ノ ー ト

水質調査法における硝酸窒素の簡易分析法の検討

原 田 泰*

(1986 年 11 月 22 日受理)

1 緒 言

河川湖沼など環境水域の水質調査において、硝酸イオンの濃度は硝酸窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) として汚濁状況、汚濁機構の解析の重要な項目であるが、従来の分析法には操作上種々の問題があった。

著者は、総合的な水環境調査法の一要素としての簡易水質分析法の研究を行っている¹⁾が、今回は硫酸ヒドラジン還元法²⁾³⁾とスルホン酸法の2種類の硝酸イオン分析法に着目して、硝酸窒素簡易分析法について検討した。これらの2法の原理に基づく硝酸イオンの簡易分析法は適切な前処理法と組み合わせることにより、両法とも新しい硝酸窒素簡易分析法として確立された。本法は従来の方法と比べ、操作が比較的容易であり、有毒物質の排出もなく、環境水域の硝酸窒素の簡易分析法として有用である。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

亜硝酸イオン発色試薬：スルファニル酸 5g, *N*-1-ナフチルエチレンジアミン塩酸塩 50mg, リン酸 30ml を水に溶かして 1l とした。銅・亜鉛触媒溶液：文献²⁾に従って調製した。硝酸イオン発色試薬：セントラル科学製専用試薬を用いた。その他の試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。標準溶液、発色試薬は冷蔵庫に保存した。

2.2 装 置

吸光度は日本分光工業製 UVIDEC 610 型可視紫外分光光度計で測定し、スルホン酸法の場合はセントラル科学製富栄養計 HC-1000 型を用いた。

2.3 操 作

硫酸ヒドラジン還元法における操作は、主として北村らの方法³⁾を著者の簡易分析法の他の項目¹⁾と整合するように改良したものである。試料 5ml を試験管に取り 10% 水酸化ナトリウム水溶液 0.5ml, 銅・亜鉛触媒溶液 0.5ml, 0.07% 硫酸ヒドラジン水溶液 0.5ml を加えて、35°C で1時間反応させた後、反応液 2ml を別の試験管に取り、亜硝酸イオン発色試薬 2ml を加えて 10分放置し、550nm における吸光度を測定する。

スルホン酸法の操作は取扱説明書に従った。

3 結果と考察

3.1 硫酸ヒドラジン還元法

反応温度 30°C 以下で感度が低下した。反応時間が 60 分で還元率はほぼ 100% となった。試料の pH 2~12 の範囲で測定値は一定であった。硝酸窒素 0.02 から 2.0 mg l^{-1} の領域で直線性の良い検量線が得られた。標準溶液を試料として 5 回測定した際の相対標準偏差は硝酸窒素 0.1 mg l^{-1} において 4.9%, 0.5 mg l^{-1} で 2.0%, 1.0 mg l^{-1} で 1.8% であった。亜硝酸イオンは硝酸イオンと同等に発色した。

3.2 スルホン酸法

反応は 10 分以内に完了し、試料の pH を 2~12 に変化させても、測定値は一定であった。専用機のメーターの表示は 0.01 から 0.5 mg l^{-1} では実際の濃度よりも高く 0.5 mg l^{-1} 以上では低くなったため、検量線で補正した。希釈せずに直接定量できる範囲は硝酸窒素 0.01 から 1.5 mg l^{-1} であり、1.5 mg l^{-1} 以上では検量線が強くとわん曲するため希釈する必要があった。標準溶液で 5 回測定した際の相対標準偏差は、硝酸窒素 0.1 mg l^{-1} において 9.4%, 0.5 mg l^{-1} で 6.1%, 1.0 mg l^{-1} で 6.0% であった。

3.3 共存物質の影響の除去

硫酸ヒドラジン還元法、スルホン酸法共に、アンモニウムイオン、塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、Ca(II) などは通常河川水中に存在する濃度では影響がないが、Table 1 に示すように亜硝酸イオン、Fe(III)、Mg(II) は妨害を与える。これらの物質は次のような前処理により除去した。採水試料 25ml にアンモニア水 (1+1) 0.1ml, 10% 硫酸カリウムアルミニウム水溶液 0.1ml を加えて 30 分間沸騰水浴を行い、Fe(III)、Mg(II) を共沈させ、上澄み液を 10ml 取る。これに塩酸 (1+24) 1.0ml と 2% スルファミン酸アンモニウ

* 工業技術院化学技術研究所：305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

Table 1 Effect of foreign ions on nitrate determination

Ion	Ion added/ mg l ⁻¹	NO ₃ -N found/mg l ⁻¹	
		Method A	Method B
NH ₄ -N	0.1	0.18	0.20
	1.0	0.19	0.20
NO ₂ -N	0.1	0.30	0.23
	1.0	1.06	0.42
Fe(III)	0.1	0.21	0.20
	1.0	0.23	0.10
	10.0	0.02	0.07
Ca(II)	0.1	0.20	0.21
	50.0	0.23	0.20
Mg(II)	0.1	0.22	0.22
	50.0	0.00	0.21

NO₃-N added: 0.20 mg l⁻¹; Method A: hydrazinium sulfate reduction method; Method B: sulfonic acid method

Table 2 Determination of nitrate-nitrogen in river waters

Sample No.	NO ₃ -N found/mg l ⁻¹	
	Method A	Method B
15-1	3.51	3.62
15-2	1.83	1.33
15-3	3.97	4.23
15-4	0.00	0.01
15-5	4.43	4.90
15-6	4.43	4.87
15-7	3.70	5.29
15-8	5.54	4.86
15-9	5.41	5.11
15-10	4.43	4.70
15-11	5.27	5.79
15-12	0.28	0.42
15-13	8.65	6.74
15-14	2.94	3.10
15-15	4.43	4.81
15-16	4.66	4.82
15-17	0.00	0.05
15-18	0.00	0.01
15-19	3.07	4.37
15-20	4.77	4.71
15-21	12.32	11.26
15-22	0.65	0.71

ム水溶液 1.0 ml を加えて 10 分放置して亜硝酸イオンを分解する。

3.4 実試料での適用

霞ヶ浦流域の河川水中の硝酸イオンを、硫酸ヒドラジン還元法とスルホン酸法で分析した結果を、Table 2 に対比する。両法による結果は硝酸窒素 0~12 mg l⁻¹ の範囲で相関係数 $r=0.981$ と良く一致した。

(1986年6月, 第47回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 原田 泰: 日本化学会第50春季年会講演予稿集, p. 44 (1985).
- 2) 環境庁水質保全局水質保全課, 水質規制課編: "窒素・りん公定測定法技術指針", p. 14 (1983), (環境公害新聞社).
- 3) 北村秀樹, 石谷 寿, 久下芳生, 中本雅雄: 水質汚濁研究, 5, 35 (1982).

☆

Simple methods for determination of nitrate nitrogen in environmental waters. Tai HARADA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

Simple methods for the determination of nitrate nitrogen in environmental waters were developed. To eliminate Fe(III) and Mg(II), sample water was heated for 30 min with alum solution and ammonia water. After separation of the precipitate, ammonium sulfamate and hydrochloric acid were added to the solution to decompose nitrite. The pretreated sample solution was determined by the following two methods: Method A (hydrazinium sulfate reduction method), the solution was heated for 60 min at 35 °C with Cu-Zn catalysis and hydrazinium sulfate, followed by colorimetric determination of nitrite with sulfanilic acid and *N*-1-naphthylethylenediamine; Method B (sulfonic acid method), a solution of a sulfonic acid in concentrated sulfuric acid (a special reagent for nitrogen meter, Central Kagaku) was added to the sample solution. The violet-colored solution was measured by the nitrogen meter. The relative standard deviations with nitrate standard solutions ($n=5$) were 4.9% (at 0.1 mg/l of nitrate nitrogen), 2.0% (0.5 mg/l) and 1.8% (1.0 mg/l) for method A, and 9.4% (0.1 mg/l), 6.1% (0.5 mg/l) and 6.0% (1.0 mg/l) for method B. The analytical results of river waters around the Lake Kasumigaura ($n=22$) by the above two methods were in good agreement with each other with the correlation coefficient of 0.981.

(Received November 22, 1986)

Keyword phrases

simple determination of nitrate; coprecipitation of Fe (III) and Mg(II) with potassium alum; reduction of nitrate with hydrazine; color reaction of nitrate with sulfonic acid in concentrated sulfuric acid.