

UMFIA による硝酸オンサイトモニタリングシステムの開発

Development of On-site Nitrate Monitoring System using UMFIA

○多田 明夫*・岡井 敦史**・畑 武志*・田中丸 治哉***

○ Akio TADA*, Atsushi OKAI**, Takeshi HATA* and Haruya TANAKAMARU***

1. はじめに 本報告では、超微量フローインジェクション分析法 (Ultra Micro Flow Injection Analysis、以下 UMFIA) を用い、山林流域を対象流域として、オンサイト分析を前提とした硝酸塩の水質自動分析システムを構築し、現地観測に向けての検討を行った。

2. 現地連続観測装置が満たすべき条件と UMFIA 法 現地連続観測装置が満たすべき条件を以下に整理する。まず環境分析に必要な水質データ収集という点から、1)分析頻度は10分に1回程度で、2)分析項目が広範でかつ高感度の分析法である必要がある。さらに現場設置のためには、3) バッテリ駆動であることが求められる。また長期間観測を続けるためには、4) 動力的に長時間連続運転が可能であること (省電力)、5) 試料・試薬が少量ですむことも重要である。

石井ら¹⁾により提案された UMFIA の特徴は、FIA で一般的な内径 1.0 ~ 0.5mm PTFE チューブの代わりに内径 0.2 ~ 0.1mm の熔融シリカキャピラリー (以下キャピラリー) を送液管に用い、送液システムとしてシリンジポンプにシリンジを装着したものを、FIA 法を 1 mL/min 前後まで超微量化したものである (1 mL/min の流量では送液総量が 1 週間で 10mL 程度になる)。

3. オンサイトモニタリングシステムの構成(図-1) 2に挙げた条件を満たすモニタリングシステムを下記のように構成した²⁾。河川からの試料採水はすでに現地観測に用いられている FIP システム³⁾の送液ユニットを用い (1mL/min 流量)、この試料送液部分から UMFIA 分析ユニットへの試料分取 (0.2 mL/min) を行う。検出には発光ダイオードを光源に用いた光学フィルタ式の吸光光度計 (80Ah 程度のバッテリーで 1 ヶ月程度観測可能) を用いている⁴⁾。

4. 現地観測へ向けての試験と考察 本システムの現地観測への有効性を検証するため、上記システムにより硝酸イオンの 8 日間連続観測試験を行った。【試験方法】硝酸イオン分析は JISK0102 に従い、銅-カドミウムカラムにより亜硝酸還元後分析する方法とした。送液は KDS101 型シリンジポンプ (KD Scientific 製) に容量 500 μ l のシリンジ (伊藤製作所製) を装着させて行い、データは NR-1000 (キーエンス製) 型ロガーを用いて、48MB のコンパクトフラッシュメモリに記録した。FIP 側の送液設定は、0.05、0.1、0.3、0.5mg/L の硝酸標準液と、0.5mg/L の亜硝酸標準液、0.2mg/L の硝酸標準液の計 6 種の標準液を、流量 1mL/min で 13 分間隔 (この間はキャリアとして蒸留水が流れている) で 2 分間ずつ送液するようにし、UMFIA はここから 0.2 mL/min でキャリアと標準液の交

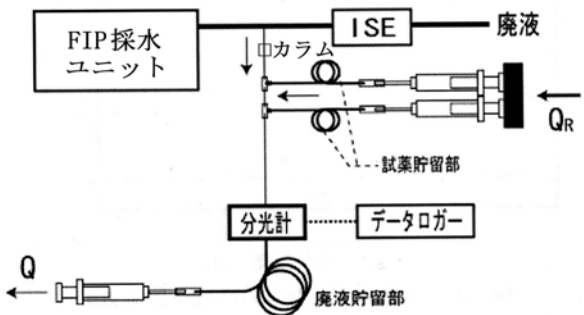


図-1 モニタリングシステムの構成

*神戸大学農学部、**自営業(農業)、***神戸大学大学院自然科学研究科、¹⁾ Faculty of Agriculture, Kobe University, ²⁾ family oriented business (agriculture), ³⁾ Graduate School of Science and Technology, Kobe university キーワード : UMFIA, モニタリング, 硝酸

互流れを分取することとした(各標準液の UMFIA 分取体積は 0.4 L となる)。【結果と考察】1) 吸光度波形について；図-2、図-3 に観測結果を示す。各濃度に応じた吸光度のピークが得られている。2) 銅カドミウムカラムの還元率について；100 m 前後径のカドミウム粉を用いて、キャピラリー内に銅カドミウムカラムを作成し、実験に用いている。長期観測のため、このカラムの還元率の長期還元性能を評価した(図-4)。0.5mg/L の硝酸と亜硝酸のピーク高さの比から評価した。測定値のばらつきがあるものの、1 週間までは 100% 程度の還元率を有している。8 日目以降は、カラムの還元率の低下かカラム破壊のいずれかが原因で、硝酸の還元が行えていない。3) 計算濃度の比較；0.2mg/L の硝酸試料の濃度を未知として、0.1、0.3、0.5mg/L の硝酸の吸光度から作成した検量線を用い、0.2mg/L の硝酸塩の濃度を計算により求めた(図-4)。

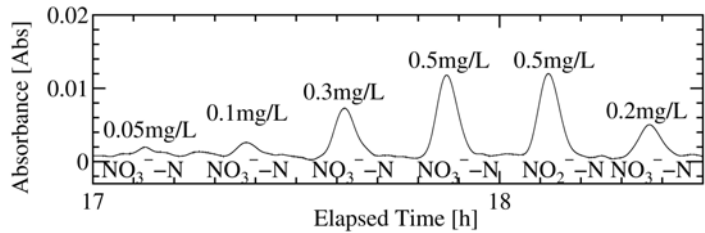


図-2 試験結果(1周期分)

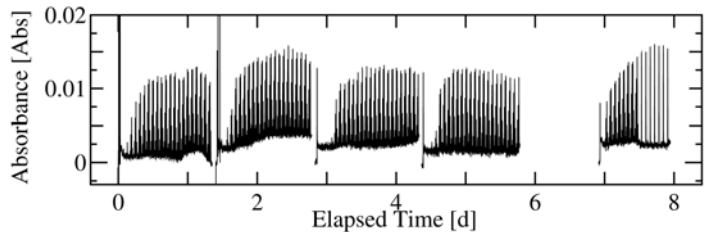


図-3 全測定結果(吸光度)

した。測定値のばらつきがあるものの、1 週間までは 100% 程度の還元率を有している。8 日目以降は、カラムの還元率の低下かカラム破壊のいずれかが原因で、硝酸の還元が行えていない。

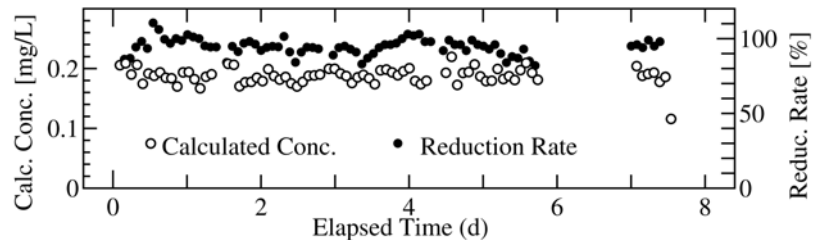


図-4 カラム還元率と計算濃度

比較；0.2mg/L の硝酸試料の濃度を未知として、0.1、0.3、0.5mg/L の硝酸の吸光度から作成した検量線を用い、0.2mg/L の硝酸塩の濃度を計算により求めた(図-4)。結果は計算濃度の平均で 0.188mg/L、標準偏差で 1.05×10^{-2} mg/L、変動係数 5.6% となった。更なる精度の向上が求められる。

5. 今後の課題 図-5 に流量を変化させた場合、カラム長を変化させた場合の吸光度ピークの変化を示した。カラムを短くし送液流量を大きくすれば試料分散(時間単位)を小さくでき、ピークの感度も上昇する。UMFIA を用いたオンサイト分析では消費電力とシリンジ送液が問題となる。省電力化のため水頭差による送液方法も考案したが、温度変化に弱いという欠点が存在する。またシリンジ容量が期間中の送総液量を決定するため、今回は感度を上げるための送液流量を増加させるなどの条件設定ができなかった。しかし同程度の流量オーダーのペリスタポンプが比較的安価に入手できるので、今後は送液方法を切替えることでより精度のよい測定値が得られるであろう。最後に、この研究は日本学術振興会科学研究費(若手 B 課題番号 14760157)の補助を受けて行われたものである。記して謝意を表す。

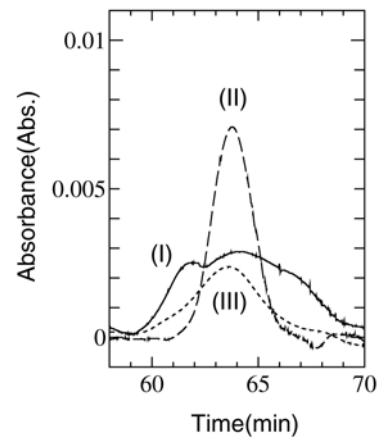


図-5 カラム長・送液速度が試料分散に与える影響

- (I) L=1.4cm, Q=0.24 μ l/min
- (II) L=1.4cm, Q=0.6 μ l/min
- (III) L=1.2cm, Q=0.24 μ l/min

【引用・参考文献】1)平川清ら：超微量連続フローを用いる分析方法の開発、分析化学、Vol.47, pp.341-348, 1998、2)梶山ら、UMFIA による現地水質連続観測システムの開発・改良研究、平成 14 年度農土大会講演集 pp.734 ~ 735、2002、3)鶴賀ら、現地水質自動観測における問題点と改良-FIP システムの事例、平成 14 年度農土大会講演集 pp.754 ~ 736、2002、4)新宮ら、自然小流域における水質自動観測機器の開発、応用水文 No.16, pp.28 ~ 37、2003