

報 文

銅・亜鉛還元カラムを用いる水中の硝酸イオン及び
全窒素の吸光光度定量並 木 博*, 上田浩太郎*, 長島 珍男[®]*, 釜谷 美則*Spectrophotometric determination of nitrate ion and total nitrogen
in water using Cu-Zn column

Hiroshi NAMIKI, Kohtarou UEDA, Kunio NAGASHIMA and Minori KAMAYA*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University, 2665-1,
Nakano-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192

(Received 26 November 1996, Accepted 7 January 1997)

An 80 ml of sample solution (0.1~1 mgN) was adjusted to pH 10~11 with a sodium hydroxide solution and to 0.01 M EDTA with an EDTA solution, and then diluted to 100 ml with pure water. The treated solution was pumped at 2 ml/min into a converter (18 cm high and 8 mm diameter) containing copper-zinc grains, which converted the nitrate ion to ammonia. As the concentration (activity) of the zinc ion in converter decreased, the reduction efficiency ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$) increased. Thus, EDTA was added to the sample solution to decrease the concentration of zinc ions in the column. The ammonia in the effluent (10 ml) was determined by indophenol colorimetry (final volume, 50 ml). The EDTA in the effluent hardly affected the colorimetric determination of ammonia. When the concentration of EDTA was 0.03 M in the effluent, the absorbance of indophenol blue decreased by 1.6% of the maximum absorbance. Calibration curves of both the nitrate ion and ammonia almost agreed in the region 1~10 mgN/l. The relative standard deviation ($n=10$) was 0.91% for 2 mgN/l of the nitrate ion. The nitrate ion in seawater was well determined by this method using the standard-addition method.

Keywords : nitrate; Cu-Zn column; reduction of nitrate to ammonia; seawater; indophenol blue formation.

1 緒 言

環境水域の富栄養化の原因物質の一つとして窒素化合物が挙げられる。窒素化合物のうち最終酸化体である硝酸イオンを定量することは水質を管理する上で重要である。しかし、硝酸イオンについては直接発色させる適当な方法がないため、銅-カドミウムカラム¹⁾²⁾による還元

により、亜硝酸イオンとした後定量している。又、全窒素については、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解により硝酸イオンとした後、その紫外吸光を用いる方法¹⁾³⁾が多く用いられている。海水試料では、含まれる臭化物イオンが妨害するため紫外吸光法は用いられず、銅-カドミウムによる還元法が用いられている。しかし、この還元法は共存する塩濃度により還元率変動する欠点⁴⁾があり、又カラムの流出液中にカドミウムイオンが含まれるなどの問題がある。

* 工学院大学工学部: 192 東京都八王子市中野町 2665-1

一方、イオンクロマトグラフ分析法¹⁾は公定法として採用されているが、海水のように塩濃度の高い試料への適用は困難で、又試料の前処理及びカラムの劣化等による誤差が生ずる欠点がある。

著者らは、銅を被覆した亜鉛粒を還元カラムに用い、EDTA の高い金属キレート形成能を利用すると、還元カラム中の溶液の酸化・還元電位が下がり、硝酸イオン及び亜硝酸イオンがアンモニアにまで還元できることを見いだした。本研究ではこの反応を利用し、生成したアンモニアをインドフェノール青吸光光度法で定量した。本法は水中の硝酸イオンの定量のほか、海水を含む水中の全窒素の定量にも適用できる。

2 実 験

2・1 試薬・器具

2・1・1 EDTA-硫酸銅溶液 EDTA・2Na 38 g と硫酸銅五水和物 12.5 g を水約 700 ml に溶かし、水酸化ナトリウム溶液 (80 g/l) を加えて pH を 6~8 としてから水を加えて 1000 ml とした。

2・1・2 銅・亜鉛カラム充てん剤 粒径 1~2 mm の亜鉛粒約 40 g を塩酸 (1+5) 及び硝酸 (1+39) を用いて洗浄した後、4~5 回水洗した。次に、EDTA-硫酸銅溶液 100 ml を入れ、2 時間放置し、銅を被覆させた。

2・1・3 銅・亜鉛充てんカラム JIS 法に規定されている硝酸イオン還元用の銅-カドミウムカラムのガラス管 (内径 8 mm, 長さ 18 cm) に、銅・亜鉛カラム充てん剤を約 14 cm 詰め、垂直にして用いた。使用していないときは塩化ナトリウム溶液 (10 g/l) を満たしておいた。

2・1・4 ナトリウムフェノキシド溶液 水酸化ナトリウム溶液 (200 g/l) 55 ml をビーカーに採り、冷却しながら少量ずつフェノール 25 g を加え溶かした。放冷後、アセトン 6 ml を加え、水で全量を 200 ml とした。

2・1・5 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 10 g/l) 次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度を求め、有効塩素 10 g/l になるように水で薄めた。

2・1・6 ベルオキシ二硫酸カリウム溶液 水約 300 ml に水酸化ナトリウム 20 g とベルオキシ二硫酸カリウム 15 g を溶かした後、水で全量を 500 ml にした。

2・2 標準定量操作

試料溶液 (N として 0.025~1.0 mg) に EDTA 溶液 (0.2 M) 5 ml 及び水酸化ナトリウム溶液 (0.1 M) 1 ml を加えた後水で 100 ml に希釈した (pH 10~11)。流量 2 ml/min で銅・亜鉛充てんカラムの上端から流し入れ

た。流し入れにはペリスタポンプを用いた。はじめの流出液約 20 ml を捨て、その後の流出液 10 ml (又は 20 ml) を 50 ml メスフラスコに採り、インドフェノール青吸光光度法によりアンモニアを定量した。すなわち、50 ml メスフラスコに採った液に水を加えて約 25 ml にし、ナトリウムフェノキシド溶液 10 ml を加えてよく振り混ぜた後、次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、標線まで水を加えた。30 分放置後、波長 630 nm の吸光度を測定した。

2・3 還元カラム内での反応

亜鉛を還元剤とし、硝酸イオンを亜硝酸イオンとした後、定量する方法が多く報告されている。その方法では、反応が亜硝酸イオンまでの還元にとどまらず、一部が過還元されることが問題となる。本法はすべての硝酸イオンをアンモニアまで還元してしまうことにより、反応条件の影響を少なくし、再現性の良い結果を得ようとするものである。すなわち、還元時の溶液に EDTA を共存させることにより、亜鉛粒から溶解して生じた亜鉛イオンは安定な錯体となり、遊離の亜鉛イオンの濃度は著しく低下する。この結果、亜鉛イオン-亜鉛粒の電位は著しく低くなり、硝酸 (及び亜硝酸イオン) の還元は容易に進むことになる。

3 結果及び考察

3・1 還元カラムの長さと流量の還元率への影響

カラムの長さ及びカラムを通る試料の流量は、試料と銅・亜鉛との接触時間に関係している。そこでカラムの長さを 7, 14 cm の 2 本を用意し、2・2 の定量操作に準じて標準液中の硝酸イオン (2.26 mgN/l) の還元を行い、生成したアンモニアを定量し還元率を求めた。又、還元の状態を知るため、流出液中に残留している亜硝酸イオンを JIS 法 (ナフチルエチレンジアミン吸光光度法) で定量した。結果を Fig. 1 に示す。14 cm のカラムを用いれば、流量が 1~3 ml/min の範囲でほぼ 100% の還元率 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$) を示した。7 cm カラムの場合、流量が増加するにつれて減少する傾向が見られた。よって、以後は 14 cm カラムを用い、流量は 2 ml/min とした。

3・2 試料中の EDTA の濃度と還元率との関係

アンモニアへの還元反応を完全に進ませるのに必要な EDTA 濃度を検討した。結果を Fig. 2 示す。

硝酸イオン標準溶液 80 ml (N として 0.226 mg) に、水酸化ナトリウム (0.1 M) 1 ml を加え、更に EDTA

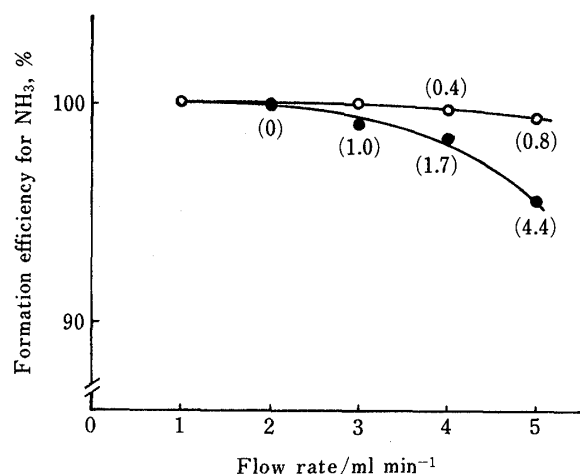


Fig. 1 Effect of flow rate on formation of NH_3
Concentration of NO_3^- in treated sample: 2.26 mgN l^{-1} ; Concentration of EDTA in treated sample: 0.01 mol l^{-1} ; Column length: ○, 14 cm; ●, 7 cm. The numbers in parentheses show formation efficiency for NO_2^- , %.

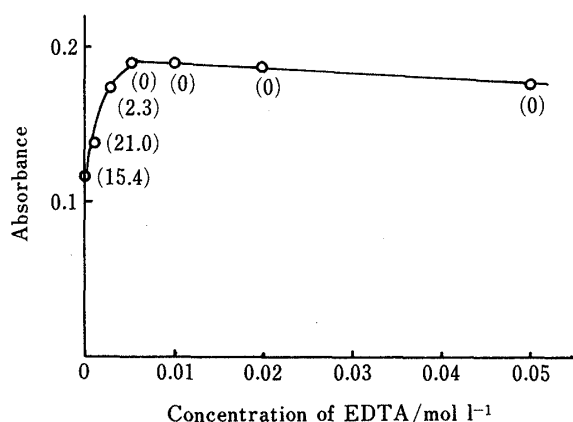


Fig. 2 Effect of EDTA on absorbance
Concentration of NO_3^- in treated sample: 2.26 mgN l^{-1} . The numbers in parentheses show formation efficiency for NO_2^- , %.

0~0.005 mol を加えた後, 水で 100 ml に希釈した. この液について標準操作を行い, その流出液中の亜硝酸イオン及びアンモニアを定量した. EDTA の濃度が 0 M の場合は, それらの含量とはじめの硝酸イオンとの差から硝酸イオンが 19% 還元されずに残存していたことが分かった. EDTA $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ であると, 硝酸イオンの残存は認められず, 亜硝酸イオン及びアンモニアに還元

されていた. $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上になると硝酸イオンのすべてがアンモニアまで還元された. しかし, 0.05 M となると, インドフェノール青による吸光度が 7.5% 減少した. これは別の検討で高濃度の EDTA による影響であることが分かった. これらの結果より, EDTA の濃度は 0.01 M とした.

3・3 pH と還元率の関係

硝酸イオン標準溶液 80 ml (N として 0.226 mg) に, EDTA 0.001 mol を加え, 更に水酸化ナトリウムを加えて pH を 5~12.5 とし, 水で 100 ml に希釈した. この液について標準操作を行い, 生成したアンモニア濃度を測定したところ, この pH の範囲では全く同じ値を示した. 但し, 流入前の溶液の pH が 5 の場合は流出液の pH は 9.7, pH 12.5 の場合はほぼ同じであった. pH が低いほどカラム内での発生した水素の滞留が起きた. これは還元反応には好ましくない. 又, インドフェノール青法の最適 pH 及びカラムの寿命を考慮して, 流入前の溶液の pH は 10~11 とした.

3・4 検量線及び再現性

2・2 の標準操作に従って硝酸イオン標準液 (1~10 mgN/l) を用いて検量線を作成したところ, 良好な直線であり, アンモニウム塩標準液を直接発色させて求めた検量線との差は 1.0% 以内であることが分かった. 又, 硝酸イオン 2.26 mgN/l を用いての繰り返し測定精度は, 相対標準偏差 ($n=10$) で表すと 10 ml 分取したときが 0.91%, 20 ml のときは 0.39% であった.

3・5 カラムの耐久性

2・2 の標準操作に従って, 硝酸イオン 2.26 mgN/l の溶液を流量 2 ml/min でカラム内に通し, 流出液中のアンモニアを定量した. 1 日 5 時間の連続使用を 5 日間にわたって行った. その結果を Fig. 3 に示す. 600 ml (5 時間) までは 100% の還元を示したが, それ以後は減少していった. 充てん剤は亜鉛に銅を被覆させた粒子であって, 硝酸イオンを還元していくにつれて亜鉛がイオン化し, 銅ははがれていくために, 還元力が低下していくものと考えた. 本カラムは簡便に作製でき, 安価なことから, 再生せずに 5 時間使用ごとに新たに充てんすることとした.

3・6 塩化ナトリウムの影響

試料を海水と想定し, 塩化ナトリウム 0.5 M を含む硝酸イオン 2.26 mgN/l を, 2・2 の操作に従って定量し

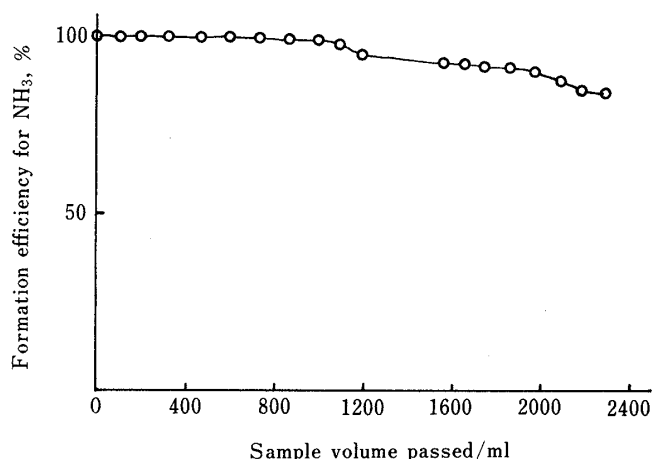


Fig. 3 Relation between treated sample volume passed and formation efficiency

Concentration of NO_3^- : 2.26 mgN l^{-1} ; Flow rate: 2.0 ml min^{-1}

Table 1 Analysis of total nitrogen in real seawater

Analyzed volume of effluent/ml	NO_3^- added/ mgN l^{-1}	NO_3^- found/ mgN l^{-1}	recovery, %
10	0	1.01	—
20	0	1.01	—
10	2.26	3.27	100
20	2.26	3.27	100

塩化ナトリウムの影響について検討した。純水の場合と全く同じ結果を得たことにより、還元反応及びインドフェノール青法には全く影響のないことが分かった。

3・7 海水中の硝酸塩の定量

海水中の全窒素の定量に本法を適用し、その可能性について検討した。海水試料は1995年11月に神奈川県茅ヶ崎海岸で採取した。海水100 mlに水酸化ナトリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液20 mlを加え、 120°C で30分間加熱後、濾過し、濾液40 mlにEDTAが0.01 MとなるようにEDTAを加え、水で全量を50 mlにした。別に、硝酸イオンの濃度が 2.26 mgN/l となるように、海水に標準添加した試料についても同様に定量した。結果 (Table 1) が示すように、添加した硝酸イオンについて良好な回収率が得られており、海水中の共存物質の影響を全く受けずに全窒素の定量ができることが分かった。

(1995年9月 日本分析化学会)
第44年会にて一部発表

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 2) K. Nagashima, M. Matsumoto, S. Suzuki: *Anal. Chem.*, **57**, 2065 (1985).
- 3) M. Karlsson, B. Karlberg, R. J. O. Olsson: *Anal. Chim. Acta*, **312**, 107 (1995).
- 4) 長島珍男, 保母敏行: 日本化学会誌, **1991**, 786.

要 旨

試料液を pH 10~11 及び EDTA 0.01 M となるように調整した後、銅・亜鉛カラムに通し (2 ml/min), 硝酸イオンをアンモニアまで還元した。生成したアンモニアはインドフェノール青吸光光度法により定量した。本法は、試料中に EDTA を共存させることにより、カラム内通過時における調整試料液中の亜鉛イオンを減少させ、カラムによるアンモニアまでの還元を完全としている。EDTA の濃度が高くなるとインドフェノール青の発色に負の影響が見られたが、0.01 M の共存では、1~10 mgN/l の濃度範囲で硝酸イオン還元による検量線とアンモニウム塩による検量線は1% 以内で一致した。硝酸イオン (2.0 mgN/l) の測定値の標準偏差パーセントは0.91% であった。又、ペルオキシ二硫酸カリウム酸化法を用いて、実海水中の全窒素を硝酸イオンに変換後、本法により測定し、海水中の共存物質の影響のないことが分かった。