

分析展2010・科学機器展2010 in 幕張メッセ

# 『流れ分析法 — JIS化の概要』

INFORMATION



イー・サポート 高円寺  
菅原 昇

(平成22年9月 ビーエルテック社在籍時)

www.bl-tec.co.jp

# 本日のプログラム

- ・ **連続流れ分析法の概要と原理**
- ・ **流れ分析法JIS化の動向**

# 連続流れ分析法の概要と原理

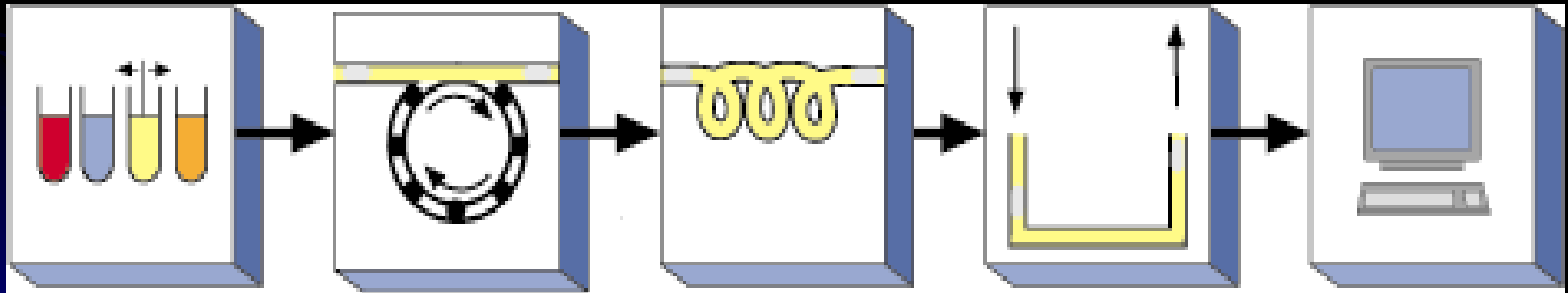
# 連続流れ分析法の自動分析技術

*Air Segmentation Continuous Flow Analysis*

気泡分節型連続流れ分析法

**CFA**

- ・化学分析を自動化するために開発された技術
- ・閉管内の液流を気泡により分節し、完全混合を実現した技術



サンプラー

ポンプ

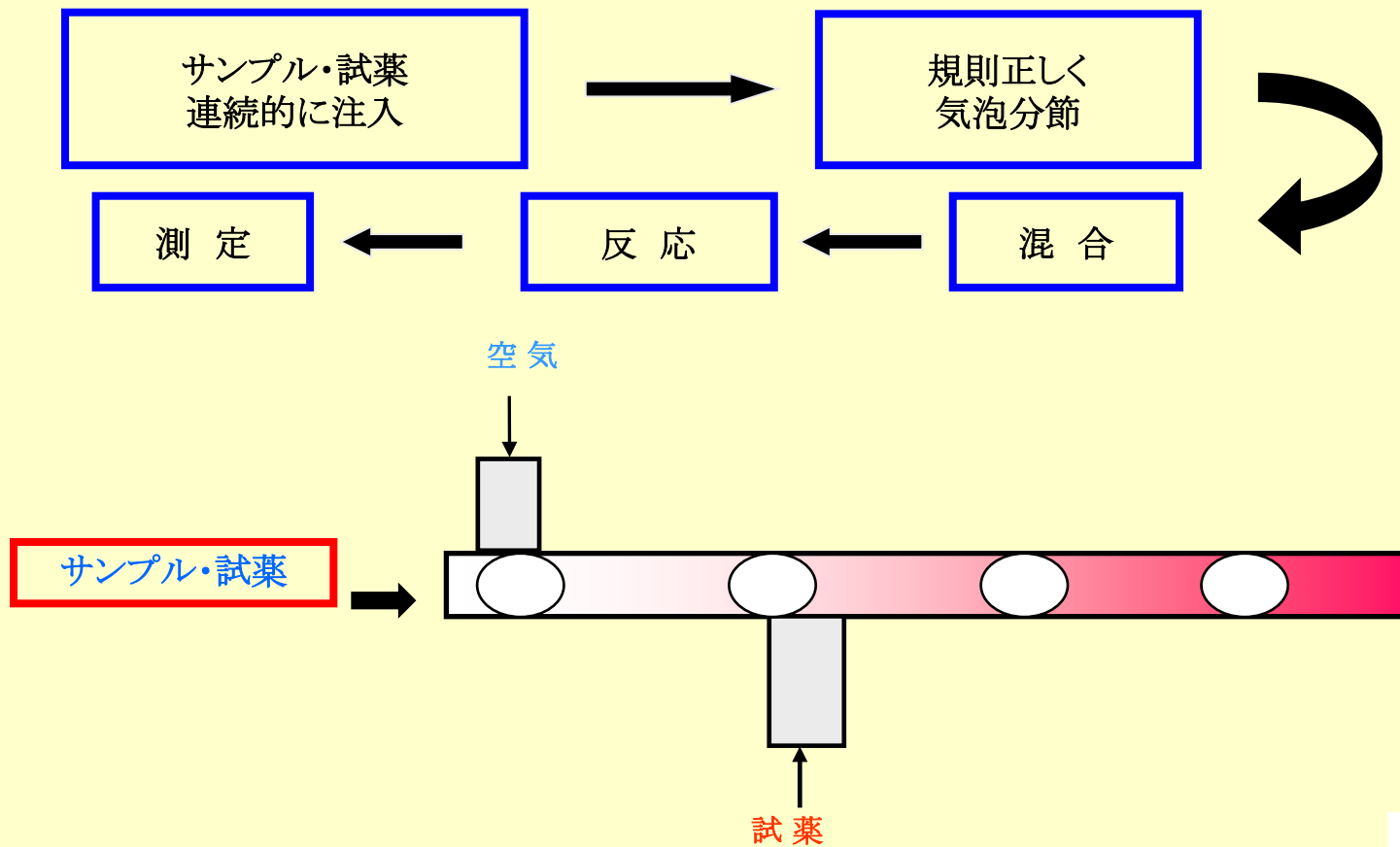
分析カートリッジ

フローセル

パソコン

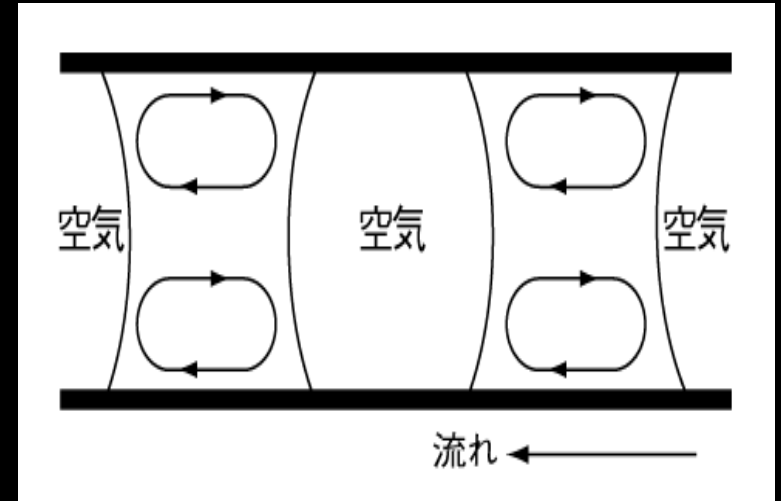
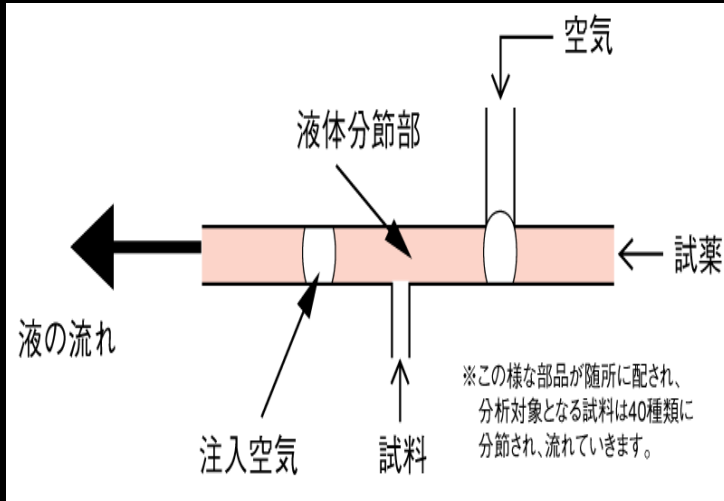
# 連続流れ分析法のイメージ

＜サンプル、試薬がチューブやガラスなどの細管内を流れながら気泡で分節＞

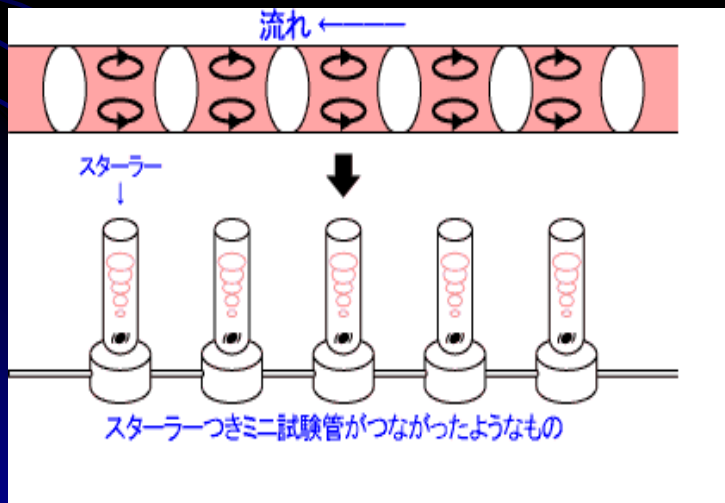


# 連続流れ分析法 (CFA)

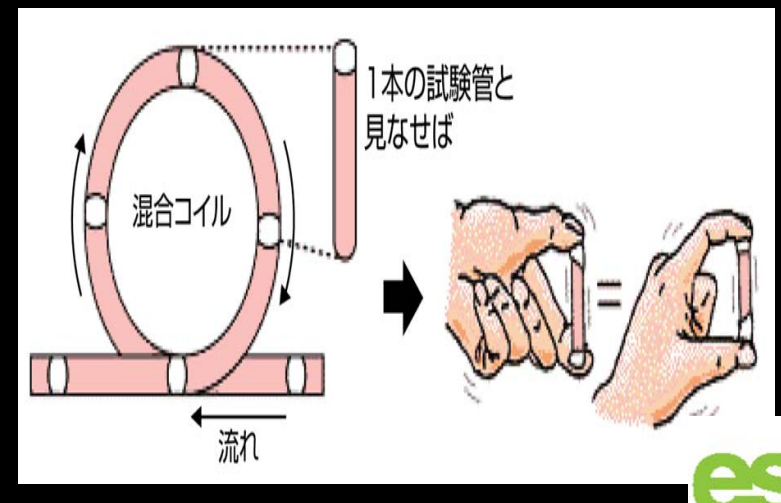
## 気泡分節



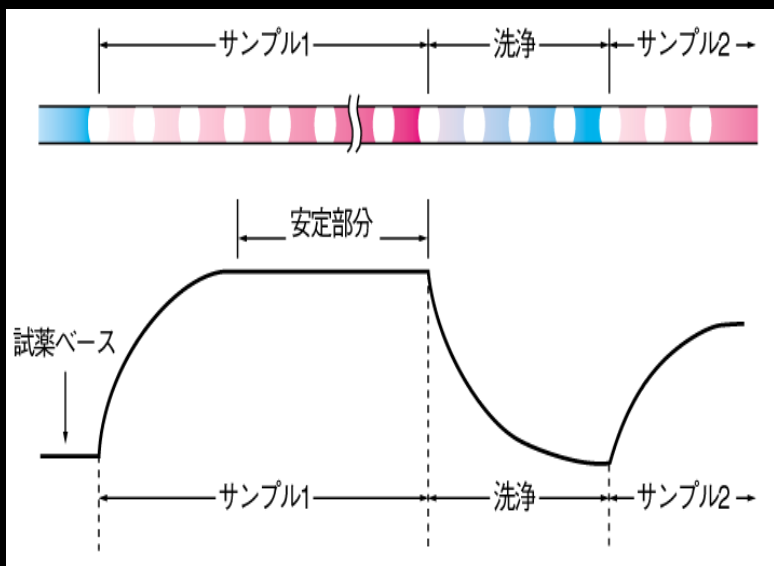
## 混合



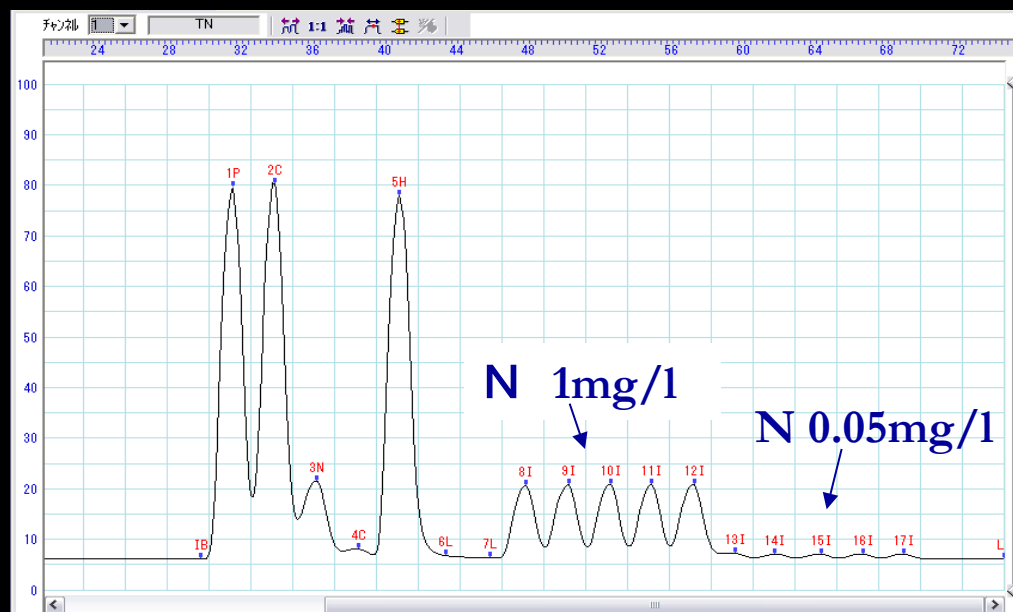
## 混合コイル



# 発色



# 測定チャート図



# 環境測定分析の装置環境

## ◎ 陽イオン・陰イオン類

イオンクロマトグラフ(ーPC)法

## ◎ 有機・無機化合物類

高速液体クロマトグラフ(／MS)法

ガスクロマトグラフ(／MS)法

## ◎ 金属類

原子吸光光度法(FL, NFL)

ICP(／MS)法

## ◎ その他の自動分析装置

COD<sub>Mn</sub>, SS, BOD, N-ヘキサン抽出物質, **CFA**etc.



# 自動分析装置の位置づけ

## ◎ 公定法での義務付け

定量下限値の確保, 試料採取直後の迅速分析

## ◎ 試験所ごとの依頼試料の特性に合わせた省力化

⇒ どの項目を自動化すれば省力化に繋がるか

● 最初に分析の自動化ありきではない！ ⇒ 技術者の育成が最優先！

● 自動分析装置は必ずしも“万能”ではない！ ⇒ 測定できない試料がある！

● 自動分析装置は必ずしも“高感度”ではない！ ⇒ 前処理に依存している！

⇒ 測定結果の最終評価は、分析者の目（経験）であり、技である。

# 連続流れ分析法(CFA)の位置づけ

- ◎ 試料中のマトリクスが大きく、IC, HPLC, AAS, ICP法等では測定できない  
手分析法(吸光光度法)を自動化
- ◎ 前処理として蒸留操作や加熱分解処理等、煩雑で非効率な分析業務の自動化とそれに伴うガラス器具や試薬等の省力化、試験廃液の削減  
(CN, F, Phenols, T-N, T-P etc.)
- ◎ 水質汚濁防止法等における事業所排水等のモニタリング  
定量下限値未満が連続するサンプルを人海戦術で試験するのはもったいない！

# 連続流れ分析法と手分析の比較

— 全窒素(T-N)と全りん(T-P)をそれぞれ1日で20検体分析する場合 —

## 手分析

## 連続流れ分析法

TN分解サンプルの調製

TP分解サンプルの調製

TNTP分解サンプルの調製(同時測定)

TNサンプルの  
オートクレーブ分解

TPサンプルの  
オートクレーブ分解

分析開始

TNサンプルの冷却  
およびpH調整

TPサンプルの冷却  
と25mlに分取

分析結果表示(計算は自動)  
分析ラインの洗浄

TNサンプルの  
吸光光度測定

TPサンプルの  
吸光光度測定

サンプルカップの洗浄など

TNの計算

TPの計算

空き時間!

ガラス器具の洗浄など

9:00

10:00

11:00

12:00

13:00

14:00

15:00

16:00

17:00

# 試料、試薬の負荷削減

## 例) ふっ素分析

### 試料必要量

手分析 1検体あたり  
連続流れ分析法

約 30.0 mL (JISより)  
約 1 mL

97%削減

### 試薬必要量

手分析 1検体あたり  
連続流れ分析法

約 300 mL (JISより)  
約 4.0 mL

98%削減

# 試験廃液の負荷削減

## 廃液量の減量化

例) ふっ素分析

手分析 1検体あたり  
連続流れ分析法

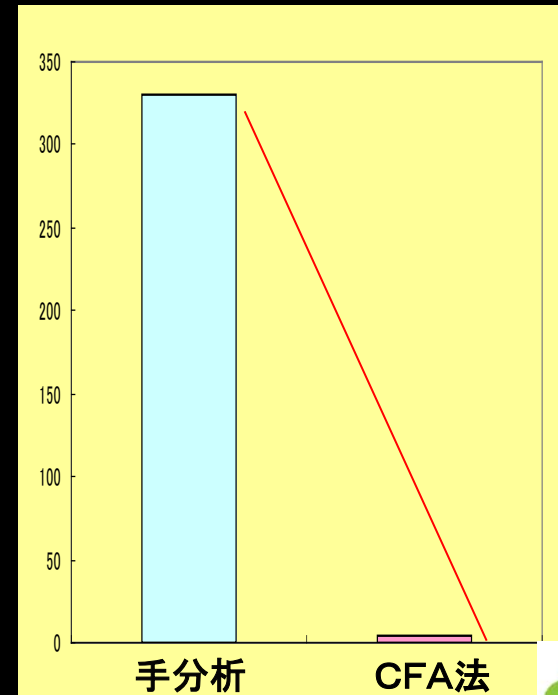
約 330.0mL (JISより)  
約 5.0mL

98%削減

⇒ 環境への負荷 ↓

⇒ 廃液処理コスト ↓

グリーンアナリシス



# オートアナライザー導入の利点

- 1時間当たり20～50検体の無人での自動分析処理が可能である。
- 人件費の大幅な削減が可能で経営改善に繋がる。
- 蒸留装置、分液ロート、加熱分解容器等の器具、機材が不要である。
- 試料採取から発色、吸光度測定まで常に一定の時間であるため、分析精度、繰り返し精度が向上する。
- 今年度内のJIS規格化により、「公定法」として採用可能になる。

# 環境分析におけるCFAの利用

- ・ 分析フロー・試薬は公定法と同じか、もしくはほぼ同様
- ・ 高い再現性
- ・ 分析スピードが非常に速い
- ・ コンタミネーションが少ない
- ・ 試薬、器具、機材を大幅に削減→

グリーンアナリシス

# 流れ分析法JIS化の動向



# 流れ分析通則 (JIS K 0126 : 2009)

1989/02/01 JIS K 0126  
「フローインジェクション分析通則」を改称

流れ分析法

```
graph LR; A[流れ分析法] --- B[連続流れ分析法(CFA)]; A --- C[フローインジェクション法(FIA)];
```

連続流れ分析法(CFA)

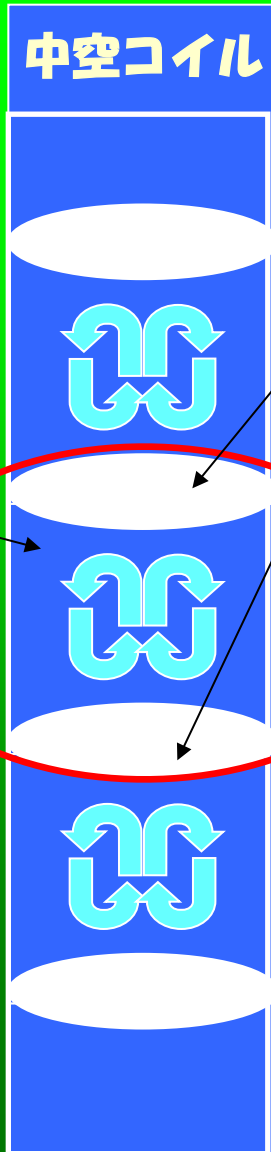
フローインジェクション法(FIA)

# CFAとFIAとの性能比較

項目	CFA	FIA
流体	空気分節	連続
混合能力	大	小
反応速度	大	小
前処理との結合 (蒸留、加熱分解等)	一体化が可能	分離 (バッチ)
JIS吸光光度法との 測定原理	同	同
省力化	大	小

# 中空コイルを用いたオートクレーフの概念

T-N, T-P



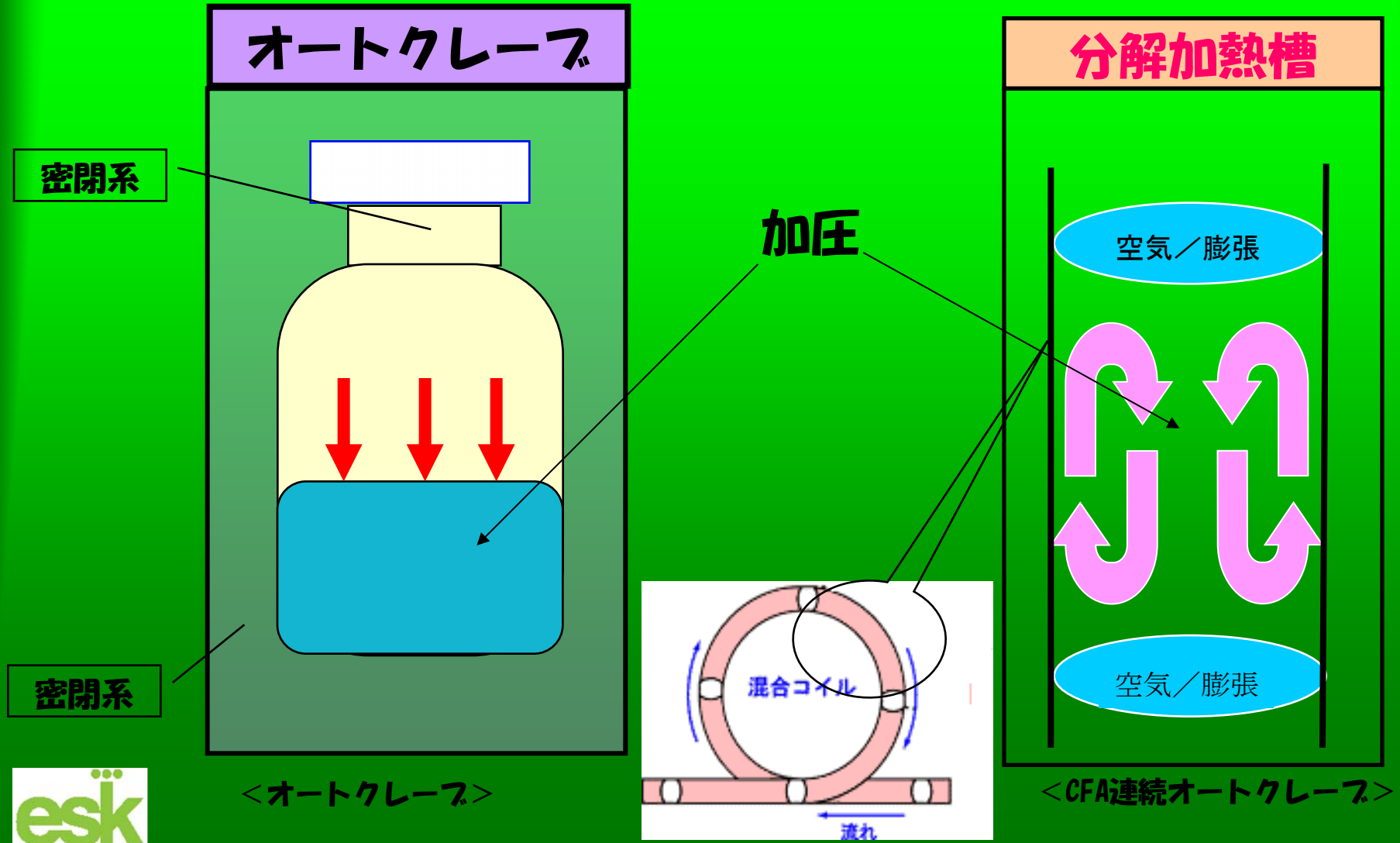
気泡 (膨張)

分解瓶



サンプルと分解試薬

# 連続オートクレーフ分解のメカニズム



# 蒸留のメカニズム

## 蒸留時の条件

ふっ素 酸性条件下(硫酸-りん酸蒸留)

シアン 酸性条件下(りん酸蒸留)

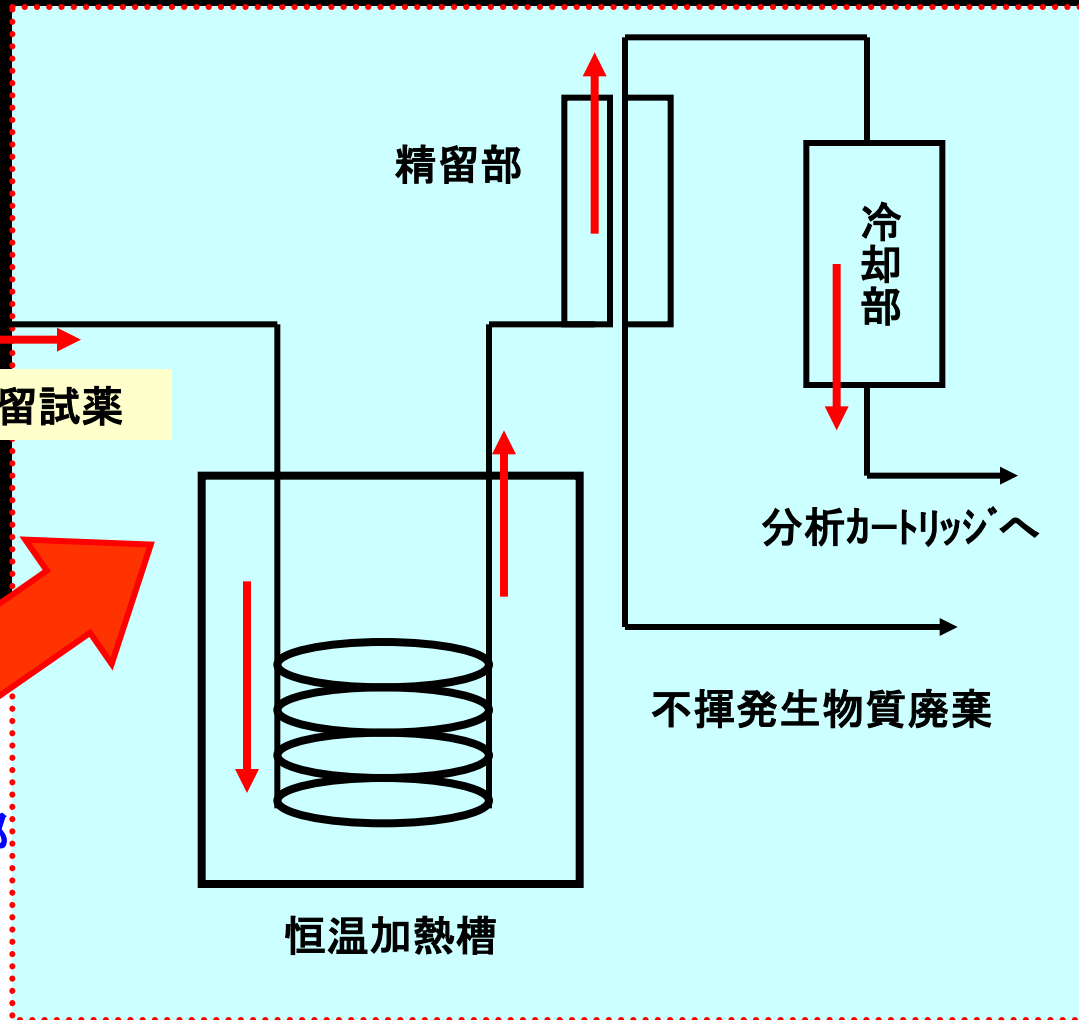
フェノール類 酸性条件下(りん酸蒸留)

サンプル+蒸留試薬



蒸留部

恒温加熱槽  
(オイルバス)



# 測定方法例と測定範囲

分析項目	測定方法	測定範囲(mg/L)
T-N	銅・カミカム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.02~5
T-N	紫外吸光光度法	0.02~5
T-P	モリブデンブルー吸光光度法	0.003~1
NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> -N	銅・カミカム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.001~0.2
NO <sub>2</sub> -N	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.001~0.1
NH <sub>4</sub> -N	インドフェノール吸光光度法	0.01~1
PO <sub>4</sub> -P	モリブデンブルー吸光光度法	0.001~0.5

分析処理能力: 20検体/時間



# 測定方法例と測定範囲

分析項目	測定方法	測定範囲(mg/L)
T-N	銅・カミカム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.02~5
T-N	紫外吸光光度法	0.02~5
T-P	モリブデンブルー吸光光度法	0.003~1
NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> -N	銅・カミカム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.001~0.2
NO <sub>2</sub> -N	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.001~0.1
NH <sub>4</sub> -N	インドフェノール吸光光度法	0.01~1
PO <sub>4</sub> -P	モリブデンブルー吸光光度法	0.001~0.5

分析処理能力: 20検体/時間



# JIS K 0102中の試験方法（手分析）との差異

JIS法 ⇒ 各操作がバッチ方式である。

FIA法 ⇒ 前処理がバッチ方式である。

CFA法 ⇒ 全工程が連続的に全自動である。

- ① 試料採取から定量（吸光光度測定）までの時間が常に一定である。
- ② 一連の流体の流れの中で一定の比率で試薬を混合するために、試薬調製方法の異なるものがある。（バッチ方式のように途中で留液のpH調整等ができない。）
- ③ 水蒸気蒸留は用いない。⇒ 完全密閉で試料全量を蒸留する。
- ④ T-N, T-Pの加熱分解及び蒸留操作の際に、高温条件下で細管内に付着する塩析やスケール等を防止するため、試薬中にグリセリンや界面活性剤を添加している。



# 試薬調製法の比較例

## 全シアンの蒸留試薬

試薬	JIS K 0102	CFA法 JIS掲載(案)
蒸留試薬	試料50mL + 水250mL ・アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L) 1mL ・りん酸10mL  ・EDTA溶液 10mL	・水約100mLに5N-NaOH(225mL)を混合する・りん酸(100mL)・室温まで冷却後水で500mLにする・ <u>グリセリンの500mLと合わせる。</u> (試料2mLに対し, 0.8mL添加)

## ふっ素発色試薬

試薬	JIS K 0102	CFA法 JIS掲載(案)
アルフツソン試薬	・アルフツソン2.5gを水に溶かして50mLとする。(用時調製)	・アルフツソン(2.5g)・ <u>酢酸(40.0mL)・イミダゾール(10.0g)・アセトン(125mL)・100mg/Lふっ素標準液(0.5mL)・水で全量500mLにし50%トリトンX100(5mL)</u>

# 連続流れ分析法による測定項目

## ◎ 環境科学

河川・湖沼・海水・上水・排水・土壌  
海洋調査、農林水産関連

吸光光度法等の  
分析手法が確立し  
ていれば、自動化  
が可能です！

アンモニア、硝酸、亜硝酸、りん酸、全窒素、全りん、  
ふっ素、シアン、フェノール類、六価クロム、陰イオン界面活性剤、ほう素etc.

## ◎ 食品産業

飲料関連、発酵関連、各種酵素の品質項目

タンニン(カテキン)、ビタミンC、アミノ態窒素、還元糖、全糖、亜硫酸、  
グルタミン酸、ビール苦味成分、ポリフェノールetc.

# (社) 日環協標準化検討委員会 (分科会) での検討の進め方

- あくまでも、JIS化を目標とする。
- 流れ分析通則に則って、FIAとCFAを併記する。
- ISOに規定されている項目はフォローする。
- ISOを翻訳するだけではなく、国内で用いられている方法を規定化する。
- JIS K 0102への採用を目途とし、可能な限りフローや試薬の種類を適合させる。
- 適用範囲と項目については幅広く設定するが、適用に当たっての注意事項を明確にする。

# 流れ分析法のJIS化の概要

## 適用範囲

工業用水及び工場排水、表層水、地下水、浸出水などの試料

## 規定項目（9部構成11項目）

- ①アンモニア体窒素, ②亜硝酸体窒素及び硝酸体窒素, ③全窒素, ④りん酸イオン及び全りん, ⑤フェノール類, ⑥ふっ素化合物, ⑦クロム(VI), ⑧陰イオン界面活性剤, ⑨シアン化合物

## 規格の構成

- ①用語の定義 ②試料の採取 ③試薬 ④操作 ⑤計算方法  
などについて規定

# 現在の状況及び今後の予定

4月5日 日本規格協会へ修正原案を提出

7～8月 日本規格協会で最終チェック後、  
経済産業省へ提出

9～10月 経済産業省(JISC委員会)の  
環境・資源専門委員会で審査

今冬 公示予定

# 環境省 公定法化検討(H22年度)

◎『平成22年度水質分析法の国際標準との整合化に係る公定分析法検討業務』(環境省 水・大気環境局 水環境課)

① 流れ分析法(自動分析法)  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$

⇒ 手分析と同等の精度を確保した上で、自動分析を導入することは常時監視業務の効率化の観点から有効な方法

② 蛍光式溶存酸素計

平成23年3月までにデータ取りまとめ

⇒ 環境省告示法への採用の検討