

イオン会合性試薬を用いたインドフェノールの抽出/ 吸光光度法による大気中の微量アンモニアの定量

山本憲子[®]，壁谷直子，山口奈穂子，白井恒雄^{*}

(1988 年 5 月 6 日受理)

インドフェノールとトリオクチルメチルアンモニウムクロライドとのイオン会合体の溶媒抽出/吸光光度法による，大気中の微量アンモニアの定量法を確立した．大気をホウ酸溶液に吸収採気し試料溶液とする．この一定量を取り，これにフェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液とアルカリ性緩衝剤を添加した次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えインドフェノールを生成する．これにイオン会合性試薬であるトリオクチルメチルアンモニウムクロライド-シクロヘキサン溶液を一定量加え，生成したインドフェノールとのイオン会合体をシクロヘキサン相に抽出する．このシクロヘキサン相の 630 nm での吸光度を測定し，アンモニアの定量を行う．本法のモル吸光係数は $2.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり，インドフェノール溶液の 10 倍の濃縮率が得られ，数 ppb レベルのアンモニアの高感度定量が可能となった．

1 緒 言

大気中の主なアルカリ性ガスであるアンモニアは，酸性成分である NO_x ， SO_2 や粒子成分と反応してアンモニウム塩を生成する中和剤として，大気化学上，重要な役割を果たしており，その濃度は 1~20 ppb¹⁾²⁾ である．

低濃度アンモニア定量法としてインドフェノール吸光光度法^{1)~4)}やその改良法⁵⁾，蛍光光度法⁶⁾が一般的に用いられているが，いずれも数 ppb レベルの測定には長時間のサンプリングを必要とし，より高感度な定量法が望まれる．

インドフェノール法において，アンモニアとフェノール及び次亜塩素酸と反応して生成するインドフェノールは，アルカリ溶液中で解離して比較的大きな陰イオンとなっており，これに正電荷を持つイオン会合性試薬を加えるとイオン会合体を形成することが予想される．著者らはイオン会合性試薬としてトリオクチルメチルアンモニウムクロライド（以下 TOMA^+ と略記）を用いることにより，インドフェノールとイオン会合体を形成することを見いだしたので，それを溶媒抽出-濃縮し吸光光度定量する方法について検討し，定量感度を高めることを試みた．

本法を大気中の微量アンモニアの定量に適用したところ，満足できる結果が得られたので報告する．

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

吸収液：ホウ酸 2.5 g を水に溶かし 500 ml とした．大気からの汚染を防ぐため使用の都度調製した．

アンモニア標準液 (1000 $\mu\text{l/ml}$ ，0 °C，760 mmHg)：130 °C で乾燥した硫酸アンモニウム 2.948 g を水に溶かし 1 l とした．使用時にこの標準液を吸収液で適宜希釈し使用した．

フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液：フェノール 5 g 及びニトロプルシドナトリウム 25 mg を水に溶かし 500 ml とした．冷暗所に保存し 1 か月は安定である．

次亜塩素酸ナトリウム溶液：アルカリ性の緩衝剤として，リン酸水素二ナトリウム 17.9 g 及び水酸化ナトリウム 5.5 g を水に溶かし，これに市販（和光純薬工業製）の次亜塩素酸ナトリウム溶液 30/C ml (C：有効塩素%)を加え 500 ml とした．

イオン会合性試薬：市販（東京化成工業製）のトリオクチルメチルアンモニウムクロライドを有機溶媒（シクロヘキサン，クロロホルム，ベンゼン，ジクロロメタン）に 5~30 w/v % 溶かし使用した．

その他の試薬はすべて市販の特級試薬を用いた．

2.2 装 置

インドフェノール溶液の吸光度測定には日本分光製

^{*} 慶應義塾大学理工学部応用化学科：223 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

UVIDECE 400 型分光光度計, 光路長 5 cm のセルを使用した。

イオン会合体を抽出した有機相の吸収曲線及び吸光度測定には日本分光製 UVIDECE 1 型分光光度計, 光路長 1 cm (光路幅 0.4 cm) のセルを使用した。

有機相の水滴を取り除くためには国産遠心機製の遠心分離機を用いた。又 pH 測定にはコーニング製の pH メーターを使用した。

3 標準操作法

3・1 大気中のアンモニア捕集法

2 本のバブラーにそれぞれ吸収液 20 ml ずつ入れて直列につなぐ。浮遊粒子成分を除くために, 第一のバブラーの前にテフロンフィルター (Millipore-FGLP, pore size 0.2 μm) をつけ, 採気速度 2 l/min で 360 l 採気する。

3・2 インドフェノール法による発色及び定量操作

試料溶液 10 ml を共栓付き試験管に取り, フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液 5 ml を加え混合した後, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を加え静かに混合し, 液温を 40~50 $^{\circ}\text{C}$ で 40 分放置する。得られた発色液の 640 nm における吸光度を測定する。検量線はアンモニア標準液 (0.2 $\mu\text{l/ml}$) 2~10 ml を共栓付き試験管に取り, 吸収液を用いて 10 ml とし, 同様に操作し作成する。

3・3 イオン会合体の抽出及び定量操作

3・2 の操作により生成したインドフェノール溶液 20 ml を 50 ml 用遠心分離管に移し, これに 25 w/v % TOMA^+ -シクロヘキサン溶液 2 ml 又は 4 ml を加えて 1.5~2 分間振り混ぜる。分相後, 3000 rpm で 10 分間遠心分離した後, 更に有機相を遠心分離管に分取し, 水滴を完全に取り除くため遠心分離する。得られたシクロヘキサン相の 630 nm における吸光度を測定する。検量線は上記のアンモニア標準液について発色操作を行い, 得られたインドフェノール溶液を同様に抽出し作成する。

4 実験結果及び考察

4・1 抽出溶媒の選択と吸光度の安定性の検討

インドフェノールと TOMA^+ のイオン会合体の抽出溶媒としてシクロヘキサン, クロロホルム, ベンゼン, シクロメタンを用い抽出を行い, その吸光度の安定性を検討した。標準操作法に従って生成したインドフェ

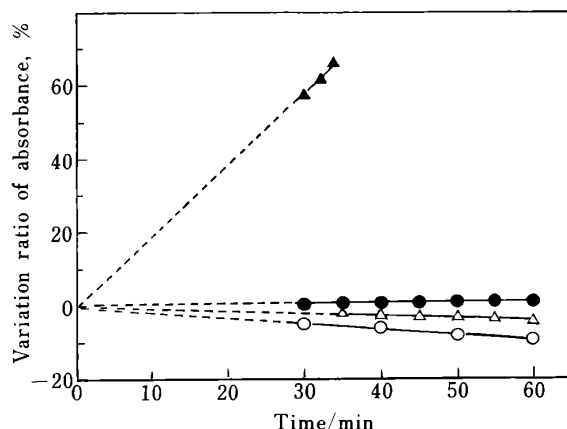


Fig. 1 Dependence of the variation of adsorbance of ion-associate in organic solvents on time

▲: dichloromethane phase measured at 649 nm; ●: cyclohexane phase measured at 630 nm; △: benzene phase measured at 626 nm; ○: chloroform measured at 651 nm

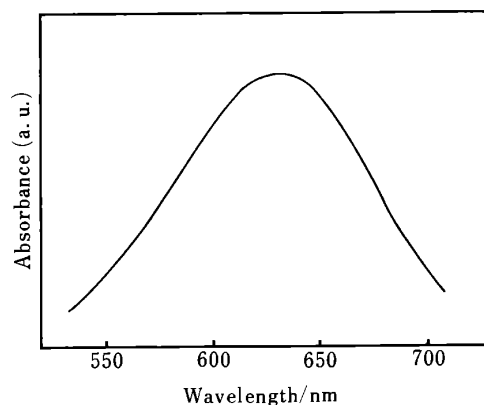


Fig. 2 Absorption spectra of ion-associate in cyclohexane

ノール溶液 20 ml を抽出液量 4 ml で抽出分離した。得られた有機相におけるイオン会合体の吸収スペクトルを測定し, 吸収極大波長において時間に対する吸光度を測定し, その変化率を求め安定性を調べた。

Fig. 1 に示すように, シクロヘキサン相が他の溶媒に比べて最も安定であり, 抽出後, 1 時間の吸光度の上昇率は 1.3% で一定とみなすことができる。以後の実験ではシクロヘキサンを溶媒とし, 抽出後, 1 時間以内に吸光度の測定を行うこととした。

Fig. 2 にシクロヘキサン相におけるイオン会合体の吸収スペクトルを示す。

4・2 TOMA^+ 濃度検討

シクロヘキサンに溶解する TOMA^+ 濃度の抽出率に

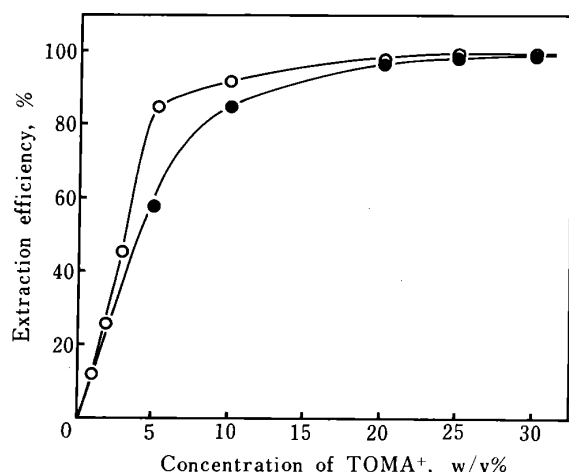


Fig. 3 Effect of TOMA⁺ concentration in cyclohexane on extraction efficiency of indophenol

Indophenol solution : 20 ml. ● : 2 ml of organic phase; ○ : 4 ml of organic phase

対する影響を検討した。標準操作法に従って生成したインドフェノール溶液 20 ml の抽出前における水相の 640 nm における吸光度を測定した。次いで抽出液の TOMA⁺ の濃度を 5~30 w/v % 変化させ、抽出液量 2 ml と 4 ml で抽出し、分相後、水相の 640 nm における吸光度を測定し、抽出前と後の吸光度の比から有機相への抽出率を求めた。Fig. 3 に示すように TOMA⁺ 濃度 20 w/v % 以上で抽出率は抽出液量 2 ml, 4 ml 共に 98 % 以上得られた。以後の実験では TOMA⁺ のシクロヘキサンに溶解する濃度は 25 w/v % とした。

4.3 振り混ぜ時間による影響

イオン会合体のシクロヘキサン溶液抽出物の吸光度は、抽出溶液 2 ml で 30 秒間、4 ml では 60 秒間振り混ぜ抽出を行うことにより、一定値に達した。この結果から定量操作では 1.5~2 分間振り混ぜ分相後、遠心分離することとした。

4.4 検量線

標準操作法に従って、抽出液量 2 ml と 4 ml の検量線を作成した。インドフェノール溶液 20 ml 中のアンモニア濃度として、抽出液量 2 ml で 0~1 μ l, 4 ml で 0~2 μ l の濃度範囲でベールの法則に従う直線性を示した。モル吸光係数 ϵ は $2.3 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。又、アンモニア濃度 0.2 μ l における 5 回繰り返しの相対標準偏差は、抽出液量 2 ml で 3.8% であり再現性が確かめられた。このことよりインドフェノール溶液の 5 倍、10 倍の濃縮が可能となった。

Table 1 Determination of atmospheric ammonia in Yokohama

Date	Concentration of NH ₃ , ppb	
	Solvent extraction method	Indophenol method [†]
Dec. 16, 1987	2.5 $\pm$ 0.5	2.2 $\pm$ 0.3
Jan. 13, 1988	0.9 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.1
Jan. 14, 1988	1.7 $\pm$ 0.2	2.2 $\pm$ 0.2
Jan. 16, 1988	1.1 $\pm$ 0.2	1.3 $\pm$ 0.2

Sampling volume : 360 l ; [†] Cell length : 5 cm

検出限界は、試薬から試験値の標準偏差の 3 倍と見積もり算出した結果、インドフェノール溶液 20 ml 中のアンモニア濃度 0.1 μ l (大気を 360 l 採気し、抽出液量 2 ml で抽出-濃縮し定量した場合 0.6 ppb に相当する) となった。

5 実試料の分析

本法に従って、大気試料の分析を行った。横浜市港北区日吉、慶應義塾大学理工学部において、同時に同一 2 系列の捕集装置を用い、標準操作法に従い大気を 360 l 採気した。

インドフェノール溶液の 10 倍の溶媒抽出-濃縮法により大気中にアンモニアを定量した結果を Table 1 に示す。いずれの分析においても、従来のインドフェノール法¹⁾により、光路長 5 cm のセルを用いて定量した結果と良い一致を示した。このことより、本法を用いることにより、大気中の数 ppb レベルのアンモニア濃度の経時変化測定が可能であることが分かる。

以上、本法はインドフェノールとイオン交換体である TOMA⁺ とイオン会合体の溶媒抽出による選択性の高い分離定量法である。本法を大気中のアンモニアの濃縮定量法に適用したところ、共存物質の影響がなく、従来の溶液吸収法による採気量を約 10 分の 1 まで減らすことが可能となり、数 ppb レベルの濃度の経時変化を測定するのに有用となった。なお、インドフェノールのイオン対抽出法は、溶媒抽出法に比べ、操作条件の設定も容易であり、試薬の取り扱い、操作も簡便であることから、大気中アンモニアの抽出分離法として有効であると考えられる。

文 献

- 1) 山本憲子, 中塚えりか, 白井恒雄: 日化, **1983**, 1226.
- 2) N. Yamamoto, S. Takahashi, T. Shirai: Proceed-

- ings of 7th World Clean Air Congress, **5**, 76 (1986).
- 3) M. D. Krom : *Analyst* (London), **105**, 305 (1980).
 - 4) I. Ivančič, D. Degobbi : *Water Res.*, **18**, 1143 (1984).
 - 5) P. Moreno, E. Sánchez, A. Pons, A. Palou : *Anal. Chem.*, **58**, 585 (1986).
 - 6) T. Aoki, S. Uemura, M. Munenori : *Anal. Chem.*, **55**, 1620 (1983).

☆

Solvent extraction/spectrophotometric determination of ammonia in the atmosphere with an ion-association reagent. Noriko YAMAMOTO, Naoko KABEYA, Nahoko YAMAGISHI and Tsuneo SHIRAI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223)

A new solvent extraction/spectrophotometric method for determining trace amounts of ammonia in the atmosphere is described. The procedure is based on the formation of indophenol by the reaction of phenol,

hypochlorite and ammonia using a coupling agent. Indophenol solution was concentrated by solvent extraction by forming an ion-associate form indophenol and trioctylmethylammonium chloride (TOMA⁺) using cyclohexane as solvent. The procedure is as follows: Take 20 ml of indophenol solution from an aliquot of ammonia sample solution as mentioned above. Add 2 ml of TOMA⁺-cyclohexane solution and shake for 1.5~2 min. After centrifuging, measure the absorbance of the organic phase at 630 nm. Calibration curve is linear over the range 0~1 μl NH₃ in 20 ml of indophenol solution (the apparent molar absorptivity is $2.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and the relative standard deviation is 3.8% for the concentration of 0.2 μl NH₃ in 20 ml of indophenol solution. This represents a 10 fold concentration for indophenol solution. Ammonia above 0.6 ppb for 360 l of air sampling volume could be determined by this method.

(Received May 6, 1988)

Keyword phrases

spectrophotometry of trace ammonia; solvent extraction of indophenol-trioctylmethylammonium chloride ion-associate; concentration method; air.