

紫外線吸光光度法による全窒素分析法の検討

Study of Measurement Method for Total Nitrogen by Ultraviolet Spectro Photometric Method.

吉川	サナエ	Sanae	YOSHIKAWA
山田	健二郎	Kenjirou	YAMADA
林	久緒	Hisao	HAYASHI
鈴木	勲	Isao	SUZUKI
山田	茂	Shigeru	YAMADA

1. はじめに

排水中の全窒素(以下T-Nとする)の分析法としてJIS K0102-1985に定められている方法には、紫外線吸光光度法、硫酸ヒドラジン法、銅-カドミウム還元カラム法、総和法などがあるが、中でも紫外線吸光光度法は操作が簡易であるためよく用いられる方法の一つである。この分析方法は、酸化剤としてペルオキシ二硫酸カリウムを用い、試料中の窒素化合物を硝酸イオンとした後、紫外線吸収を測定する方法であるが、操作が簡易である反面、臭化物イオンが存在すると測定波長に吸収を持つため、測定値に正の妨害を与える。また、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化反応において、ペルオキシ二硫酸カリウム1当量あたり窒素化合物が2当量の反応($S_2O_8 + 2e - 2SO_4^{2-}$)であるため、有機物を多量に含む試料に適用する場合には希釈しなければいけない等の問題点がある。そこで今回、この紫外線吸光光度法による臭素イオンの妨害影響及びその除去、高濃度の窒素を含む試料についての希釈方法、さらには、紫外線吸光光度法と全窒素分析装置(以下T-N計とする)を用いた場合の測定値の比較等につき検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

ペルオキシ二硫酸カリウム：窒素、りん測定用
海 水： 離合社製日本標準海水
その他の試薬： 特級試薬

2.2 装 置

分光光度計：日立150-20型
T-N計：柳本社製T-N7型
オートアナライザー：テクニコン社製オートアナライザー2型

2.3 分析方法

臭化物イオン：JIS K0102 37.1 よう素滴定法
T-N：JIS K0102 45.2 紫外線吸光光度法

3. 結果及び考察

3.1 紫外線吸光度法

3.1.1 検量線

硝酸カリウム 0.722 g を水に溶かし全量 1 L とし N の標準液を作成した。この標準液は 0.1 mg N/ml の溶液である。この溶液を 0.1 ~ 4 ml を段階的にとり、水を加えて全量を 20 ml とした後 (N 濃度 0.5 ~ 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 40% アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム 3 ml を加え、オートクレープで 120 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分間加熱分解を行い、紫外線吸光度計で波長 220 nm における吸光度を測定した。その結果を図 1 に示す。これより 0.5 ~ 6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲まで直線性を示した。

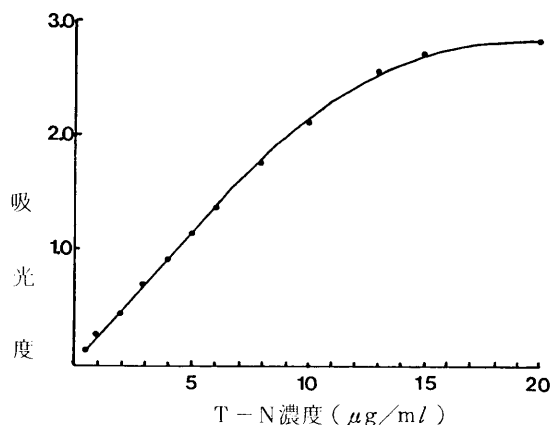


図1 紫外線吸光度法による検量線

3.1.2 臭化物イオンの影響

標準海水を用いて臭化物イオン (以下 Br^- とする) の影響について検討を行った。(標準海水中の Br^- 量は、65 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。) まず、標準海水について Cu - Cd 還元カラム法により T - N の測定を行い、標準海水中には T - N は含まれていないことを確認した。次に紫外線吸光度法により測定を行ったところ図 2 に示すように吸光度 0.07 ~ 0.08, T - N 濃度で約 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 正の妨害を与えることがわかった。

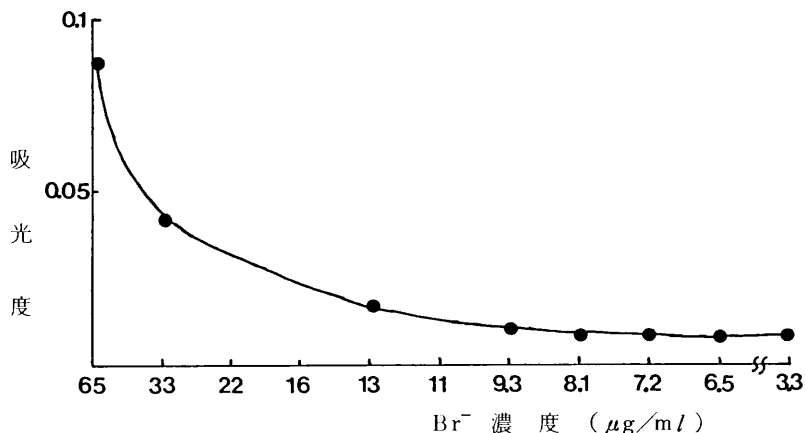


図2 海水中の Br^- 濃度と吸光度

3.1.3 Br^- の除去

Br^- が測定値に正の妨害を与えることが明らかとなったため、その除去方法について検討した。除去方法は、富山県が実施している方法¹⁾を一部改良した次の方法を用いて行った。

〔試料 20 ml をアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウムにより加熱分解し、その 10 ml をビーカーにと

り、硫酸（1+9）1ml、N/20過マンガン酸カリウム1mlを加えて5分間煮沸、2%亜硫酸ナトリウム1mlを加え、冷却後10mlにメスアップして吸光度を測定する。]

T-N濃度3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の疑似試料を作成しこれにBr⁻を0.5~10mg添加した後、Br⁻除去前と本法による除去後について紫外線吸光光度法で測定を行った。結果を図3に示す。図に示したように除去前ではBr⁻の増加に伴い吸光度も増加していくが、除去後ではBr⁻の影響はみられず一定した値が得られた。

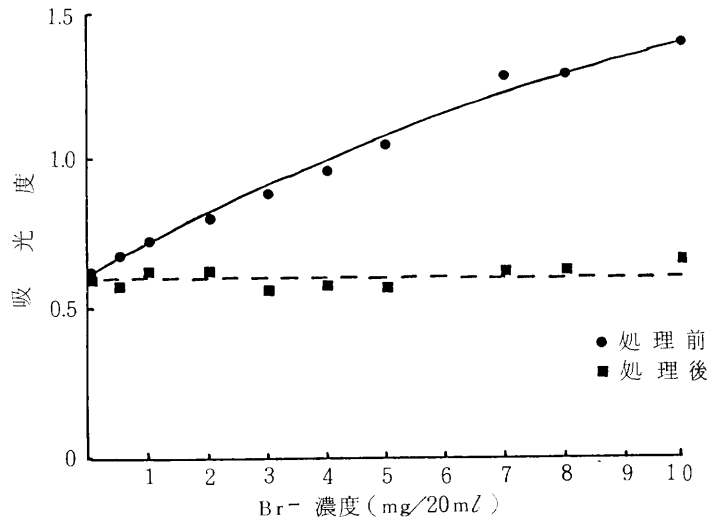


図3 Br⁻除去効果

次に標準海水を用いて回収実験を行った。実験方法は、標準海水にT-N標準液20~120 μg を添加し前記と同様処理前と処理後について測定を行い回収率を求めた。結果を表1に示す。

表1 標準海水による回収率

Br ⁻ 除去前			Br ⁻ 除去後		
添加T-N量 (μg)	添加後のT-N量 (μg)	回収率 (%)	添加T-N量 (μg)	添加後のT-N量 (μg)	回収率 (%)
20	36	180	20	20	100
40	54	135	40	39	98
60	77	128	60	61	102
80	96	120	80	80	100
100	114	114	100	99	99
120	135	113	120	119	99

表1より処理前の回収率は113~180%であったものが処理後にはほぼ100%になった。従ってBr⁻の除去方法としては硫酸酸性下で過マンガン酸カリウム酸化除去法が有効な方法と考えられる。

3.1.4 高濃度試料への適用

有機物質が多く、かつT-N濃度の高い事業場排水を用いて紫外線吸光光度法の適用性について検討した。試料はCOD濃度が50~1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の事業場排水5検体(A~E)を用い、これを希釈しない

で紫外線吸光光度法と総和法でそれぞれ測定を行い比較した。結果を表2に示す。これより、紫外線吸光光度法による測定値は総和法に比べ極端に低い値であった。このことは窒素化合物が充分硝酸イオンまで酸化されていないことが原因であり、希釈の必要性が考えられる。そこで、前記の試料Aを用い、これを2000倍、10000倍および20000倍にそれぞれ希釈し、紫外線吸光光度法で再度測定をおこなった。希釈倍数と濃度の関係を図4に示す。その結果2000倍に希釈したものは20300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10000倍で26000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、20000倍で26000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の値が得られ10000倍以上希釈することによって総和法とほぼ一致した値が得られた。次にB～Eの試料についても同様に希釈して測定したところB試料は100倍希釈で230 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、C試料は50倍で190 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、D試料は、100倍で200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、E試料は500倍で1600 $\mu\text{g}/\text{ml}$ といずれも希釈することによって総和法とほぼ一致する値が得られた。

このようにペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化には限度があり、特に高濃度試料については測定値が一定となるまで希釈を行うことが必要である。

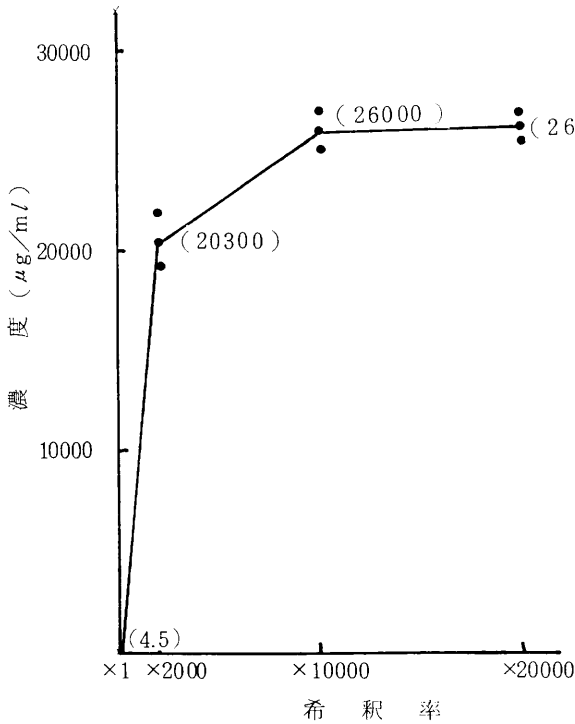


図4 希釈率と濃度

表2 紫外線吸光光度法と総和法によるT-N濃度

試料	COD値 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	T-N濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
		紫外線吸光光度法	総和法
A	1060	4.5	22000
B	120	3.2	250
C	76	3.0	190
D	46	5.7	230
E	700	2.8	1700

3.1.5 事業場排水への適用

紫外線吸光光度法による事業場排水のT-N測定において、妨害物質の影響をみるため標準添加による回収実験を行った。試料は電気業など5業種5試料(F~1)についてT-N濃度の高いものは希釈して調整した試料についてT-N 20~80 μg を添加して回収率を求めた。

その結果を表3に示す。

表3 事業場排水による回収率

試料	添加T-N量 (μg)	添加後のT-N量 (μg)	回収率 (%)
F	0	5.3	—
	2.0	6.9	9.5
	4.0	9.2	9.9
	6.0	10.9	9.6
	8.0	13.2	9.9
G	0	2.6	—
	2.0	4.2	9.1
	4.0	6.6	10.0
	6.0	8.1	9.4
	8.0	10.4	9.8
H	0	4.8	—
	2.0	6.5	9.6
	4.0	8.7	9.9
	6.0	10.1	9.4
	8.0	12.3	9.6
I	0	1.1	—
	2.0	3.1	10.0
	4.0	4.9	9.6
	6.0	6.5	9.2
	8.0	8.7	9.6

表3より各種事業場排水における回収率は9.0%以上で妨害物質による影響は認められなかった。

3.2 T-N計

3.2.1 検量線

T-N標準液を用いて5~30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲における検量線を図5に示す。

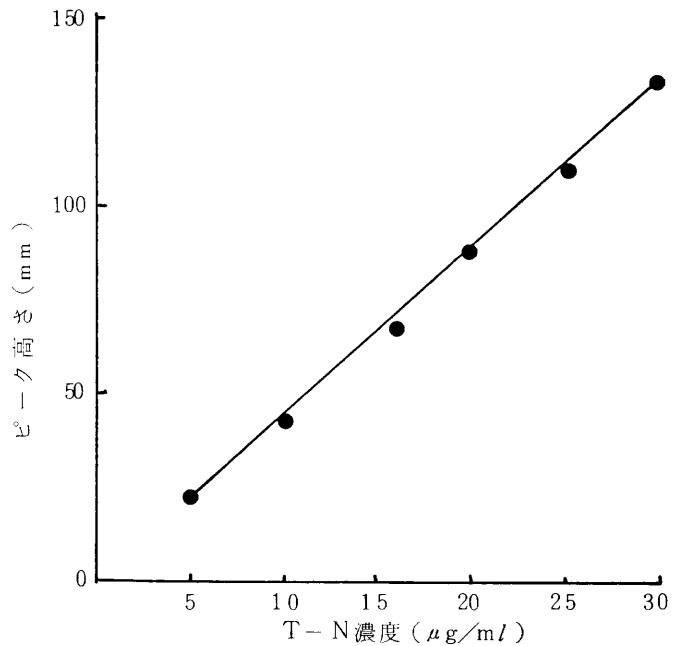


図5 T-N計による検量線

3.2.2 T-N計と紫外線吸光光度法との比較

各種排水13試料についてT-N計と紫外線吸光光度法とでそれぞれ測定した。その結果を表4に示す。

表4 紫外線の吸光光度法によるT-N濃度とT-N計によるT-N濃度の比較

	紫外線吸光光度法によるT-N濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	T-N計による T-N濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	紫外線吸光光度法 T-N計
	1	27000	25000
2	24000	30000	0.80
3	2000	1800	1.11
4	280	250	1.12
5	3.6	6.3	0.57
6	3.4	4.7	0.72
7	82	80	1.02
8	690	620	1.11
9	410	490	0.84
10	390	410	0.95
11	350	410	0.85
12	340	360	0.94
13	98	83	1.18

T-N計と紫外線吸光光度法とのratioはほとんど1に近い値であり、相関係数も0.9864と高い相関が認められた。しかし、No.5試料だけはratio 0.57と低い値であったが、これはSS分が多いためと考えられ、T-N計においてはSS分の多い試料は不適当と思われる。

4. まとめ

- (1) 紫外線吸光光度法によるT-Nの測定においては Br^- の妨害が認められた。海水中に Br^- は約 $65 \mu\text{g}/\text{ml}$ 含まれておりT-N濃度として約 $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ の正の妨害であった。これを除去する方法として硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムにより Br^- を Br_2 に酸化し除去する方法が有効であった。
- (2) T-N濃度の高い試料においては、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化が充分でなく正常値より低い値しか得られないことがある。特に有機物が多くT-N濃度の高い試料の分析においては、測定値が一定になるまで希釈を行うことが必要である。
- (3) 各種事業場排水について標準添加法により回収実験を行ったところ、いずれも90%以上の回収率が得られ、事業場排水においては特に妨害物質の影響は認められなかった。
- (4) 紫外線吸光光度法とT-N計での測定値を比較したところ、両者には相関係数0.9864と高い相関が認められた。

文 献

- (1) 富山県公害センター：昭和61年度環境庁委託業務報告書、水質分析方法検討試験（全窒素測定方法の検討）、昭和62年3月。