

海水中全窒素の簡易分析法の調査・検討

Development of convenient method for determination of total nitrogen in seawater

井上 法和 Norikazu INOUE
林 光一 Kouichi HAYASHI

要旨

事業所排水の全窒素分析法には、簡便な JIS K 0102.45.2 紫外吸光光度法がある。しかし、海水を含むサンプルの場合、紫外吸光光度法では吸光度測定の際に妨害がおこり、正確な測定値が得られないため、煩雑な JIS K 0102.45.1 総和法を用いて分析することとなる。そこで本研究では紫外吸光光度法の海水への適用方法について、検討を行った。

今回検討した分析方法は試料中の臭化物イオン及び前処理時にその一部が酸化されて生じる臭素酸イオンを臭素に変え、固相吸着カラムで除去した後、硝酸イオン濃度による紫外部の吸収を測定する方法である。この方法を用いて模擬海水を用いた添加回収試験(全窒素濃度=2mg/L)及び、海水を含む事業所排水の分析を行った。

模擬海水を用いた添加回収試験は 2mg/L に対して平均で約 1%の誤差であった。また、海水を含む事業所排水の分析では、総和法と検討した分析法との誤差は、総和法と紫外吸光光度法との誤差に比べ、約 72%小さい誤差で分析結果を得ることができた。

キーワード：全窒素、海水、紫外吸光光度法

Key word: total nitrogen, seawater, spectrophotometry

1 はじめに

全窒素は水質汚濁防止法に生活環境項目として定められており、その一般排水基準は表 1 の通りである。また、事業所排水の全窒素の公定法には JIS K 0102.45.1 総和法、JIS K 0102.45.2 紫外吸光光度法の二つの分析法がある。¹⁾

紫外吸光光度法は、総和法と比べ簡便である。ただし、臭化物イオン、クロム、多量の有機物を含む場合は、これらが妨害して誤差となることが知られている。

海水以外では、簡便な紫外吸光光度法が適用できるが、海水には多量の臭化物イオンが存在するため、紫外吸光光度法は適用できず、煩雑な総和法で分析することになる。

そこで、本研究では紫外吸光光度法の海水への適用方法について、検討を行った。

表 1 全窒素の一般排水基準及び定量限界

排水基準値 (mg/L)	定量限界 (mg/L)
120	0.24

2 実験

2.1 予備調査

表 2 に示す組成の 2× 模擬海水(通常海水の 2 倍濃度の模擬海水)を調整した。次に模擬海水が 1 倍になるように蒸留水で希釈したもの(n=7)と、蒸留水(n=7)を紫外吸光光度法で分析し、海水の影響を検討した。

また、海水を含む事業所排水を総和法、紫外吸光光度法で分析した結果を比較した。

データは 2004 年度(n=81)及び 2005 年度(n=67)に、当研究所で行った事業所排水の分析結果を用いた。

2.2 分析方法

2.2.1 前処理及び吸光度測定

試料 50mL をテフロン容器に採る。アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム 10mL を加えた後、オートクレーブで 120℃, 30min 酸化分解を行う。放冷後、上澄み液 25mL を採り、硫酸(1.25M)2mL、亜硫酸ナトリウム溶液(0.2%)1mL を加える。次に次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素量約 5%)2mL を加えた後、固相吸着カラム(PS-2)に流量 4.5mL/min 以下で通す。流出液の一部を 220nm での吸光度を測定する。²⁾

フローチャートにまとめたものを図 1 に示す。斜字体・太字で示した箇所は JIS K 0102.45.2 紫外吸光光度法とは異なる操作であることを示す。

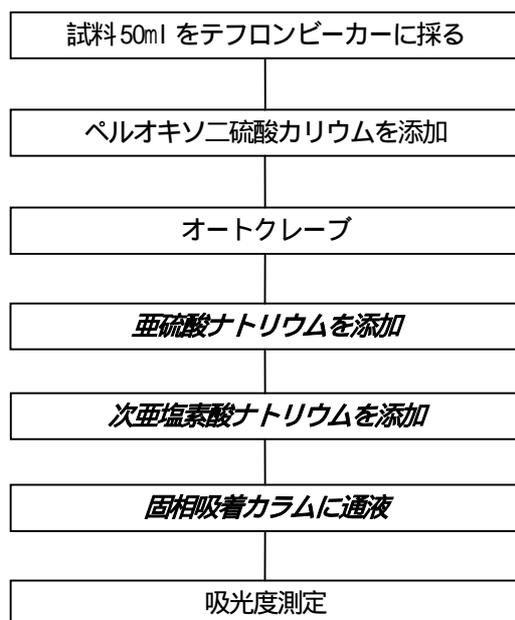


図1 分析フローチャート

2.2.2 定量

窒素標準溶液を段階的に希釈し、全窒素濃度が 0~4mg/L の標準溶液を 25mL 調整する。次に塩酸(1+500) 5mL を加えた後、波長 220nm の吸光度を測定し検量線を作成する。

次に試料の吸光度を測定する。また空試験についても同様の操作を行い試料の吸光度を補正する。作成した検量線から濃度を算出する。

2.3 検討方法

2.3.1 検出限界及び定量限界

本研究で検討した方法で空試験を繰り返し行い、検出限界及び、定量限界を算出した。

その際、固相吸着カラムを1つ用いた場合と、3つ連結させた場合の2通りで実験を行い、検出限界及び、定量限界を比較した。

それぞれの値の算出には次の式を用いた。

$$\text{検出限界} = 3 \times (\text{空試験の標準偏差})$$

$$\text{定量限界} = 10 \times (\text{空試験の標準偏差})$$

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

x: 標本平均 n: 標本数

2.3.2 添加回収試験

2×模擬海水が1倍になるように蒸留水と窒素標準溶液で希釈し、全窒素濃度が2mg/Lの模擬海水試料(50mL)とした。この試料を前述の方法で濃度測定した。

表2 2×模擬海水の組成

化合物名	蒸留水 1L に対する 添加量(g)
NaCl	50.515
KCl	1.328
MgCl ₂ ·6H ₂ O	21.246
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2.935
CrCl ₂ ·6H ₂ O	0.049
KBr	0.194
Na ₂ SO ₄	7.83

2.3.3 総和法と紫外吸光光度法及び本法との比較

海水を含む事業所排水(n=25)を総和法、紫外吸光光度法及び本研究で検討した方法で分析し、それぞれの分析結果の比較を行った。

3 結果

3.1 予備調査結果

模擬海水と蒸留水を紫外吸光光度法で分析した結果を表3に示した。この結果より紫外吸光光度法における海水の影響による誤差は0.622mg/Lであることが分かった。

また、海水を含む事業所排水を紫外吸光光度法と総和法で分析した結果の比較を図2に示した。縦軸に紫外吸光光度法による分析値と総和法による分析値の差、横軸に総和法による分析値をとった。

図2の結果のうち、紫外吸光光度法から総和法の分析結果を引いた値が負になっているデータ、及び分析値の差が、Grubbs 検定により外れ値と判断されたデータを除いてプロットし直したものを図3に示した。棄却されたデータ数は2004年度が12個、2005年度は6個であり、全窒素の濃度が高いデータが多かった。

また、データ棄却前後の差の平均値及び標準偏差は表4のようになった。2004年度の誤差の平均値は0.650mg/L、2005年度の誤差の平均値は0.819mg/Lであることから、全窒素の分析に海水が影響していることが分かった。

表3 模擬海水と蒸留水の分析結果

	模擬海水	蒸留水
分析値の平均(mg/L)	0.706	0.083
平均値の差(mg/L)	0.622	

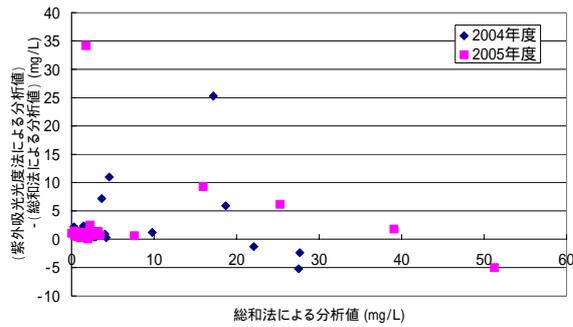


図2 紫外吸光光度法と総和法の分析結果の比較

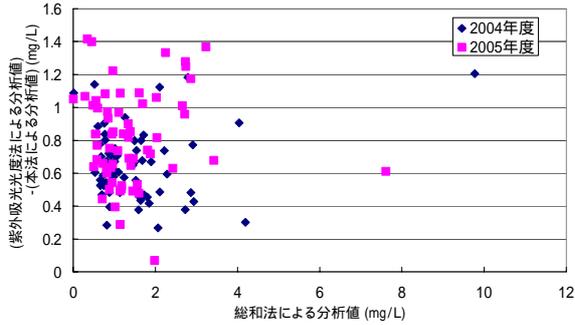


図3 データ棄却後のプロット

表4 データ棄却前後の差の平均値及び標準偏差

2004年度	棄却前	棄却後
平均値(mg/L)	1.178	0.650
標準偏差	3.203	0.210

2005年度	棄却前	棄却後
平均値(mg/L)	1.474	0.819
標準偏差	4.310	0.288

3.2 検討結果

3.2.1 検出限界及び定量限界

紫外吸光光度法、本法で固相吸着カラムを1つ用いた場合、3つ連結した場合において、空試験(蒸留水を使用)を10回繰り返した。その結果を元に検出限界及び定量限界を算出した結果を表5に示した。

紫外吸光光度法では定量限界が0.142mg/Lとなり最も低かった。一方、本法でカラムを1つ用いた場合には定量限界が0.256mg/Lとなり、必要とされる定量限界(0.24mg/L)を満たしていなかった。しかしカラムを3つ連結させることで空試験の分析値が下がり、定量限界は0.174mg/Lとなり必要とされる定量限界を満たすことができた。

この結果より、以降の実験ではカラムを3つ連結させて行うこととした。

表5 検出限界及び定量限界

n	紫外吸光光度法 (mg/L)	本法 カラム×1 (mg/L)	本法 カラム×3 (mg/L)
1	0.140	0.373	0.130
2	0.115	0.348	0.111
3	0.142	0.398	0.113
4	0.119	0.373	0.130
5	0.112	0.351	0.148
6	0.130	0.336	0.141
7	0.139	0.365	0.122
8	0.125	0.386	0.129
9	0.111	0.387	0.158
10	0.152	0.315	0.161
標準偏差	0.014	0.026	0.017
検出限界	0.043	0.077	0.052
定量限界	0.142	0.256	0.174

3.2.2 添加回収試験結果

添加回収試験(n=10)の結果を表6に示した。分析結果の平均値は1.974mg/Lであり、2mg/Lと比べると1.324%の誤差である。このことから、本法では海水試料の全窒素について概ね正確な分析結果が得られていることが明らかとなった。

表6 添加回収試験の結果

n	分析結果(mg/L)
1	2.010
2	2.004
3	2.033
4	1.924
5	1.932
6	1.988
7	1.982
8	1.950
9	1.933
10	1.980
平均値	1.974
誤差(2 - 平均値)	0.026

3.2.3 紫外吸光光度法と本法の比較結果

まず、本研究で用いた試料を紫外吸光光度法で分析した結果と、2004, 2005年度に紫外吸光光度法で分析した結果を比較したものを図4に示した。

本研究で用いた試料と、2004, 2005年度の試料の分布はほぼ同じであった。

次に、紫外吸光光度法と本法の分析結果の差を図5に示した。また総和法とそれぞれの分析結果の誤差の平均値及び標準偏差を表7に示した。紫外吸光光度法と総和

法との平均差が0.856mg/Lであったのに対し、本法と総和法との平均差が0.243mg/Lであった。このことから、本研究で検討した方法では従来の紫外吸光光度法と総和法の誤差を約72%修正できたことが明らかとなった。またそれぞれ標準偏差を計算した結果、紫外吸光光度法と総和法との平均差では0.224、本法と総和法との平均差では0.181であったことから、本法は紫外吸光光度法に比べ分析値のバラつきも小さいことが明らかとなった。

海水を含む事業所排水を本法で分析した場合、総和法との誤差は、紫外吸光光度法で分析した場合の誤差に比べ約72%小さくなった。

文献

- 1) 並木博編：詳解 工場排水試験法 改訂3版、日本規格協会、287～304(1999)
- 2) 並木博、花上和己、中村栄子：紫外吸光光度法による海水中の全窒素定量における固相吸着カラムを用いた臭化物の妨害除去、分析化学 Vol. 43, 953-957(1994)

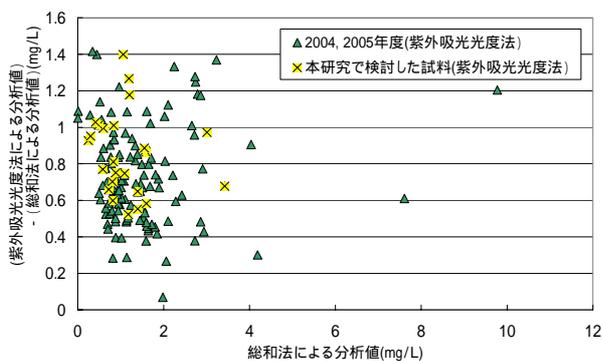


図4 紫外吸光光度法による分析結果の比較

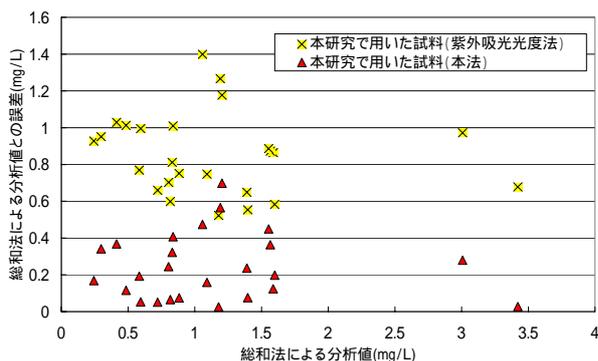


図5 紫外吸光光度法と本法の分析結果の差

表7 総和法と紫外吸光光度法及び本法との誤差の平均値及び標準偏差

分析法	紫外吸光光度法	本法
平均値(mg/L)	0.856	0.243
標準偏差	0.224	0.181

4 まとめ

当研究所では全窒素の分析は、紫外吸光光度法及び総和法で行われており、海水を含む試料については両方の分析を行い、総和法の結果を採用している。そこで、本研究では簡便な紫外吸光光度法の海水への適用方法について、検討を行った。

本研究で検討した方法では定量限界が0.174mg/Lとなり、紫外吸光光度法の定量限界(0.142mg/L)とほぼ同じ値であった。また模擬海水を用いた添加回収試験でも良好な結果を得た。