

ノ ー ト

テトラヒドロホウ酸ナトリウムとニッケルイオンによる 硝酸イオンの還元定量

中村 栄子[®], 斉藤 民雄, 並 木 博*

(1991 年 12 月 11 日受理)

1 結 言

水中の全窒素の定量は、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムを用いる前処理¹⁾により種々の形態の窒素化合物を酸化分解して硝酸イオンにした後、この紫外部の吸収を測定する²⁾、あるいはこれを硫酸ヒドラジニウム³⁾や銅・カドミウムカラム⁴⁾により亜硝酸イオンに還元して吸光光度定量するなどの方法によっている。しかし、紫外吸収を測定する方法は臭化物イオンによる影響が大きく⁵⁾海水へ適用できない、あるいは硫酸ヒドラジニウムによる方法は還元条件が還元率に大きく影響する³⁾、又、銅・カドミウムカラムによる方法はカラム流出液中にカドミウムが含まれるなど、それぞれに問題がある。一方、硝酸イオンをデバルダ合金⁶⁾⁷⁾や銅をコーティングした亜鉛⁸⁾によりアンモニウムイオンまで還元した後定量する方法も報告されている。

本研究では水中の全窒素の定量を目的とし、テトラヒドロホウ酸ナトリウムにより硝酸イオンをアンモニウムイオンに還元する方法を検討した。硝酸イオンを含む溶液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムとニッケルイオンとを添加すると、硝酸イオンは還元されてアンモニウムイオンになることが分かった。還元後のアンモニウムイオンはインドフェノール法⁹⁾で定量した。海水及び河川水中の全窒素の定量のため、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる前処理後の上澄み液にこの方法を適用したところ好結果が得られた。

2 実験及び結果

2・1 試 薬

硝酸イオン標準溶液 (0.1 mgN/ml): あらかじめ 110°C で乾燥した硝酸カリウム 0.7221 g をはかり取り、水に溶解して 1 l とした。これを必要に応じて希釈

した。

アンモニウムイオン標準溶液 (0.1 mgN/ml): 過塩素酸マグネシウムのデシケーター中で一夜放置した塩化アンモニウム 0.3821 g をはかり取り、水に溶解して 1 l とした。これを必要に応じて希釈した。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム: 市販特級粒状試薬 (1 粒約 0.3 g) 及び粉末試薬を用いた。

ニッケルイオン溶液 (10 mgNi/ml): 塩化ニッケル六水和物 20.25 g を水に溶かして 500 ml とした。

アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる試料の前処理用及びインドフェノール法によるアンモニウムイオン定量用の試薬の調製は工場排水試験方法 (JIS K 0102) に従った。

2・2 装 置

吸光度の測定は UV-140-02 分光光度計 (島津製作所)、原子吸光の測定は AA-610 S 原子吸光光度計 (島津製作所) をそれぞれ用いた。

2・3 硝酸イオンの還元及び定量の操作

硝酸イオンを含む溶液 50 ml を三角フラスコにとり、粒状テトラヒドロホウ酸ナトリウム 1 粒 (0.3 g) 及び塩化ニッケル溶液 2 ml (Ni 20 mg) を加える。45°C で 60 分間かき混ぜた後、析出したニッケルをメンブランフィルターで吸引濾過する。濾液に水を加えて全量を 100 ml とした後、この適量を分取し、インドフェノール法でアンモニウムイオンを定量する。アンモニウムイオン標準溶液を用いて作成した検量線より窒素量を求める。

2・4 テトラヒドロホウ酸ナトリウムによる硝酸イオンの還元

テトラヒドロホウ酸ナトリウムは強い還元力をもつことが知られているが¹⁰⁾、銅イオン、ニッケルイオンを

* 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

添加しない場合は硝酸イオンのアンモニウムイオンへの還元は起こらなかった。又、銅イオンよりニッケルイオンを添加したほうが還元は進んだ。

窒素として 0.1 mg の硝酸イオンを用い、以下の還元条件を検討した。

2・4・1 ニッケルイオン添加量の影響 ニッケルイオンの添加量を 5~30 mg の範囲で変化させて 2・3 の操作に従って還元定量を行い、硝酸イオンの還元率を求めた。18 mg 以上添加すれば、硝酸イオンのすべてがアンモニウムイオンになることが分かった。還元には 20 mg を添加することとした。

この反応では、まずテトラヒドロホウ酸ナトリウムによりニッケルイオンが還元されて金属ニッケルが生成し、これが硝酸イオンをアンモニウムイオンに還元すると推定された。

2・4・2 温度及び時間の影響 25~50°C の範囲で、15~90 分間還元し、硝酸イオンの還元率を求めた。その結果を Fig. 1 に示した。温度が高いほど還元速度は大きく、45°C では 30 分間で硝酸イオンのすべてが還元されてアンモニウムイオンになった。還元は 45°C で 60 分間行うこととした。

2・4・3 テトラヒドロホウ酸ナトリウム量の影響 テトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加量を 0.05~0.3 g の範囲で変化させて 2・3 の操作に従って還元定量を行い、硝酸イオンの還元率を求めた。ただし、テトラヒドロホウ酸ナトリウムは粉末試薬を用いた。0.2 g 以上の

添加で還元率 100% が得られた。この結果、粒状試薬 (1 粒 0.3 g) 1 粒を加えるようにした。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム添加後の溶液の pH は約 8.5 となるが、硝酸イオンの還元及びその後のインドフェノール法に対して支障はなかった。

塩化ニッケル溶液をテトラヒドロホウ酸ナトリウムの後に添加すると、析出したニッケルが凝集し濾過が容易であった。又、還元濾過後の濾液中のニッケルイオンを原子吸光定量したところ、約 10 µg/ml であり、インドフェノール法での妨害とならなかった。

2・5 検量線及び精度

検量線はアンモニウムイオン標準溶液を用い、インドフェノール法の操作を行って作成した。又、窒素として 0.07, 0.15 mg の硝酸イオンをとり、2・3 の操作に従って 10 回の繰り返し実験を行ったところ、相対標準偏差はそれぞれ 7.6%, 3.8% であった。

2・6 共存イオンの影響

窒素として 0.05 mg の硝酸イオンをとり、これにマグネシウムイオン (0.3~1.5 mg)、カルシウムイオン (0.3~1.2 mg) を添加し 2・3 の操作に従って硝酸イオンを定量した。共存量が多いとアンモニウムイオンの定量値が小さくなった。これはインドフェノール法に対する影響であり、硝酸イオンの還元は良好に行われていると考えられた。

2・7 海水及び河川水中の全窒素の定量

アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる前処理後

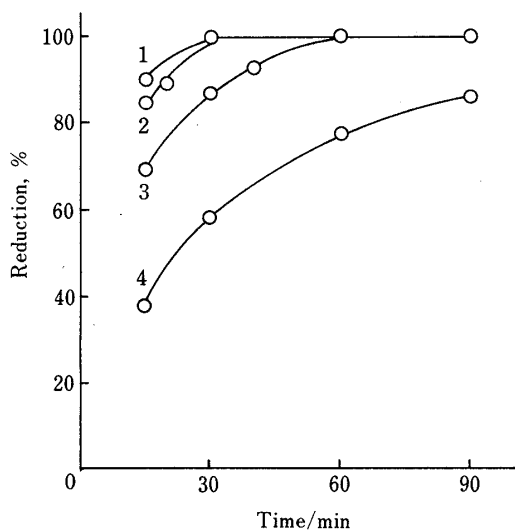


Fig. 1 Effect of temperature and time on reduction
 NO_3^- -N: 0.1 mg, NaBH_4 : 0.3 g, Ni^{2+} : 20 mg; 1: 50, 45°C; 2: 40°C; 3: 35°C; 4: 25°C

Table 1 Determination of total nitrogen in sea and river water

Sample	Total N/mg l ⁻¹	
	Proposed method	Cd column method
Sea water		
Yokohama Port	1.1	1.1
	1.1	1.2
Yahata	1.0	1.0
	1.0	1.1
Hirakata Bay	3.1	3.5
	3.1	3.6
River water		
Tsurumi	10.0	12.0
	9.7	12.0

の上澄み液の一定量を三角フラスコにとり、塩酸 (1+1) で中和した後、2・3 の操作を行った。試料が海水の場合はカルシウムイオンの沈殿を完全にするため、前処理時にアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液のほか、試料 50 ml に対して炭酸ナトリウム溶液 (25%) 0.5 ml を添加した。結果を Table 1 に示した。比較のため、前処理後の試料をカドミウムカラム法により定量した結果も示した。両者はよく一致し、本法が有効であることが分かった。

文 献

1) F. Nydahl: *Water Res.*, **12**, 1123 (1978).

- 2) 大槻 晃: 分析化学, **30**, 688 (1981).
- 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).
- 4) E. D. Wood, F. J. Armstrong, F. A. Richards: *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **47**, 23 (1967).
- 5) 中村栄子, 並木 博: 工業用水, No. 341, 12 (1987).
- 6) J. Mertens, P. Van den Winkle, D. L. Massart: *Anal. Chem.*, **47**, 522 (1975).
- 7) A. Raveh, Y. Avnimelech: *Water Res.*, **13**, 911 (1979).
- 8) R. M. Carlson: *Anal. Chem.*, **58**, 1590 (1986).
- 9) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 10) 中村栄子, 藤田圭子, 長谷川明彦, 並木 博: 分析化学, **40**, T145 (1991).



Determination of nitrate after reduction with sodium tetrahydroborate and nickel ion. Eiko NAKAMURA, Tamio SAITO and Hiroshi NAMIKI (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Nitrate can be reduced to ammonium ion with sodium tetrahydroborate in the presence of nickel ion and determined by the indophenol method. Fifty milliliters of solution containing nitrate is taken into a 200 ml triangular flask. After the addition of a tablet of sodium tetrahydroborate (0.3 g) and 2 ml of nickel chloride solution (10 mgNi/ml), the solution is stirred for 60 min at 45°C. The deposited nickel is removed with a membrane filter. The filtrate is made up to 100 ml with water and ammonium ion is determined by the indophenol method. To determine total nitrogen in water samples, this method was applied to nitrate produced by the alkaline peroxodisulfate digestion. The results obtained by this method were in good agreement with those obtained by the cadmium-column method for the determination of total nitrogen in sea and river water.

(Received December 11, 1991)

Keyword phrases

reduction of nitrate to ammonium ion with sodium tetrahydroborate; determination of total nitrogen; spectrophotometry with indophenol.