

技術報告

銅-カドミウムカラム法による水中の全窒素定量に
おけるカラムの目詰まり中村 栄子[®], 並木 博*

(1986年9月10日受理)

銅-カドミウムカラム還元法による水中の全窒素の定量において、カラムの目詰まりを生じることがある。その原因を検討したところ、高アルカリ性、120°Cでの前処理の過程で、容器として用いたガラス瓶からシリカが溶出し、硝酸イオンの還元のため前処理後の溶液のpHを8.5にすると、その一部がコロイド状となるためであることが分かった。前処理で溶出するシリカは250~350 mg/l (前処理後の溶液を100 mlに希釈した後の濃度)であり、pH 8.5の溶液中ではイオン状で安定に存在できるシリカ濃度は約200 mg/lで、これ以上のシリカは時間の経過とともにコロイド状に変化しこれが目詰まりの原因となる。

1 緒言

水中の全窒素の定量には、アルカリ性のペルオキシ二硫酸カリウム溶液を酸化剤とする加熱分解により、窒素化合物を硝酸イオンに変えた後、これを紫外吸光度法、硫酸ヒドラジニウム還元法、銅-カドミウムカラム還元法のいずれかで測定する方法¹⁾が広く用いられている。

このうち銅-カドミウムカラム還元法は、分解後の溶液に塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を加え、これを、銅を表面に被覆したカドミウム粒を詰めたカラムに通して、硝酸イオンを亜硝酸イオンに変えた後、N-1-ナフチルエチレンジアミン吸光度法で定量する方法で、従来海水中の硝酸イオンの定量に広く用いられてきた方法を適用したもので、亜硝酸イオンへの還元が完全であり、又、操作が簡便であるなどの特長をもっている^{2)~4)}。ところが、全窒素定量のため、前処理後の分解液にこの方法を用いると、カラムに著しい目詰まりを生じ、溶液の流下が不能となることがしばしばある。この現象は高温、高アルカリでの加熱時に、試料容器として用いている耐圧ガラス瓶からシリカが溶出することに原因すると考えられるが、本研究ではこのシリカの溶出状態、溶出量、及び溶出後のシリカの挙動について検討を

行い、目詰まり現象の詳細を考察した。

その結果、試料50 mlを用いる通常の操作に従ったとき、溶出したシリカは、分解後100 mlとした溶液中の濃度で250~350 mg/lであった。このシリカはモリブデン黄吸光度法で定量される性質のものでイオン状と考えられるが、分解後の溶液に塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を加えてpH約8.5とすると、時間の経過とともにこの状態のシリカは約200 mg/lになるまで減少した。従って、これ以上存在したシリカはpH約8.5においては重合してコロイド状に変化し、これが目詰まりの原因になると考えられた。

2 器具及び試薬

高圧滅菌器は平山製作所製 HA-31 C 型、分光光度計は東芝ベックマン製 SPECTA-10 型、pH 計は東亜電波工業製 HM-5 A 型を用いた。

銅-カドミウムカラムは JIS K 0102 (1986) に従い、次のように調製した。和光純薬工業製の硝酸塩分析用カドミウム粒 (球径 0.5~2 mm) の表面に銅を析出被覆させた後、充てん部の内径が 8 mm のガラスカラム管 (柴田科学器械製) に長さで 120 mm になるように詰めた。

アルカリ性 (1 M) ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 (3%) 及び塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液も同じ JIS に従って調製した。

シリカ標準溶液は JIS K 0101 (1985) に従って調製

* 横浜国立大学教育学部化学教室：240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

した。

3 実験及び結果

3.1 ガラス容器からのシリカの溶出

耐圧ガラス瓶, 三角フラスコなどのガラス容器に水 50 ml 及びアルカリ性 (1 M)-ペルオキソ二硫酸カリウム溶液 (3%) 10 ml を加えた後高圧滅菌器内で加熱し, 120 °C に達してから一定時間後ガラス容器を取り出した。なお, メスフラスコの場合はビーカーの場合と同様に開放系で行った。この分解液を水で 100 ml とした後溶液中のシリカ量をモリブデン黄法⁵⁾で定量し, 加熱時間とシリカの溶出量の関係を求めた。結果を Fig. 1 に示す。

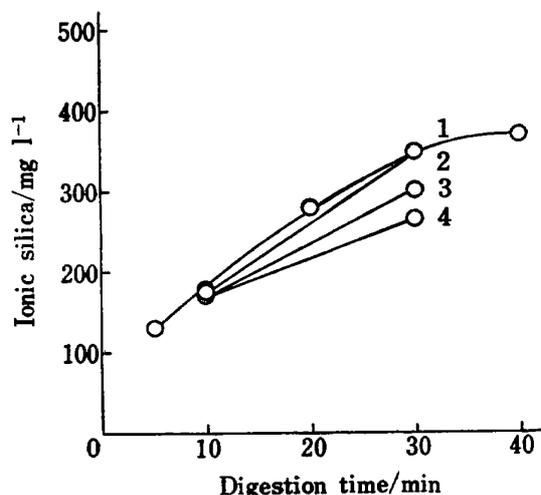


Fig. 1 Effect of digestion time on the dissolution of silica

1: glass bottle (Hario); 2: beaker; 3: glass bottle (Duran); 4: volumetric flask

溶液中のシリカの状態は複雑で, 岩崎⁶⁾はモリブデン黄吸光度法で定量されるものを比色シリカと称しており, 又, 河川水中ではこの形態のものは単体のケイ酸, $\text{Si}(\text{OH})_4$, と考えられているが⁷⁾, ここではこれをイオン状シリカとした。

なお, 本報ではいずれの形態のものも濃度は SiO_2 として表示した。

Fig. 1 に示されるように, いずれのガラス容器でも加熱時間とともにシリカの溶出量は増加する。容器による差は比較的少なく, 通常使われる加熱時間 30 分間ではいずれも 250~350 mg/l である。なお, この分解液中では長時間放置してもイオン状シリカの濃度は変化しなかった。又, 同時に重量法⁵⁾により全シリカ濃度を測定したが, イオン状シリカ濃度と一致し, 分解液中では

溶出したすべてのシリカがイオン状で安定に存在することが示された。

3.2 カラムの目詰まり

試料容器に耐圧ガラス瓶を用い, 3.1 と同様に 30 分間加熱分解して得た分解液に, 塩酸 (1+11) 10 ml と塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 10 ml を加えた後水で 100 ml とし, これを流下液として直ちに銅-カドミウムカラムに通し, 流出が進むにつれての流出速度の変化を求めた。又, 耐圧ガラス瓶に代え, 白金皿を用いて加熱分解した場合, 及び分解操作なしで塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を希釈しただけの溶液についても同様の検討を行った。結果を Fig. 2 に示す。

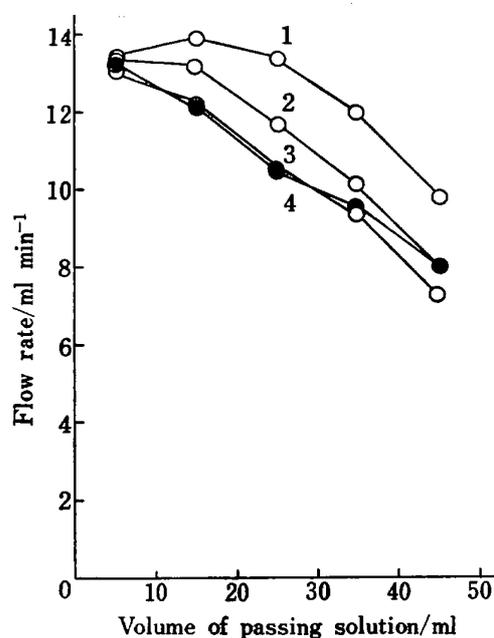


Fig. 2 Change of flow rate with passing solution (immediately after pH adjustment)

1: digestion with glass bottle (opened); 2: digestion with glass bottle (closed); 3: digestion with platinum evaporating dish; 4: ammonium buffer solution

又, 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液添加後, 24 時間放置してから同様の検討を行った。結果を Fig. 3 に示す。

なお, 耐圧ガラス瓶を用いた場合, 流下させる溶液中のシリカの濃度は約 350 mg/l であった。

流出液量の増加に従いカラム上部の溶液が減少するため流出速度が低下するが, Fig. 2 において, 耐圧ガラス瓶を用いて分解した場合, 他の場合より幾分大きい流出速度を示しており, 目詰まりの現象は起こっていない。

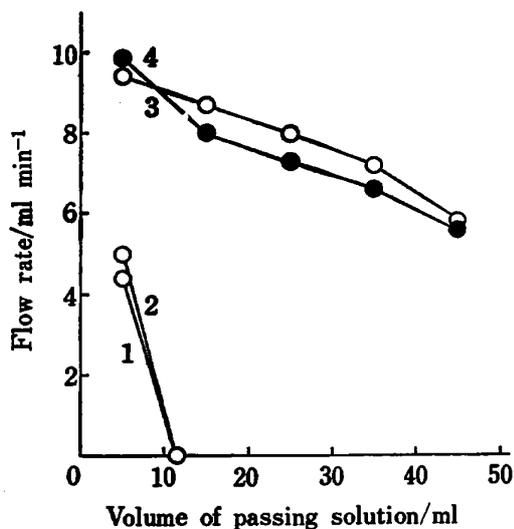


Fig. 3 Change of flow rate with passing solution (24 h after pH adjustment)

1: digestion with glass bottle (opened); 2: digestion with glass bottle (closed); 3: digestion with platinum evaporating dish; 4: ammonium buffer solution

一方, Fig. 3 において, 白金皿を用いて加熱分解したもの, 及び塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を水で希釈したものは, 24 時間放置後も Fig. 2 と同様な結果を示しているのに対し, 耐圧ガラス瓶を用いて分解操作を行った場合は, 流出液量わずか 10 ml で全く流出が止まり, カラムに激しい目詰まりが生じたことを示している。

又, 24 時間放置した溶液についてはチンダル光が観察され, コロイド溶液となっていることが分かった。

従って, 加熱分解時に耐圧ガラス瓶から溶出したシリカは分解液中ではイオン状で存在するが, 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を加えて pH を約 8.5 に調節すると, 時間の経過とともにカラムに目詰まりを起こすような形態, すなわちコロイド状に変化すると考えられる。

4.3 シリカの形態変化

種々の量のシリカ標準溶液に塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を加えた後, 100 ml とした溶液について, 一定時間ごとにイオン状シリカの濃度を測定した。又, 耐圧ガラス瓶を用いて分解操作を行った溶液についても同様の検討を行った。結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に示されるように, イオン状シリカの初期濃度が 200 mg/l 以上の場合は, 時間の経過とともに急激にその濃度が減少し, 2~4 時間後には約 200 mg/l となり, その後はほとんど変化しない。又, イオン状シリカの初期濃度が約 200 mg/l 以下の場合には, 長時間経過

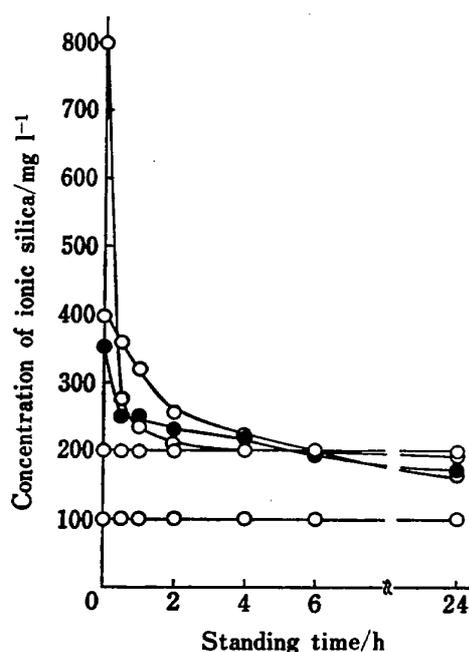


Fig. 4 Change of concentration of ionic silica in pH 8.5 solution

○: silica standard solution; ●: digested solution

してもその濃度は変化していない。

塩化ナトリウムを共存させた場合についても同じ検討を行ったが, Fig. 5 に示すように, この場合も Fig. 4 と同様の結果となっている。

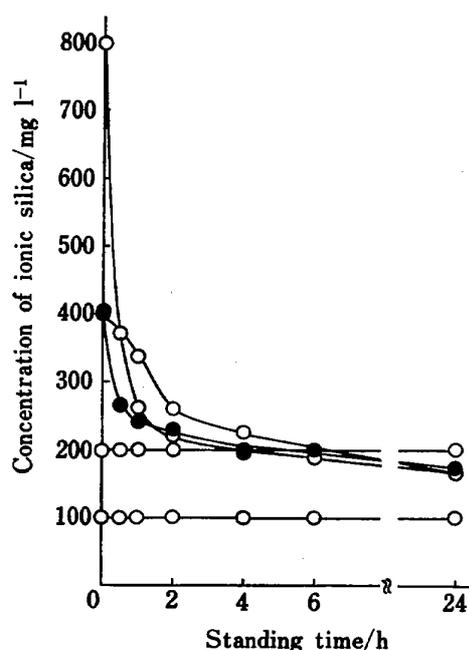


Fig. 5 Change of concentration of ionic silica in pH 8.5 solution (sodium chloride 1.2%)

○: silica standard solution; ●: digested solution

地球化学での検討で、無定形シリカは pH 1~10 において 150 mg/l 前後の溶解度をもつことが知られている⁷⁾。Fig. 4 及び 5 の結果はこのこととほぼ一致する。

従って、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を加えて pH 8.5 とした溶液中に約 200 mg/l 以上のイオン状シリカが存在すると、その余分の量のシリカはしだいに重合してコロイド状となり、これが目詰まりの原因となると考えられる。

実際の試料の分析において、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液添加後直ちにカラムに通すと、目詰まりは起こらないがカラムの使用可能な回数が著しく低下することが知られている⁸⁾。これは流下液がカラム通過中に、コロイド状シリカが徐々に生成し、銅-カドミウム粒の表面に付着するような現象によるものであろう。

4.4 試料による目詰まりの相違

水、塩化ナトリウム溶液 (2.4%) 及び海水を試料とし、それぞれ分解操作を行い、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を添加してから 24 時間放置後カラムに通し、目詰まりするまでの流下液量を測った。又、同時に全シリカ及びイオン状シリカの濃度を定量した。結果を Table 1 に示す。

この結果興味あることのひとつとして、塩化ナトリウム溶液の場合、水の場合に比べてシリカの溶出量は幾分多い程度にかかわらず著しい目詰まりが起こっている。この理由は明らかでないが、塩類濃度の増加によりコロイドの凝集状態に差が生じたことが考えられる。又、更に興味あるのは海水の場合で、加熱分解時間が 30 分間であってもシリカの溶出量が少なく、その結果目詰まりが生じていない。

Table 1 The Blocking of the column

Sample	Digestion time/min	Concentration of silica/mg l ⁻¹		Volume passed/ml
		Total	Ionic	
Distilled water	10 ^{a)}	256	178	21
	10 ^{b)}	228	178	>100
	30 ^{a)}	360	183	12
	30 ^{b)}	300	193	29
Sodium chloride solution (2.4%)	10 ^{a)}	260	170	3
	10 ^{b)}	238	170	5
	30 ^{a)}	463	170	3
	30 ^{b)}	314	183	8
Seawater	10 ^{a)}	61	63	70
	10 ^{b)}	67	67	>100
	30 ^{a)}	90	82	>100
	30 ^{b)}	93	61	>100

a) Hario glass bottle; b) Duran glass bottle

この方法での加熱分解時の溶液は、通常の試料の場合に、アルカリ性 (1 M)-ペルオキシ二硫酸カリウム (3%) 溶液の添加によって pH 12.5 以上の強いアルカリ性となっている。ところが、海水の場合は、水酸化マグネシウムの生成に多量のアルカリを消費するため、pH は 11 以下に低下する⁹⁾。このアルカリ濃度の著しい減少が、耐圧ガラス瓶からのシリカの溶出を少なくしている原因と考えられる。

実際試料の取り扱いにおいて、カラムの目詰まりの心配なく操作するには、加熱分解にテフロン製の耐圧容器を用いればよいが、ガラス製耐圧瓶を用い、酸化マグネシウムを試料にあらかじめ添加し、pH 10 程度として分解するような方法も実用上検討に値すると考える。

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 2) E. D. Wood, F. A. J. Armstrong, F. A. Richards: *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **47**, 23 (1967).
- 3) F. Nydahl: *Talanta*, **23**, 349 (1976).
- 4) 気象庁編: “海洋観測指針” (1981).
- 5) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1985).
- 6) 岩崎岩次: 分化, **9**, 184 (1960).
- 7) 一國雅巳: “無機地球化学, 無機化学シリーズ 14”, p. 48 (1979), (培風館).
- 8) 環境庁水質保全局編: “窒素・りん公定測定法技術指針” (1983).

☆

Blocking of column on copperized cadmium column method for determination of total nitrogen in water. Eiko NAKAMURA and Hiroshi NAMIKI (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Though the copperized cadmium column (Cu-Cd column) method in JIS K 0102 is excellent in precision in the determination of the total nitrogen in water, some difficulty occurs by the blocking of the column in the process of the Cu-Cd column reduction of the digested sample. In this paper, the phenomenon of the blocking was discussed. When the sample in a glass bottle was digested with peroxodisulfate in high alkaline medium at 120 °C, 250~350 mg/l of ionic silica (after diluted to 100 ml) dissolved out from the glass wall. When the solution pH was adjusted to 8.5 prior to the reduction process, the silica up to about 200 mg/l remained stable in ionic form. And the excess was changed to colloidal form by polymerization during the standing time, and resulted in the blocking of the column.

(Received September 10, 1986)

Keyword phrases

blocking of column on copperized cadmium column method; determination of total nitrogen in water.