

16. 全窒素の分析方法の検討

前川 勉 沢田稔之佑 磯松幸貞

I 緒 言

全窒素の分析方法は、湖沼の窒素、リンの環境基準値の設定にともない、新しく3つの方法が採用された¹⁾。すなわち、アルカリ性過硫酸カリウムで分解後、紫外線吸光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅・カドミウムカラム還元法(以下それぞれUV法、ヒドラジン法、Cu-Cd法と略する)を、試料に応じて適用する。

従来、筆者らは、Cu-Cd法について種々検討し、湖沼等の調査研究に用いて来た²⁾。しかし、この方法は、有害なカドミウムを多量に用い、廃液に高濃度のカドミウムを含むので、クリーンアナリシスの立場から見直される必要もあり、UV法およびヒドラジン法の環境試料への適用について検討した。特に、当県では汽水湖が多く、海水から淡水まで広範囲にわたっており、海水の混入割合も季節によって変化するので、海水の妨害について検討した。さらに、県内の支派川の河川水的全窒素の分析を3つの方法で分析し、比較検討し、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 試薬及び器具

カドミウム；マルク社カドミウムをふるいで分け、0.32mm~1.00mmのものを使用した。過硫酸カリウム；マルク社GR試薬。水酸化ナトリウム；半井化学。アミノ酸分析用特製試薬。その他の試薬は、市販の特級試薬を用いた。

分解瓶；柴田科学 耐熱ねじロビン DURAN[®] 赤キャップ付

2. 装置

分光光度計；日立製作所 100-50型分光光度計。自動分析装置；日本テクニコン社 オートアナライザー AAⅡ型

3. 分析方法

環境庁告示、付表7の方法によって行った¹⁾。Cu-Cd法は、アルカリ性過硫酸カリウムで分解後中和したあと、オートアナライザーによって分析した。海水の妨害の検討については、越前海岸地先海域の試料(塩素量18‰、NO₃-N 0.01 ppm以下)に、硝酸性窒素や水酸化ナトリウムを適宜添加して用いた。

III 結果と考察

1. 海水の妨害の検討

a. UV法に対する海水の妨害

海水のUV法に対する妨害について、海水の含量を変えた時の吸光度の変化を図-1に示した。NO₃-Nを添加した試料では、海水の割合が増加すると、正の妨害を示している。この妨害の大きさは、海水ブランクによるものとはほぼ同じであり、前者から海水BKを差引いた値は、ほぼ一定値を示している。この海水の妨害は、主に臭素イオンによるものと考えられるが³⁾、妨害の程度は、海水100%に対し、0.4 ppm-Nにも相当している。

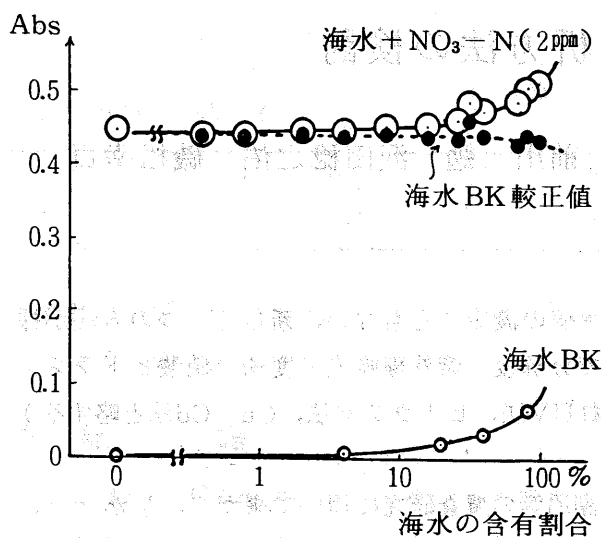


図-1 UV法に対する海水の妨害
(λ 220 nm)

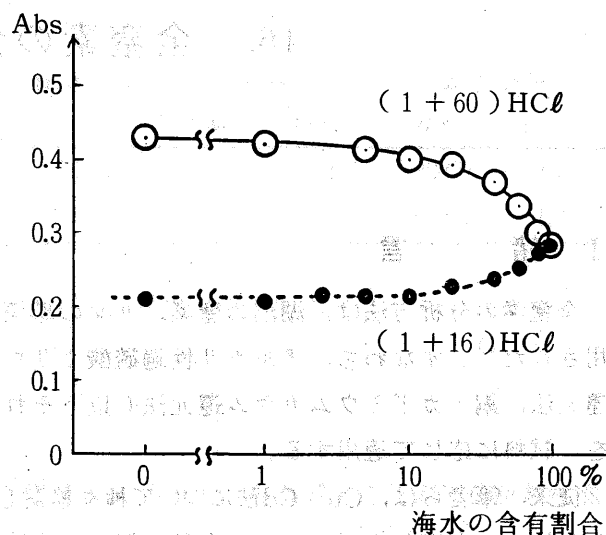


図-2 UV法に対する海水含量による塩酸
の影響 (λ 220 nm; $\text{NO}_3\text{-N}$ 1 ppm)

また、公定法ではpH調整液として淡水では(1+16)HClを、海水では(1+60)HClを用い、その中間の試料、適宜調整することとなっている。しかし、汽水湖の場合、海水の割合に応じてpH調整液を調製することは不可能である。そこで、海水の含量に対する(1+60)HClおよび、(1+16)HClの添加の影響について、図-2に示した。(1+16)HCl添加の場合には、海水の含有割合が増加するほど、正の妨害を示し、その妨害の程度も前述(図-1)とはほぼ同じである。一方、(1+60)HCl添加の場合には、海水の場合(実験では98%海水)のみ、(1+16)HCl添加と同じ値を示したが、これ以下の海水含有の場合には、海水の含有率が低いほど、大きな吸光度を示している。なお、この時の試験液のpHは、海水(海水98%)の場合を除いて、アルカリ性(pH試験紙でpH11以上)であった。

そこで、UV法に対する酸(HCl)およびアルカリ(NaOH)の影響について検討した。すなわち、図-3に示したとおり、波長220 nmの吸光度は、HClに対しては、0.1 N濃度までほとんど影響がないが、NaOHに対しては0.01 N以上で吸光度が10%以上高くなる。これを、紫外吸収スペクトル(図-4)から検討すると、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は中性付近では200 nmに吸収最大を示している。塩酸酸性では、0.0001 N以上の濃度で吸収最大はなくなり、酸濃度が大きくなるほど210 nm~190 nmの吸光度が大きく上昇するが、約215 nm以上の吸光度にはほとんど影響が認められない。一方、水酸化ナトリウムアルカリ性では、スペクトルの変化が大きく、0.01 N以上の濃度で、220 nm以上の波長の吸光度も大きく増大する。したがって、塩酸が不足し、アルカリ性となると正の妨害を示すことになる。

一般に、海水には多量のマグネシウムが含まれるが、これがアルカリ性過硫酸カリウム分解のときに沈澱して除かれるため、上澄液のアルカリ濃度は低下する。マグネ

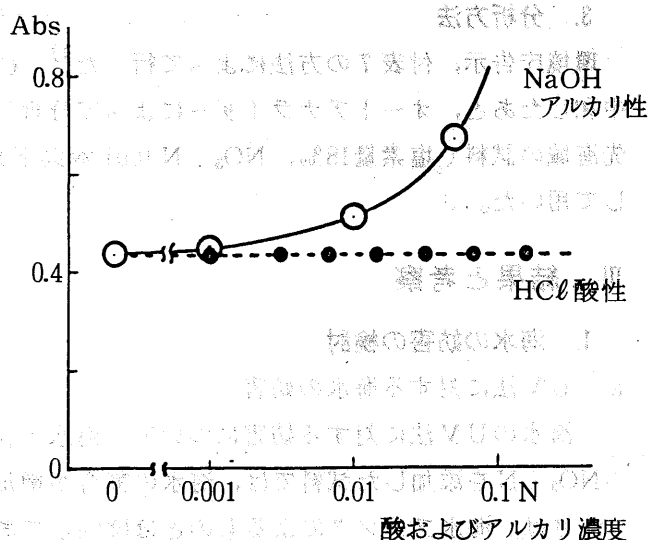


図-3 UV法に対する酸、アルカリ濃度の
影響 (λ 220 nm; $\text{NO}_3\text{-N}$ 2 ppm)

シウムの濃度は標準海水で約1,330mg/lであり、試料50ml中には、5.5meq含まれる。分解に用いられる過剰のNaOH量は、約7.75meqであり、マグネシウムによって更に消費されて2.25meq残っている。これをUV法に従って分取すると過剰アルカリは0.94meqとなる。塩酸(1+60)5mlは0.98meqであるから、試料が海水の場合、約0.001N-塩酸酸性となる。しかし、海水の割合が少なくなり、マグネシウムの消費が小さくなると、塩酸量が不足することとなる。塩酸量から中和できる最少のマグネシウム量は5.4mg(海水として98%)となる。すなわち、理論上、海水98%以下しか入っていない場合には、(1+60)HClでは不足することとなるので、酸を過剰に添加した方がよいと考えられる。

b. ヒドラジン法に対する海水の妨害

ヒドラジン法に対する海水の妨害は、海水中のマグネシウムイオンによるが、この妨害について、海水の量を変えて検討した。又、マグネシウムの影響を除くために、前処理に用いられるアルカリ濃度で処理し、その上澄液を分析して図-5に示した。

すなわち、海水は0.1%含有するだけでやや吸光度が低下し、1%含有で約15%も低値となりこれ以上では急激に発色がおさえられる。海水5%以上では、発色は完全におさえられ、ブランク値よりも低下する。一方、アルカリ性上澄液では、海水含有率が約10%以下でわずかに吸光度が低下するが、

これ以上では標準液と同じ吸光度を示した。海水含有率が低い所で、含有率が高い時より発色が低下するのは、水酸化マグネシウム量が少ないために、沈澱が十分に

おこりにくい
ためと考えら

図-5 海水のヒドラジン法に対する妨害 (NO₃-N 0.4ppm)

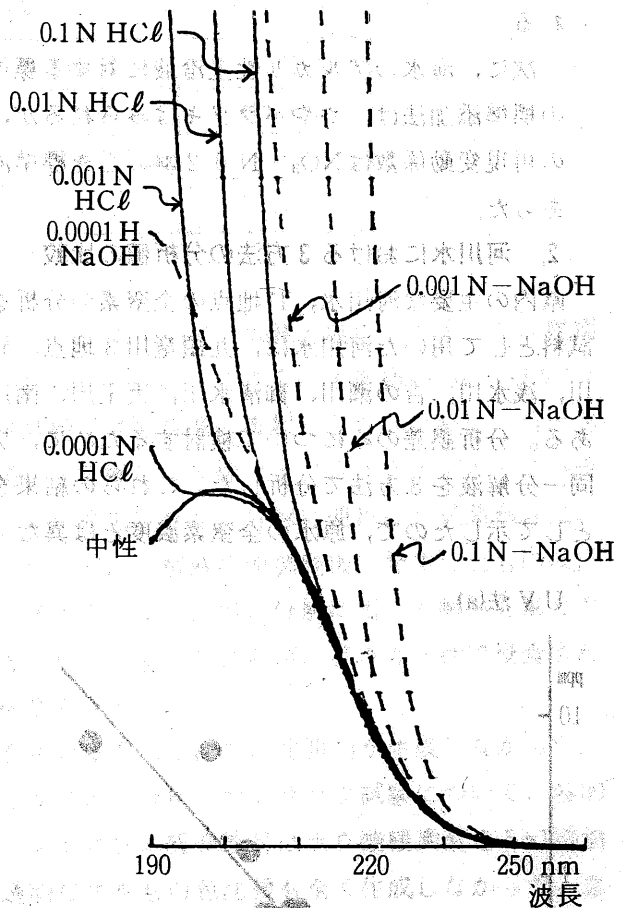
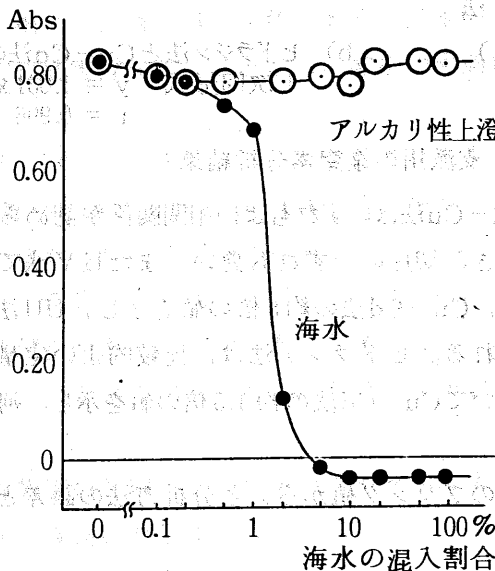


図-4 酸・アルカリ濃度によるNO₃-NのUVスペクトルの変化(NO₃-N 0.3ppm)

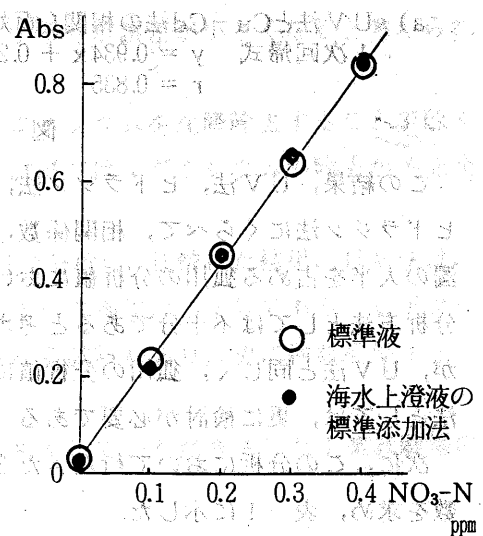


図-6 海水上澄液の標準添加法

れる。

次に、海水のアルカリ性上澄液に対する標準添加法による結果を図-6に示した。海水上澄液の標準添加法は、ややバラツキはみられるが、標準液と傾きが一致し、定量性がみられた。分析の再現変動係数は $\text{NO}_3\text{-N}$ 0.2 ppmのとき標準液で2.4%，海水への添加試料では4.5%~13%であった。

2. 河川水における3方法の分析値の比較

県内の主要な河川水、17地点の全窒素の分析を公定法の3方法で行ない、その結果を検討した。試料として用いた河川水は、九頭竜川3地点、竹田川3地点、日野川2地点、足羽川、狐川、江端川、浅水川、吉の瀬川、御清水川、天王川、南川、菅湖各1地点、試験ブランク3検体の20検体である。分析誤差のみについて検討するために、アルカリ性過硫酸カリウム分解は、3倍量行ない、同一分解液を3方法で分析した。これらの結果を図-7a, bに示した。分析値は、分解液の濃度として示したので、原水の全窒素濃度とは異なっている。

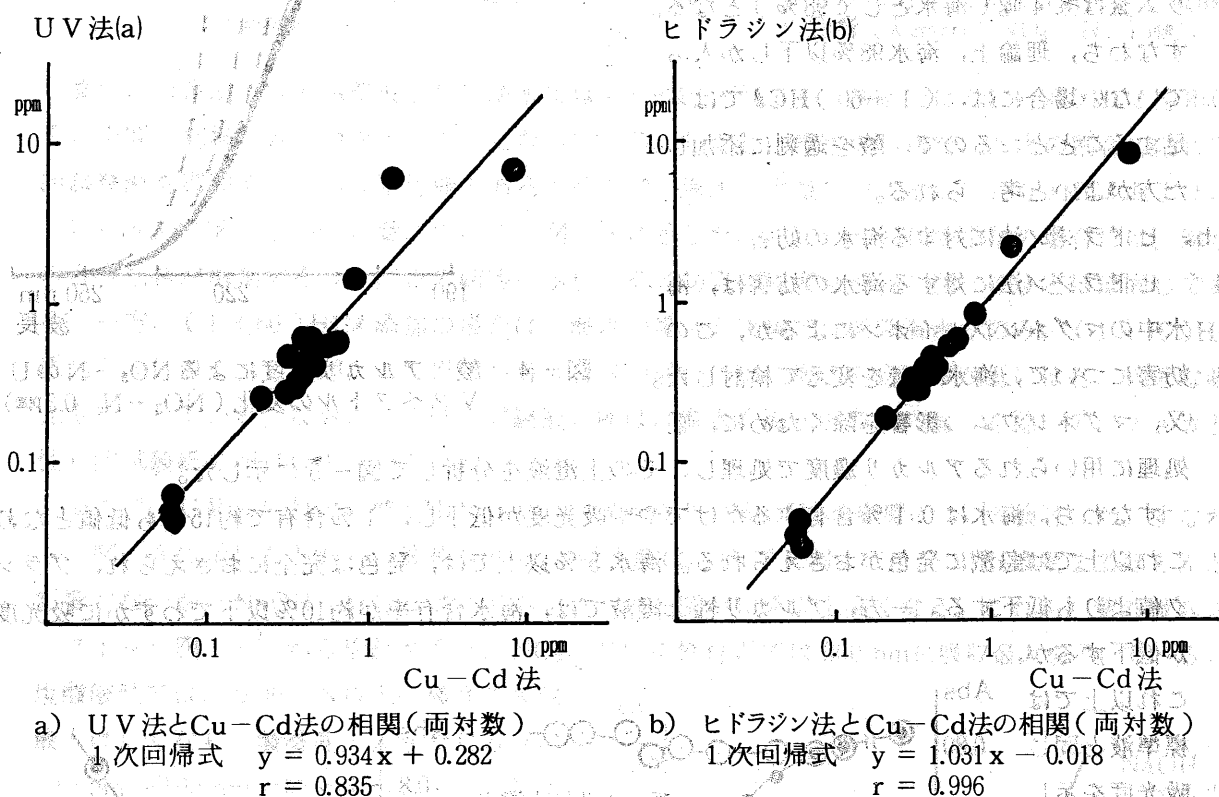


図-7 支派川の全窒素分析結果

この結果、UV法、ヒドラジン法、Cd-Cu法はいずれもよい相関関係が認められるが、UV法はヒドラジン法にくらべて、相関係数、傾き、切片のいずれも悪い。またUV法では、工場排水が汚濁の大半を占める狐川の分析値において、Cu-Cd法の約5倍の値を示し、UV法は河川の全窒素の分析方法としては不十分であると考えられる。ヒドラジン法は、比較的よい定量関係が認められたが、UV法と同じく、狐川の分析値においてCu-Cd法の約1.5倍の値を示し、河川の全窒素分析方法としては、更に検討が必要である。

次に、この分析において行なった3回のブランク値から、各分析方法の誤差と検出限界、変動係数を求め、表-1に示した。

分析値の変動係数はUV法とヒドラジン法で大きく、Cu-Cd法では5%以下と良好であり、検出限界値($3\sqrt{2}\sigma$)⁴⁾もUV法、ヒドラジン法ではCu-Cd法の3~4倍と高かった。

表-1 ブランク値の分析誤差と変動係数, 検出限界 ($3\sqrt{2}\sigma$) (単位 ppm)

	平均値	誤差 σ_{n-1}	変動係数%	検出限界
U V 法	0.053	0.0093	17.6	0.039
ヒドラジン法	0.035	0.0066	18.7	0.028
Cu - Cd 法	0.060	0.0020	3.3	0.008

3. Cu - Cd 法における不溶物の生成

アルカリ性過硫酸カリウムで分解した試料を, Cu-Cd法に従って, 塩酸と塩化アンモニウム緩衝液でpH調整を行うと, 透明のゲル状の固体と白色の沈澱が生成し, これらの不溶物がCu-Cdカラムの目づまりをおこす。特に, ブランク試験や低濃度試料では分解液の希釈をしないために, 目づまりが著しい。そこで, このゲルと白色の沈澱を濾過し, 乾燥してX線マイクロアナライザーで分析したところ, アルミニウムとケイ素, 酸素, カリウムが検出された。分解に使用した試薬からは, ゲル状物質や白色沈澱は全く生成しなかった。したがって, 分解液のpH調整後に発生したものは, 水酸化アルミニウムの沈澱とケイ酸のゲルであると考えられる。試料の分解に用いる耐熱分解ガラス瓶の硬質ガラスには, アルミニウムやケイ酸が含まれるので, これらが, アルカリ性で浸食されて溶出し, pH約9にするために沈澱になるものと推察できる。

一方, 従来の分析に使用してきたホウ酸緩衝液を用いる方法では²⁾, 沈澱物が生成しなかった。そこでこれを確認するために, アルカリ性過硫酸カリウムで分解したブランク試験について, 各30 mlに分取し, それぞれ2N-HClで中和し, 塩化アンモニウム緩衝液又はホウ酸緩衝液を5 ml添加して一昼夜放置したところ, ホウ酸緩衝液では, 透明なゲルも白色沈澱も全く生成しなかった。念のために, 反応液のpHを確認したところ, それぞれ約8であった。ホウ酸が, シリカゲルと水酸化アルミニウムの沈澱の生成を抑制したものと考えられるが, その機構は不明である。

IV 結 語

全窒素分析方法として, 環境庁告示に示された紫外線吸光光度法, 硫酸ヒドラジン法について, 環境試料に適用できるかどうか検討した。

1. 海水の妨害については, UV法では避けることができなく, 主に海水に含まれる臭素の妨害は0.4 ppm-Nにも相当し, 適用は不可能である。汽水についても, 誤差が大きく, 特にpHの調整が重要であり, 酸の妨害は少ないことから, 酸をやや過剰にする方が誤差が小さくなると考えられる。

ヒドラジン法に対する妨害は, アルカリ性で海水中のマグネシウムを沈降除去することで除くことができ, 定量性も認められるが 海水の含有率が小さい試料ではマグネシウムの除去が不完全となり, わずかながら負の妨害をする。

2. 県内17河川的全窒素をUV法, ヒドラジン法, Cu-Cd法で分析し, 比較した結果, UV法は, 大きな差がある試料があり, 相関係数等も不十分で, 河川水への適用は不十分である。ヒドラジン法は, かなりよい定量性があったが, 有意な差が認められる試料もあり, 更に検討を要する。

最後に, 不溶性物質のX線マイクロアナライザーによる分析をしていただきました工業試験場の技師 松山治幸氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 環境庁告示(昭和57年12月25日)第140号 付表7
- 2) 前川勉他:本報, 11, 218, 1981
- 3) 窒素・りん測定方法技術指針, 環境庁水質保全局, 昭和58年6月
- 4) 環境測定分析参考資料〔第5分冊〕第3章 測定分析結果の評価, 環境庁, 昭和53年3月