

海水中の溶存リン定量のための前処理分解法と 自動リン分解分析装置の研究

日色和夫[®]， 川原昭宣， 田中 孝， 脇田慎一*

(1984 年 4 月 2 日受理)

海水中の溶存リン定量のため，各種リン化合物の分解法を研究した．リン化合物を含む人工海水試料を作製し，加熱法，硫酸添加加熱法，硫酸とペルオキシ二硫酸カリウム添加加熱法，白金電極による電解法，網状ガラス質炭素電極による電解法，紫外線照射法などの分解法を比較研究した．その結果，分解法を自動化する観点から硫酸添加加熱法と紫外線照射法が，リン化合物の分解率，自動化の容易性の面で優れていることが分かった．次に，これら分解法を組み込んだ海水中溶存リン化合物の自動分解分析装置を設計試作した．本装置で数種リン化合物の分解率を測定した結果，人工海水中のリン濃度が変わっても，それぞれのリン化合物についてほぼ一定の分解率の得られることが分かった．

1 緒 言

最近，瀬戸内海などの閉鎖海域や内湾沿岸海域で赤潮が頻繁に発生している．赤潮発生の原因は海水中のリンなどの栄養塩類の濃度が増大するためと言われており，そのため海水中のリン濃度を測定する必要性が高まっている．

海水中には各種形態のリンが存在しており，無機性のオルトリン酸塩や重縮合リン酸塩のほか，有機リン化合物も多く含まれている．よく知られているように，無機性のオルトリン酸塩はモリブデン青法による吸光度法^{1)~3)}で定量が可能であるが，他のリン化合物は分解してオルトリン酸塩の形にしないと測定することはできない．水中のリン化合物の分解法のうち，自動化を考慮した代表的な分解法としては，加圧加熱分解法⁴⁾，水銀ランプ照射分解法⁵⁾，紫外線照射分解法⁶⁾，加熱分解法⁷⁾などがあるが，海水を対象とした研究はほとんど行われていない．又，海水中のリン濃度は時々刻々変化しているので，時系列の測定結果を出す自動リン分析装置の開発が必要である．

そこで，本研究では海水中の各種リン化合物の自動分解法と，本分解法をとり入れた自動分解分析装置の試作について研究した．

2 実 験

2.1 試 薬

本研究で使用した 9 種のリン化合物は市販の試薬をそのまま使用した．リン化合物の純度はプラズマ発光分光分析法で測定した．これらのリン化合物の種類と純度を Table 1 に示した．その他の試薬類はすべて試薬特級品を使用した．水は逆浸透膜-イオン交換樹脂-蒸留装置によって精製した純水を用いた．人工海水は JIS K 2510 (1980)⁸⁾ に従って作製した．

Table 1 Phosphorus compounds

No.	Phosphorus compound		Purity, %
1	Triphenyl phosphine	(C ₆ H ₅) ₃ P	96
2	Disodium phosphonate	Na ₂ HPO ₃	100
3	Diethyl phosphonate	(C ₂ H ₅) ₂ HPO ₃	88
4	Triphenyl phosphonate	(C ₆ H ₅) ₃ PO ₃	107
5	Calcium hydrogenphosphate	CaHPO ₄	97
6	Disodium <i>p</i> -nitrophenyl-phosphate	Na ₂ (C ₆ H ₄ NO ₂)PO ₄	103
7	Adenosine-5'-monophosphoric acid	C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₈ PO ₄	92
8	Tetrasodium pyrophosphate	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	100
9	Pentasodium triphosphate	Na ₅ P ₃ O ₁₀	91

2.2 装 置

リン化合物の分解後，生成したオルトリン酸量はテクニコン・オートアナライザー II 型で測定した．本装置の作動条件は以下のとおりである．試料溶液流量 1.00 ml min⁻¹，発色試薬溶液 [2.5 mol dm⁻³ 硫酸，3 % モリブデン酸アンモニウム {(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O} 溶

* 工業技術院大阪工業技術試験所：563 大阪府池田市緑丘 1-8-31

液, 5.4% アスコルビン酸 ($C_6H_8O_6$) 溶液, 0.136% タルトラトアンチモン酸カリウム $\{K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2 H_2O\}$ 溶液を 5:2:2:1 の容量比で混合したもの] 流量 0.32 ml min^{-1} , 洗浄用純水流量 0.80 ml min^{-1} , 測定波長 880 nm .

リン化合物の電気分解には柳本製作所製定電位電解装置 VE-8 型を使用した. 紫外線照射分解には, 直径 130 mm , 深さ 180 mm の石英製容器に加熱ヒーター, かき混ぜ機, 5.5 W の紫外線ランプを取り付けた試作装置 (大阪工業技術試験所の設計により柳本製作所が作製) を用いた. プラズマ発光分光分析装置は日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP-500 型である. 又試作した自動リン分解分析装置は京都電子工業に製作を依頼した.

2.3 方法

リン化合物を純水に溶解し, リンとして 100 mg dm^{-3} あるいは 1000 mg dm^{-3} のリン標準液を作製した. 実験の都度, 人工海水とリン標準液を混合してリン含有人工海水試料を作製し, この人工海水試料を用いて各種分解法を実施した. 分解後の試料は pH を 7~8 に調節した後, オートアナライザーで測定し, 分解によって生成したオルトリン酸量を求め, リン化合物の純度を計算して分解率を決定した.

3 結果と考察

3.1 リン化合物の加熱分解法

リンとして 1.0 mg dm^{-3} を含有する人工海水試料溶液 5.0 ml を内径 14 mm , 長さ 95 mm , 容量約 14 ml のガラス製試験管内に採り, 煮沸水浴中で加熱した. 一定時間加熱後室温に冷却し, 容量の減少分の純水を加えて混合後, 生成したオルトリン酸量を測定して加熱時間とリン化合物の分解率との関係を求めた. その結果, 三リン酸 (5-) 五ナトリウムは 2.0 時間の加熱で 15% 分解されたが, ホスホン酸二ナトリウム, ホスホン酸三フェニル, *p*-ニトロフェニルリン酸二ナトリウム, アデノシン-5'-リン酸, ピロリン酸四ナトリウムなどの分解率は 6% 以下であった.

次に, リン化合物含有人工海水に硫酸を 0.05 mol dm^{-3} になるように添加し, 同様に加熱してリン化合物の分解率を測定した. 結果は Fig. 1 のとおりである. Fig. 1 中の番号は Table 1 のリン化合物の番号に対応して示した. Fig. 1 から, アデノシン-5'-リン酸とホスホン酸二ナトリウム以外の化合物では, 酸を添加することにより加熱時間の増大とともにリン化合物の分解率が大幅に向上することが分かった.

一方, 海洋観測指針法¹⁾では, 海水中の各種リン化合物の分解にペルオキシ二硫酸塩を加えて加熱する方法を用いている. そこで本研究ではペルオキシ二硫酸塩と硫

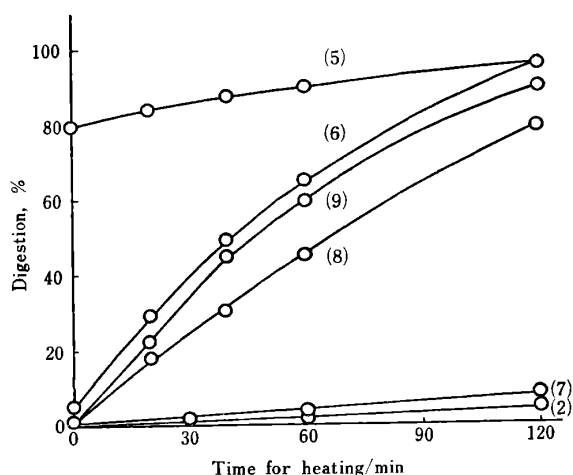


Fig. 1 Digestion of phosphorus compounds by heating with 0.05 mol dm^{-3} sulfuric acid

(2) Disodium phosphonate, (5) Calcium hydrogen-phosphate, (6) Disodium *p*-nitrophenylphosphate, (7) Adenosine-5'-monophosphoric acid, (8) Tetrasodium pyrophosphate, (9) Pentasodium triphosphate

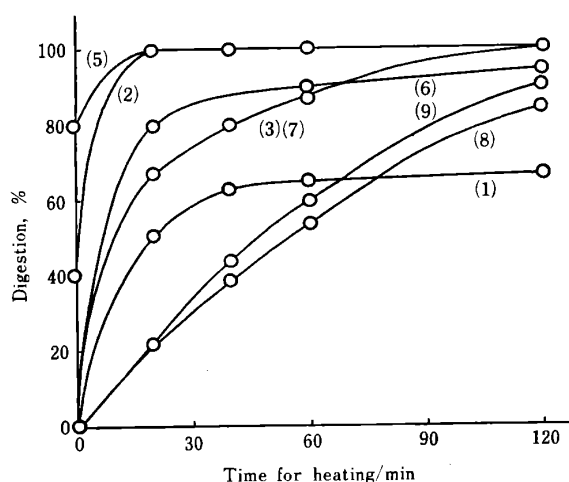


Fig. 2 Digestion of phosphorus compounds by heating with 0.05 mol dm^{-3} sulfuric acid and 0.4% potassium peroxodisulfate

(1) Triphenyl phosphine, (2) Disodium phosphonate, (3) Diethyl phosphonate, (5) Calcium hydrogen-phosphate, (6) Disodium *p*-nitrophenylphosphate, (7) Adenosine-5'-monophosphoric acid, (8) Tetrasodium pyrophosphate, (9) Pentasodium triphosphate

酸とを添加して加熱分解する方法を検討した. リン化合物含有人工海水試料にペルオキシ二硫酸カリウムを 0.4%, 硫酸 0.05 mol dm^{-3} になるように添加し, 同様に加熱時間と分解率との関係を調べた. 結果は Fig. 2 のとおりである. Fig. 2 から, ペルオキシ二硫酸塩の添加により, 多くのリン化合物の分解率の向上が認められたが, トリフェニルホスフィンでは 2 時間の加熱でも

60～70 % の分解率しか得られなかった。

3.2 リン化合物の電解分解法

リン含有人工海水試料に電極を浸せし、電気分解によって塩素を生成、塩素の酸化力によるリン化合物の分解が可能であろうと考えた。

そこで 50×100 mm の白金製網を直径約 30 mm の円筒状にした陽極と直径約 1 mm、長さ約 200 mm の白金線を径約 10 mm のスパイラル状にした陰極とを用い、リン化合物として *p*-ニトロフェニルリン酸二ナトリウムを含む人工海水試料を電解した。人工海水試料中のリン濃度は 1.30 mg dm^{-3} 、試料容量は 100 ml とし、150 ml 容量のトルビーカーに入れて電極を挿入し、磁気かき混ぜ機でかき混ぜながら電解して電解時間とリン化合物の分解率との関係を調べた。Fig. 3 にその結果を示す。

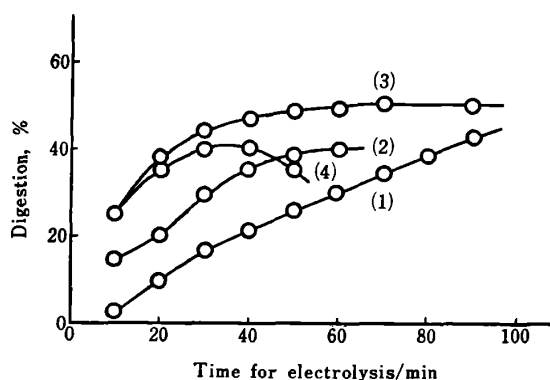


Fig. 3 Digestion of disodium *p*-nitrophenylphosphate by electrolysis with platinum electrodes

(1) 70 mA, 9.5 V; (2) 80 mA, 10.3 V; (3) 90 mA, 11.5 V; (4) 100 mA, 12.5 V

Fig. 3 から分かるように、最高の分解率の得られた電解条件は 90 mA, 11.5 V であり、この場合の分解率は約 50 % であった。電解後の溶液を 5～10 分間加熱したり、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを 500 ml min^{-1} の流速で 5～10 分間通したりした。しかし分解率は変わらなかった。又 Fig. 3 に示した各種電解条件で 5 又は 10 分間電解した後、5 又は 10 分間電解を休止する操作を繰り返した。この場合も分解率の大きな変化は見られなかった。

次に 1 mm 当たり 2.8～3.5 の孔数の網状ガラス質炭素(米国 Chemotronics International Inc. 製)で $25 \times 47 \times 5$ mm の大きさの陽極を作製し、前と同じ白金線を陰極として同様に電解によるリン化合物の分解を検討

した。リン化合物には *p*-ニトロフェニルリン酸二ナトリウムを用い、リンとして 0.65 mg dm^{-3} を含む人工海水試料を電解した。その結果は Fig. 4 に示すとおりである。Fig. 4 から分かるように、120 mA, 13.8 V の場合に最高の、約 70 % の分解率となった。

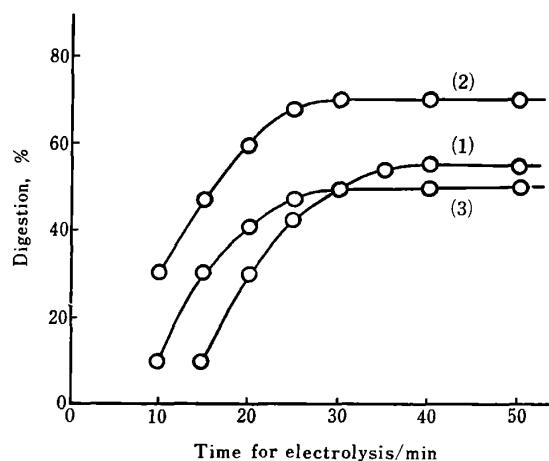


Fig. 4 Digestion of disodium *p*-nitrophenylphosphate by electrolysis with reticulated vitreous carbon electrode

(1) 90 mA, 10.8 V; (2) 120 mA, 13.8 V; (3) 150 mA, 15.5 V

3.3 リン化合物の紫外線照射分解法

リンとして 1.0 mg dm^{-3} を含むリン化合物含有人工海水試料 500 ml を 2.2 で示した紫外線照射分解装置に入れ、紫外線照射時間とリン化合物の分解率との関係を求めた。結果は Fig. 5 のとおりである。次に、リン化合物として *p*-ニトロフェニルリン酸二ナトリウムでリンとして 1.0 mg dm^{-3} を含む人工海水試料に硫酸を加えて pH を 5 に調節、ペルオキシ二硫酸カリウムを 1 % 濃度になるように添加、過酸化水素を 0.03 % になるように添加、などの処理を行い、温度を変えて紫外線照射を行って前と同様に分解率を測定した。結果は Fig. 6 のとおりである。Fig. 6 の結果から pH 8 より pH 5 のほうが、又 20°C より 80°C のほうが分解率がわずかによいことが分かった。更に酸化剤としてペルオキシ二硫酸カリウムや過酸化水素を加えた場合、分解率がかなり向上することが判明した。

3.4 リン化合物分解法の自動化についての考察

以上、リン化合物の分解法について検討した結果、これらの分解法を自動装置化する観点から以下の考察を行った。

(1) 加熱分解法はリン化合物の分解に有効であり、

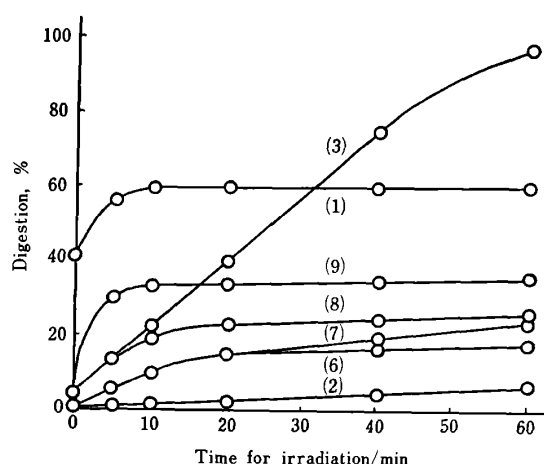


Fig. 5 Digestion of phosphorus compounds by ultra-violet light irradiation

(1) Triphenyl phosphine, (2) Disodium phosphonate, (3) Diethyl phosphonate, (6) Disodium *p*-nitrophenylphosphate, (7) Adenosine-5'-monophosphoric acid, (8) Tetrasodium pyrophosphate, (9) Pentasodium triphosphate

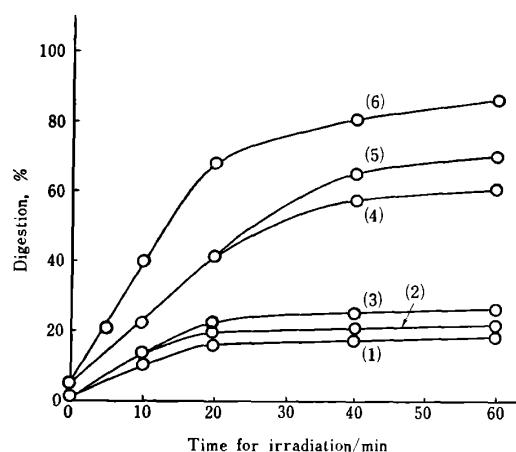


Fig. 6 Digestion of disodium *p*-nitrophenylphosphate by ultra-violet light irradiation under various conditions

(1) pH 8, 20 °C, (2) pH 5, 20 °C, (3) pH 8, 80 °C, (4) pH 8, 1 % $K_2S_2O_8$ 80 °C, (5) pH 8, 0.03 % H_2O_2 80 °C, (6) pH 5, 0.03 % H_2O_2 80 °C

特に硫酸やペルオキシ二硫酸カリウムの添加は分解率の向上をもたらす。

(2) 電解によるリン化合物の分解は、白金電極を使用した場合は分解率が低いが、ガラス質炭素製の電極では分解率が大幅に向上する。しかし自動装置化する場合には電極とリード線との接合技術を確立する必要がある。

(3) 紫外線照射分解法は分解率が比較的高く、試料溶液の加熱、pH 調節、酸化剤添加を行うことにより分

解率は更に向上する。フロー方式を採用した自動装置化は容易である。

3.5 リン化合物の自動分解分析装置の試作及び装置特性

前記の考察に基づき、リン化合物の分解法として酸添加加熱-紫外線照射法を採用、自動分解分析装置を設計、試作した。装置の構成は Fig. 7 のとおりである。試料溶液はポンプで装置内に取り入れられ、硫酸を添加後長さ 6000 mm の加熱コイルを通して 90 °C に加熱される。次いで長さ 4000 mm の紫外線照射コイルを通り 32 W のランプ 2 個で分解操作が行われる。その後モリブデン酸アンモニウムとタルトラトアンチモン酸カリウム-アスコルビン酸の発色試薬を添加してモリブデン青を生成させ、その発色を測定する。

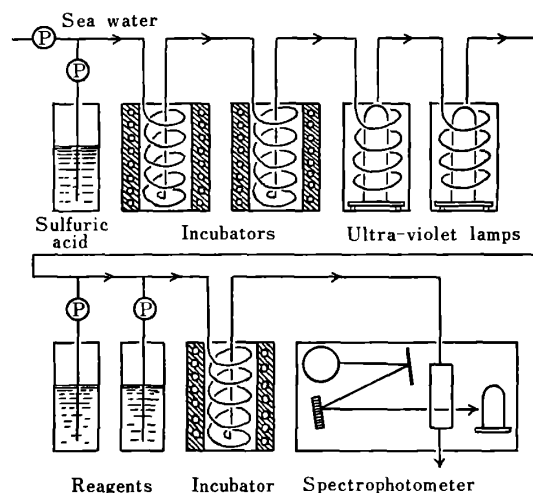


Fig. 7 Construction of automated digestion-analyzer for phosphorus compounds

まず、リン酸二水素一カリウム標準液を使用し、本装置で検量線を作成したところ、スケール読みと 0.2 mg dm^{-3} 以下のリン濃度との間に原点を通る直線関係が得られた。検量線の 7 回の測定の相対標準偏差は 2.63 % であった。本装置で数種リン化合物の人工海水溶液を分解、測定した結果、Table 2 のような結果が得られた。

Table 2 から分かるように、検討したリン化合物の分解率は 55~100 % で、化合物濃度の差による分解率に大きな差は認められなかった。

3.6 海水実試料の分析

本装置で淡路島沿岸海水実試料を分析した。結果は、Table 3 のとおりである。Table 3 から分かるように、本海水試料では、硫酸-硝酸分解法を用いた手分析法^{a)}に

Table 2 Analysis of various phosphorus compounds with the automated phosphorus digestion-analyzer

Phosphorus compound	Phosphorus taken : 0.100 mg dm ⁻³		Phosphorus taken : 0.200 mg dm ⁻³	
	Found/mg dm ⁻³	Diges., %	Found/mg dm ⁻³	Diges., %
Disodium phosphonate	0.055	55	0.110	55
Disodium <i>p</i> -nitrophenylphosphate	0.062	62	0.122	61
Tetrasodium pyrophosphate	0.101	101	0.210	105
Pentasodium triphosphate	0.098	98	0.190	95

Table 3 Analytical results of sea water samples with the automated phosphorus digestion-analyzer

Sampling location	Temperature/ °C	Salinity, ‰	pH	Phosphorus content/μg dm ⁻³		Digestion, %
				With the proposed apparatus	With the manual digestion method†	
East coast						
Hokutan-cho	13.8	25.0	8.55	14	23	61
Hokutan-cho	12.7	24.0	8.58	23	39	59
Eisaki	12.5	29.0	8.60	18	33	55
West coast						
Tsuna-cho	13.5	30.7	8.55	20	34	59
Awaji-cho	14.2	27.0	8.60	20	35	57

Date of sampling : Dec. 18, 1980; Weather : Fine; † Sulfuric-nitric acids digestion method

よる定量値に対しほぼ一定の 55~61 % のリンが本装置で分解, 定量された. 海中にはオルトリン酸, 重縮合リン酸塩, リン含有のグルコース, アデノシン, イノシトール, リピド, アミド, タンパク質, 農薬などが含まれていると考えられ, これらのうちのほぼ一定割合量が分解, 定量されたことになる. 従って, 本装置による定量値から海水中の 硫酸-硝酸法で分解されるリン量を推定することができる.

文 献

- 1) 日本気象協会: "海洋観測指針", p. 191 (1970).
- 2) 環境庁: "水質汚濁に係る環境基準について", 昭 57 環告 140 (1982).
- 3) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981).
- 4) 砂原広志, 酒井泰孝, 野沢安博, 松岡信雄: 日本化学会第 45 春季年会講演予稿集, p. 238 (1982).
- 5) J. T. H. Goossen, J. G. Kloosterboer: *Anal. Chem.*, **50**, 707 (1978).
- 6) 一瀬典夫, 本間 厚, 白尾浩子, 藤江三千男: 日本化学会第 45 春季年会講演予稿集, p. 281 (1982).
- 7) 安中徳二, 京才俊則: 用水と廃水, **20**, 48 (1978).
- 8) JIS K 2510, 潤滑油さび止め性能試験方法 (1980).



Studies on the digestion method of soluble phosphorus compounds and the automated digestion-analyzer for phosphorus in sea water. Kazuo HIRO, Akinori KAWAHARA, Takashi TANAKA, and Shin-ichi WAKIDA (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka, 563)

An automated analytical system for dissolved phosphorus compounds in sea water has been developed. As test materials, triphenyl phosphine, disodium phosphonate, diethyl phosphonate, triphenyl phosphonate, calcium hydrogenphosphate, disodium *p*-nitrophenylphosphate, adenosine-5'-monophosphoric acid, disodium pyrophosphate or pentasodium triphosphate were dissolved in artificial sea water and digested by various procedures such as heating, heating with sulfuric acid, or with a mixture of sulfuric acid and potassium peroxodisulfate, electrolysis with platinum or with reticulated vitreous carbon as an anode, and irradiation of ultra-violet light under various conditions. It was found that heating and irradiation of ultra-violet light were the most effective and were also easy to be adopted in an automated digestion-analyzer. On the basis of these facts, an automated digestion-analyzer was constructed which was consisted of pumps for reagents of sulfuric acid, ammonium molybdate, and ascorbic acid, heated coils, coils irradiated by ultra-violet lamps and a spectrophotometer. The digestion percentage by this analyzer varied from 55 to 100 % depending on the nature of the phosphorus compounds employed, but was almost constant for each. Phosphorus contents in several sea water samples were determined with the automated digestion-analyzer and compared with the manual sulfuric-nitric acids digestion method. The former results were consistently 55~60 % for the latter. (Received April 2, 1984)

Keyword phrases

digestion method of soluble phosphorus compounds; automated digestion-analyzer; artificial sea water samples; phosphorus in sea water; electrolytic degradation of phosphorus compounds.