

報 文

アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解後紫外吸光光度/PLS 回帰分析法及びイオンクロマトグラフ法による海水中の全窒素定量

橋 田 剛¹, 横山 幸男¹, 佐藤 寿邦^{®1}

Determination of total nitrogen in seawater by spectrophotometric/PLS regression method in UV region and ion chromatographic method after oxidative digestion with potassium peroxodisulfate in alkaline medium

Gou HASHIDA¹, Yukio YOKOYAMA¹ and Hisakuni SATO¹¹ Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501

(Received 23 July 2004, Accepted 9 September 2004)

A spectrophotometric measurement/PLS regression method and an anion chromatographic method for the determination of total nitrogen in seawater and brackish water were investigated. By oxidative digestion of seawater with potassium peroxodisulfate in alkaline borate buffer, nitrogen is oxidized to nitrate ion and bromide ion to bromate in seawater medium. No remaining bromide ion is present in the digested samples, while bromide ion does not fully oxidized to bromate in water not containing high concentration of salts. By using glass test tube with screw cap and aluminum block heater, digestion can be done simply and easily. After digestion, the absorption spectra were measured in the range of 220 ~ 260 nm. Calibration standards were prepared by dissolving KNO₃ and KBrO₃ into simulated seawater without digestion. By spectrophotometric/PLS method, 0.2 ~ 5.0 mg-N/l in seawater and brackish water could be determined without the interference from bromide/bromate. By IC method, 0.01 ~ 10 mg-N/l could be determined with a DEAE column (weak anion exchange resin, 10 cm length glass column) and 0.2 M-NaCl eluent.

Keywords : total nitrogen in seawater and brackish water; ultraviolet absorption spectrum; PLS regression; anion chromatography; peroxodisulfate digestion in borate buffer.

1 はじめに

通常の吸光光度分析法は、定量対象化学種あるいはその誘導体の、一定波長における吸光度を測定して、濃度 *vs.* 吸光度の回帰直線（検量線）から未知濃度を知る方法である。簡便・迅速な方法であり、実務上多用されていて、多くの公定分析法に多種の実例を見ることができる。しかし、試料に共存する別の化学種が測定波長において吸光係数 0 でない場合、それは妨害成分となり、その存在が予想されているのであれば、あらかじめ分離・除去しておく

か、吸光度測定値になんらかの補正を加えなければならない。予期されていない場合は、間違った結果を報告することにもなる。例えば、各種環境水中の全窒素を定量する方法の一つとして、アルカリ性でペルオキシ二硫酸カリウム分解し、220 nm における紫外吸収を測定する方法は河川水などに対しては優れた方法で JIS K 0101, K 0102¹⁾にも採用され、広く利用されている。ISO の水質分析規格²⁾では同じような酸化分解を行った後、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し吸光光度定量する方法を規定し、紫外外部吸光法は“利用してもよい”扱いになっている。これは、検出感度の問題を別にして、海水試料のように紫外部に吸収を有する共存イオンの影響を受けやすいためと考えられる。海

¹ 横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻: 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

水中には約 0.8 mM の臭化物イオンが存在し、酸化分解に際して、その一部が臭素酸イオンになる。Br⁻と BrO₃⁻の比率は不定であり、共に紫外部に吸収を有していて、硝酸イオンの吸光度に正誤差をもたらす。そのため、Br⁻を除去して妨害を避ける方法も報告³⁾されている。

近年、分光光度計とコンピュータの発展により、極めて短時間内にある波長域のスペクトルをデジタル記録することが容易になり、続けて複雑なデータ処理を行うことが容易になった。また、多変量データの回帰分析法^{4)~7)}として、従来の線形重回帰分析法と異なる、principal component regression (PCR) 法や partial least squares (PLS) 法が開発され、主に食品などの近赤外スペクトルデータ処理に利用されている。妨害成分の定量が必要でない場合、校正用標準セット中の定量目的種の濃度さえ既知であれば、PLS 回帰分析により多波長データを生かして、高精度で正確な校正と予測が可能になると考えられる。

著者らは、先にペルオキシ二硫酸カリウム分解を ISO 11905-1 の条件（ホウ酸塩緩衝液）で行うと、種々の窒素化合物の分解率は JIS 条件（高 pH）とほとんど差がないこと、水酸化マグネシウム沈殿を生成せずガラス容器の侵食がほとんどないこと（pH 9.7 → 6.7）、分解後に酸を加えなくても炭酸イオン種の吸収を無視できること、更にダウンサイズ化して加圧がまやオートクレーブを使用することなく操作を簡易化できること、などを報告した⁸⁾。

本研究は、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解後紫外吸光光度法に PLS 回帰分析法を組み合わせ（以下、紫外吸収/PLS 法と略記）、海水試料中の全窒素を定量する方法を確立することを主な目的とした。このため、検量用標準試料液作成方法を含めた検量法を検討し、窒素濃度既知の模擬海水標準試料を使って予測誤差を評価し、海水及び汽水の実試料の測定を行って、本法の有効性と適用範囲を明らかにした。同時に、臭化物イオンの挙動を調べ、全窒素濃度の参照値を得るために、陰イオン交換分離-紫外吸収検出法（以下、IC 法と略記）を併せて検討し、この方法の有用性も明らかにした。

2 PLS 回帰分析

成分数 (n)、標準試料数 (m)、測定波長点数 (p) の多変量データ $X = [x_{ik}]$ (吸収スペクトルデータ) と $Y = [y_{ij}]$ ($i = 1 \sim m, j = 1 \sim n, k = 1 \sim p$) (定量目的物質の濃度データ) が与えられたとき、吸光度の加成性を仮定したランベルト・ベールの法則に基づく関係式、

$$[y_{ij}] = [x_{ik}] \cdot [s_{kj}]$$

$$m \times n \quad m \times p \quad p \times n$$

を満たす校正行列 $[s_{kj}]$ を求めるのが通常重回帰分析に

おける校正段階である。

PLS 回帰分析は Y と X の関係を直接求めるのではなく、潜在変数と呼ばれる別の変数を使って、

$$X = T \cdot P^T + E$$

とし、この T と Y を関連づける。ここで、上つきの T は転置行列を意味する。

$$Y = T \cdot q + F$$

このような PLS 回帰分析法による校正と予測の計算は、文献⁴⁾⁵⁾を参考にして VBA プログラムを作成し⁹⁾、実行した。

3 実 験

器具：日本分光製可視・紫外分光光度計 V-550、ねじふた付き試験管 18 × 180 mm、柴田科学製ブロックヒーター B1-1200、イオンクロマトグラフシステム（カラム：Tosoh DEAE-5PW, 10 cm ガラスカラム、液体クロマトグラフ用ポンプ：日立製 L-500、可視・紫外吸光検出器 Tosoh UV-8000）、デジタルボルトメーター：ADVANTEST R6441 (RS-232C 出力付き)。

試薬：ペルオキシ二硫酸カリウム（和光純薬製窒素・リン測定用）、水酸化ナトリウム（和光純薬製窒素測定用）、その他、無機塩類、有機窒素化合物などの試薬は市販の試薬特級をそのまま用いた。水はイオン交換水を Millipore 製 Direct-Q により精製して用いた。

模擬海水：NaCl 93.50 g KCl 2.65 g MgCl₂ 20.21 g, CaCl₂ 4.43 g, Na₂SO₄ 15.67 g, KBr 0.388 g を水に溶かして 2.00 l 溶液とした。これは、通常の海水の約 2 倍のイオン濃度である。別に、臭化カリウムを加えない模擬海水も調製し、検量標準液調製に利用した。酸化分解溶液（ISO 条件）：ペルオキシ二硫酸カリウム 25.0 g, ホウ酸 15.0 g, 水酸化ナトリウム 7.5 g を取り、水に溶かし全量を 500 ml とした。イオンクロマトグラフィー溶離液：0.20 M-NaCl (流量 1.0 ml/min)。

検量標準液の調製：水あるいは 2 倍濃度の模擬海水 (Br⁻を含まない) 50.00 ml を 100 ml メスフラスコに入れ、0.300 mM-KNO₃ 溶液と 1.00 mM-KBrO₃, 1.00 mM-KBr 溶液をいろいろな割合、0 : 0, 1 : 0, 2 : 4, 3 : 0, 4 : 8, 5 : 0, 6 : 6, 7 : 0, 8 : 2, 9 : 1, 10 : 0 に加えて混合し、全量 100.0 ml の溶液とした。

定量操作：試料 10.00 ml をホールピペットを用いて試験管に取り、分解試薬溶液 2.00 ml を加えて密栓し、130℃ に設定したブロックヒーターに入れて 35 分間加熱した。ブロックヒーターに試験管を 10 本程度挿入すると

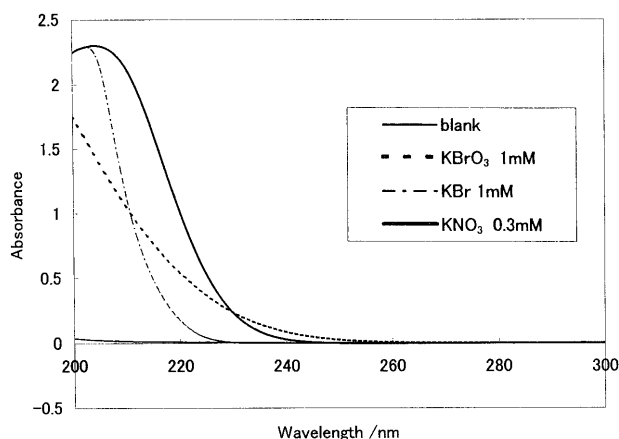


Fig. 1 Absorption spectra of NO_3^- , Br^- , BrO_3^- in ultraviolet region

Cell length 1.00 cm

いったん温度が下がるので, 初めは少し高くしておき, 常に 120°C より少し高めの温度になるよう調節した. 加熱を開始してしばらくすると液全体が白濁し, 放置すると白沈を生じてなかなか均一化しない. そのため, 10 分くらいで試験管をいったん取り出し, 全体を振り混ぜてから加熱を続けた. 反応の進行とともに液全体は透明になった. なお, 試験管内の液面はブロックヒーターの金属ブロック上面より少し下に位置した. 温度は試験管に流動パラフィンと温度計を入れて監視した. 加熱に際しては密栓を確実にし, 内部液が沸騰しないようにした. 室温まで冷却後, 1 cm 石英セルに移して, 水を対照に波長 200~300 nm で 1.0 nm ごとに 101 点の吸光度を記録し, 計算に利用した. 別に, イオンクロマトグラフに 20 μl 注入して, 210 nm における吸光度を記録してクロマトグラムを求めた. スペクトル測定, IC 測定共に試料は 10/12 倍に希釈されているので, 検量標準から求めた濃度を 1.2 倍して試料濃度とした.

クロマトグラムの取得, 定量計算, PLS 回帰分析などはすべて自作の BASIC プログラム (Micro Soft, Visual Basic 及び Excel VBA) とパーソナルコンピュータを用いて行った.

4 結果と考察

4.1 計算シミュレーション

PLS 回帰分析法の有効性を確認し, 検量標準の調製法について指針を得るため, 硝酸カリウム, 臭化カリウム, 臭素酸カリウムそれぞれについて一定濃度水溶液の吸収スペクトルを測定し (Fig. 1), それらにいろいろな値の重み (濃度比に相当) を乗じて加えた合成スペクトルを多数作成して計算シミュレーションを行った. 波長範囲をいろいろに変えたスペクトルデータ行列の固有値から condition

number (最大固有値と最小固有値の比) を求めパターンの相違度を推定し, 後述する分光光度計の性能とを考慮合わせて, 計算に利用する波長範囲を 220~260 nm とした. なお, 3 者のパターンの相互独立性は低く, 3 成分の重回帰分析による同時定量は困難であることが分かった.

3 成分の濃度は次のようにした. 窒素濃度: JIS 法¹⁾の検量線範囲は 0~0.1 mg-N/50 ml (0~2 mg-N/l) であり, これは 0~0.143 mM である. ここでは少し広げて 0~ 3.0×10^{-4} M とした (4.2 mg-N/l). 臭素全濃度: 試料として河川水, 汽水, 海水を想定して, 全 $[\text{Br}^-]$ は 0, $4, 8 \times 10^{-4}$ M の 3 段階にした. 臭化物イオンと臭素酸イオンの割合は, 1:8, 2:6, 4:4, 4:5, 6:2, 7:2 とかなりランダムに変えた.

計算シミュレーションの結果から, 試料組成と似た検量標準を用いると誤差も小さくなることが分かった. 分解後の試料液に Br^- と BrO_3^- の両者が含まれているなら (JIS¹⁾の分解条件ではこうなることが分かっている³⁾, 検量標準としては, 全 $[\text{Br}^-]$ が一定か変動かによらず, $[\text{Br}^-]/[\text{BrO}_3^-]$ の値を変化させるのが有効である. “比”を変化させた標準セットを用意すれば, 全 $[\text{Br}^-]$ は変えても変えなくてもかまわない. このことは, 海水でも汽水, 河川水でも区別なく一組の検量標準セットが適用できる, ということを意味する. 一方, 比を固定した検量標準では, その比の値の試料についてのみ正しい値を与える. 比が固定されていると, あるスペクトルパターンの成分が 1 種類だけ存在するのと同じことになってしまうからである. 検量標準を調製する立場から考えると, アルカリ性ペルオキシ二硫酸-加熱分解させないのであれば, このような比を変えた検量標準を作成することは容易である. これが試料によらずいつも一定であれば, 標準セットもその比だけでよく, 簡単になる. 一方, 分解後の試料液に Br^- と BrO_3^- のいずれか一方だけが含まれているなら, 検量標準は 2 成分で済み, その調製は簡単になる.

4.2 イオンクロマトグラフィーによる酸化分解後の紫外吸収成分の分離と検出

本研究で利用した分解条件はもともと海水分析のために提案されたもの¹⁰⁾であるが, 各種窒素化合物へ適用した実験データは見当たらない. また, 臭化物イオンの挙動も知られていない. そこで, 海水マトリックスと共存する各種窒素化合物を酸化分解し, 分解生成物をイオンクロマトグラフィーで測定して, NO_3^- の紫外外部吸収測定の妨害となりうる成分の確認を行い, また, 窒素定量値の参照値を得ることにした. この目的のため, 固定相にはイオン交換容量がある程度大きいほうが海水のような塩濃度の高い試料に適すると考え, また, 溶離液には試料成分との共通性から塩化ナトリウム水溶液を使うことにして, 市販品の中か

Table 1 Recovery of total nitrogen from nitrogen-containing compounds in simulated seawater medium

Compound	exp 1	exp 2	exp 3	average
Glycine 0.150 mM	0.148 mM	0.144 mM	0.147 mM	0.147 mM
Nicotinic acid 0.150 mM	0.144	0.147	0.147	0.146
<i>p</i> -nitrophenol 0.150 mM	0.151	0.152	0.151	0.152
Ammonium chloride 0.200 mM	0.201	0.203	0.202	0.202

ら Tosoh 製 DEAE-5PW カラム（弱塩基性陰イオン交換樹脂，長さ 10 cm ガラスカラム）を選んだ．分離と溶離時間を考慮して実験的な検討の結果，塩化ナトリウム濃度は 0.20 M が適当と判断した．検出波長は感度とベースライン安定性から 210 nm とした．より長波長では感度が低くなり，短波長では塩化物イオンによるバックグラウンド吸光度が大きくなってベースラインが不安定になる．210 nm におけるバックグラウンド吸光度は約 0.2 であった．この条件下で，約 3 分にシステムピーク（試料の NaCl 濃度により正あるいは負ピーク），4.5 分に BrO_3^- ，10 分弱に Br^- ，13.5 分に NO_3^- が，それぞれ正方向ピークとして現れる．ほかに，試料中の SO_4^{2-} 濃度が高いと， Br^- とほぼ同じ位置に負ピークが見られた（後出の図参照）．したがって， Br^- も同時に定量したい場合は溶離液濃度を変える必要がある．用いた検出器は吸光度 1 の変化に対して 1 ボルトの出力なので，通常は，デジタルボルトメーターの入力レンジを ± 2 V に設定して記録した（有効数字 4 けた）．入力レンジを ± 200 mV に変えると，ベースラインノイズが少し大きくなるが，10 倍の感度を得られる．

模擬海水 + 窒素化合物及び実際の海水試料を酸化分解して，クロマトグラフ測定したところ，意外にも臭化物イオンがすべて臭素酸イオンに酸化されることが明らかになった．高 pH 条件（JIS 条件など）の酸化では酸化率はあまり高くないことも確認した．酸化反応は OH^- を消費するので，平衡論的に考えると低 pH 条件では酸化力が低下して Br^- から BrO_3^- への酸化は抑制されるように予測していたが，反対の結果となった．海水マトリックスがない，淡水試料では同じ分解条件でもすべて酸化されることはない，おそらく高濃度の塩化物イオンが関係する反応機構が存在するものと予想される．分解後の試料液について塩素濃度は調べていないが，特に塩素臭はしなかった．

NO_3^- 濃度を 0～0.3 mM の範囲で 10 段階に変えて求めたピーク面積と濃度の関係は原点を通る良好な直線 ($R^2 = 0.9990$) を示した．

次に，海水マトリックス中の窒素化合物が ISO 条件で十分に酸化分解されることを確認するために，幾つかの窒素化合物を模擬海水（ Br^- を含む）に溶かした合成試料について酸化分解実験を行い，分解後の溶液をイオンクロマトグラフィーで測定した．その結果を Table 1 に示す．

この結果，各窒素化合物はほぼ完全に酸化分解されることが確認された．この分解法では水試料中のすべての窒素化合物が完全に NO_3^- まで酸化されるわけではないが⁽⁸⁾⁽¹¹⁾，海水マトリックスが NO_3^- の回収率に影響することはないとみられる．

以上の結果から，比較的簡単な検量標準を用いた PLS 回帰分析法によって海水中の全窒素測定の可能性が高まった．そこで検量標準調製法を検討し，実際の海水及び汽水試料の全窒素測定を行った．

4.3 検量標準の調製と紫外吸収/PLS 法の leave-one-out 法による評価

水試料用の検量線は KNO_3 だけの水溶液でよい¹⁾のに対して，ここでは水あるいは Br^- を含まない模擬海水に，3 で述べたように，硝酸カリウムを 0～0.3 mM の範囲（N として 4.2 mg/l まで）で， KBrO_3 を 0.8～0.0 mM の間で変えて添加し，2 種類の標準試料（純水マトリックスを標準 A，海水マトリックスを標準 B とする）を 11 用意してスペクトルを測定し，検量データを得た．更に標準 B を試験管に 10.00 ml 取り，分解試薬溶液 2.00 ml を加えて密栓して 120℃，35 分加熱した溶液についても測定した（標準 C）．波長範囲はランベルト・ベールの法則が成り立つ条件を考慮して 220～260 nm の 41 点とした．本研究に用いた分光光度計は波長 220 nm 近辺で吸光度約 1 までランベルト・ベールの法則が成り立つので， BrO_3^- がなければ NO_3^- 0.3 mM（4.2 mg-N/l）まで， BrO_3^- が 0.8 mM あると NO_3^- 0.15 mM（2.1 mg-N/l）までが定量範囲と考えた．

これら 3 種類の検量標準について，PLS 回帰分析法の妥当性を調べる一方法として leave-one-out 法を適用した．すなわち，A，B，C のそれぞれについて，11 種類の検量標準溶液の一つを未知試料と見なし，他の 10 標準で検量計算を行い，その結果を利用して未知試料の濃度を予測し，既知の値との差をとる．未知試料を順に変えて計算を繰り返し 11 の偏差平方和から平均誤差を求めた．Table 2 に示した結果は十分に高い精度というわけではなく，特に分解操作を加えるとやや悪くなるように見えるが，PLS 回帰分析法が有効であることを示している．標準 A，B，C の優劣はこの結果だけでは判定しにくいので，後述の実

Table 2 Calculation results by leave-one-out method for calibration standards A, B, C

Calibration standard	Average error	R^2 of the plot of given conc.vs.calculated. conc.
A	0.0029 mM	0.9968
B	0.0030	0.9990
C	0.0046	0.9966

Concentration range of NO_3^- : 0.0~0.30 mM

Table 3 Total nitrogen in seawater and brackish water

Sample (2004.5)	by IC	with std. A	with std. B	with std. C
1. Enoshima island (outside)	0.18 mg/l	0.10 mg/l	0.34 mg/l	0.31 mg/l
2. Kugenuma beach	0.20	0.09	0.33	0.31
3. Okinawa, sunset beach	0.16	0.07	0.37	0.34
4. Sakaigawa river (mouth)	3.24	2.83	3.17	3.19
5. Sakaigawa river (100m inside from the mouth)	5.76	5.20	5.79	5.77
Standard deviation	0.03	0.07	0.07	0.08

Each sample was analyzed three times repetitively. Average values are shown in the table. Standard deviations were estimated by the analysis of variance on 3×5 data for each case (column).

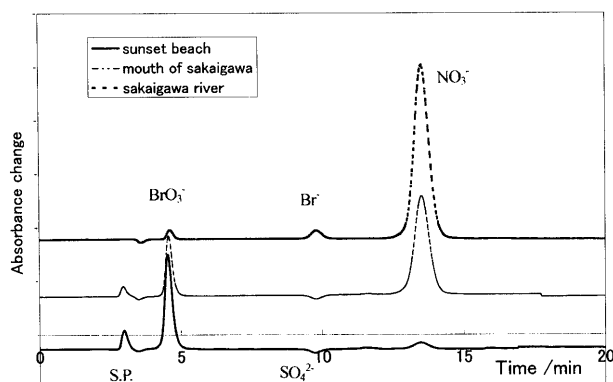


Fig. 2 Anion chromatograms of oxidative-digestion products of actual water samples.

Column: Tosoh DEAE-5PW, 10 cm length; Eluent: 0.20 M-NaCl 1.0 ml/min; Detection: 210 nm; Sample injected: 20 μ l; Input range of digital volt meter ± 2 V

試料の分析結果と合わせて判断することにした。

4・4 海水及び汽水試料の全窒素測定

実試料として採取した海水及び汽水の全窒素測定を紫外吸収/PLS 法と IC 法とで行い, 両者の測定結果を比較することにより, 検量標準 A, B, C の優劣を評価し, 前者の有用性を明らかにすることを試みた。得られた結果を Table 3 に示す。また, 3 種類の試料の酸化分解後のイオンクロマトグラムを Fig. 2 に示す。

特に汚染されていない海水試料の全窒素濃度は通常あまり高くない。Fig. 2 において海水試料 3 (沖縄) の NO_3^- ピークは非常に小さいが, 定量には十分な大きさを示して

いる。他の海水試料でも同様なピークを示し, 定量値は Table 3 の第 2 列に mg/l 単位の濃度として示されている。5 種類の試料について各 3 回繰り返し測定結果の分散分析から得られた IC 法の標準偏差推定値は 0.03 mg/l であるから, これらの窒素濃度の値は信頼できる結果と考えられる。これに対して, スペクトルデータに PLS 回帰分析を適用した結果は, 海水試料については定量下限に近く, 検量標準 A を別にしても, IC 法による結果ともずれている。ちなみに, JIS K 0102 の 220 nm における単波長検量線法の定量下限は 0.1 mg-N/l である。したがって, 比較的きれいな海水についてはスペクトル測定/PLS 法の適用にやや無理があるといえる。これに対して, 汚染の著しい河川である境川の河口及び河口から 100 m ほど入ったところの試料は海水で希釈された汽水で, 窒素濃度は IC 法とスペクトル測定/PLS 法とで, 検量標準 A を除き, よく一致した結果になった。本法の検量標準は N として上限, 4.2 mg/l までで, 試料 5 は定量範囲 ($4.2 \times 1.2 = 5.0$ mg/l) を超えているが, 多波長データを利用しているので, 吸光度と濃度の比例関係が一部でわずかに悪くなくても, その影響は小さいものと考えられる。IC 法ではイオンを分離するのでランベルト・ベールの法則による制約はゆるく, 検量標準の調製と検出波長の選択により測定濃度の範囲はかなり広げることができる。Fig. 2 の試料 5 についてのイオンクロマトグラムでは小さな Br^- のピークが見られる (SO_4^{2-} の負ピークに重なっている) ことから, 海水がかなり希釈されると Br^- が完全に酸化されないことが分かる。この程度の残存 Br^- は, NO_3^- 濃度が高いこともあって, PLS 計算に影響しないようである。

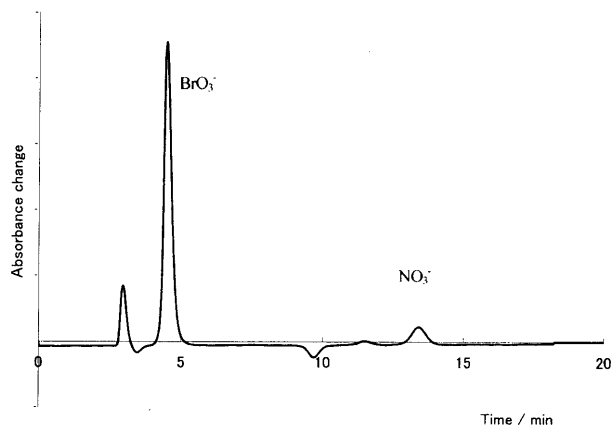


Fig. 3 Anion chromatogram of an oxidative-digestion product of seawater (Okinawa, sunset beach) with high sensitive detection

Experimental conditions are almost the same as in Fig. 2 except for the input range of digital volt meter (± 200 mV).

Fig. 3は吸光検出器の出力を ± 200 mVの入力レンジで記録した試料3のクロマトグラムである。この条件では、更に低濃度の全窒素の測定も可能と考えられ、また、溶離液のNaClを一部 Na_2SO_4 に置き換えてバックグラウンド吸収を減らすことにより、カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（定量下限は $4 \mu\text{g-N/l}^{(1)}$ ）と同程度の定量感度も実現可能と考えられる。

Fig. 3の SO_4^{2-} と NO_3^- のピークの間には小さいが未確認ピークが見られる。スペクトル測定/PLS回帰分析法の検量標準がAでは妥当な結果を与えず、模擬海水を用いなければならないこと、また、 KNO_3 だけでなく、 KBrO_3 も共存させるほうが妥当な結果を与える（これは標準Bから KBrO_3 を含むものを除くことで確認した）こと、などはまだ十分に把握できていないなんらかの要因が影響しているものと考えられる。以上の結果から、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外吸光光度法-PLS回帰分析による海水の全窒素測定では、検量標準Bを利用することで、 $0.2 \sim 5.0$ mg/lの窒素が定量可能である、と結論できる。IC法では、本実験の条件で $0.01 \sim 10$ mg/lの窒素が定量可能といえる。

5 ま と め

ISO 11905-1の条件による海水試料の酸化分解では、 Br^- はすべて BrO_3^- に酸化されることを確認したことから、スペクトル測定/PLS法の検量標準には模擬海水に KNO_3 と KBrO_3 を加えただけの溶液で十分であることが明らかになった。アルカリ性ペルオキシ二硫酸分解後、直接、吸光測定する従来の一波長データ、直線検量線法とほとんど変わらない労力で、妨害成分の影響を避けることが可能になり、河川水を含めた、汽水、海水中の全窒素測定が可能になったと言える。一方、IC法は多少時間がかかるとはいえ、イオンを分離して選択的に検出する確実性と十分な検出感度を有することが確認された。本法は水質分析に限定されるものではなく、例えば、食品中の全窒素-タンパク含量の測定など従来ケルダール法によっている測定にも簡易に応用できる可能性を有している。

（2001年6月、第62回分析化学討論会において一部発表）

文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験法 (1998).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験法 (1998).
- 3) ISO 11905-1 "Determination of nitrogen—Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate" (1997).
- 4) 並木 博, 花上和己, 中村栄子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 953 (1994).
- 5) 宮下芳勝, 佐々木慎一: "ケモメトリックス—化学パターン認識と多変量解析", (1995), (共立出版).
- 6) 相島鉄郎: "ケモメトリックス—新しい分析化学", (1995), (丸善).
- 7) M. Adams: "Chemometrics in Analytical Spectroscopy", (1995), (The Royal Society).
- 8) 佐藤寿邦: ぶんせき (*Bunseki*), **2002**, 168.
- 9) 橋田 剛, 横山幸男, 佐藤寿邦: 工業用水, **529**, 14 (2002).
- 10) 佐藤寿邦, 佐藤洋子: "Excel VBAによる化学プログラミング", (2002), (培風館).
- 11) F. Koroleff: "Determination of total nitrogen after persulfate oxidation" in "Methods of seawater analysis", Edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling, 2nd. ed., (1983), (Verlag Chemie, Weinheim).
- 12) F. Nydahl: *Water Research*, **12**, 1123 (1978).

要 旨

河川水などに含まれる全窒素の測定は必要性が高く, しばしばアルカリ性でペルオキシ二硫酸カリウムにより酸化分解し, 紫外部の吸収 (波長 220 nm) を測定する方法が利用される. しかし, 海水は約 0.8 mM の臭化物イオンを含み, これが一部酸化されて臭素酸イオンを生じ, 両者とも紫外吸光度測定を妨害するので, 海水試料への直接適用はできないと考えられてきた. 酸化分解を ISO 11905-1 の条件で行うと, 臭化物イオンはほとんどすべて臭素酸イオンに酸化され, 紫外部多波長測定と partial least squares (PLS) 回帰分析法によってその影響を回避して全窒素定量が可能であることを見いだした. この方法を適用するための検量標準作成法を検討し, 模擬海水に硝酸カリウムと臭素酸カリウムを溶解した溶液が適当であることを明らかにした. また, 臭化物イオンの酸化反応を解明するため, 紫外吸光度/PLS 法による結果の参照値を得るために陰イオンクロマトグラフ法の分離・検出条件を検討し, 海水などの実試料の測定を行い, 両方法を比較した. この結果, 紫外吸光度/PLS 法により 0.2~5.0 mg-N/l, 陰イオン交換分離-紫外吸収検出法により 0.01~10 mg-N/l の窒素測定が可能であることを明らかにした.