットとメスピペット

- ① 目盛線(標線)の少し上まで液を吸い上げ、素早く上端を人差し指で押さえる。揮発性及び強酸強アルカリ等を吸う場合は、安全ピペッターを利用する。
- ② 指をゆるめて液を少しずつ出し、液面中央を目盛線(標線)に合わせる。
- ③ 液は指を離して出す。最後は上端を人差し指で押さえたまま、太い部分又は中心部分を手のひらで温め、中の空気を膨張させて押し出す。

④慣れない人または危険な薬品を扱う場合は、安全ピペッターを使う。

3 水溶液の表示方法

硫酸(1+2) のような表示がある場合は、硫酸 1 に対し、水 2 の割合で混合することを意味する。例えば、水 200mL の中に硫酸 100mL を加えた溶液という意味である。他に、塩酸(1+16)、塩酸(1+500)等も同様。

【危険な薬品】

- 1 硫酸：水に触れると激しく発熱する。薄めるときは、水に硫酸を少しずつ加える。
- 2 硝酸、塩酸：蒸気は有毒なので、吸い込まないようにする。
- 3 アンモニア水：刺激性の強い蒸気を出すので、吸い込まないようにする。
- 4 過マンガン酸カリウム溶液：皮膚などにかかると、取れにくい。
- 5 硝酸銀溶液：皮膚などにかかると、黒く変色し、取れにくい。

このマニュアルの分析操作フローチャートには、次の注意マークがある。



：ここで扱っている薬品は劇物（毒物）なので、特に注意する。

劇物
(毒物)



：ここで扱っている薬品は、手などにつくと色が落ちにくいことなど、または、ガラス器具の操作など取り扱いには注意する。

取り扱い



：ここで扱っている薬品は、濃度はうすいがアルカリ性（酸性）なので、注意する。

アルカリ性
(酸性)



：ここでの操作には高温になる機器（器具）があるので注意する。

高温

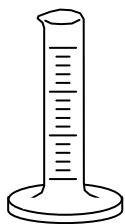


：ここでの操作には必ず安全ピペッターを使用する。

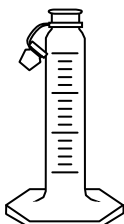
分析器具の説明

1 化学用体積計

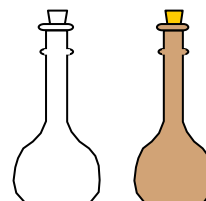
試料などの量り採り、試薬の調製などに用いる。



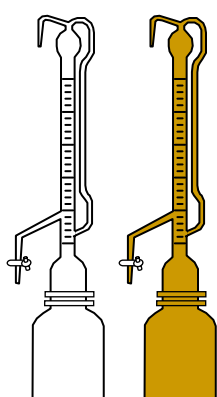
メスシリンダー



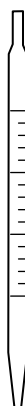
共栓メスシリンダー



全量フラスコ



自動ビュレット

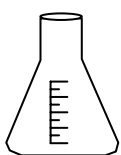


メスピペット



ホールピペット

2 ガラス器具



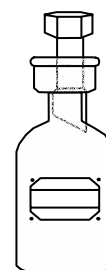
三角フラスコ



ビーカー



比色管



DO ピン (ふ卵ピンにも使用)

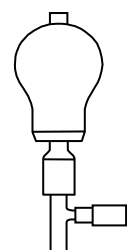
3 その他 (ポリエチレン製など)



テフロンジャー-(全窒素、
全りんの分解に使用)



洗浄ビン



安全ピペッター

COD_{Mn} の分析

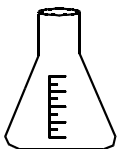
河川や湖沼などの水域には、落ち葉や藻類などの自然由来の有機物とともに人間活動に伴う有機物も流入し、水中の有機物濃度を高めている。水中の有機物は、水中の好気性微生物によって分解されるが（自然浄化作用）、有機物濃度が高まると微生物による酸素消費量も増え、水中の溶存酸素量を減らし水生生物に影響を与える。水中に存在する有機物の種類はさまざま、個々の物質の濃度を測るのは困難である。そこで、有機物による水質汚濁を示す代表的な指標として COD がある。

COD（化学的酸素要求量 Chemical Oxygen Demand）とは酸化剤で酸化分解される有機物が消費する酸素量をいう。用いる酸化剤、反応温度、反応時間などによって得られる値は異なる。工場等の排水基準や湖沼・海域の環境基準に用いられる公定法には、過マンガン酸カリウムを酸化剤とした方法 COD_{Mn} が採用されている。この方法は試料を過マンガン酸カリウムで 100℃、30 分間酸化したときに消費される酸素量を求めるものである（工場排水試験法 JIS K 0102 17）。

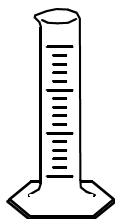
COD は有機物の絶対量を測っているのではなく、一定条件下での酸素消費量の値を指標として使っているため、条件を守らないと正確な値はでない。

諸外国では、二クロム酸カリウムを用いて 2 時間煮沸したときの酸素消費量（COD_{Cr}）を公定法に採用している国もあるので、海外のデータと比較する際は注意が必要である。このほかに、一部海水中の COD の測定では、アルカリ性過マンガン酸カリウムを用いる方法 COD_{OH} が採用されている。

【用意する器具・薬品】



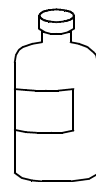
300ml 三角フラスコ



メスシリンダー



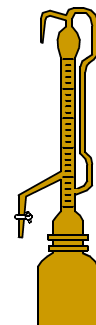
メスピペット



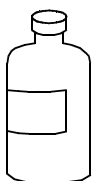
硫酸(1+2)



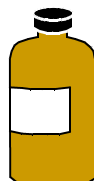
劇物



5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の入っている自動ビュレット



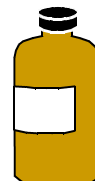
12.5mmol/L しょう酸ナトリウム溶液



硝酸銀溶液(200g/L)



取り扱い



5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液

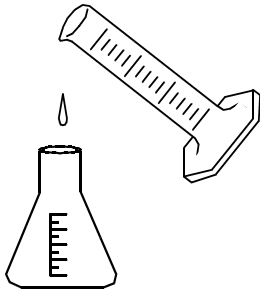


取り扱い

【COD_{Mn}分析操作フローチャート】

1 試料とブランクの採取

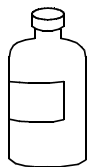
- ◆ CODが 11 以下のときは試料を 100mL 採取する
 - ◆ CODが 11 以上のときは、試料を適量*とり 蒸留水で 100mL にする。
 - ◆ ブランクは蒸留水を 100mL 採取する。
- * : 30 分加熱した後の過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5 - 6.5mL になるような量



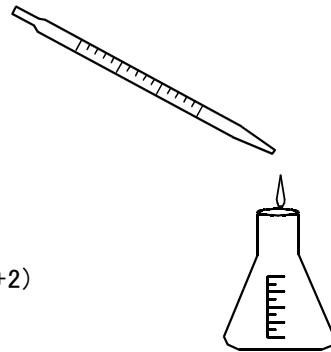
2 硫酸を入れる



劇物



硫酸(1+2)

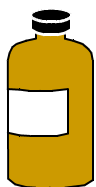


- ◆ 硫酸 (1+2) を 10mL
- ◆ 混合する

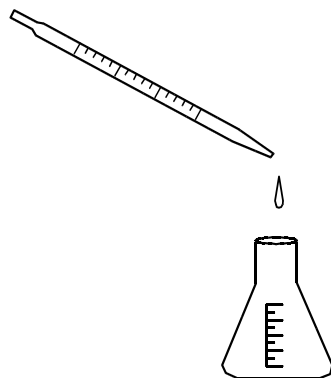
3 硝酸銀を入れる



取り扱い



硝酸銀溶液(200g/L)



- ◆ 硝酸銀溶液 (200 g /L) を 5mL
(海水・汽水の場合は添加量が異なる)

注：汽水とは、海水と淡水との混合によって生じた低塩分の海水。河口域などに見られる。

4 混合



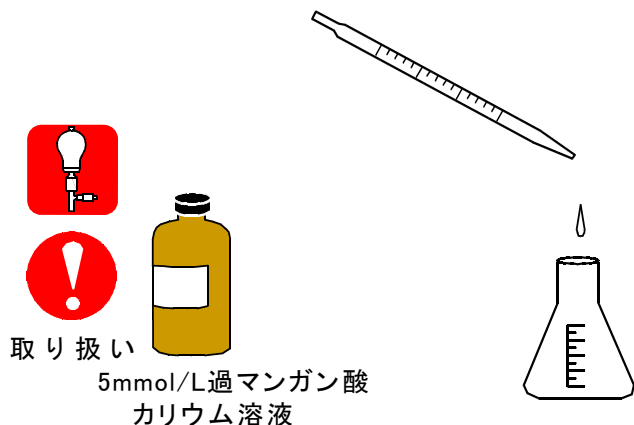
取り扱い

- ◆ 激しく混合 (海水・汽水は 20 分間電磁攪拌)

5 放置

- ◆ 放置 (数分間おく)

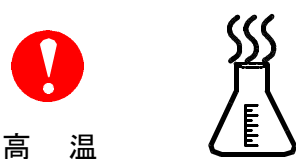
6 過マンガン酸カリウム溶液を入れる



◆ 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液を正確に 10mL

◆ 混合する

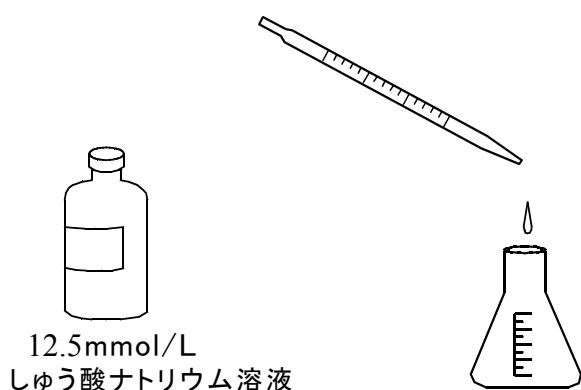
7 加熱



◆ 加熱する

ウォーターバスで沸騰水浴中・30 分間
(タイマーをセット)

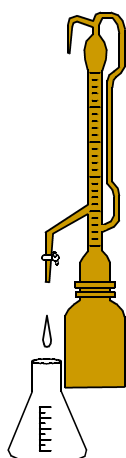
8 しゅう酸ナトリウム溶液を入れる



◆ 12.5mmol/L しゅう酸ナトリウム溶液を正確に 10mL

◆ 混合する

9 滴 定



◆ 滴 定 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の入っているビュレットで、わずかに赤い色 (ピンク色)になるまで混合しながら滴定する

10 計 算

◆ 計 算
 $(a-b) \times f \times 1000/V \times 0.2 \text{ (mg/L)}$
滴定値 (a: サンプル b: 空試験) f: 過マンガン酸カリウムのファクター V: 試料の量

1 COD 分析操作における注意事項

- ① 硫酸：劇物に指定されているので、取り扱いには安全ピペッターを使用する。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ② 硝酸銀溶液及び過マンガン酸カリウム溶液は、皮膚や衣服にかかると色がつき落ちにくいので、取り扱いには注意する。
- ③ しゅう酸ナトリウム溶液を入れ混合したときに、溶液が透明にならない場合は、もう一度ウオーターバスに入れ加熱するとよい。
- ④ 海水や汽水域などの塩化物イオンが多い試料の場合は、硝酸銀溶液の添加量が多くなるので注意する。また、河川の下流で採水したものには、海水が混入している場合もあるので注意する。
- ⑤ 分析終了後の廃液は、専用の廃液タンクに入れる。

2 COD の環境基準等

環境省が定める生活環境の保全に関する環境基準は、河川、湖沼及び海域ごとに利用目的等に応じてそれぞれ水域類型がされている（詳しくは、資料集を参照）。湖沼と海域は、COD の環境基準の水域類型がされている。湖沼は類型別に、1mg/L 以下から 8mg/L 以下、海域は 2mg/L 以下から 8mg/L 以下となっている。魚介類などの水生生物と COD との関係は明確にはなっていないが、水産用水基準（（社）日本水産資源保護協会作成）では、生産の基盤として望ましい水質条件を示している。湖沼における魚類の自然繁殖の条件として、サケ、マス、アユを対象とする場合は 2mg/L 以下、それ以外の魚種は 4mg/L 以下としている。成育の条件としてそれぞれ、3mg/L 以下と 5mg/L 以下である。

湖沼と海域における環境基準には COD が用いられているが、河川では BOD が用いられている。湖沼と海域は、河川と比べ水の動きの少ない停滞水域であるため、生物による影響を受ける。このため、BOD では汚濁の評価ができないということから COD が採用された。

3 COD と BOD の関係

有機物などの違いにより一概にはいえないが、一般に COD が高くなれば、BOD も高くなると考えられる。一例として、平成 11 年度の相模川の 12 地点で測定された COD と BOD との関係を図に示した（N = 336）。COD が BOD よりやや高い傾向を示すが、相関は良好であった。

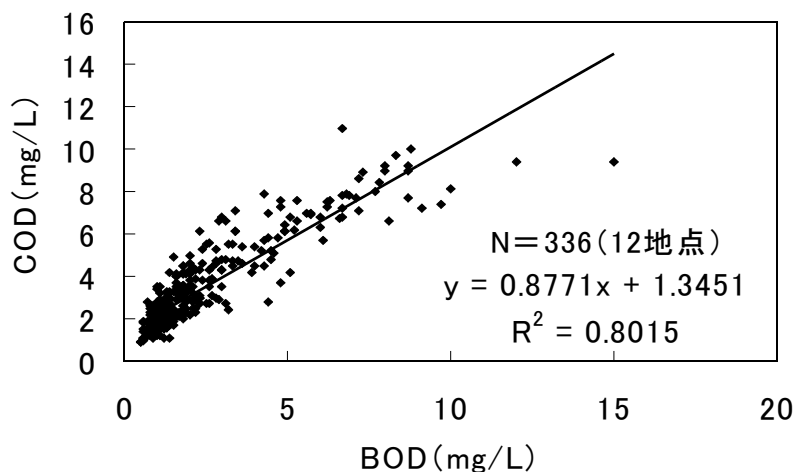


図 相模川の BOD と COD との関係

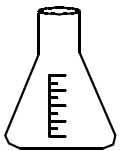
DO の分析

DO（溶存酸素 Dissolved Oxygen）は、水中に溶解している酸素をいう。河川や湖沼などの水中に有機物が流入すると、好気性微生物によって分解される（自然浄化作用）。このときに水中の酸素が微生物によって消費されるが、有機物が多くなれば微生物による酸素消費量も増え、水中の溶存酸素量を減らし水生生物に影響を与える。また、溶存酸素の少ない状態が続くと、嫌気状態となって硫化水素などの悪臭を発生するようになる。このため、水質の汚濁指標の一つとして用いられる。

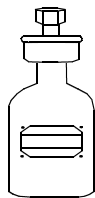
酸素の溶ける量は気圧、水温、塩類濃度などによって影響されるので、飽和度（飽和百分率）として表されることもある。試料水の溶存酸素量とその状態での酸素の飽和溶解量との比を飽和度といい、百分率で表す。水中の溶存酸素は、水が清浄であるほど、その温度における飽和量とほぼ同量となるが、河川や湖沼などの自然の水域では、生息する藻類の光合成や呼吸により1日の中でも変動する。

工場等の排水基準や湖沼・海域の環境基準に用いられる公定法には、ウインクラー-アジ化ナトリウム変法、隔膜電極法などがあるが、実習室では前者による分析が可能である。このウインクラー-アジ化ナトリウム変法は、硫酸マンガ（Ⅱ）とアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウムを加えて生成した水酸化マンガ（Ⅱ）が溶存酸素によって酸化され、水酸化マンガ（Ⅲ）の沈殿を生じ、硫酸を加えて沈殿を溶かし、遊離したよう素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して、溶存酸素濃度を求めるものである（工場排水試験法 JIS K 0102 32.1）。

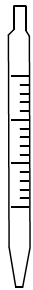
【用意する器具・薬品】



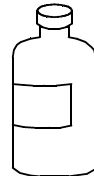
300ml三角フラスコ



DOビン



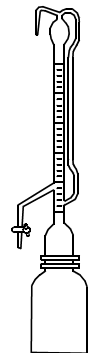
メスピペット



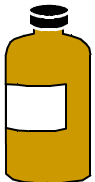
硫酸



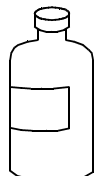
劇物



25mmol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の入っている自動ビュレット



硫酸マンガ（Ⅱ）溶液



アルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液



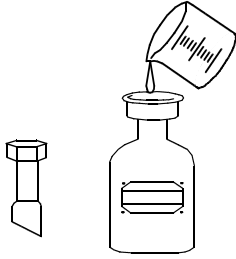
毒物



でんぷん溶液(10g/L)

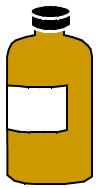
【DO分析操作フローチャート】

1 試料の採取（試料の採取(1)から転倒混合(4)までは、採水現場で行う。）

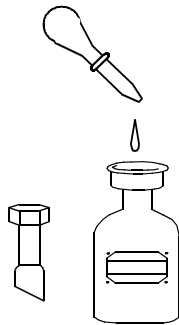


- ◆ DOビンに気泡が入らないように満水まで入れる
- ◆ 気泡が残らないように栓をする

2 硫酸マンガン（Ⅱ）溶液を入れる



硫酸マンガン(Ⅱ)溶液



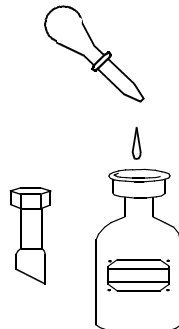
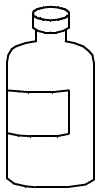
- ◆ 栓を開ける
- ◆ 硫酸マンガン（Ⅱ）溶液を 1mL

3 アルカリ性よう化カリウム－アジ化ナトリウム溶液を入れる



毒物

アルカリ性よう化カリウム－
アジ化ナトリウム溶液



- ◆ アルカリ性よう化カリウム－アジ化ナトリウム溶液を 1mL
- ◆ 栓をする
- ◆ ビン全体を水で洗う（あふれた液を流すため）

4 転倒混合



取り扱い

- ◆ 転倒混合（約 1 分間）

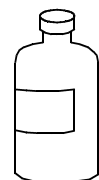
5 静置

- ◆ 静置（上澄みがビン全体の半分以上になるまで）

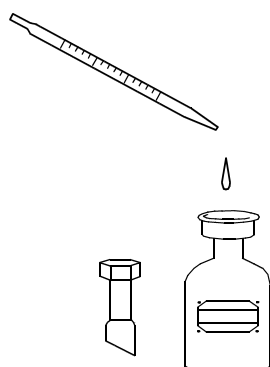
6 硫酸を入れる



劇物

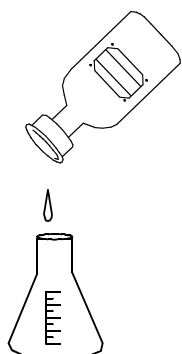


硫酸



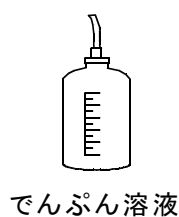
- ◆ 栓を開ける
- ◆ 硫酸を 1mL
- ◆ 栓をする
- ◆ ビン全体を水道水で洗う（あふれた液を流すため）
- ◆ 転倒混合し、沈殿物を溶解する

7 三角フラスコに移す

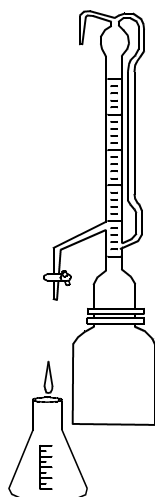


- ◆ 栓を開け、三角フラスコに移す
- ◆ DO ビンを少量の蒸留水で洗い、三角フラスコに入れる

8 滴定



でんぷん溶液



- ◆ 滴 定 25mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液の入っているビュレットで、溶液の黄色がうすくなるまで混合しながら滴定する
- ◆ でんぷん溶液 1mL 溶液の青い色が消えるまで混合しながら滴定する

9 計算

◆ 計算

$$\text{DO (mg/L)} = a \times f \times v \times (1000/v-2) \times 0.200$$

a : 滴定値 (mL)

f : チオ硫酸ナトリウムのファクター

v : DO ビンの容量 試料の量 (mL)

0.200 : 25mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量 (mg)

1 DO 分析操作における注意事項

- ① 硫酸：劇物に指定されている。ここで扱うものは濃硫酸なので、取り扱いには安全ピペッターを使用する。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ② アルカリ性よう化カリウム－アジ化ナトリウム溶液は、アジ化ナトリウムが毒物に指定されている。また、劇物の水酸化カリウムを多く使用しているので、この溶液の取り扱いには安全ピペッターを使用し、皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ③ DO は河川などの現場で採水し、直ちに硫酸マンガン（Ⅱ）溶液とアルカリ性よう化カリウム－アジ化ナトリウム溶液で DO を固定する。これを実習室に持ち帰り、分析操作を行う。
- ④ 分析終了後の廃液は、専用の廃液タンクに入れる。

2 DO の環境基準

河川及び湖沼での DO の環境基準は類型別に定められており、2mg/L 以上から 7.5mg/L 以上となっている（詳しくは、資料集の表を参照）。一般に魚介類などの水生生物が生存するためには、3mg/L 以上、好気性微生物が活発に活動するためには 2mg/L 以上が必要とされているが、環境基準では利用目的の適応性として、コイ、フナ等（水産 3 級）では 5mg/L 以上が必要であると定められている。ちなみに、海域の場合も類型別に 2mg/L 以上から 7.5mg/L 以上となっている。

3 水中の飽和溶存酸素量

酸素の溶解度は、水温が高くなると小さくなる（溶けにくい）。水中の飽和溶存酸素量と水温の関係を表に示した。例えば、20℃の水温で、DO 濃度が 8.5mg/L であれば、このときの溶存酸素飽和度は次のように求められる。

$$\text{溶存酸素飽和度 (\%)} = 8.5 \div 8.84 \times 100 = 96.1$$

100%を超えたときは、過飽和という。

表 水中の飽和溶存酸素量と水温との関係

水温(°C)	溶存酸素(mg/L)	水温(°C)	溶存酸素(mg/L)	水温(°C)	溶存酸素(mg/L)	水温(°C)	溶存酸素(mg/L)
0	14.16	11	10.67	22	8.53	33	7.22
1	13.77	12	10.43	23	8.38	34	7.13
2	13.4	13	10.2	24	8.25	35	7.04
3	13.05	14	9.98	25	8.11	36	6.94
4	12.7	15	9.76	26	7.99	37	6.86
5	12.37	16	9.56	27	7.86	38	6.76
6	12.06	17	9.37	28	7.75	39	6.68
7	11.76	18	9.18	29	7.64	40	6.59
8	11.47	19	9.01	30	7.53		
9	11.19	20	8.84	31	7.42		
10	10.92	21	8.67	32	7.32		

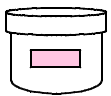
注) 1 気圧で、塩化物イオンがない場合

全窒素の分析

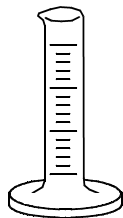
全窒素は無機体窒素と有機体窒素の総量で表される。無機体窒素にはアンモニア体窒素、亜硝酸体窒素及び硝酸体窒素がある。有機体窒素とはタンパク質などの有機化合物の窒素のことである。河川や湖沼などの水中のなかにも含まれている。水中の窒素が増加するのは、し尿や肥料などに多量に含まれているため、生活排水、工場排水、農業排水などの流入による場合が多い。水中のリンや窒素などの栄養塩が多くなると、富栄養化の状態となり、藻類の異常繁殖により赤潮などの原因となる。

水中に存在する窒素の形態はさまざまであるが、工場等の排水基準や湖沼・海域の環境基準に用いられる公定法には、亜硝酸体窒素と硝酸体窒素に相当する窒素を求め、更にアンモニア体窒素と有機体窒素に相当する窒素とを求めて合計する総和法、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムにより加熱分解を行い、全窒素化合物を硝酸イオンに変え、紫外吸光光度法、硫酸ヒドラジニウム還元法及び銅・カドミウムカラム還元法によって測定する方法などがある。実習室では、比較的容易に行えるアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解により全窒素を求める。この方法は試料にアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、高圧蒸気滅菌器中で加熱して有機物などを分解し、この溶液の pH を 2 ~ 3 とした後、硝酸イオンを測定して全窒素濃度を求めるものである（工場排水試験法 JIS K 0102 45.2）。

【用意する器具・薬品】



100mLテフロンジャー



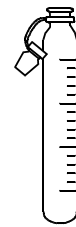
メスシリンダー



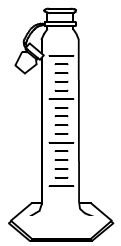
メスピペット



ホールピペット



30mL共栓試験管



共栓メスシリンダー



ペルオキシ二硫酸カリウム
(窒素・リン測定用)



水酸化ナトリウム
(窒素測定用)



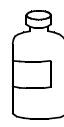
劇物



塩酸(1+16)



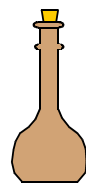
酸性



塩酸(1+500)



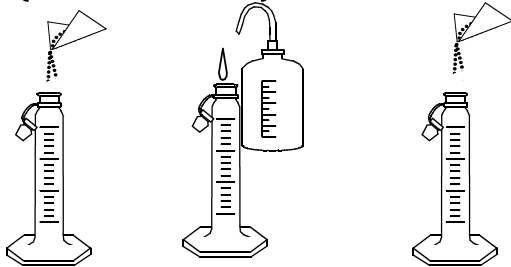
酸性



硝酸性窒素標準原液
(0.1mgN/mL)

【全窒素分析操作フローチャート】 （試薬の調製）

A 水酸化ナトリウム・ペルオキシ 二硫酸カリウム溶液 （使用時に調製）



劇物

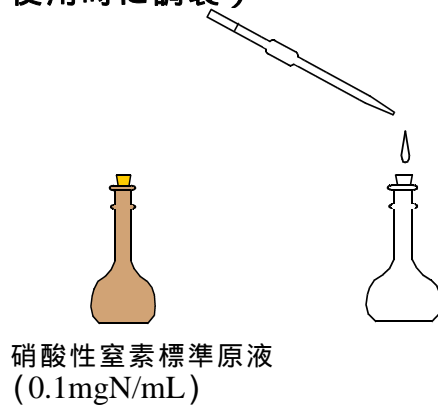
水酸化ナトリウム（窒素測定用）4g を共
栓メスシリンダーに入れ、蒸留水を加え
て 100ml にする

振り混ぜて溶かす

この中にペルオキシ二硫酸カリウム
（窒素・リン測定用）3g を入れる

振り混ぜて溶かす

B 窒素標準液 (0.005mgN/mL) （使用時に調製）



硝酸性窒素標準原液 (0.1mgN/mL) 5mL を
全量フラスコ 100mL にとり、蒸留水を
加えて 100mL にする

混合する

（分析操作手順）

1 試料とブランクの採取



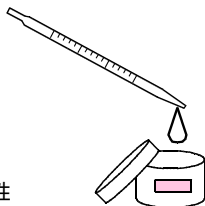
テフロンジャーに試料を 50mL 採取する

ブランクは蒸留水を 50mL 採取する

2 水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を入れる



アルカリ性



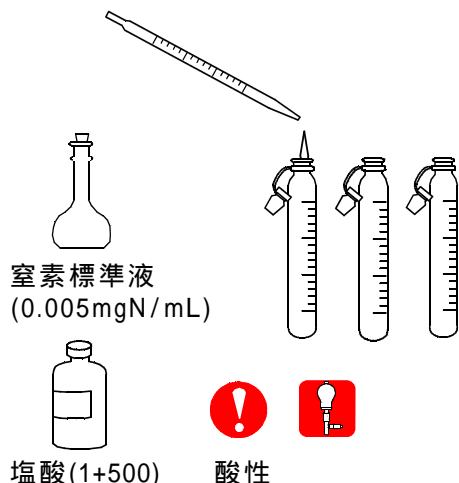
水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶
液を 10mL 入れる

ふたをして混合する

3 加熱分解

オートクレーブに入れ、120 で 30 分間加熱分解をする

4 標準液の採取と塩酸(1+500)を入れる(加熱分解をしている間に行う)



窒素標準液(0.005mgN/mL)1~10mLを30mL共栓試験管に採取する

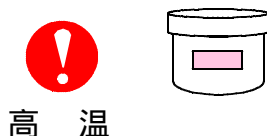
蒸留水を加えて25mLにする

標準液のブランクとして、蒸留水を25mL採取する

塩酸(1+500)5mLをいれる

混合する

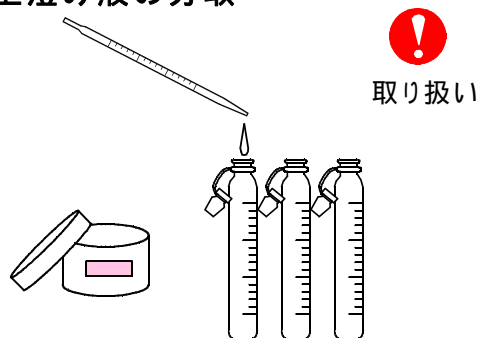
5 放冷



オートクレーブから取り出し放冷する

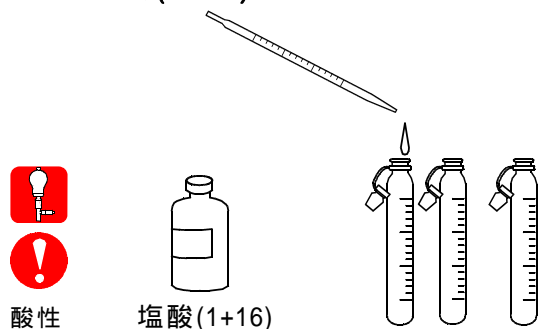
オートクレーブの圧力が下がっていることを確認してから取り出す

6 上澄み液の分取



上澄み液25mLを30mL共栓試験管に分取する

7 塩酸(1+16)を入れる



試料の入った共栓試験管に塩酸(1+16)を5mL入れる

栓をして混合する

8 吸光度の測定

分光光度計で波長220nmの吸光度を測定する

9 計算

検量線から求めた分取試料中の全窒素量a(ブランクの値で補正)から、次の式で全窒素濃度を求める

$$N(\text{mgN/L}) = a \times 60/25 \times 1000/50$$

定量下限値 0.24mg/L

1 全窒素分析操作における注意事項

水酸化ナトリウム：劇物に指定されているので、取り扱いには十分注意する。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。

塩酸(1+16)、塩酸(1+500)：この濃度の塩酸は劇物ではないが、濃度が薄くても取り扱いには安全ピペッターを使用し、皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。

ペルオキソ二硫酸カリウムは、必ず窒素・りん測定用を用いる。

水酸化ナトリウムは、必ず窒素測定用を用いる。

オートクレーブによる加熱分解は、高温になるのでその取り扱いには十分注意する。

オートクレーブからの取り出しは、圧力が下がっていることを確認してから行う。

紫外吸光度法は、臭化物イオンが妨害するので、臭化物イオンの多い海水には使用しない。

2 全窒素の環境基準など

全窒素の環境基準は、全りんと同様に湖沼及び海域に設定されている（詳しくは、資料集を参照）。水域類型の指定は、植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれのある湖沼（海域）について行うものとしている。ただし、湖沼の場合は全窒素の基準値は、全窒素が植物プランクトンの増殖の要因となる湖沼について適用するとされている。これは、全窒素、全りんの水域類型を指定しても、全窒素の基準値は、植物プランクトンの増殖が全窒素に要因（原因）がある場合に限り適用できることになっている。全窒素の環境基準は、湖沼では0.1mg/L以下から1mg/L以下、海域では0.2mg/L以下から1mg/L以下となっている。県内での水域類型は、海域の東京湾が指定されているが、湖沼では指定されていない。ただし、相模湖及び津久井湖には、全窒素の排水基準がある。

3 無機性窒素について

全窒素に含まれる無機性窒素の中には、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素があるが、このうち、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素は、水質汚濁に係る環境基準の中の「人の健康の保護に関する環境基準」に入っている。カドミウムや水銀などの有害物質と同様に、水域に関わらず全国一律で、10mg/L以下の基準が適用される。

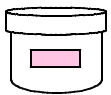
亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素による人への健康影響は、メトヘモグロビン血症がある。飲料水などに硝酸性窒素が多く含まれていると、その一部は消化器系内の微生物により還元されて亜硝酸塩となって吸収される。これが血中のヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンとなる。このメトヘモグロビンは、酸素の運搬能がない。血中のメトヘモグロビン濃度が10%以上になると、酸素供給が不十分となり、チアノーゼ症状を呈するメトヘモグロビン血症となる。メトヘモグロビン血症になりやすいのは、主に乳児で、諸外国では死亡例も報告されているが、わが国では今のところ報告例はない。

全りんの分析

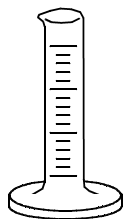
りんは地中に広く存在する元素で、河川や湖沼などの水中のなかにも含まれている。水中のりんが増加するのは、し尿や肥料などに多量に含まれているため、生活排水、工場排水、農業排水などの流入による場合が多い。りんは生物の増殖機能に必須の元素であるが、水中のりんや窒素などの栄養塩が多くなり過ぎると、藻類の異常繁殖などの様々な富栄養化現象を引き起こす。

水中に存在するりんの形態はさまざまであるため、個々のりん化合物を測るのではなく、全りんとして水中のりん酸化合物の総量を測る。工場等の排水基準や湖沼・海域の環境基準に用いられる公定法には、ペルオキシ二硫酸カリウム分解、硝酸 - 過塩素酸分解及び硝酸 - 硫酸分解によって試料中の有機物などを分解し、この溶液のりん酸を測定して全りん濃度を求めるものがあるが、実習室では比較的容易なペルオキシ二硫酸カリウム分解法を用いる（工場排水試験法 JIS K 0102 46.3.1）。分解後のりん酸イオンは、モリブデン青（アスコルビン酸還元）法で求める（工場排水試験法 JIS K 0102 46.1.1）。この方法は、りん酸イオンとモリブデン酸塩とのヘテロポリ酸錯体のりんモリブデン酸を、還元剤のアスコルビン酸で還元して生じるモリブデン青の吸光度を測定して求められる。

【用意する器具・薬品】



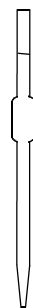
100mLテフロンジャー



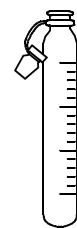
メスシリンダー



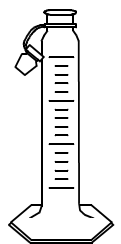
メスピペット



ホールピペット



30mL共栓試験管



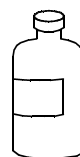
共栓メスシリンダー



ペルオキシ二硫酸カリウム
（窒素・りん測定用）



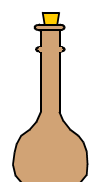
L(+)-アスコルビン酸



モリブデン酸アンモニウム溶液



劇物



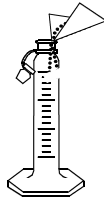
りん標準原液(50mgP/L)

【全りん分析操作フローチャート】 （試薬の調製）

A ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 （使用時に調製）



ペルオキシ二硫酸カリウム
（窒素・りん測定用）



ペルオキシ二硫酸カリウム（窒素・りん測定用）4g を共栓メスシリンダーに入れ、蒸留水を加えて 100mL にする

振り混ぜて溶かす

B アスコルビン酸溶液 （使用時に調製）

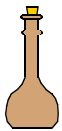


L(+)-アスコルビン酸

L(+)-アスコルビン酸 0.72g を共栓メスシリンダーに入れ、蒸留水を加えて 10mL にする

振り混ぜて溶かす

C りん標準液(0.005mgP/mL) （使用時に調製）



りん標準原液(50mgP/L)

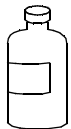
りん標準原液(50mgP/L)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、蒸留水を加えて 100mL にする

混合する

D 発色試薬（使用時に調製）



劇物



モリブデン酸アンモニウム溶液



アスコルビン酸溶液 10mL の入っている共栓メスシリンダーに、モリブデン酸アンモニウム溶液 50mL を加える

混合する

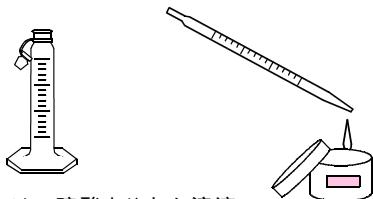
（分析操作手順）

1 試料とブランクの採取



テフロンジャーに試料を 50mL 採取する
ブランクは蒸留水を 50mL 採取する

2 ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を入れる



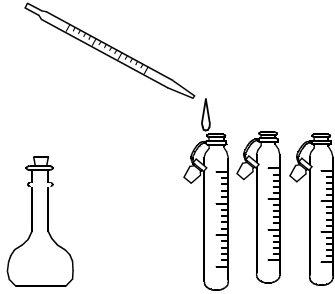
ペルオキシ二硫酸カリウム溶液

ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を 10mL 入れる
ふたをして混合する

3 加熱分解

オートクレーブに入れ、120℃で30分間加熱分解をする

4 標準液の採取（加熱分解をしている間に行う）



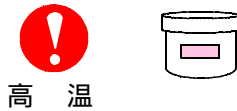
りん標準液(0.005mgP/mL)

りん標準液(0.005mgP/mL)1～5mLを30mL共栓試験管に採取する

蒸留水を加えて25mLにする

標準液のブランクとして、蒸留水を25mL採取する

5 放冷



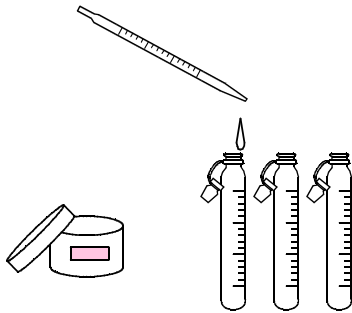
高温

オートクレーブから取り出し放冷する

オートクレーブの圧力が下がっていることを確認してから取り出す

6 上澄み液の分取

上澄み液25mLを30mL共栓試験管に分取する



7 発色試薬を入れる

試料と標準液の入った共栓試験管に発色試薬を2mL入れる

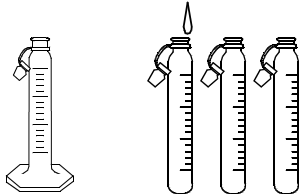
栓をして混合する

20～40℃（室温）で15分間放置する



劇物

発色試薬



8 吸光度の測定

分光光度計で波長880nmの吸光度を測定する

9 計算

検量線から求めた分取試料中の全りん量 a （ブランクの値で補正）から、次の式で全りん濃度を求める

$$P(\text{mgP/L}) = a \times 60/25 \times 1000/50$$

定量下限値 0.05mg/L

1 全りん分析操作における注意事項

ペルオキシ二硫酸カリウムは、必ず窒素・りん測定用を用いる。

モリブデン酸アンモニウム溶液には、劇物の硫酸が入っているので、取り扱いには注意する。

オートクレーブによる加熱分解は、高温になるのでその取り扱いには十分注意する。

オートクレーブからの取り出しは、圧力が下がっていることを確認してから行う。

臭化物イオンの多い海水の場合は、臭素が生成してモリブデン青の発色を妨害することがあるので、加熱分解の放冷後に亜硫酸水素ナトリウム溶液（50g/L）1mLを加える。

試料中のりん濃度が低い場合（テフロンジャ-にとった試料中のりん濃度が 0.1mg/L 未満）には、吸光度の測定に光路長 50mm の吸収セルを用いる。

2 全りんの環境基準

全りんの環境基準は、湖沼及び海域に設定されているが（詳しくは、資料集を参照）、河川には設定されていない。また、水域類型の指定は、湖沼及び海域とも植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれのある湖沼（海域）について行うものとしている。全りんの環境基準は類型別に定められており、湖沼では、0.005mg/L 以下から 0.1mg/L 以下、海域では 0.02mg/L 以下から 0.09mg/L 以下となっている。県内では全りんの水域類型は、海域の東京湾が指定されているが、湖沼は指定されていない。ただし、相模湖、津久井湖、芦ノ湖及び丹沢湖の湖沼には、全りんの排水基準がある。

3 富栄養化

富栄養化とは、閉鎖性水域においてりんや窒素などの栄養塩類の濃度が増加することで、この結果、アオコや赤潮などの富栄養化現象が現れる。本来、富栄養化とはりんや窒素などの栄養塩類が少なく、生物生産の低い貧栄養湖が、自然に栄養塩類が多くなってゆく現象を示していた。しかし、近年、閉鎖性の湖沼、海域などでは、周辺域への人口や産業の集中に伴い、富栄養化は人為的な汚染として扱われるようになった。富栄養化は栄養塩類濃度の増加だけでなく、それに伴って藻類などが異常繁殖し、水域内の有機物が増加する。この藻類などによって増加した有機物を内部生産という。水域内の有機物は、流入する有機物とこの新たに水域内部で生じた有機物の合計で表される。そこで、湖沼や海域における COD の環境基準を達成するためには、内部生産によって生じた新たな有機物質も削減するため、COD などの排水規制だけでなく、りんや窒素の排水規制が必要となった。

資料集

生活環境の保全に関する環境基準

1 河川

(1) 河川(湖沼を除く。)

項目 類型	利用目的の 適応性	基準値					該当水域
		水素イオン 濃度 (pH)	生物化学的 酸素要求量 (BOD)	浮遊物質 量 (SS)	溶存酸素量 (DO)	大腸菌群数	
AA	水道1級 自然環境保全 及びA以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	1mg/l 以下	25mg/l 以下	7.5mg/l 以上	50MPN/ 100ml以下	第1の2 の(2)に より水域 類型ごと に指定す る水域
A	水道2級 水産1級 水浴 及びB以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	2mg/l 以下	25mg/l 以下	7.5mg/l 以上	1,000MPN/ 100ml以下	
B	水道3級 水産2級 及びC以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	3mg/l 以下	25mg/l 以下	5mg/l 以上	5,000MPN/ 100ml以下	
C	水産3級 工業用水1級 及びD以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	5mg/l 以下	50mg/l 以下	5mg/l 以上	—	
D	工業用水2級 農業用水 及びEの欄に掲 げるもの	6.0以上 8.5以下	8mg/l 以下	100mg/l 以下	2mg/l 以上	—	
E	工業用水3級 環境保全	6.0以上 8.5以下	10mg/l 以下	ごみ等の 浮遊が認 められな いこと。	2mg/l 以上	—	

測定方法	規格 12.1 に定める方法又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	規格 21 に定める方法	付表8に掲げる方法	規格 32 に定める方法又は隔膜電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	最確数による 定量法	
------	--	--------------	-----------	---	---------------	--

備考

基準値は、日間平均値とする(湖沼、海域もこれに準ずる。)

1

農業用利水点については、水素イオン濃度 6.0 以上 7.5 以下、溶存酸素量 5mg/l 以上とする(湖沼もこれに準ずる。)

2

水質自動監視測定装置とは、当該項目について自動的に計測することができる装置であって、計測結果を自動的に記録する機能を有するもの又はその機能を有する機器と接続されているものをいう(湖沼海域もこれに準ずる。)

3

最確数による定量法とは、次のものをいう(湖沼、海域もこれに準ずる。)

4

試料 10ml、1ml、0.1ml、0.01ml……のように連続した4段階(試料量が 0.1ml 以下の場合は 1ml に希釈して用いる。)を5本ずつ BGLB 醗酵管に移殖し、35～37°C、48±3時間培養する。ガス発生を認めたものを大腸菌群陽性管とし、各試料量における陽性管数を求め、これから 100 ml 中の最確数を最確数表を用いて算出する。この際、試料はその最大量を移殖したものの全部か又は大多数が大腸菌群陽性となるように、また最少量を移殖したものの全部か又は大多数が大腸菌群陰性となるように適当に希釈して用いる。なお、試料採取後、直ちに試験ができない時は、冷蔵して数時間以内に試験する。

(注) 1 自然環境保： 自然探勝等の環境保全
全

2 水道1級：ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの

水道2級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作を行うもの

水道3級：前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの

3 水産1級：ヤマメ、イワナ等貧腐水性水域の水産生物用並びに水産2級及び水産3級の水産生物用

水産2級：サケ科魚類及びアユ等貧腐水性水域の水産生物用及び水産3級の水産生物用

水産3級：コイ、フナ等、β-中腐水性水域の水産生物用

4 工業用水1級：沈殿等による通常の浄水操作を行うもの

工業用水2級：薬品注入等による高度の浄水操作を行うもの

工業用水3級：特殊の浄水操作を行うもの

5 環境保全：国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

(2) 湖沼(天然湖沼及び貯水量が 1,000 万立方メートル以上であり、かつ、水の滞留時間が4日間以上である人工湖)
ア

項目 類型	利用目的の 適応性	基準値					該当水域
		水素イオン 濃度 (pH)	化学的酸 素要求量 (COD)	浮遊物質 量 (SS)	溶存酸素 量 (DO)	大腸菌群 数	
AA	水道1級 水産1級 自然環境保全 及びA以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	1mg/l 以下	1mg/l 以下	7.5mg/l 以上	50MPN/ 100ml以下	第1の2 の(2)に より水域 類型ごと に指定す る水域
A	水道2、3級 水産2級 水浴 及びB以下の欄 に掲げるもの	6.5以上 8.5以下	3mg/l 以下	5mg/l 以下	7.5mg/l 以上	1,000MPN/ 100ml以下	
B	水産3級 工業用水1級 農業用水 及びCの欄に掲 げるもの	6.5以上 8.5以下	5mg/l 以下	15mg/l 以下	5mg/l 以上	—	
C	工業用水2級 環境保全	6.0以上 8.5以下	8mg/l 以下	ごみ等の 浮遊が認 められな いこと。	2mg/l 以上	—	
	測定方法	規格12.1に定 める方法又は ガラス電極を用 いる水質自動 監視測定装置 によりこれと 同程度の計測 結果の得られ る方法	規格17に定 める方法	付表8に掲 げる方法	規格32に定め る方法又は隔 膜電極を用い る水質自動監 視測定装置に よりこれと同 程度の計測結 果の得られる 方法	最確数による 定量法	

備考

水産1級、水産2級及び水産3級については、当分の間、浮遊物質量の項目の基準値は適用しない。

(注) 1 自然環境保全：自然探勝等の環境保全

2 水道1級：ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの

水道2、3級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作、又は、前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの

3 水産1級：ヒメマス等貧栄養湖型の水域の水産生物用並びに水産2級及び水産3級の水産生物用

水産2級：サケ科魚類及びアユ等貧栄養湖型の水域の水産生物用及び水産3級の水産生物用

水産3級：コイ、フナ等富栄養湖型の水域の水産生物用

- 4 工業用水1級：沈殿等による通常の浄水操作を行うもの
 工業用水2級：薬品注入等による高度の浄水操作、又は、特殊な浄水操作を行うもの
 5 環境保全：国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

イ

項目類型	利用目的の適応性	基準値		該当水域
		全窒素	全磷	
I	自然環境保全及びII以下の欄に掲げるもの	0.1mg/l 以下	0.005mg/l 以下	第1の2の(2)により水域類型毎に指定する水域
II	水道1、2、3級(特殊なものを除く。)水産1種水浴及びIII以下の欄に掲げるもの	0.2mg/l 以下	0.01mg/l 以下	
III	水道3級(特殊なもの)及びIV以下の欄に掲げるもの	0.4mg/l 以下	0.03mg/l 以下	
IV	水産2種及びVの欄に掲げるもの	0.6mg/l 以下	0.05mg/l 以下	
V	水産3種工業用水農業用水環境保全	1 mg/l 以下	0.1mg/l 以下	
測定方法		規格 45.2, 45.3 又は 45.4 に定める方法	規格 46.3 に定める方法	
備考				
<p>1 基準値は年間平均値とする。</p> <p>2 水域類型の指定は、湖沼植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれがある湖沼について行うものとし、全窒素の項目の基準値は、全窒素が湖沼植物プランクトンの増殖の要因となる湖沼について適用する。</p> <p>3 農業用水については、全磷の項目の基準値は適用しない。</p>				

- (注) 1 自然環境保全：自然探勝等の環境保全
 2 水道1級：ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの
 水道2級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作を行うもの
 水道3級：前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの(「特殊なもの」とは、臭気物質の除去が可能な特殊な浄水操作を行うものをいう。)
 3 水産1種：サケ科魚類及びアユ等の水産生物用並びに水産2種及び水産3種の水産生物用
 水産2種：ワカサギ等の水産生物用及び水産3種の水産生物用
 水産3種：コイ、フナ等の水産生物用
 4 環境保全：国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

2 海域
ア

項目 類型	利用目的の 適応性	基準値					該当水域
		水素イオン 濃度 (pH)	化学的酸素 要求量 (COD)	溶存酸素量 (DO)	大腸菌群数	n-ヘキサン 抽出物質 (油分等)	
A	水産1級 水浴 自然環境保全及 びB以下の欄に 掲げるもの	7.8以上 8.3以下	2mg/l 以下	7.5mg/l 以上	1,000MPN/ 100ml以下	検出されな いこと。	第1の2 の(2)に より水域 類型ごと に指定す る水域
B	水産2級 工業用水 及びCの欄に掲 げるもの	7.8以上 8.3以下	3mg/l 以下	5mg/l 以上	—	検出されな いこと。	
C	環境保全	7.0以上 8.3以下	8mg/l 以下	2mg/l 以上	—	—	
測定方法		規格12.1に定 める方法又は ガラス電極を 用いる水質自 動監視測定装 置によりこれ と同程度の計 測結果の得ら れる方法	規格17に定め る方法(ただ し、B類型の 工業用水及び 水産2級のう ちノリ養殖の 利水点におけ る測定方法は アルカリ性法)	規格32に定め る方法又は隔 膜電極を用い る水質自動監 視測定装置に よりこれと同 程度の計測結 果の得られる 方法	最確数による 定量法	付表10に掲 げる方法	

備考

- 1 水産1級のうち、生食用原料カキの養殖の利水点については、大腸菌群数 70MPN/100ml 以下とする。
- 2 アルカリ性法とは、次のものをいう。

検水 50ml を正確に三角フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液 (10w/v%) 1 ml を加え、次に N/100 過マンガン酸カリウム溶液 10ml を正確に加えたのち、沸騰した水浴中に正確に 20 分放置する。その後よう化カリウム溶液 (10w/v%) 1 ml とアジ化ナトリウム溶液 (4w/v%) 1 滴を加え、冷却後、硫酸 (2+1) 0.5ml を加えてよう素を遊離させて、それを力価の判明している N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液ででんぷん溶液を指示薬として滴定する。同時に試料の代わりに蒸留水を用い、同様に処理した空試験値を求め、次式により COD 値を計算する。

$$\text{COD (O}_2\text{mg/l)} = 0.08X \text{ (b)} - \text{(a)} \times f \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 1000/50$$

(a) : N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定値(ml)

(b) : 蒸留水について行った空試験値(ml)

f Na₂S₂O₃ : N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

- (注) 1 自然環境保全 : 自然探勝等の環境保全
 2 水産1級 : マダイ、ブリ、ワカメ等の水産生物用及び水産2級の水産生物用
 水産2級 : ボラ、ノリ等の水産生物用
 3 環境保全 : 国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

イ

項目 類型	利用目的の適応性	基準値		該当水域
		全窒素	全磷	
I	自然環境保全及びII以下の欄に掲げるもの (水産2種及び3種を除く。)	0.2mg/l 以下	0.02mg/l 以下	第1の2の (2)により 水域類型ご とに指定す る水域
II	水産1種 水浴及びIII以下の欄に掲げるもの (水産2種及び3種を除く。)	0.3mg/l 以下	0.03mg/l 以下	
III	水産2種及びIVの欄に掲げるもの (水産3種を除く。)	0.6mg/l 以下	0.05mg/l 以下	
IV	水産3種 工業用水 生物生息環境保全	1 mg/l 以下	0.09mg/l 以下	
測定方法		規格 45.4 に定め る方法	規格 46.3 に定め る方法	
備考				
1 基準値は、年間平均値とする。				
2 水域類型の指定は、海洋植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれがある海域について行うものとする。				

- (注) 1 自然環境保全 : 自然探勝等の環境保全
 2 水産1種 : 底生魚介類を含め多様な水産生物がバランス良く、かつ、安定して漁獲される
 水産2種 : 一部の底生魚介類を除き、魚類を中心とした水産生物が多獲される
 水産3種 : 汚濁に強い特定の水産生物が主に漁獲される
 3 生物生息環境保全 : 年間を通して底生生物が生息できる限度