

## 6. 紫外吸光度法による硝酸イオンの定量 (第2報)

### Ultraviolet Photometric Determination of Nitrate Ion

高橋 篤 Atsushi TAKAHASHI

小池順一 Junichi KOIKE

#### 1. 緒言

河川水、海水などの環境水の紫外吸収スペクトルを測定すると、一般に吸収極大は持たず短波長側ほど吸収が強くなる。特に220~230nm付近より短波長側では急激に吸光度が増加する。一方蒸留水のスペクトルを測定すると環境水でみられるような強い吸収は持たない。したがって環境水の持つ強い吸収は種々の紫外活性物質の存在を示している。環境水中に存在する紫外活性物質の因子としては不飽和化合物をはじめとする多くの有機物や無機イオンなどがあり、紫外吸光度法によるこれらの物質の測定例はいくつか報告されている。有機物に関してはABS<sup>1)</sup>、フェノール<sup>2) 3)</sup>などの分析例があるが最近はそのような個々の物質の定量よりもCOD、BOD値等との相関、すなわち有機汚染の指標としての研究が多い。一方、無機イオンに関しては吸収の強さではヨウ素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、臭素イオン<sup>4)</sup>が考えられるが存在比率から硝酸イオン以外が問題とされない。したがって環境水中の硝酸イオンを測定した例は多い。その場合、有機物を主とする妨害物質の影響が無視できず、いくつかの異なった波長における吸光度を測定し補正式により算出する方法をとっており、Hoather, Goldman, Morris<sup>5) 6) 7)</sup>らの方法が主なものである。しかし種々の環境水に対してこれらの補正式を適用することは、その汚染内容がそれぞれ異なることから非常に困難である。著者は硝酸イオンの紫外吸収スペクトルが塩酸の影響により一定の変動を示すことを見出し、この現象を利用して河川水中の硝酸イオンを<sup>8)</sup>定量した。このような溶媒の変化によりスペクトルが変動することはよく知られているが、今回低濃度の炭酸ナトリウム溶液の添加により硝酸イオンのスペクトルが変動すること、すなわち吸収強度が炭酸ナトリウムの濃度増加に対して一定の低下を示すことがわかった。そこで以上のような炭酸ナトリウム溶媒による吸収強度の低下に基づいた河川水中の硝酸イオンの定量を試み、前回の塩酸による方法と比較してより簡便にさらに感度よく測定できたので報告する。

#### 2. 試薬および装置

日立634型分光光度計(光路長10mm石英セル使用)、ガラスファイバーフィルター:東洋濾紙GS-25、炭酸ナトリウム:和光純薬特級。

### 3. 基礎実験

#### 3.1 酸性およびアリカリ性溶媒による硝酸イオンのスペクトルの変化

塩酸のような強電解質の添加，すなわち一種の溶媒効果により紫外スペクトルは著しく変化する<sup>8)</sup>。そこでその他の強電解質として硫酸および水酸化カリウム，炭酸ナトリウムによるスペクトルの変化を測定した(図1，2)。

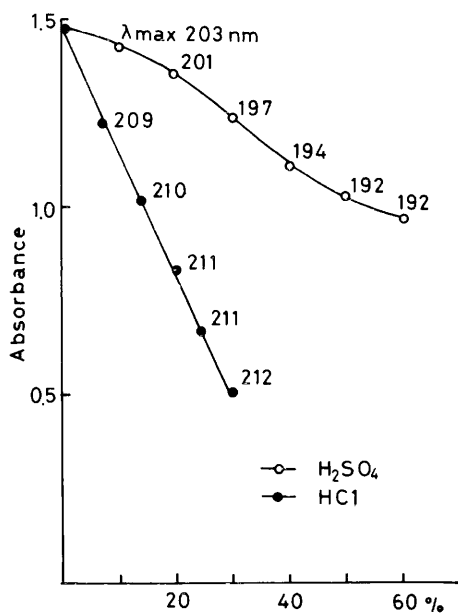


図1. Effect of acid concentration on absorbance of Nitrate Ion

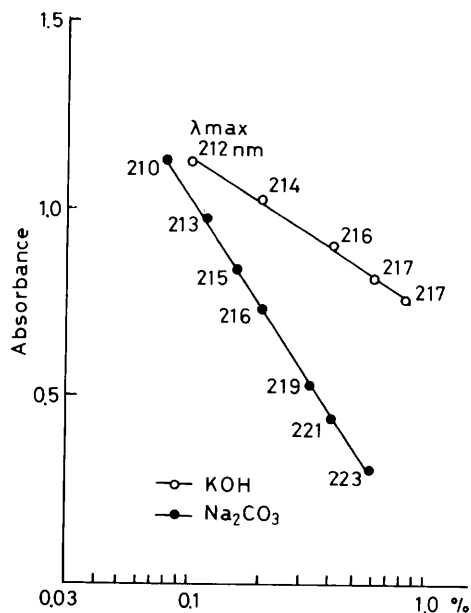


図2. Effect of alkali concentration on absorbance of Nitrate Ion

酸では濃度が高い領域で吸収強度が低下し長波長側へのシフトも小さい。一方，アルカリでは酸と比較して非常に低濃度で対数的な吸収強度の低下を示し，さらに長波長側へのシフトも大きかった。以上，炭酸ナトリウムでは低濃度で大きく吸収強度が低下すること，さらに長波長側へのシフトも著しいことから炭酸ナトリウム溶媒を用いて検討を進めた。

#### 3.2 炭酸ナトリウム溶媒による硝酸イオンのスペクトルの変化

炭酸ナトリウムの濃度を0.04%から1.0%の範囲で変化させた10 ppm 硝酸イオン溶液を調製し同濃度の炭酸ナトリウム溶液を対照として波長190から260 nmの範囲でスペクトルを測定した。主な吸収曲線は図3に示した。さらに図4に示したように炭酸ナトリウムの濃度が0.08から0.4%の範囲でその対数值に対して直線的に吸収強度が低下した。

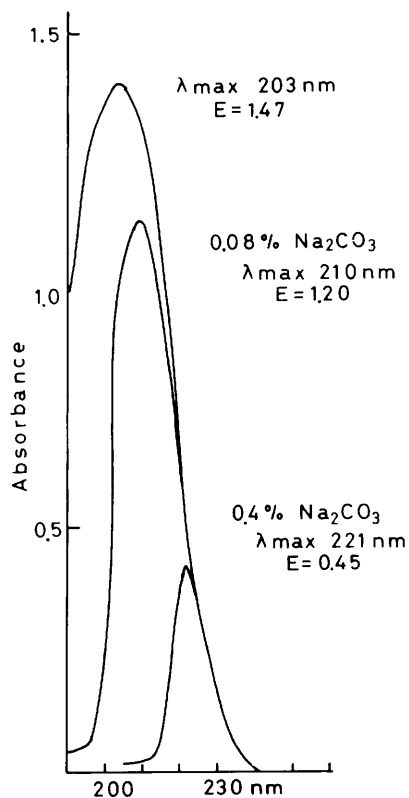


図3. Absorption spectrum of Nitrate Ion

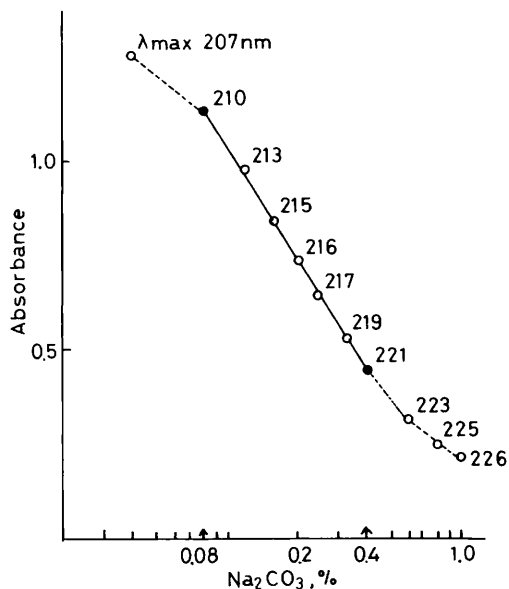


図4. Relation between absorbance of 10ppm Nitrate Ion and concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### 3.3 炭酸ナトリウム溶媒による河川水のスペクトルの変化

河川水をグラスファイバーフィルターで濾過し2.3と同様に0.04から1.0%の範囲で炭酸ナトリウムの濃度を变化させスペクトルを測定した。図5に示したように炭酸ナトリウムの濃度の増加とともに吸収極大が測定可能領域へシフトした。さらに硝酸イオン(図4)と同様に炭酸ナトリウムの濃度が0.08から0.4%の範囲で直線的に吸収強度が低下した(図6)。

次に河川中に存在する陰イオン界面活性剤について同様なスペクトルの変化を測定した。その結果、界面活性剤のもつ200nm付近の強い吸収は炭酸ナトリウムの濃度が0.04%程度までに急激な低下を示し、以後ほとんど一定となることがわかった。

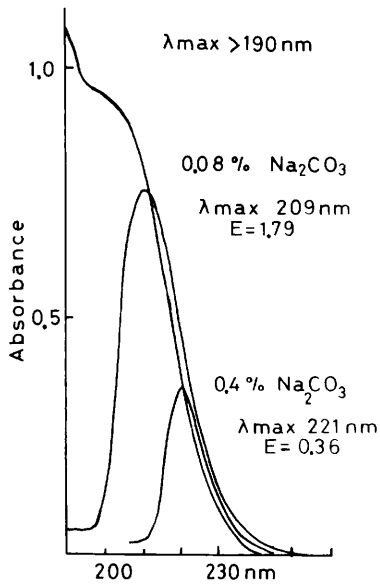


図5. Absorption spectrum of river waters

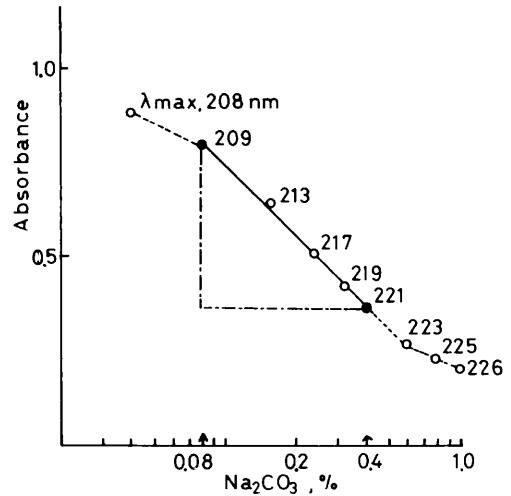


図6. Relation between absorbance of river waters and concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

以上、河川水は炭酸ナトリウム溶媒により硝酸イオンと同様な吸収強度の低下を示すこと、陰イオン界面活性剤は硝酸イオンとは全く異なったスペクトル変化を示すこと。河川水中では硝酸イオン以外の紫外活性を持つ無機イオンは問題とされないことの三点から、炭酸ナトリウム溶媒による河川水の吸収強度の一定の低下はその硝酸イオンに起因するといえる。そこで炭酸ナトリウムの濃度が0.08%と0.4%の間の吸収強度の低下度を測定すれば河川水中の硝酸イオンが定量できると考えた。

#### 4. 実験および結果

##### 4. 1 検量線

硝酸イオン濃度 2, 4, 6, 8, 10 ppm の各標準液について炭酸ナトリウムの濃度が 0.08% と 0.4% の間の吸光度差を測定し(図7), 検量線を求めた(図8)。

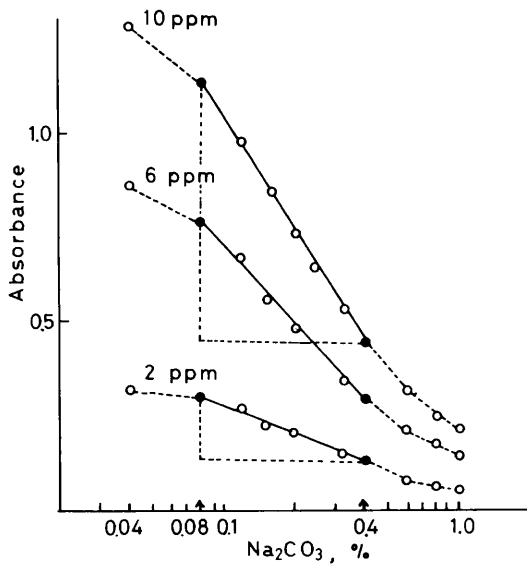


図7. Relation between absorbance of Nitrate Ion and concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

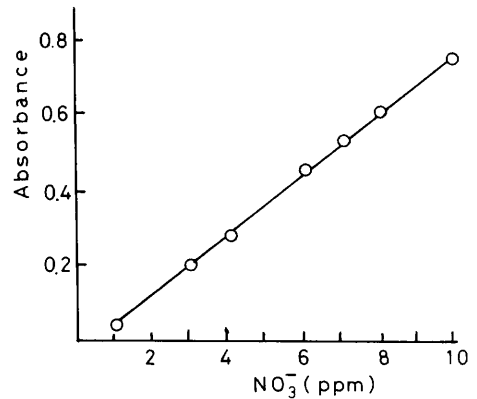


図8. Calibration curve for Nitrate Ion

#### 4. 2 回収率の検討

河川水と同じく有機物の妨害を考慮して、硝酸イオン10 ppm，陰イオン界面活性剤5 ppm，フミン酸約100 ppmを含む試料を調製し，本法（UV- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），比色法としてフェノールジスルホン酸法<sup>9)</sup>（Phenol），および従来の紫外吸光度法としてGoldman<sup>6)</sup>法（UV-Gold）によりそれぞれ回収率試験を行なった。表1に示したように本法は平均回収率，変動係数ともフェノールジスルホン酸法より良好であった。Goldman法では共存有機物の影響が著しい。

表1. 回収率試験

Method	Recovery
UV- $\text{Na}_2\text{CO}_3$	{ av. 107% cv. 0.5%
Phenol	{ av. 109% cv. 0.8%
UV-Gold ( $E_{220} - E_{275} \times 2.5$ ) / 0.06	{ av. 130% cv. —

### 4.3 河川水および工場排水への応用

河川水 4 試料 (No.2~5) および工場排水 (No.1) について本法 (UV- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), フェノールジスルホン酸法および Goldman 法 (UV-Gold) により硝酸イオンを定量した (表 2)。本法ではいずれの試料も炭酸ナトリウムの濃度が 0.08 から 0.4% の範囲で直線的に吸光度が低下した (図 9)。そこで濃度 0.08% と 0.4% の間の吸光度差を求め検量線より硝酸イオンを定量した。工場排水では有機汚染度が高く Goldman 法では非常に高い値となった。本法ではフェノールジスルホン酸法による値と比較しても有機物による妨害は少ないといえる。

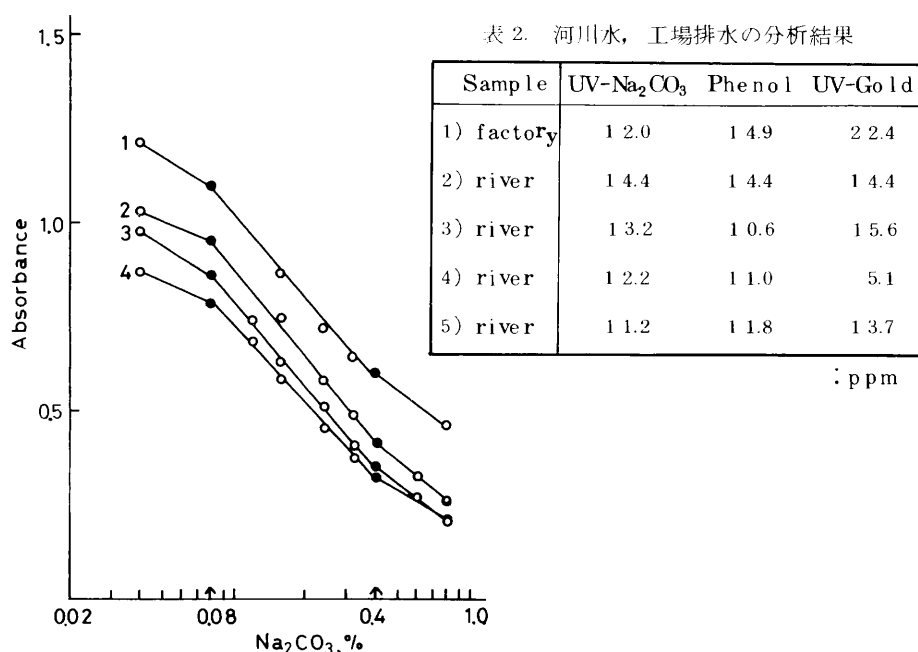


図 9. Relation between absorbance of river waters and concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### 5. 考 察

炭酸ナトリウム溶媒による硝酸イオンの紫外部における吸収強度の低下度を測定して河川水および工場排水の硝酸イオンを定量した。前回の塩酸による方法よりもさらに簡便で感度が良かった。硝酸イオンの持つ 200nm 付近の吸収極大は窒素原子の孤立電子対による  $n \rightarrow \pi^*$  遷移に基づくものといえるが、本実験で測定した炭酸ナトリウム溶液の溶媒効果の機構、さらに 3.1 で明らかとなった酸性およびアルカリ性溶液の溶媒効果、すなわち酸では一塩基酸である塩酸が二塩基酸である硫酸より大きな変化を示し、一方塩基では逆に二酸

塩基である炭酸ナトリウムが一酸塩基である水酸化カリウムよりも大きな変化を示した理由についてはさらに研究を進めたい。

環境水の紫外吸収スペクトルは種々の溶存物質の反映であり、今回一部の試料でみられた炭酸ナトリウム濃度が非常に低い領域（0.08%以下）における急激な吸収強度の低下は界面活性剤中に存在するカルボニル基やスルホン基などの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収に原因するとみられる。したがってこの濃度範囲における吸収強度の低下度を測定すれば界面活性剤の定量が可能と考えられ今後検討したい。

## 文 献

- 1) E. Heinerth : Chem. Abstr. , **57**, 10949 (1962)。
- 2) L.J. Schmauch , H.M. Grubb : Anal. Chem. , **26**, 308 (1954)。
- 3) V.P. Avaeenk , etal : Chem. Abstr. , **56**, 15300 (1962)。
- 4) 小倉紀尾 : 水処理技術 , **16**, 4 (1975)。
- 5) R.C. Hoather, R.F. Rackman : Analyst , **84**, 548 (1959)。
- 6) E. Goldman, R.Jacobs : J. AWWA : **59**, 187 (1961)。
- 7) P. Morries : Water Treat Exam , **20**, 132 (1971)。
- 8) 高橋篤 : 川崎公害研究所年報 , **4**, 45 , (1976)。
- 9) 上水試験法 , (日本水道協会) , (1970)。
- 10) H. McConnell : J. Chem. Phys. , **20**, 700 (1952)。