

紫外吸光光度法による海水中の全窒素定量における 固相吸着カラムを用いた臭化物の妨害除去

並木 博, 花上 和己, 中村 栄子^{®*}

(1994年6月23日受理)

海水中の全窒素の紫外吸光光度定量において、前処理後の試料中の臭化物イオン及び前処理時にその一部が酸化されて生じる臭素酸イオンを臭素に変え、固相吸着カラムで除去した後、硝酸イオンによる紫外部の吸収を測定する方法を開発した。前処理として、海水にアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムを加え、加熱分解して窒素化合物を硝酸イオンとする。これに硫酸及び亜硫酸ナトリウム溶液を加え、前処理で生じた臭素酸イオンを還元して臭化物イオンとする。次に次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、臭化物イオンを酸化して臭素とする。これを固相吸着カラム (Sep-pak Plus PS-1) に通して臭素及び過剰の次亜塩素酸を吸着除去した後、220 nm の吸光度を測定する。本法を海水試料に適用し、好結果を得た。

1 緒 言

水中の窒素化合物は水域の富栄養化と深く関連することから、これに対する規制が行われており、湖沼及び海水について全窒素としての環境基準値が定められている¹⁾²⁾。その定量はペルオキシ二硫酸塩を用いる酸化分解によって試料中の窒素化合物を硝酸イオンとした後、行われる。この硝酸イオンの定量は、湖沼や河川水試料の場合は、操作の簡便さ、迅速さから硝酸イオンによる紫外部の吸収を測定する方法が最も広く使われている³⁾⁴⁾。しかし、試料が海水の場合は含まれている臭化物イオンによる吸収が妨害するだけでなく、前処理によってその一部が臭素酸イオンとなり、異なった吸収を持つため、補正も困難で定量不能となる⁵⁾⁶⁾。このため、環境基準についての定量法として、現在は止むを得ず有害なカドミウムを使用するカラム還元法を用いることとしている⁴⁾。本研究では、臭化物イオン及び前処理で生じた臭素酸イオンを臭素に変え、固相吸着カラムで除去した後、硝酸イオンの吸収を 220 nm で測定する定量法を開発した。

2 器具及び試薬

2・1 器具

吸光度の測定には島津製作所製分光光度計 UV-140-02 及び UV-250, pH の測定には東亜電波製 pH 計 HM-5A, 高圧滅菌器はサンヨー製卓上小型滅菌器 MAC-230, 固相吸着カラムはミリポア製 Sep-pak Plus PS-1 を用いた。この固相吸着カラムには粒子径 25 μm のスチレンジビニルベンゼン共重合体 100 mg が充てんされている。又、固相吸着カラムへの試料溶液の流入には小型シリンジを用いた。但し、条件等の検討には柴田科学製ペリスタポンプ TP-20 又はメトラー製電動ピュレット DOSIMAT を用いた。

2・2 試薬

アルカリ性 (1 M) ペルオキシ二硫酸カリウム (3%) 溶液: 窒素, リン測定用の水酸化ナトリウム, ペルオキシ二硫酸カリウムを水に溶解した。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (約 0.165%): 市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素約 10%) 1.65 g を水で希釈して 100 ml とした。なお、市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素量はチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して求めた。亜硫酸ナトリウム溶液 (0.2%): 亜硫酸ナトリウム 0.2 g を水に溶かして 100 ml とした。硝酸イオン標準溶液 (1 $\text{mgNO}_3^-/\text{ml}$, 1 mgN/ml): 硝酸カリウム 1.63 g, 7.22 g

* 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

をそれぞれ水に溶解して 1 l とした。使用に際してこれを適宜水で希釈した。

3 実験及び結果

3.1 定量操作

海水試料 50 ml を耐圧ガラス瓶に採る。アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム溶液 10 ml を加えた後、高圧滅菌器中で約 120°C, 30 分間酸化分解を行う。放冷後、上澄み液 25 ml を採り、硫酸 (1.25 M) 2 ml, 亜硫酸ナトリウム溶液 (0.2%) 1 ml を加える。次に次亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.165%) 2 ml を加えた後、固相吸着カラムに流量 4.5 ml/min 以下で通す。流出液の一部を石英セル 10 mm に採り、水を対照として 220 nm での吸光度を測定する。塩化ナトリウム 3%, 硫酸 0.025 M を含むように調製した硝酸イオン標準溶液を用いて作成した検量線から窒素量を求める。

検量線は N として 0~2.5 mg/l の範囲で作成する。なお、0.1 mg/l (試料中としては 0.144 mg/l) に相当する吸光度は 0.024 であった。

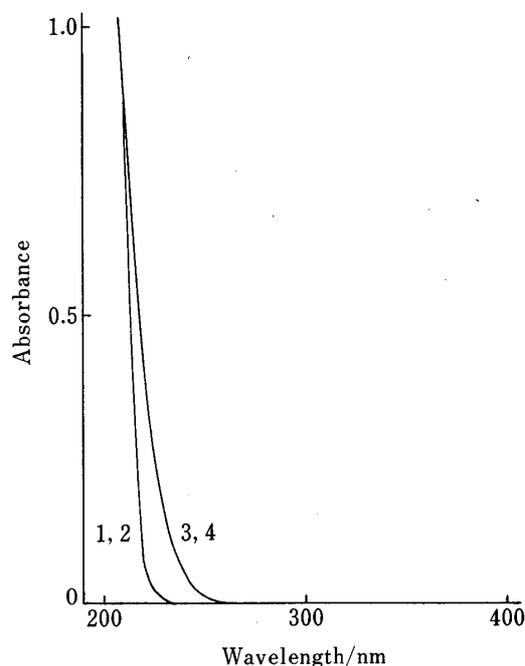


Fig. 1 Absorption spectra of bromide and bromate before and after passing through column

1: bromide solution (67 mg/l); 2: bromide solution (67 mg/l) passed through column; 3: bromate solution (67 mg/l as Br^-); 4: bromate solution (67 mg/l as Br^-) passed through column; Quartz cell: 10 mm

3.2 固相吸着カラムによる吸着

いずれも塩酸を加えて pH を約 2 とした硝酸イオン (10 mg/l), 臭化物イオン (67 mg/l), 臭素酸イオン (Br として 67 mg/l) 及び臭素 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) の各溶液を固相吸着カラムに流量約 4 ml/min で通し、流出した溶液について、波長 190~400 nm の吸収を石英セル 10 mm を用いて測定した。なお、この場合の溶液のカラムへの流入にはペリスタポンプを用いた。結果を Fig. 1, 2 に示す。又、図中にはカラムを通さない場合の各溶液の吸収曲線も同時に示した。臭化物イオン、臭素酸イオン、硝酸イオンの溶液では、カラムに通しても溶液の吸収曲線の変化はなく、これらのイオンがカラムに吸着されなことが分かった。一方、臭素溶液をカラムに通した場合について、吸収曲線は完全には消失していない。これには微量の臭化物イオンの生成が考えられるが、臭素による吸収はほとんどなくなり、220 nm 以上での吸収は消失している。このことから、臭素は十分にカラムに吸着されると推定された。この結果、試料中の臭化物イオン及び臭素酸イオンを臭素に変えた後、カラムに通せばこれらの妨害を受けることなく、硝酸イオンに基づく吸収を測定できると考えられた。

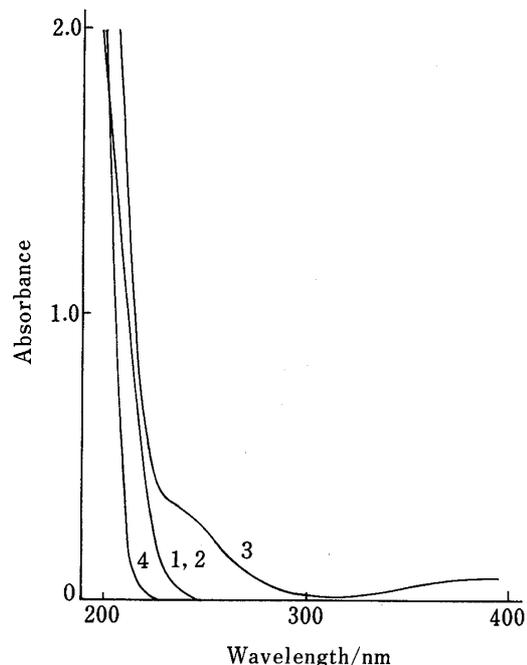


Fig. 2 Absorption spectra of nitrate and bromine before and after passing through column

1: nitrate solution (10 mg/l); 2: nitrate solution (10 mg/l) passed through column; 3: bromine solution ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$); 4: bromine solution ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) passed through column; Quartz cell: 10 mm

3・3 次亜塩素酸ナトリウムによる臭化物イオンの酸化

臭化物イオンを酸化すると, 溶液の酸濃度により, 臭素, 次亜臭素酸, 臭素酸の生成が考えられる⁷⁾. このため, すべてを臭素とするための酸濃度及び必要な次亜塩素酸ナトリウムの量について検討した. 最終溶液中で Br⁻として 67 mg/l となるように臭化物イオンの溶液の一定量を採り, 塩酸の 0.1 M 又は 1 M の 1~30 ml の各量を加えた. 水を加え, 液量を約 85 ml として混合した後, 各濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液 10 ml を加え, 水で 100 ml とした. これを 3・2 と同様にしてカラムに通し, 流出液を石英セル 50 mm に採り, 220 nm の吸光度を測定した. 又, カラムに通す前の溶液の一部でその pH を測定した. 用いた各次亜塩素酸ナトリウム溶液は, 有効塩素 10.8% の市販溶液の一定量を水で希釈して調製したもので, 各溶液の濃度は 0.070, 0.178, 0.351% であった. 従って, それぞれの添加量は臭化物イオンの当量の約 2.4, 6, 12 倍に相当する. 次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.178% を用い, 塩酸に代えて硫酸 0.05 M, 0.5 M を用い, 上と同様の検討を行った. 結果を Fig. 3 に示す. 次亜塩素酸ナトリウムとしての添加量は 0.0070~0.0351 g となるが, いずれの添加量においても, 溶液の pH が 1.75~3.25 の範囲であれば, ほぼ一定の吸光度が得られている. この結果, この条件で臭化物イオンは次亜塩素酸ナトリウムによって酸化されて臭素となり, これがカラムに吸着除去されることが分かる. 又, 次亜塩素酸ナトリウム溶液も 220 nm に吸収を持つが, カラム通過後の溶液の吸光度が低くなることから, 過剰量の次亜塩素酸ナトリウムも塩素としてカラムに吸着除去されていると推定される. 塩酸, 硫酸の添加量が少なく, 溶液の pH が高いと吸光度は大きくなる. これは, 臭化物イオンの一部が次亜塩素酸ナトリウムによって臭素酸イオンにまで酸化され, カラムに吸着されずに流出したためと推定される. 又, 塩酸を用いた場合は pH が低くなると吸光度が大きくなっている. これは臭化物イオンの増加による吸収の影響が表れたことが考えられる. 硫酸を用いた場合は pH 1~3.25 で一定の吸光度が得られている.

以上の結果から, 硫酸を用いて臭化物イオンの溶液の pH を 1~3 とした後, 次亜塩素酸ナトリウムを臭化物イオンの当量の約 5 倍量を添加することとした. 海水を試料とする場合は, 定量操作に従って酸化分解後, 上澄み液 25 ml に硫酸 (1.25 M) 2 ml 及び還元剤の亜硫酸ナトリウム溶液 (0.2%) 1 ml を加え, よく混合した後, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.165%) 2 ml を加え

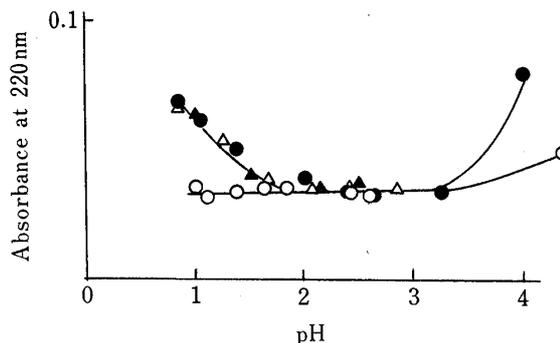


Fig. 3 Effects of pH and amount of NaClO on oxidation of bromide

NaClO: ●, 0.0070 g, ○△, 0.0178 g, ▲, 0.0351 g;
HCl: ●▲△; H₂SO₄: ○; Br⁻: 67 mg/l; Quartz cell: 50 mm

ることとした. なお, 前処理後の上澄み液にはアルカリが含まれるが, 硫酸の添加量は溶液の pH を本実験条件にするのに十分な量となっている.

3・4 臭素酸イオンの還元

海水には臭化物イオン約 67 mg/l が含まれ, ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解に際して, その約 5% が臭素酸イオンになることが報告されている⁸⁾. 本法ではこれらを含めた臭化物のすべてを臭素に変える必要がある. このため, 臭素酸イオンを亜硫酸ナトリウムによって臭化物イオンとした後, 次亜塩素酸ナトリウムによって臭素とする方法を検討した. Br⁻として 636.5 mg/l の臭化物イオン及び 33.5 mg/l の臭素酸イオンを含む混合溶液 10 ml をメスフラスコ 100 ml に採り, 硫酸 (0.5 M) 5 ml, 亜硫酸ナトリウム溶液 (0.2%) 2~10 ml を加えた後, 水で約 85 ml とした. 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.165%) 10 ml を加えて全量を 100 ml とした後, 流量約 4 ml/min でカラムに通した. 流出液の吸光度を 3・3 と同様に石英セル 50 mm を用いて測定した. 結果を Fig. 4 に示す. 亜硫酸ナトリウム溶液の添加量 3~6 ml の範囲で一定の吸光度が得られ, この値は 3・3 での吸光度とほぼ一致した. 従って, 亜硫酸ナトリウムによる臭素酸イオンの臭化物イオンへの還元, 次亜塩素酸ナトリウムによる臭化物イオンの臭素への酸化, 及び臭素と過剰の塩素のカラムへの吸着は良好に行われると考えられた. 亜硫酸ナトリウム溶液の添加量が少ない場合は吸光度が大きく, 臭素酸イオンの一部がカラムから流出してくると思われた. 又, 添加量が多くなり過ぎると, 次亜塩素酸ナトリウムが不足となり, 亜

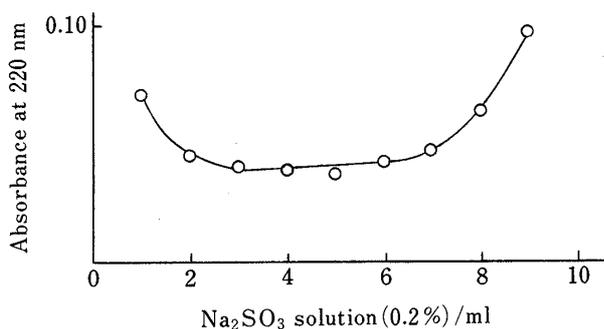


Fig. 4 Effect of volume of Na₂SO₃ solution (0.2%) on reduction of bromate

Br⁻: 63.65 mg/l; BrO₃⁻: 3.35 mg/l as Br⁻;
NaClO: 0.0165 g; pH: 1.3; Quartz cell: 50 mm

硫酸ナトリウムによる吸収が現れる。以上のことから、定量操作では亜硫酸ナトリウムとしては 0.2% 溶液 1 ml を加えることとした。なお、別にペルオキシ二硫酸カリウムの前処理時に生成した臭素酸イオンを臭化物イオンに変える方法として、前処理後の試料溶液の pH を変えることにより、残存する臭化物イオンと反応させて臭素とする方法を検討した。しかし、この方法では、加熱した場合でも数十分間を要したので採用しなかった。

3.5 固相吸着カラムの性能

前処理した海水の代わりに、同濃度の塩化物イオン、臭化物イオンを含む溶液を用いてカラムの使用性能を検討した。塩化ナトリウム 3%, Br として 63.65 mg/l の臭化物イオン、3.35 mg/l の臭素酸イオンを含む溶液 500 ml に硫酸 (1.25 M) 40 ml, 亜硫酸ナトリウム溶液 (0.2%) 20 ml, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (0.165%) 40 ml を加えた溶液を調製し、カラムに流量約 4.5 ml/min で流した。流出液 10 ml ずつを採り、この溶液の吸光度を波長 220 nm で測定した。結果を Fig. 5 に示す。流出液 350 ml までは一定の低い吸光度が得られており、この量までは臭素が吸着除去されることが分かった。又、実際の定量操作としては小型シリンジを手で操作することも可能であり、この場合は、試料の使用量は 10 ml 程度で十分であるから、かなり多数の試料について定量できる。又、カラムをつなぎ合わせて用いれば更に多くの試料に適用できる。

3.6 回収実験

前処理した海水の代わりに、塩化ナトリウム 3%, Br

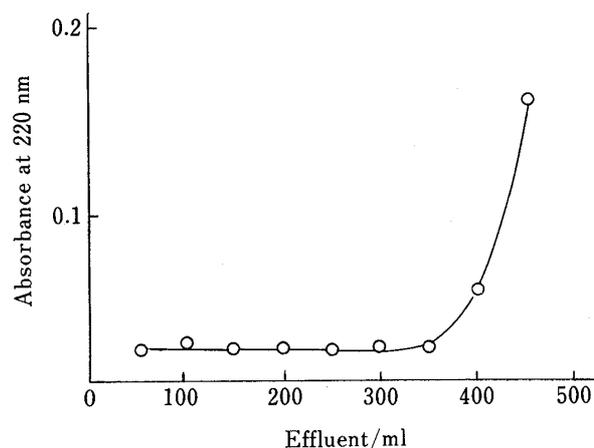


Fig. 5 Column capacity for removal of Br₂ and Cl₂

Sample containing 3% of NaCl, 63.65 mg/l of Br⁻ and 3.35 mg/l (as Br⁻) of BrO₃⁻ was treated by this method without pretreatment. NaClO: 0.066 g; Quartz cell: 10 mm

Table 1 Recovery test

NO ₃ ⁻ added/ mgN l ⁻¹	NO ₃ ⁻ found/ mgN l ⁻¹	Recovery, %
0.45	0.45	100
0.90	0.89	98.9
1.35	1.38	102.2
1.80	1.82	101.1
2.25	2.29	101.7

NaCl: 3%, Br⁻: 63.65 mg/l, BrO₃⁻: 3.35 mg/l (as Br)

Table 2 Analysis of seawater samples (A~F)

Sea water	Total Nitrogen/mg l ⁻¹	
	This method	Cu-Cd column method
A	1.32	1.17
B	2.68	2.53
C	1.78	1.56
D	1.13	1.05
E	1.08	0.95
F	3.43	3.39

として 63.65 mg/l の臭化物イオン、3.35 mg/l の臭素酸イオン、N として 0.45~2.25 mg/l の硝酸イオンを含む溶液 25 ml を用い、3.1 の上澄み液採取後の操作に従って硝酸イオンを定量して回収率を求めた。結果を Table

1 に示す. いずれの硝酸イオン濃度でも良好な回収率が得られた.

3・7 海水中の全窒素の定量

3・1 の定量操作に従い, 海水中の全窒素の定量を行った. なお, 分解後の試料を銅-カドミウムカラム法でも測定した. 結果を Table 2 に示す. 本法での定量値は他の方法での値とよく一致している. 又, 海水 C を用いて 5 回の繰り返し実験を行った場合の相対標準偏差は 1.38% であった.

文 献

- 1) 1982 年環境庁告示第 140 号.
- 2) 1993 年環境庁告示第 65 号.
- 3) 大槻 晃: 分析化学, **30**, 688 (1981).
- 4) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 5) 環境庁編: “窒素・りん公定法の測定法技術指針”, (1983), (産業公害新聞社).
- 6) 中村 栄子, 並木 博: 工業用水, No. 34, 112 (1987).
- 7) G. Charlot 著 (曾根興三, 田中元治訳): “分析化学 II”, p. 382 (1968), (共立出版).
- 8) 環境庁編: “昭和 57 年度環境庁委託業務結果報告書, 紫外線吸光光度法及び硫酸ヒドラジン還元法による全窒素測定方法等の検討”, p. 13.



Spectrophotometric determination of total nitrogen in seawater by elimination of interference from bromide with solid phase adsorption column. Hiroshi NAMIKI, Kazumi HANAUE and Eiko NAKAMURA (Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

To eliminate the interference from bromide on the determination of total nitrogen in seawater by the UV method, the bromide and bromate, formed in the pretreatment step, were removed using a solid phase adsorption column after conversion to bromine. The procedure is as follows. Fifty milliliters of sample is taken into a pressure bottle and 10 ml of NaOH(1 M)-K₂S₂O₈(3%) solution is added. The solution is heated at 120°C for 30 min to oxidize the nitrogen compounds to nitrate. The solution is cooled to room temperature and 25 ml of supernatant is poured into a beaker. Then, 2 ml of sulfuric acid (1.25 M) is added to adjust the supernatant to pH 1~3, and subsequently, 1 ml of sodium sulfite solution (0.2%) is added to reduce bromate to bromide. After the addition of 2 ml of sodium hypochlorite solution (0.165%) to oxidize bromide to bromine, the solution is flushed through the Sep-pak Plus PS-1 column below at 4.5 ml/min by using a syringe. Absorbance based on nitrate in the effluent is measured at 220 nm with a 10 mm quartz cell. Total nitrogen in seawater was determined by this method. The results obtained were in good agreement with those obtained by the cadmium-column method.

(Received June 23, 1994)

Keyword phrases

determination of total nitrogen in seawater; elimination of interference from bromide; solid phase adsorption column.