

報 文

固相抽出法による環境水中ヒドロキシルアミンの前処理及び
前濃縮/吸光光度定量法福森 亮子¹, 千賀有希子², 奥村 稔¹, 藤永 薫¹, 清家 泰^{®1}Pretreatment and preconcentration methods for hydroxylamine in
environmental water samples using solid-phase extraction,
followed by a spectrophotometric determinationRyoko FUKUMORI¹, Yukiko SENGA², Minoru OKUMURA¹,
Kaoru FUJINAGA¹ and Yasushi SEIKE¹¹ Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504² Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504

(Received 9 May 2003, Accepted 7 July 2003)

Hydroxylamine has been determined by combining oxidation to nitrite with iodine and the usual Griess-Romijn method. This iodine oxidation technique, however, has been inapplicable to the determination of hydroxylamine in environmental water due to interferences from nitrite and salinity. We developed a pretreatment method for determining hydroxylamine in environmental water based on the above-mentioned technique. Nitrite in a water sample was converted to a red azo dye with sulfanilic acid (diazo component) and *N*-1-naphthylethylenediamine (coupling component); the azo dye was then removed using a Sep-Pak C₁₈ cartridge. We thus prepared a nitrite-free water sample. On the other hand, the interference from the salinity was solved by adding artificial seawater to sample to enhance the salinity to greater than 5‰. The salinity in a standard solution of hydroxylamine for a calibration curve was also prepared using the standard solution with >5‰. In addition, the proposed method using a Sep-Pak C₁₈ cartridge was applicable to concentrate azo dye derived from hydroxylamine in water samples.

Keywords : spectrophotometric determination of hydroxylamine; pretreatment method; iodine oxidation; Sep-Pak C₁₈ cartridge; environmental water; brackish water.

1 緒 言

水圏に存在する主な無機窒素化学種, N₂, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻及び N₂O (NO) は, 微生物によって利用され循環する^{1)~3)}. ヒドロキシルアミン (NH₂OH) は, NH₄⁺ から NO₂⁻ への酸化 (硝化) 過程⁴⁾ 及び NO₂⁻ から

NH₄⁺ への還元過程⁵⁾ の中間体として生成するとされ, また N₂O への中間体とも考えられている. N₂O は, その温室効果ポテンシャルが二酸化炭素の約 200 倍もあり, その上, オゾン層破壊にも関与する要注意物質である. したがって NH₂OH は, 窒素循環や N₂O 生成の詳細なメカニズムを明らかにする上で極めて重要な化学種といえる.

しかし, NH₂OH の水溶液は, 空気存在下において pH 4 では数日間は安定であるものの, pH 7.8 では 60 分程度しか安定でないほど容易に酸化されることが報告されている⁶⁾. このように NH₂OH は不安定であり, また存在量が

¹ 島根大学総合理工学部: 690-8504 島根県松江市西川津町 1060² 島根大学生物資源科学部: 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

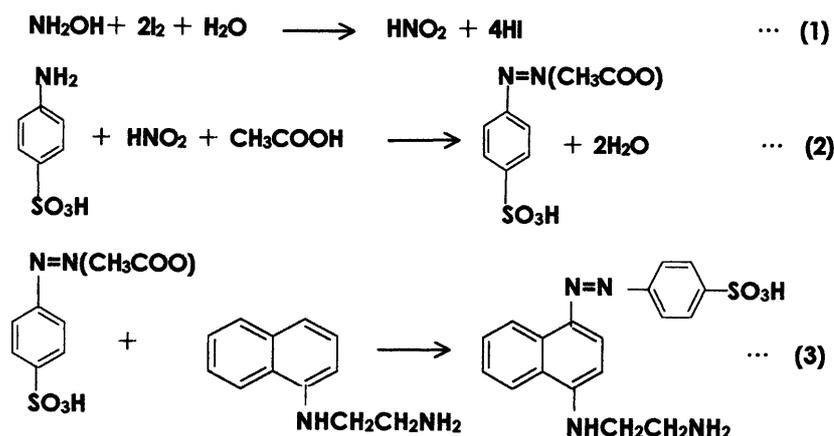


Fig. 1 Scheme showing reaction process from hydroxylamine to azo dye

極微量であるため^{7,8)}, 環境水に適用可能な定量法がほとんどないことから, 水圏における NH_2OH の位置づけは未解明のままである。

本研究では, ヨウ素を用いて NH_2OH を NO_2^- に酸化し, その NO_2^- を比色定量する Endres and Kaufman の定量法⁹⁾ を基に検討した. その改良の第 1 ステップとして, まず過剰ヨウ素を還元・脱色するのに用いるチオ硫酸塩^{6,9)~11)} の代わりに, Sep-Pak C_{18} カートリッジを使用し過剰ヨウ素を吸着除去した. 更に, 亜硝酸の発色試薬である α -ナフチルアミン^{6,9)~11)} の代わりにナフチルエチレンジアミンを使用した. またこの方法は, 原理的に試料水中に共存する NO_2^- が定量時に加算されるため (Fig. 1 参照), その NO_2^- を別途定量し差し引く必要があった. そこで NH_2OH を直接定量できるようにするため, 改良の第 2 ステップとして, 既存の NO_2^- をアゾカップリングさせ生成するアゾ色素を Sep-Pak C_{18} カートリッジを用いて吸着除去する前処理法を開発した. 更に NH_2OH の存在量が極微量であることを想定し, その濃縮定量法についても検討した.

2 実 験

2.1 試薬及び器具

スルファニル酸溶液: スルファニル酸 1.05 g, 酢酸ナトリウム 0.68 g を氷酢酸 30 ml 及び純水 60 ml に加熱溶解後, 純水で 100 ml とした. ヨウ素溶液: ヨウ素 0.0181 g を氷酢酸 25 ml に溶解した. ナフチルエチレンジアミン溶液: *N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g を純水に溶解し 200 ml とした. NH_2OH 標準溶液 (500 mgN l^{-1}): $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.2481 g を N_2 置換水に溶解し 100 ml とした. NO_2^- 標準溶液 (100 mgN l^{-1}): 亜硝酸ナトリウム 0.1231 g を純水に溶解し 250 ml とした. これらを原液として, 使用時に純水で適宜希釈して用いた. なお, 亜硝酸ナトリウムはオープン (110°C) で 4 時間以上乾燥し,

デシケーター中に保存し使用した.

人工海水: Lyman と Fleming の方法¹²⁾ に準じて調製した. NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , KCl , NaHCl_3 , KBr , H_3BO_3 , SrCl_2 , NaF を純水 1 kg に溶解した.

固相抽出用カートリッジ: Sep-Pak R Plus C_{18} カートリッジ (Waters 製) を用いた. 吸光光度計: 島津 UV-140-2 型吸光光度計を用いた.

2.2 Sep-Pak C_{18} カートリッジの調製

2 M HCl 5 ml で洗浄後, 純水 5 ml を通し, メタノール 5 ml でコンディショニングを行った. 使用時に純水 5 ml と空気 2 ml を順次通して用いた.

2.3 標準定量操作

試料溶液 20 ml を比色管に取り, スルファニル酸溶液 0.25 ml, 氷酢酸 0.5 ml, ナフチルエチレンジアミン溶液 0.5 ml を加えて振り混ぜ 30 分間静置し, 既存の NO_2^- からジアゾ化合物 (アゾ色素) を生成させた. その溶液を Sep-Pak C_{18} カートリッジに通水し, アゾ色素を吸着除去した. カートリッジ通過後の NO_2^- フリーを試料溶液 20 ml を比色管に取り, スルファニル酸溶液 0.25 ml とヨウ素溶液 0.5 ml を加え, 恒温槽中 (35°C) で 30 分間静置した. その試料溶液を Sep-Pak C_{18} カートリッジに通水し, 過剰のヨウ素を吸着除去した. カートリッジ通過試料溶液にナフチルエチレンジアミン溶液 0.5 ml を加えて発色させた後, 50 mm 用石英セルを用い波長 545 nm で吸光度を測定した.

3 結果と考察

3.1 定量条件の検討

3.1.1 過剰ヨウ素の除去 NH_2OH を NO_2^- に酸化するためのヨウ素の過剰分は, 次反応のアゾ色素生成の妨害となるため, 過剰ヨウ素を除去する必要がある. 一般に

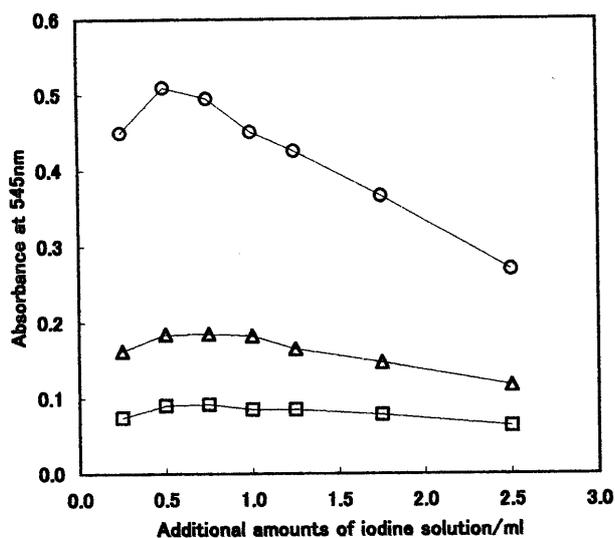


Fig. 2 Effect of iodine on the oxidation of hydroxylamine to nitrite at 35°C

NH₂OH: ○, 50 µgN l⁻¹; △, 20 µgN l⁻¹; □, 10 µgN l⁻¹

過剰ヨウ素の還元にはチオ硫酸^{(6)(9)~(11)}あるいは亜硫酸⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を用いるが, 本法では Sep-Pak C₁₈ カートリッジを使用し, 過剰ヨウ素を吸着除去した. 従来法では, 還元剤の微少過剰量でも次反応を妨害するため, 操作を厳密に行う必要があった. 改良した方法では, Sep-Pak に試料水を通水するのみでヨウ素を吸着除去できるため, 操作が非常に容易となった.

3.1.2 発色試薬 亜硝酸の発色試薬のカップリング成分として, 従来, α-ナフチルアミンを用いているが, 本法では, より高感度なナフチルエチレンジアミンを使用した. また, 亜硝酸のジアゾ化にはスルファニルアミドが用いられているが, 本法ではスルファニル酸を使用した. 定量操作に 35°C で NH₂OH を NO₂⁻ に酸化する過程があり, 熱に弱いスルファニルアミドを用いることができないためである. スルファニル酸は比較的熱に強いので用いることができた.

3.1.3 ヨウ素溶液添加時間の影響 試料水 (20, 100 µgN l⁻¹) 20 ml にスルファニル酸を加えてからヨウ素溶液を加えるまでの時間を 60 分まで変化させて検討を行った. 吸光度は時間によらずほぼ一定の値を示した. 本法ではスルファニル酸を加えてから一振りした後ヨウ素溶液を加えることにした.

3.1.4 酸化条件

(1) **ヨウ素溶液の最適添加量** NH₂OH の酸化剤として用いるヨウ素溶液の最適添加量を決定するため次の検討を行った. 試料水を 10, 20, 50 µgN l⁻¹ となるように NH₂OH 標準溶液を適宜希釈し用いた. 試料水 20 ml に対し, 添加するヨウ素溶液量を 0.25 ml から 2.5 ml まで変化させた. Fig. 2 に示すように, 0.5 ml 添加時に最大吸光度

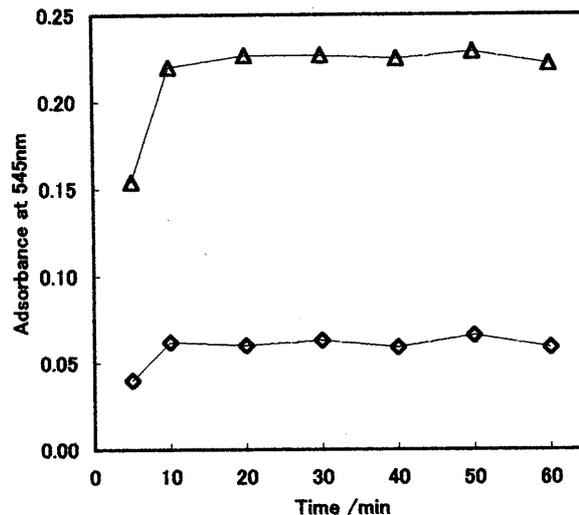


Fig. 3 Effect of standing time on the oxidation of hydroxylamine to nitrite at 35°C

NH₂OH: △, 20 µgN l⁻¹; ◇, 5 µgN l⁻¹

が得られたので, 添加するヨウ素溶液は 0.5 ml とした. なお, ヨウ素溶液添加量が 1.25 ml 以上のときには過剰ヨウ素を吸着除去するのに 2 個又は 3 個の Sep-Pak カートリッジを必要とした.

(2) **酸化時間** 試料水には 5, 20 µgN l⁻¹ の NH₂OH 標準溶液をそれぞれ 20 ml 使用し, 酸化の時間を 5 分から 60 分まで変化させて検討を行った. Fig. 3 に示すように, 酸化時間が短い 5 分を除いて吸光度はほぼ一定であった. 本法では安全をみて酸化時間を 30 分とした.

(3) **酸化温度** 試料水には 5, 20 µgN l⁻¹ の NH₂OH 標準溶液 20 ml を用い, 酸化温度を 4°C から 60°C まで変化させて検討を行った. Fig. 4 に示すように, 適切な酸化温度は 30°C から 50°C であった. 50°C を越えると減少するのはジアゾ化により生成するジアゾニウム塩の分解によるものと考えられる. 本法では酸化温度を 35°C とした.

3.1.5 ナフチルエチレンジアミン溶液の添加時間 試料水には 5, 20 µgN l⁻¹ の NH₂OH 標準溶液 20 ml を用いた. ヨウ素で酸化後 Sep-Pak C₁₈ カートリッジに通水した試料溶液にナフチルエチレンジアミン溶液を添加するまでの時間を 12 時間まで変化させた. 12 時間経過後も吸光度にほとんど変化は見られなかった.

3.2 共存物質の影響

本法を環境水に適用するためには, 共存物質の影響を受けないことが必須となる. そこで環境水中に存在する窒素化合物 NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ と生活排水中に多く含まれるアミノ酸及び尿素の影響について調べた.

3.2.1 アンモニア及び硝酸イオンの影響 NH₂OH 標準溶液 (5, 20 µgN l⁻¹) に NH₄⁺ (0~500 µgN l⁻¹) 及

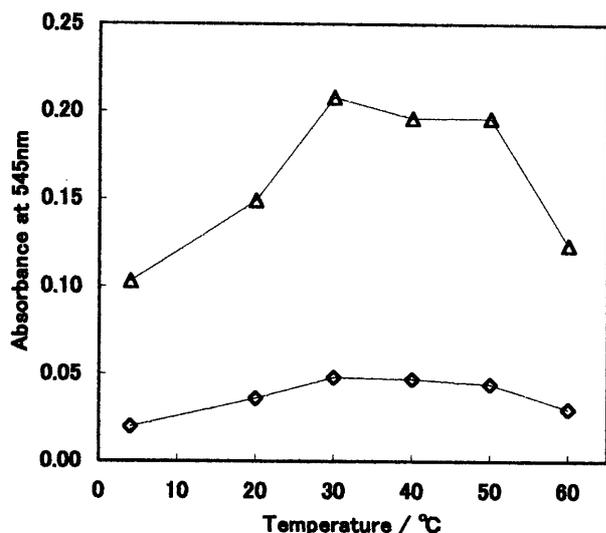


Fig. 4 Effect of the temperature on the oxidation of hydroxylamine to nitrite

NH_2OH : \triangle , $20 \mu\text{gN l}^{-1}$; \diamond , $5 \mu\text{gN l}^{-1}$

び NO_3^- ($0 \sim 5.0 \text{ mgN l}^{-1}$) をそれぞれ添加し、その影響を調べた。 NH_4^+ , NO_3^- 添加試料水のいずれも NH_2OH がほぼ 100% 回収されたことから、これらの影響はないことが分かった。

3.2.2 亜硝酸イオンの影響 NH_2OH 濃度を一定にして、 $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_2\text{OH}]$ 比を 0 から 20 の範囲で変化させ、 NH_2OH の回収率を調べた。緒言に記した改良の第 1 ステップでは、Fig. 5a に示すように、 NO_2^- 濃度の増加とともに NH_2OH の回収率が著しい減少を示したことから、共存する NO_2^- は、定量時に加算されるのみでなく、 NH_2OH の酸化そのものにも影響を及ぼすことが明らかとなった。この問題を解決するため、試料水中に含まれていた NO_2^- をあらかじめ除去する方法を検討した (改良第 2 ステップ)。まず、 NO_2^- の発色試薬を加え試料水中に含まれている既存の NO_2^- からアゾ色素を生成させ、これを Sep-Pak C_{18} カートリッジに通水した。ここで通水溶液は NO_2^- フリーとなるので、これをヨウ素溶液により NH_2OH を NO_2^- に酸化した後ジアゾカップリングし比色定量した。この操作を行い上記と同様に NO_2^- の影響を見たところ、 $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_2\text{OH}] = 20$ の条件下でも NH_2OH の回収率は全く減少しなかった (Fig. 5b)。これにより NO_2^- の影響の問題をクリアできた。

3.2.3 アミノ酸及び尿素の影響 アミノ酸についてはグリシン, L-リシン塩酸塩, L-グルタミン酸, L-フェニルアラニン, L- α -アラニンの計 5 種類について影響を調べた。アミノ酸と尿素をそれぞれ $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ に調製した各試料水について一連の定量操作を行い、吸光度を測定した結果、すべて空試験値と吸光度差がなかった (Table 1)。また、各アミノ酸と尿素の濃度がそれぞれ $20 \mu\text{gN l}^{-1}$

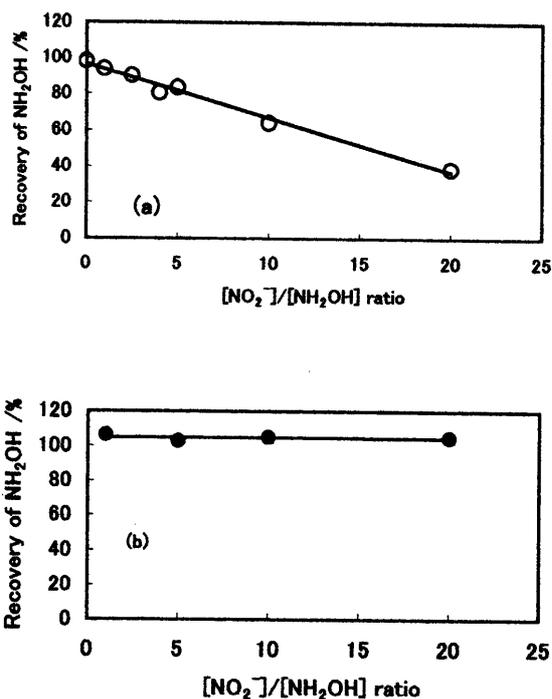


Fig. 5 Relation between recovery of hydroxylamine and nitrite/hydroxylamine ratio in sample solution

(a) Modified step 1: The extra iodine in a resulting sample was removed using a Sep-Pak C_{18} cartridge. (b) Modified step 2: In addition, a nitrite-free water sample was prepared by removing the azo dye converted from nitrite in the water sample.

Table 1 Effect of amino acid and urea

Sample ^{b)}	ABS ^{a)}
Blank	0.008
1) Glycine (50)	0.007
2) L-Lysine monohydrochloride (50)	0.009
3) L-Glutamic acid (50)	0.009
4) L-Phenylalanine (50)	0.009
5) L- α -Alanine (50)	0.008
6) Urea (50)	0.007
1)~6) (20×6) + NH_2OH (50)	0.511
NH_2OH (50)	0.515

a) The length of the cell used was 50 mm. b) The values in parentheses are concentration of each substance in $\mu\text{gN l}^{-1}$.

となるように調製した混合試料水 (全窒素濃度: $120 \mu\text{gN l}^{-1}$) に NH_2OH を $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ となるように添加したところ、 NH_2OH のみの吸光度とほぼ一致したことから、アミノ酸及び尿素が NH_2OH と共存していても本法に影響のないことが分かった。

3.2.4 塩分の影響 海水及び汽水試料に対する本法の適用性について検討するため、人工海水とその希釈溶液を用いて塩分の影響を調べた。人工海水 ($0 \sim 34.5\%$) に NH_2OH を $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ となるように添加したところ、Fig. 6 に示すように塩分 0 から 2.5% にかけて吸光度が増加

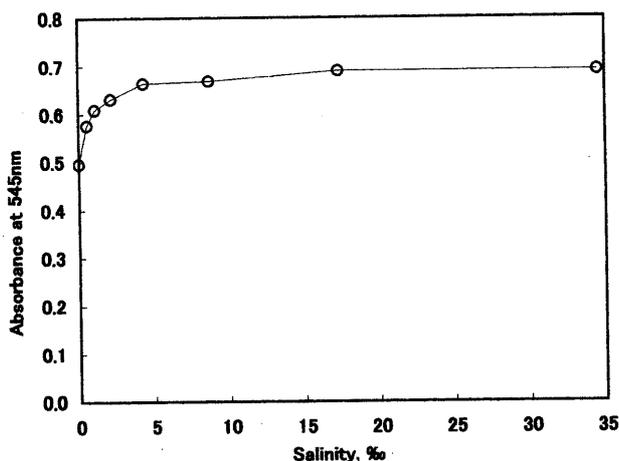


Fig. 6 Effect of salinity

し, 5% 以上で一定となった. このことから本法が塩分の影響を受けることが分かった. 5% 以上の塩分で吸光度が一定値を示すことから, 検量線作成時に 5~10% 程度となるように人工海水を添加することとし, また, サンプルの塩分が 5% 以下のときにはサンプルにも 5% 以上となるように人工海水を添加することとした.

3.3 サンプルの保存

緒言で述べたように, NH_2OH の mM 程度の水溶液は, 空気存在下において容易に酸化されることが報告されている. このことより, 本法を環境水に適用するためにサンプルの保存方法を調べた. 一般的には pH を下げるために塩酸を用いるが⁹⁾, 本法ではスルファニル酸及びヨウ素溶液の溶媒として氷酢酸を使うことから, ここでは氷酢酸を用いた. 汽水湖である中海 (湖心) の底層水に NH_2OH が $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ となるように添加し, これにそれぞれ異なる濃度の氷酢酸を添加して 144 時間後までの安定性をみた. Fig. 7 に示すように, 氷酢酸無添加のサンプルの吸光度は数時間で急激に減少したのに対し, 氷酢酸 0.02 M 以上添加したサンプルは 144 時間経過後もかなり安定であった. 実際のサンプリング時には現場で 0.05 M となるように氷酢酸を添加し実験室に持ち帰ることにした.

3.4 検量線

NH_2OH 標準溶液を用いて検量線を作成した (Fig. 8). 汽水・海水用には, あらかじめ塩分が 10% となるように人工海水を添加して行った. 検量線は淡水用及び汽水・海水用のいずれも 2~100 $\mu\text{gN l}^{-1}$ の濃度範囲で良好な直線性を示した.

3.5 汽水サンプルへの適用, 分析精度

共存物質の影響とサンプル保存の問題が解決したことか

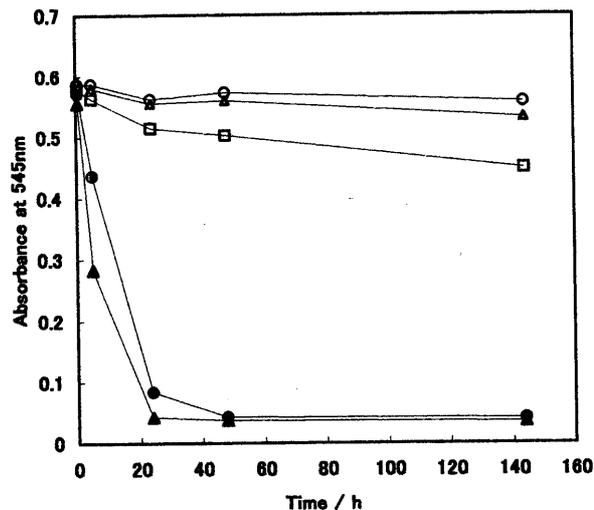


Fig. 7 Stability of hydroxylamine in sample with acetic acid

Acetic acid: ○, 0.2 M; △, 0.02 M; □, 0.002 M; ●, 0.0002 M; ▲, no addition

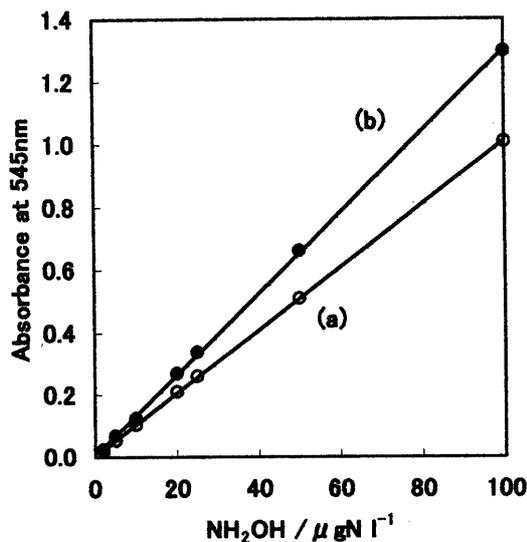


Fig. 8 Calibration curve for (a) fresh-water sample (○) and (b) brackish-water and seawater samples (●) with 50 mm cell

ら, 環境水への適用性をみるため, 松江市街地河川 (馬橋川) 及び汽水試料 (中海) を用いて添加回収実験を行った. 試料水に NH_2OH を 20, $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ となるように添加し回収率及び変動係数を算出した (Table 2). 回収率はほぼ 100% となり, 変動係数もそれぞれ 1.1, 1.3 及び 0.7, 1.5% と低く再現性のよい結果を得た.

次に, 本法を汽水試料に適用し, 中海湖心 (水深 6.8 m) における NH_2OH の鉛直分布を調べた. 深度が増すにつれて NH_2OH 濃度が増加する傾向を示し, 底層付近では $6\sim7 \mu\text{gN l}^{-1}$ の NH_2OH が検出された (Fig. 9). 水圏における NH_2OH の現存量は, 硝化細菌等微生物による生

Table 2 Recovery of hydroxylamine added to fresh-water and brackish-water

Sample	Added/ $\mu\text{gN l}^{-1}$	Found/ $\mu\text{gN l}^{-1}$	Recovery, %	Variation coefficient ($n = 5$), %
Fresh-water sample (Mabashi River)	0	<1.0	—	—
	20	19.4	97.1	1.1
	50	49.4	98.8	1.3
Brackish-water sample (Lake Nakaumi)	0	1.6	—	—
	20	21.9	101.3	0.7
	50	51.9	100.6	1.5

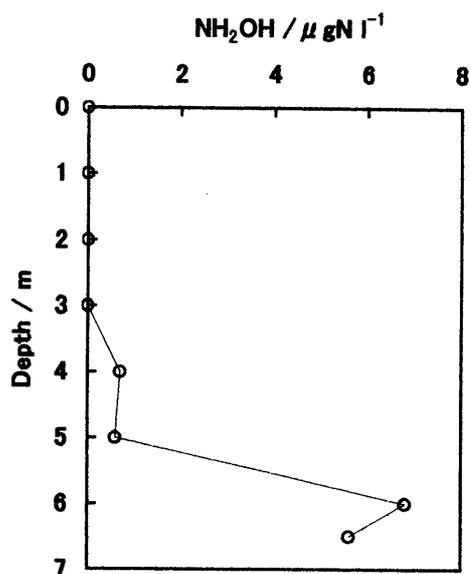


Fig. 9 Vertical profile of hydroxylamine concentration at the central part of Lake Nakaumi on March 14, 2003

成活性と酸素や鉄(III)等による酸化分解との競争反応によって決まると考えられる。硝化細菌は光阻害を受けることから、本結果は、光の届きにくい底層において NH_2OH の生成活性が高いことを示すものと考えられる。

3.6 濃縮・溶離

NH_2OH は環境水中に極微量存在すると報告されているため、予備濃縮が必要と考えられる。そこで濃縮法について検討した。まず、Sep-Pak C_{18} カートリッジに吸着したアゾ色素の溶離に用いる溶離液について検討した。溶離液には氷酢酸を用いた。このタイプの Sep-Pak はアゾ色素のような無電荷の物質を吸着する性質があり、酸を Sep-Pak に通水することでアゾ色素がイオン化され、溶離、流出されることを利用した。 NO_2^- $50 \mu\text{gN l}^{-1}$ の試料水に発色試薬を加え、アゾ色素を生成させた溶液を Sep-Pak に 5 ml 通水してアゾ色素を吸着させた。これに異なる濃度 (0.4~8 M) の酢酸をそれぞれ 5 ml 通水し、溶離に対する酢酸の最適濃度を調べた。Fig. 10 に溶離液である酢酸の濃度

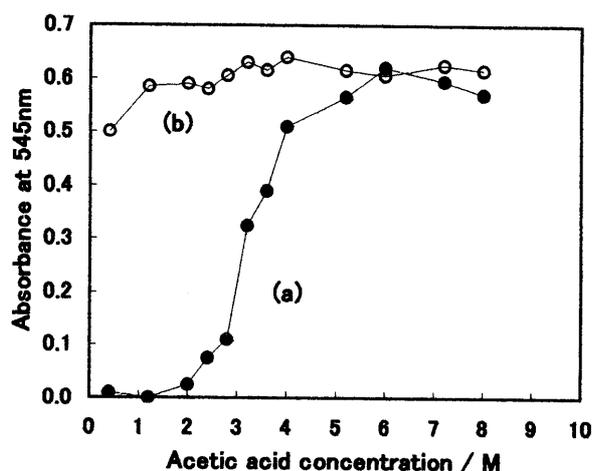


Fig. 10 Relations between absorbance and concentration of acetic acid that was used (a) as eluent (●) and (b) as a conditioning reagent for the color reaction (○), respectively

と溶離後の溶液の吸光度との関係を示す。発色に及ぼす酢酸濃度の影響についても併記した。溶離後、溶液の吸光度は酢酸濃度の増加とともに高くなり、6 M 酢酸で最大に達した。一方、発色に及ぼす酢酸濃度の影響は 1 M 以上ではほぼ一定であった。また、6 M 酢酸で溶離したときの吸光度が 6 M 酢酸の条件下で発色させたときの吸光度にほぼ一致した。以上より酢酸濃度が 0.4~5.2 M の間では完全に溶離できないが、6 M で完全に溶離できることが分かった。

次に、溶離液に用いる酢酸の濃度を 6 M とし、実際に 5 倍、10 倍の濃縮を試みた。 NH_2OH $5, 10 \mu\text{gN l}^{-1}$ の溶液からアゾ色素を生成させ、これを Sep-Pak にそれぞれ 50 ml 通水した。続いて溶離液を 5 ml、10 ml 通水した溶液 (10, 5 倍濃縮) それぞれの吸光度を測定した。Table 3 に示すように、濃縮倍率が 5 倍、10 倍のいずれもほぼ 100% の回収率を示した。このことから、定量的に濃縮が可能であることが分かった。そこで、先に検出限界以下であった馬橋川の水試料を採取し本法を適用してみた。10 倍濃縮により、 $0.6 \mu\text{gN l}^{-1}$ の値を得るとともに (Table 4)、添加した NH_2OH ($0.5 \mu\text{gN l}^{-1}$) もほぼ 100% 回収できる

Table 3 Recovery of hydroxylamine by the solid-phase extraction using Sep-Pak C₁₈ cartridge

	Sample volume/ ml	Eluent volume/ ml	Found/ µgN l ⁻¹	Recovery, %
Sample A (5 µgN l ⁻¹)	50	5	51.4	102.8
Sample B (10 µgN l ⁻¹)	50	10	51.1	102.1

Table 4 Recovery of hydroxylamine added to a fresh-water sample by the solid-phase extraction using Sep-Pak C₁₈ cartridge

Sample	Added/ µgN l ⁻¹	Found/ µgN l ⁻¹	Recovery, %
Fresh-water sample (Mabashi River)	0 0.5	0.59 1.1	— 102

The water sample was taken from Mabashi River on June 28, 2003.

ことが分かった。

以上の結果から, 本法は淡水・汽水・海水に適用でき, かつ濃縮定量法としても有効であると考えられる。

本研究の一部は文部科学省研究費補助金〔基盤研究 (B) (2), 課題番号 14380243〕の助成を受けて行った。

文 献

1) Y. Seike, K. Kondo, H. Hashitani, M. Okumura, K.

- Fujinaga, Y. Date: *Jpn. J. Limnol.*, **51**, 137 (1990).
 2) Y. Senga, Y. Seike, K. Mochida, K. Fujinaga, M. Okumura: *Limnology*, **2**, 129 (2001).
 3) Y. Senga, K. Mochida, N. Okamoto, R. Fukumori, Y. Seike: *Limnology*, **3**, 21 (2002).
 4) T. Hofman, H. Lees: *Biochem. J.*, **54**, 579 (1952).
 5) M. Tanaka: *Nature*, **171**, 1160 (1953).
 6) M. Fiadeiro, L. Solorzano, J. D. H. Strickland: *Limnol Oceanograph*, **12**, 555 (1967).
 7) L. R. Pittwell: "Mikrochimica Acta (Wien) 1975 II", p. 425 (1975), (Springer-Verlag).
 8) T. Marta: *Anal. Chem.*, **54**, 1209 (1982).
 9) G. Endres, L. Kaufmann: *Ann. Chem.*, **530**, 184 (1937).
 10) R. Novak, P. W. Wilson: *J. Bact.*, **55**, 517 (1948).
 11) T. Z. Csaky: *Acta Chem. Scand.*, **2**, 450 (1949).
 12) J. P. Riley, G. Skirrows: "Chemical Oceanography I", p. 648 (1965), (Academic Press, New York).
 13) T. Emery, J. B. Neilands: *J. Org. Chem.*, **27**, 1075 (1962).
 14) T. Emery, J. B. Neilands: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4903 (1960).

要 旨

ヒドロキシルアミン (NH₂OH) は, 通常, ヨウ素による亜硝酸への酸化と Griess-Romijn (GR) 法 (亜硝酸の定量法) との組み合わせによって定量される。しかし, このヨウ素酸化法は共存する亜硝酸及び塩分による妨害を受けるため, 環境水中の NH₂OH の定量には適用できなかった。著者らはヨウ素酸化法に基づく環境水中 NH₂OH の定量のための前処理法を開発した。試料水中の亜硝酸をスルフェニル酸 (ジアゾ成分) とナフチルエチレンジアミン (カップリング成分) で赤色のアゾ色素に変換し, 次いでアゾ色素を Sep-Pak C₁₈ カートリッジを用いて除去することで, 亜硝酸フリーの水試料の調製に成功した。一方, 塩分による妨害は, あらかじめ水試料の塩分を 5% 以上に調製することで解決できた。検量線用の NH₂OH 標準溶液の塩分についても 5% 以上に調製した。本前処理法を用いるヨウ素酸化法により, 淡水から海水まで広範囲の環境水中の NH₂OH が定量可能であった。更に本法は, NH₂OH から生成するアゾ色素の固相抽出による濃縮法としても有効であった。