

2 リン定量法の検討

2-1 ま え が き

今まで報告されている全リンの定量法を同一の試料について比較した所、互に一致せず、またリン酸態リンの値より小さな値がでるものもあり、定量法の検討が必要であると思われた。

リンの定量法の問題としては発色試薬の検討と発色時間の問題がある。以下、当研究所で、リンの定量において、どういう場合に呈色に影響するかについて検討した結果を報告する。

2-2 リン酸イオンの定量方法

文献(1~3)を参考にしてここでは次のように行った。

リン酸イオンを含んだ試料を硫酸酸性にし、モリブデン酸アンモニウムを加える。塩化第一スズかアスコルビン酸を還元剤として加えると青色に発色するので、10 nm又は30 nmの吸収セルを用いて700 nm、又は880 nmで吸光度を測定する。用いた試薬の量は各々の測定ごとに述べるが、全体を通じて統一されていないのは参考にした文献が異なるためである。用いた試薬は全て特級である。

2-3 検 討 結 果

2-3-1 還元剤の濃度について

2-3-1-① 塩化第一スズの添加量の違いによる影響

リン酸を含んだ試料50 mlに濃硫酸0.177 ml、モリブデン酸アンモニウム0.025 gを加え塩化第一スズを0.001 g(a)、0.003 g(b)及び0.005 g(c)と添加量を変化させて吸光度を測定した結果を図1に示した。

a、bは1時間後5%程度退色し、cは濁りを生じた。

図1より塩化第一スズの添加量が0.001 g(a)だとリンの濃度が高い所で還元剤の量が不足するおそれがあることがわかる。また0.005 g(c)だと濁りを生ずるので0.003 g(b)程度が適当と思われる。試薬調整に際し、都合のよい量として文献2)に依って得られる塩化第一スズ溶液を0.4 ml(0.00344 g)を用いることにした。図からわかるように塩化第一スズの量により、呈色率が異なるので加える塩化第一スズの量は一定量でなければならない。

2-3-1-② アスコルビン酸の添加量の違いによる影響

リン酸を含んだ試料50 mlに濃硫酸0.25 ml、モリブデン酸アンモニウム0.025 gを加えアスコルビン酸の量を変えて測定した結果を図2に示した。

どの濃度でも直線になるので文献1)に述べられているのと同様の0.05 gを用いること

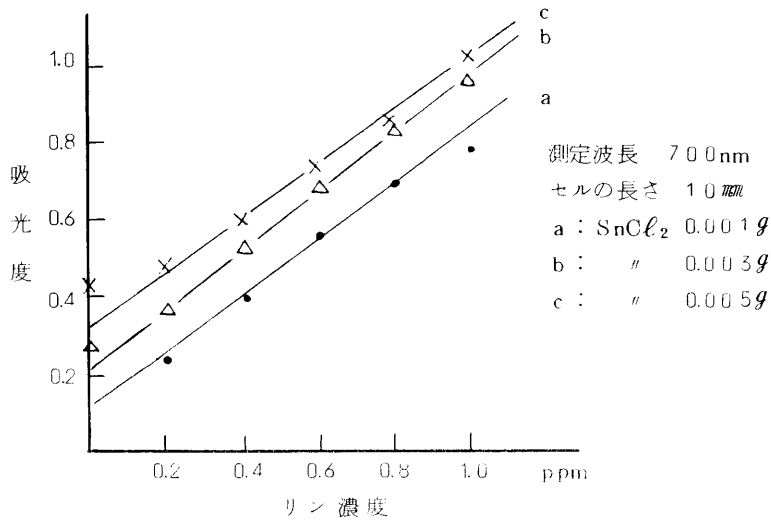


図1 塩化第一スズの濃度変化による影響

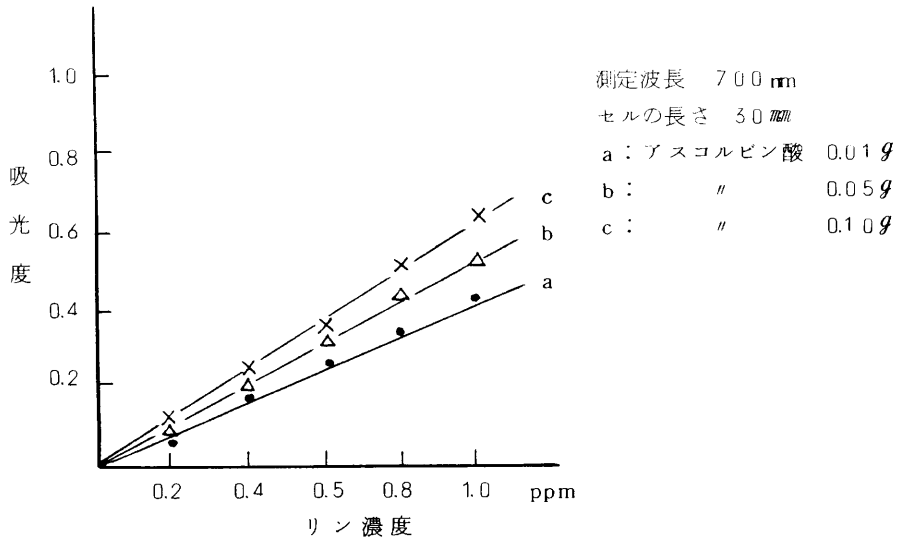


図2 アスコルビン酸の濃度変化による影響

にした。

2-3-1-③ 呈色液の吸収スペクトルと呈色の安定性

リン濃度 1 ppm の試料 50 ml に、濃硫酸 0.25 ml、モリブデン酸アンモニウム 0.025 g、塩化第一スズまたはアスコルビン酸及び酒石酸アンチモニルカリウム等の添加を変えて呈色の吸収スペクトルを測定した結果を図 3 に示した。図 3 からわかるように、吸収スペクトルは還元剤の種類によって異なり、またアスコルビン酸の場合は酒石酸アンチモニルカリウムの添加により呈色の安定性が増すが、吸収スペクトルの形も変化する。

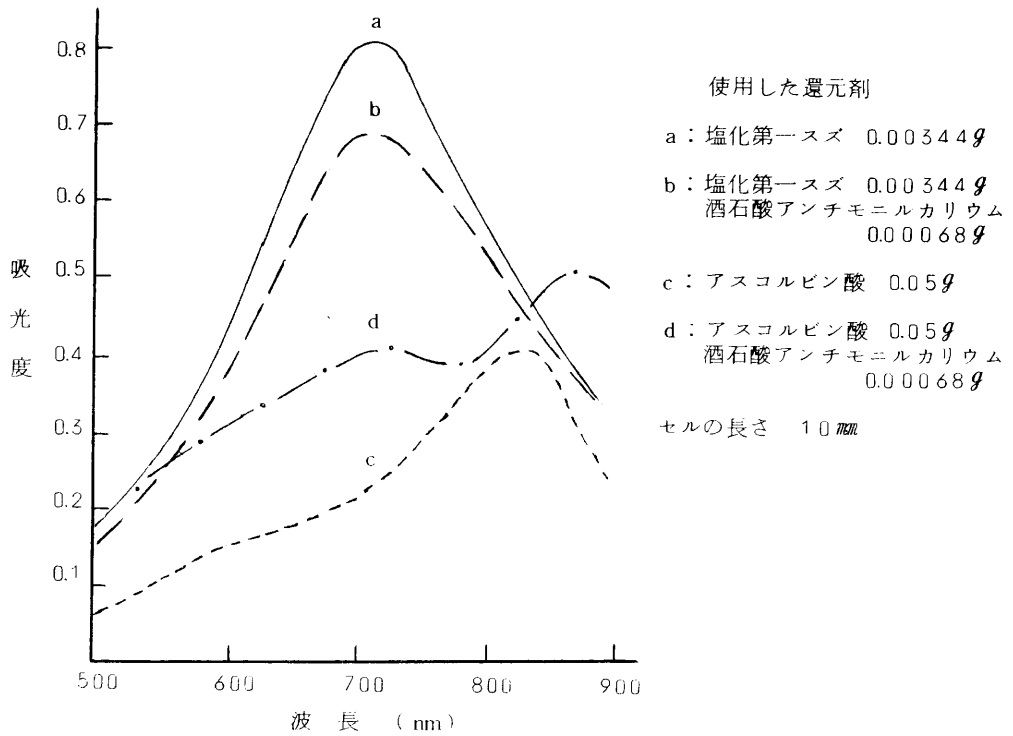


図3 呈色の吸収スペクトル

呈色の安定性を次に示す。

- a: 少しずつ減少し、1時間後に5%減少する。
- b: 30分後に安定となり、その後わずかに減少する。
- c: 増加しつづけ、2時間後も増加をつづける。
- d: 30分後に安定となり、その後わずかに増加する。

2-3-2 酸濃度の違いによる影響

2-3-2-① 塩化第一スズの場合

リン0.6ppmを含む試料50mlに濃硫酸を0~1.5mlの範囲で段階的にとり、モリブデン酸アンモニウム0.025g、塩化第一スズ0.00344gを加えた場合の結果を図4に示した。図の下段はリンを含んだ試料と含まない試料(ブランク)の両方の吸光度を示し、上段にはブランク値を差し引いた吸光度を示した。

酸濃度が濃いと呈色が小さく、うすいと呈色は大きいが、ブランクも高くなるので、50mlの試料に対し、濃硫酸0.2~0.5mlの間がよい。液量のとりやすさなどから0.25mlを用いることにした。

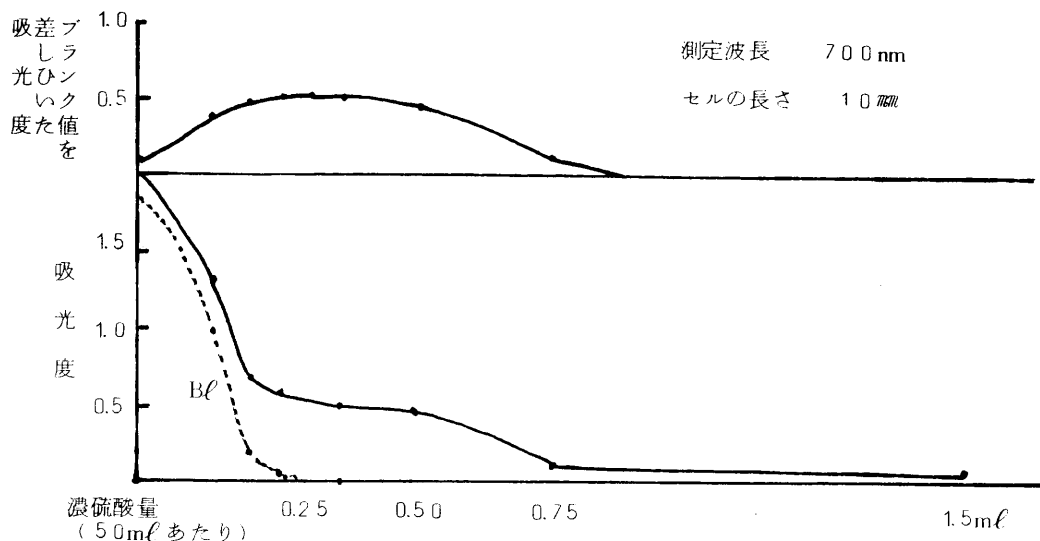


図4 硫酸濃度による吸光度の変化 (還元剤塩化第一スズの場合)

2-3-2-② アスコルビン酸の場合

2-3-2-①の塩化第一スズに代えて、アスコルビン酸0.05gを用いた場合の酸濃度による吸光度の変化を図5に示した。

塩化第一スズの場合と同様にブランクの値が低く、呈色の大きい濃硫酸量0.25mlを用いることにした。

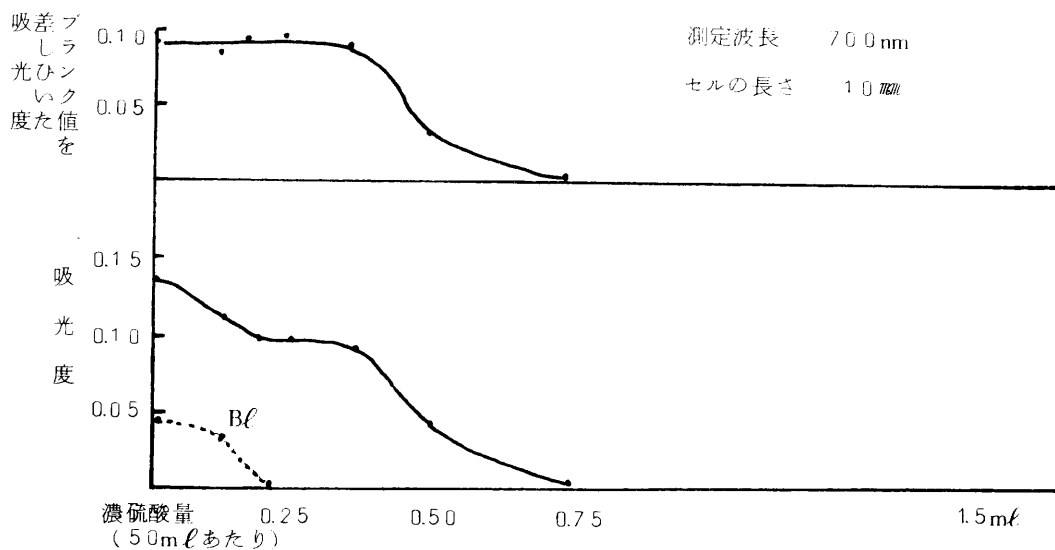


図5 硫酸濃度による吸光度の変化 (還元剤アスコルビン酸の場合)

2-3-3 モリブデン酸アンモニウムの量の影響

2-3-3-① 塩化第一スズの場合

リン0.6ppmを含む試料50mlに、濃硫酸0.25mlを加えモリブデン酸アンモニウムは0~0.20gを段階的にとり、塩化第一スズ0.00344gを添加した場合の結果を図6に示した。

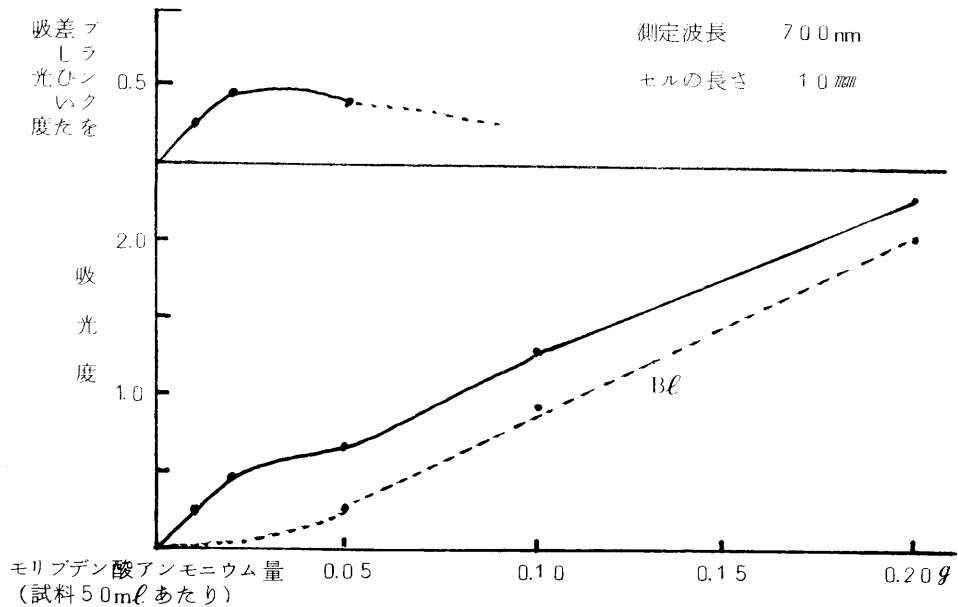


図6 モリブデン酸アンモニウム量の影響 (還元剤塩化第一スズの場合)

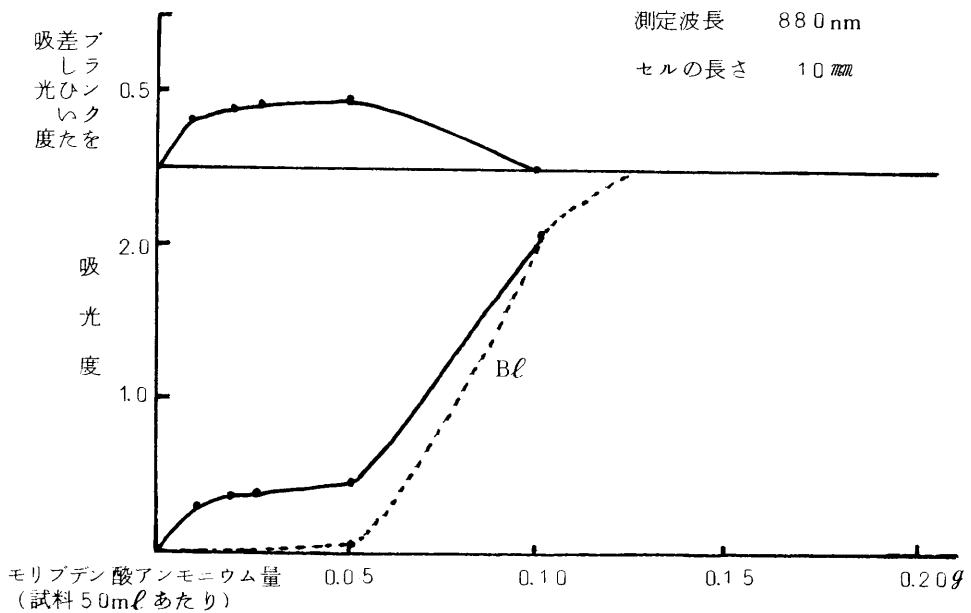


図7 モリブデン酸アンモニウム量の影響 (還元剤アスコルビン酸の場合)

2-3-3-② アスコルビン酸の場合

アスコルビン酸 0.05g を用いた場合のモリブデン酸アンモニウム量の吸光度への影響を図6と同様に図7に示した。

塩化第一スズ、アスコルビン酸の両方法共、モリブデン酸アンモニウムの量はブランク値が小さく、発色率のよい量ということで試料50mlあたり、0.025gを用いることにした。

2-3-4 塩素イオン濃度の影響について

2-3-4-① 塩化第一スズの場合

リン 1 ppm を含む試料 50 ml に濃硫酸 0.25 ml, モリブデン酸アンモニウム 0.025 g, 塩化第一スズ 0.00344 g を加え、塩化ナトリウムを塩素イオンとして 0 ~ 50000 ppm の範囲で段階的に変えて吸光度への影響を調べたところ、図8に示すように還元剤に塩化第一スズを用いた場合は吸収スペクトルの形が変化した。

図8からもわかるように波形そのものが変化してしまうので、最大吸収波長 710 nm の吸光度変化の塩素イオン濃度依存性は直線を示さない。

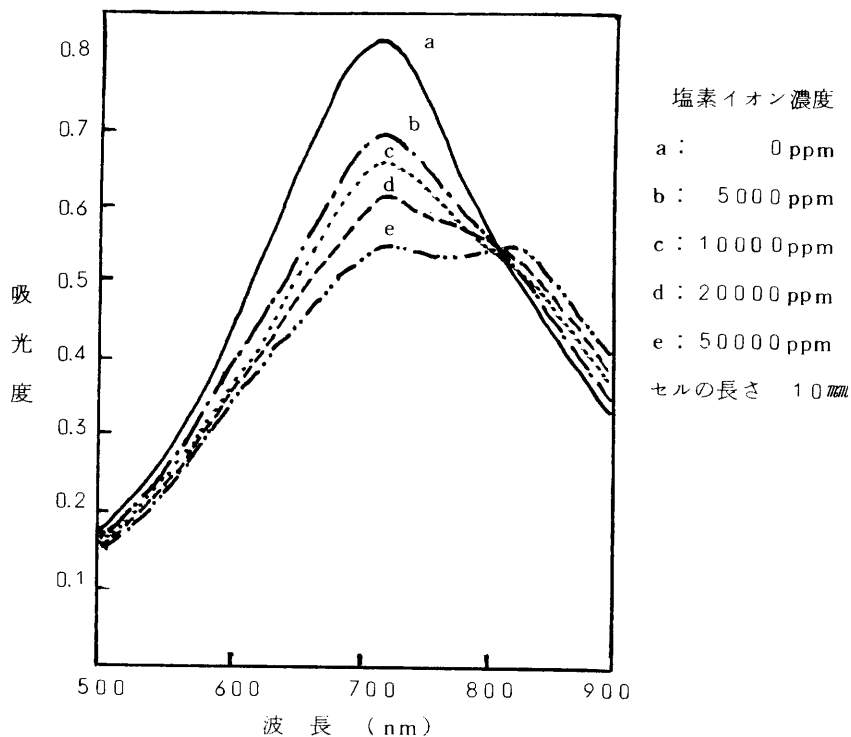


図8 塩素イオンの吸収スペクトルに対する影響
(還元剤 SnCl_2 の場合)

2-3-4-② アスコルビン酸の場合

2-3-4-①と同様にアスコルビン酸0.05gを用いた場合の塩素イオン濃度が変化したときの吸光度の変化を図9に示した。ただしこの場合は酒石酸アンチモニルカリウム0.00068gを含む。

aは発色後40分、bは4時間30分後を示す。○は白濁したため吸光度測定を行わなかったことを示す。

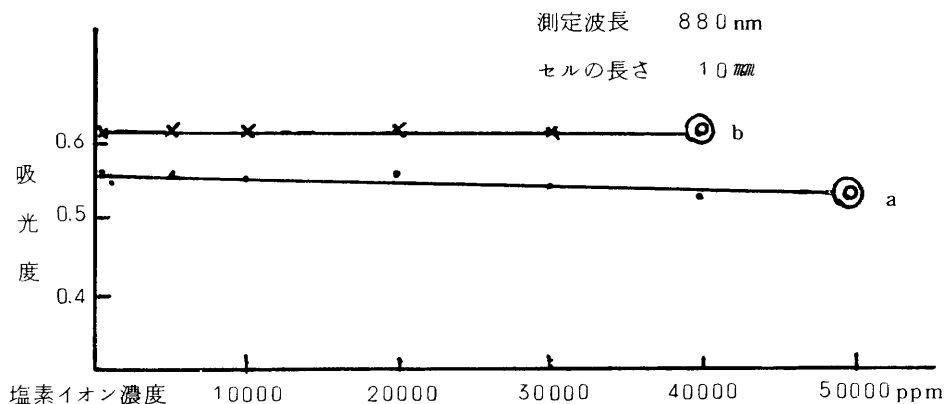


図9 塩素イオンの吸光度に対する影響
(還元剤アスコルビン酸の場合)

アスコルビン酸を還元剤として用いた場合は吸収スペクトルの形は変化せず、また図9からわかるように塩素イオンがかなり多量に入っても吸光度に大きな影響を与えない。

2-4 まとめ

以上述べたようにリンの定量にあたっては用いる試薬の量によりブランクもかなりの吸光度を示し、試料の呈色の吸光度も影響されやすいので、使用する試薬量の異なる測定方法を用いる際には注意が必要である。また海水のように塩素イオンを含む場合、塩化第一スズを還元剤とすることには注意を要する。

ここで得られた実験結果からリンの定量は次の様に行うことにした。

まず塩化第一スズを用いる方法では、リンを含んだ試料5.0mlに濃硫酸0.25ml、モリブデン酸アンモニウム0.025g(適当な溶液とする。)、文献2に従って調整した塩化第一スズ溶液0.4ml(0.00344gの塩化第一スズに相当)を加えて発色させる。30分後に700nmの吸光度を測定する。ブランクはリンを含んだ試料のかわりに純水を用いる。

アスコルビン酸を用いる方法では、リンを含んだ試料5.0mlに濃硫酸0.25ml、モリブデン酸アンモニウム0.025g、アスコルビン酸0.05g、酒石酸アンチモニルカリウム(文献1に従って調整したもの)0.5ml(0.00068gに相当)を加えて発色させ、30分後に880

nm の吸光度を測定する。ブランクはリンを含んだ試料のかわりに純水を用いる。

参 考 文 献

- 1) 海洋観測指針 (気象庁編) pp. 188-192, 日本海洋学会, 昭和46年
- 2) 超微量成分分析 3-水 高橋武雄 pp77-79 産業図書, 昭和47年
- 3) 湖沼調査法 西条八束 p. 118 古今書院 昭和35年

3 ガスクロマトグラフィーによる水中のトリクロルエチレンの分析

トリクロルエチレン ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) はクロロホルム臭を有する無色の不燃性液体で、溶剤、金属の脱脂洗浄、ドライクリーニングなどの用途に大量に使用されており、近年その毒性が問題にされてきた。トリクロルエチレンの比重は1.47と重く、さらに粘度も低いため環境水中に放流された場合、地下に浸透して土壌および地下水を汚染する可能性もある。実際、地下工事現場において地表から浸透したとみられるトリクロルエチレンによる中毒事故が発生した例¹⁾²⁾もある。以上のように、トリクロルエチレンは今後さらに環境汚染物質として問題にされると考えられる。しかし排水中あるいは環境水中に含まれるトリクロルエチレンの分析法に関する報告はない。そこで微量で、迅速に分離定量できるガスクロマトグラフィーによる、水中のトリクロルエチレンの分析法について検討した。

3-1 装置および試薬

ガスクロマトグラフ：柳本製G80型(水素炎イオン化検出器)、トリクロルエチレン：特級、塩化ナトリウム：特級、エチルエーテル：残留農薬試験用、液相および固定相担体：20% Tricresyl Phosphate (Chromosorb W AW 60~80 mesh)。

3-2 実験および結果

3-2-1 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフの操作条件は表1に示す。

次に、濃度1000, 800, 400, 100, 50 ppm のトリクロルエチレン溶液を調整し、それぞれ5 μl ずつについてピーク高さを測定し検量線を得た(図1)。なおトリクロルエチレンの保持時間は2.3分であった。