

VII 紫外部吸光光度法による硝酸イオンの定量

高橋 篤

1 まえがき

硝酸イオンが紫外部で大きな吸光度を示す¹⁾という性質を利用して、Hoatherら²⁾³⁾は水中の硝酸イオンを定量する方法を報告している。すなわち210および275nmにおける吸光度を測定することにより硝酸イオンの濃度を求めた。Goldmanら⁴⁾は、硝酸イオンは275nmではほとんど吸収を示さないが、水中の有機物は220nmにおいて275nmの2.5倍の吸光度を示すとし、220および275nmの吸光度から硝酸イオンを定量した。さらに220および270nmの吸光度から硝酸イオンの濃度を求めた報告もある。⁵⁾しかしながらこれらの方法は汚染程度の異なる多くの水に適用できるわけではなく、⁶⁾環境水中の硝酸イオンの定量法としてはほとんど利用されていない。⁶⁾むしろ環境水、工場排水などの有機汚染の指標として検討されているにすぎない。

一般に硝酸イオンの定量法としては、濃硫酸中でフェノール基をニトロ化し発色させることを基本としたブルシン法、フェノールジスルホン酸法、キシレノール法などが用いられているが、これらの方法はいずれも操作が複雑で分析時間がかかるという欠点がある。そこで操作が非常に簡単で特殊な試薬も必要としない紫外部吸光光度法による定量法について検討した。その結果、硝酸イオン溶液に塩酸を添加していくと塩酸濃度の増加とともに紫外部の吸光度が低下していく現象を見いだした。この性質を利用し、河川水中の硝酸イオンの定量法を検討して満足すべき結果を得たので報告する。

2 実験および結果

2-1 試薬および装置

日立634型分光光度計、グラスファイバーフィルター：東洋濾紙G S-25、塩酸：和光純薬特級(36%)。

2-2 塩酸濃度が、硝酸イオンおよび有機物の紫外吸収スペクトルにおよぼす影響

塩酸濃度をそれぞれ変化させた10ppmの硝酸イオン溶液を調整し、同じ濃度の塩酸溶液を対照として210~280nmにおける吸収スペクトルを測定した。その結果、塩酸濃度の増加とともに極大吸収波長(λ_{max})が長波長側へ移動し、またその吸収強度も低下することが判明した。すなわち塩酸濃度と λ_{max} における吸光度との間に図1に示すような直線関係が得られた。

次に二、三の有機物について同様な検討を行なった。まず紫外部に強い吸収をもつABS^{注)}について検討した。その結果、ABSのもつ200nm付近の強い吸収は0.5N程度の塩酸濃度でほとんど消失してしまうことがわかった。次いで水溶性芳香族化合物で紫外部に強い吸収をもつサルチル酸ナトリウムについて検討した。

図-1に示したようにサルチル酸ナトリウムの210nm付近の吸光度は0~2N程度の間で急激に低下し4N以上ではほとんど一定となることがわかった。

以上、① 硝酸イオンは広い塩酸濃度範囲にわたり直線的な吸光度の低下を示す。
 ② 有機物については塩酸濃度が低い段階で急激な吸光度の低下を示し、ある程度以上の濃度では吸収はまったく消失、あるいは一定の吸光度を示すようになる傾向がみられる。
 ③ 河川水には硝酸イオン以外には、210nm付近に強い吸収を示し、高い濃度で存在する他の無機イオンは存在しないと考えられる。⁷⁾ これらのことから、河川水のもつ210nm付近の吸収帯について、一定の塩酸濃度範囲における λ_{max} の吸光度の低下の程度を測定すれば、河川水の硝酸イオンが定量できると考えた。

そこで検量線の作成、回収率の検討を行ない、河川水を分析した。

注) n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

2-3 検量線

1~6Nの範囲で塩酸濃度を变化させた2~10ppmの硝酸イオン標準液を調整し、2-2と同様に λ_{max} における吸光度と塩酸濃度との間の関係を求めた(図-2)。次に図-2から各硝酸イオン濃度ごとに有機物の影響を避けるために、塩酸濃度1.2Nと5.9Nの間の吸光度の差を求め、検量線を作成した(図-3)。

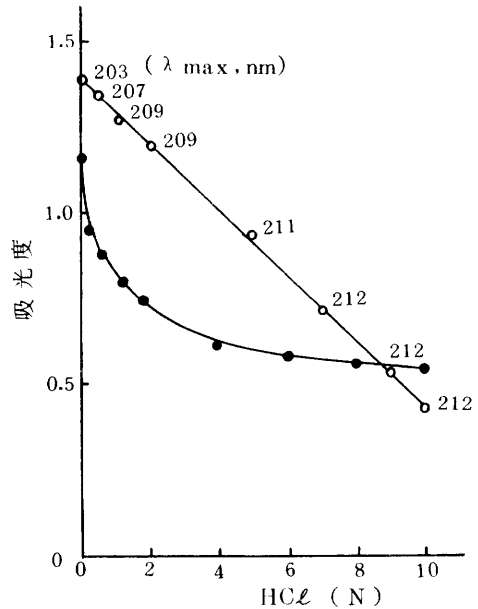


図-1 紫外部吸光度と塩酸濃度との関係

○ サリチル酸ナトリウム(5 ppm)
 ● NO₃⁻(10 ppm)

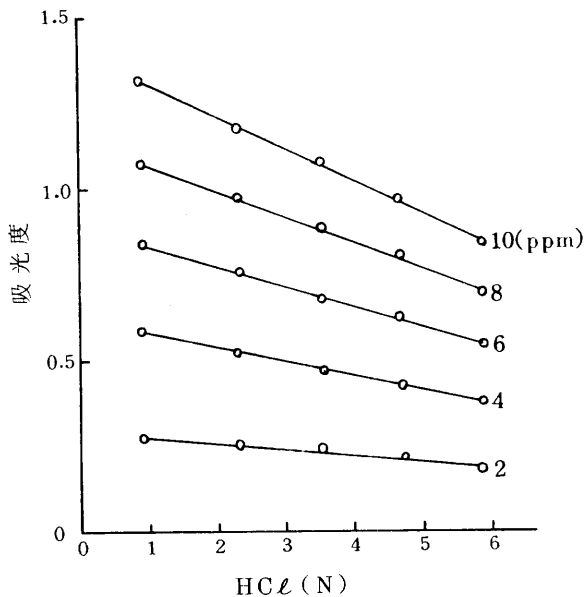


図-2 2~10 ppm硝酸イオンの紫外部吸光度と塩酸濃度との関係

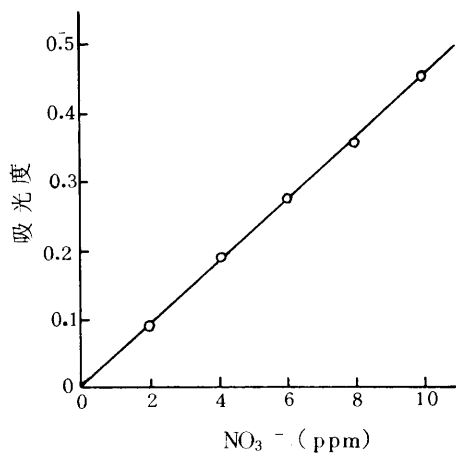


図-3 硝酸イオンの検量線

2-4 回収率

硝酸イオン濃度 10 ppm に対して、塩酸の濃度がそれぞれ 0.5, 1.2, 2.4, 3.5, 4.7, 5.9 N のときの λ_{max} における吸光度を測定し 2-3 と同様にグラフ (図-4) を作成し、検量線から硝酸イオンの濃度を求めた。フェノールジスルホン酸法⁸⁾についても同様に回収実験を行なった。各試験法による回収率は表 1, 2 に示す。

紫外部吸光度法では $100 \pm 2\%$ の回収率で、フェノールジスルホン酸法と比較して、ほぼ同様な回収率が得られた。

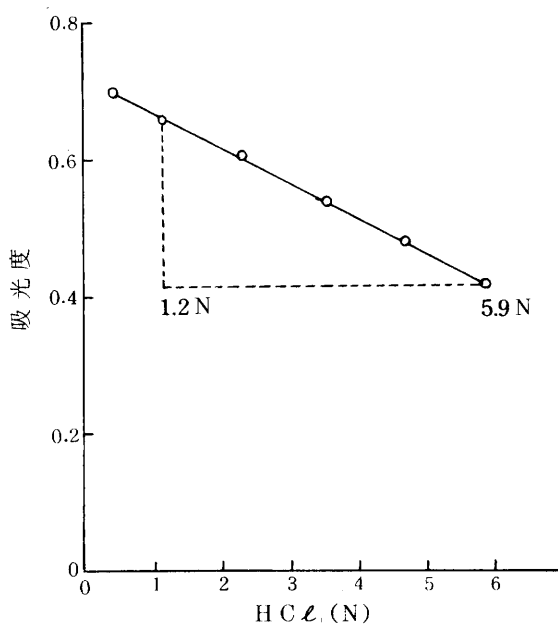


図-4 10 ppm 硝酸イオンの定量

表-1 紫外吸光度法による
硝酸イオンの回収率

Ion added (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
10.0	10.6	106
	10.2	102
	9.2	92
	10.2	102
	9.8	98

10.0 ± 2%

(変動係数 2.4%)

表-2 フェノールジスルホン酸法に
よる硝酸イオンの回収率

Ion added (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
10.0	10.4	104
	10.6	106
	10.2	102
	10.0	100
	10.6	106
	10.6	106

10.4 ± 1%

(変動係数 1.2%)

2-5 河川水の分析結果

多摩川4か所から採水した試料について、本法による硝酸イオンの定量を試みた。試料はグラスファイバーで濾過した後、2-4と同様に塩酸濃度を変化させて吸光度を測定した。

その結果、いずれの試料についても塩酸濃度が0~0.5 Nの間にABSに起因するものと思われる急激な吸光度の低下を示し、0.5ないし1.2 Nから5.9 Nの範囲では直線的に吸光度が低下した(図-5)。

そこで図-5および検量線から、各試料中の硝酸イオンの濃度を求めた。さらにフェノールジスルホン酸法および、220と275 nmにおける吸光度から求めるGoldmanら⁴⁾の方法により各試料を分析し、それらの測定結果の比較を表-3に示した。

Goldmanらによる従来の方法では有機物の影響により高めの値がでており、本法ではフェノールジスルホン酸法とよく一致している。

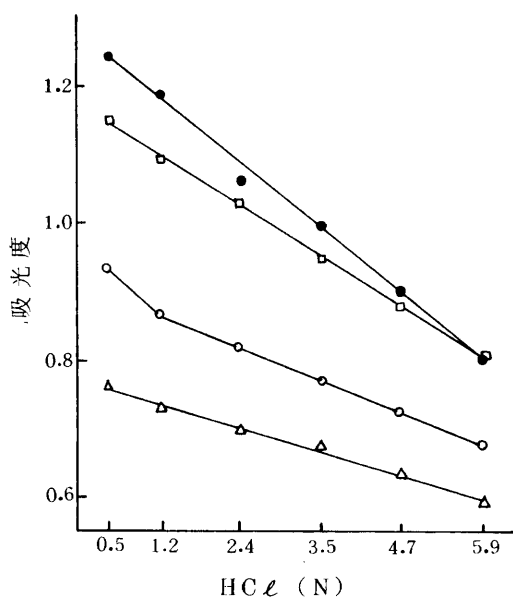


表-3 河川水中の硝酸イオンの分析結果

試料	本法	フェノールジスルホン酸法	Goldman 法
1.	7.8	6.8	12.8
2.	6.6	7.0	9.7
3.	16.8	15.7	17.6
4.	12.8	12.8	15.4

(単位: ppm)

図-5 河川水の紫外外部吸光度と塩酸濃度との関係

(試料) 1. —○— 2. —△—
3. —●— 4. —□—

3 まとめ

硝酸イオンの紫外部における吸光度が、塩酸濃度の増加とともに低下していくという性質を利用して、河川水中の硝酸イオンを定量した。従来の紫外吸光度法に比較して、有機物による妨害もほとんどなく、フェノールジスルホン酸法とほぼ一致する結果が得られた。さらに、塩酸濃度の異なる2点の吸光度を測定するだけで、非常に簡単に定量できると考えられ、今後さらに検討したい。

硝酸イオンのもつ210nm付近の強い吸収帯はNO二重結合における $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収(K吸収)とみられ、これは本実験において塩酸濃度の増加とともに極大吸収波長(λ_{max})が長波長側への深色移動を示したことも一致する。一方、塩酸の代わりに硫酸を用いて同様に吸光度の変化を測定した(図-6)。塩酸とは非常に異なり、塩基と酸との間の中和曲線に類似している。このような現象は、ある種の物質の解離定数を決定するための、吸光度とpHとの間の関係⁹⁾にみられることは非常に興味深い。図-6に示したように硫酸濃度の増加による λ_{max} の短波長側への浅色移動がみられる。210nmにおける急激な吸光度の低下は、 λ_{max} の移動により、いわゆる末端吸収を測定したためである。

亜硝酸イオンの210 nm付近の吸収帯は、溶媒効果から $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属されているが、硝酸イオンの210 nm付近の吸収帯¹⁰⁾に対して、以上のように塩酸と硫酸が、それぞれまったく異なる溶媒効果を示す機構については明らかでない。

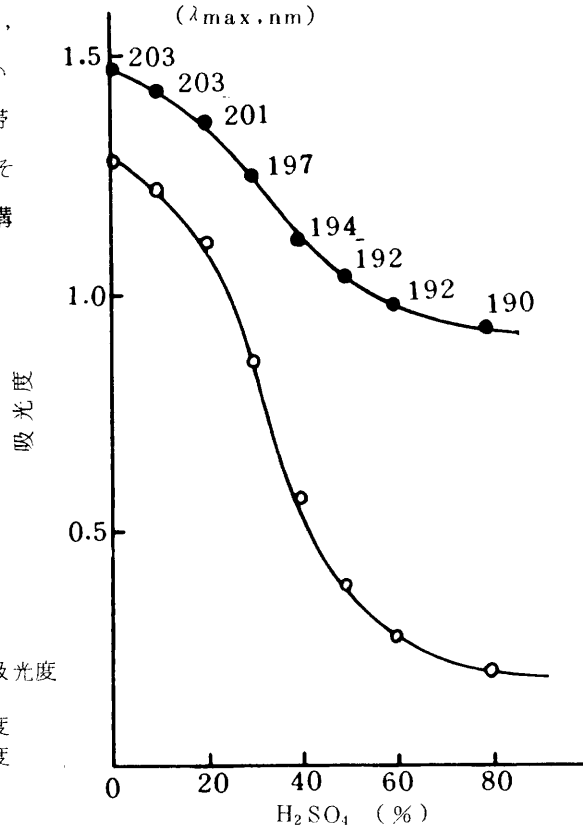


図-6 10 ppm硝酸イオンの紫外部吸光度と硫酸濃度との関係
 ● λ_{max} における吸光度
 ○ 210nmにおける吸光度

文 献

- 1) J. C. Moore: Effluent Water Treat. J., **15**, 17 (1975).
- 2) R. C. Hoather: Proc. Soc. Wat. Treat. Exam., **2**, 9 (1953).
- 3) R. C. Hoather, R. F. Rackman: Analyst, **84**, 548 (1959).
- 4) E. Goldman, R. Jacobs: J. AWWA, **59**, 187 (1961).
- 5) M. I. V. Soaes ほか: Rev. Port. Quim., **13**, 151 (1971).
- 6) 小倉紀尾, 半谷高久, 安部喜也: "水質汚濁研究法", P278 (1972), (丸善).
- 7) 小倉紀尾, 水処理技術, **16**, 318 (1974).
- 8) 上水試験法, (日本水道協会), (1970).
- 9) 中川正登: "紫外・可視スペクトル", P145 (1970), (東京化学同人).
- 10) 同, P46.