

ペルオキシ二硫酸カリウム分解—サリチル酸ナトリウム法 による全窒素の定量

杉崎 三男

Determination of Total Nitrogen with Sodium Salicylate After
Decomposition by means of Potassium Peroxodisulphate

Mitsuo Sugisaki

Abstract

Determination of Total nitrogen (T-N) with sodium salicylate after decomposition in an autoclave by means of potassium peroxodisulphate is described. A 50ml of sample in a 90ml of PFA vial was decomposed in 121°C for 30 minutes by adding of a 10ml of 3% potassium peroxodisulphate- 1M sodium hydroxide solution. After the decomposition of T-N by using of an autoclave, nitrate ion was determined by sodium salicylate methods. Chloride ion interfered on this method, but the extent of interference was constant up to 10mg as NaCl and the decrease of absorbance at 410 nm was about 5%. Sulphate ion did not interfere up to 200mg as Na₂SO₄. Sodium salicylate method was applied to environmental water samples (river waters, pond waters and effluents) and compared with hydrazinium sulphate and UV₂₂₀ methods. The detection limit of this method is 0.08mgT-N/l, when 2ml of decomposed sample is taken into a 50ml of beaker.

1 はじめに

F.Koroleff¹⁾やF.Nydahl²⁾によって発表されたペルオキシ二硫酸カリウムを酸化剤として用いた全窒素の分解法は広く用いられるようになった。この方法は従来の方法(総和法, デバルタ合金法など)に比べて分解時間が短く, 揮散, 外部汚染が少なく, 必要とする試薬量も少なく済むという利点を持っている。またこの酸化法の特徴はオートクレーブを用いて, 121°Cでペルオキシ二硫酸カリウムの強い酸化力によって窒素化合物を硝酸イオンに酸化することである。一部の二重結合を持った窒素化合物は分解が不十分であるが, アミノ酸やペプチドなどの多くの窒素化合物はほぼ定量的に酸化される²⁾。またペルオキシ二硫酸カリウムは高温で自己分解し, 分解液に酸化剤が残存しないので他の酸化剤のように後の除去操作を必要としない。また分解前の液性を変更することによって, 全リン, 全窒素の同時分解が可能になった^{3), 4)}。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解後の硝酸イオンの定量法として紫外部吸光光度法(UV法)^{5), 9)}, 硝酸ヒドラジン法⁹⁾, Cd-Cu還元カラム法⁹⁾, フェノール法⁹⁾, イオンクロマトグラフィー¹¹⁾などが報告されている。

UV法は220nmでの吸光度を測定する方法で, 操作は簡単であるが, 硝酸イオン以外の220nm吸収のある物質(たとえば, 未分解の有機物や臭化物イオンなど)が共存すると正の妨害となる。また硫酸ヒドラジン法は還元に長時間を要し, 硝酸イオンの還元時の温度, 時間によって硝酸イオンの還元率が変動するといわれている。Cd-Cu還元カラム法は操作は簡単であるが, カラムの活性度によって吸光度が変動する。また廃液にカドミウムが溶出し, 廃液の処理や実験室の汚染の問題がある。硝酸態窒素の定量法として菅野らによって報告されたサリチル酸ナトリウム法^{7), 8)}は濃硫酸の存在下で硝酸イオンとサリチル酸をニトロ化反応させ, 水酸化ナトリウムで反応液をアルカリ性にす

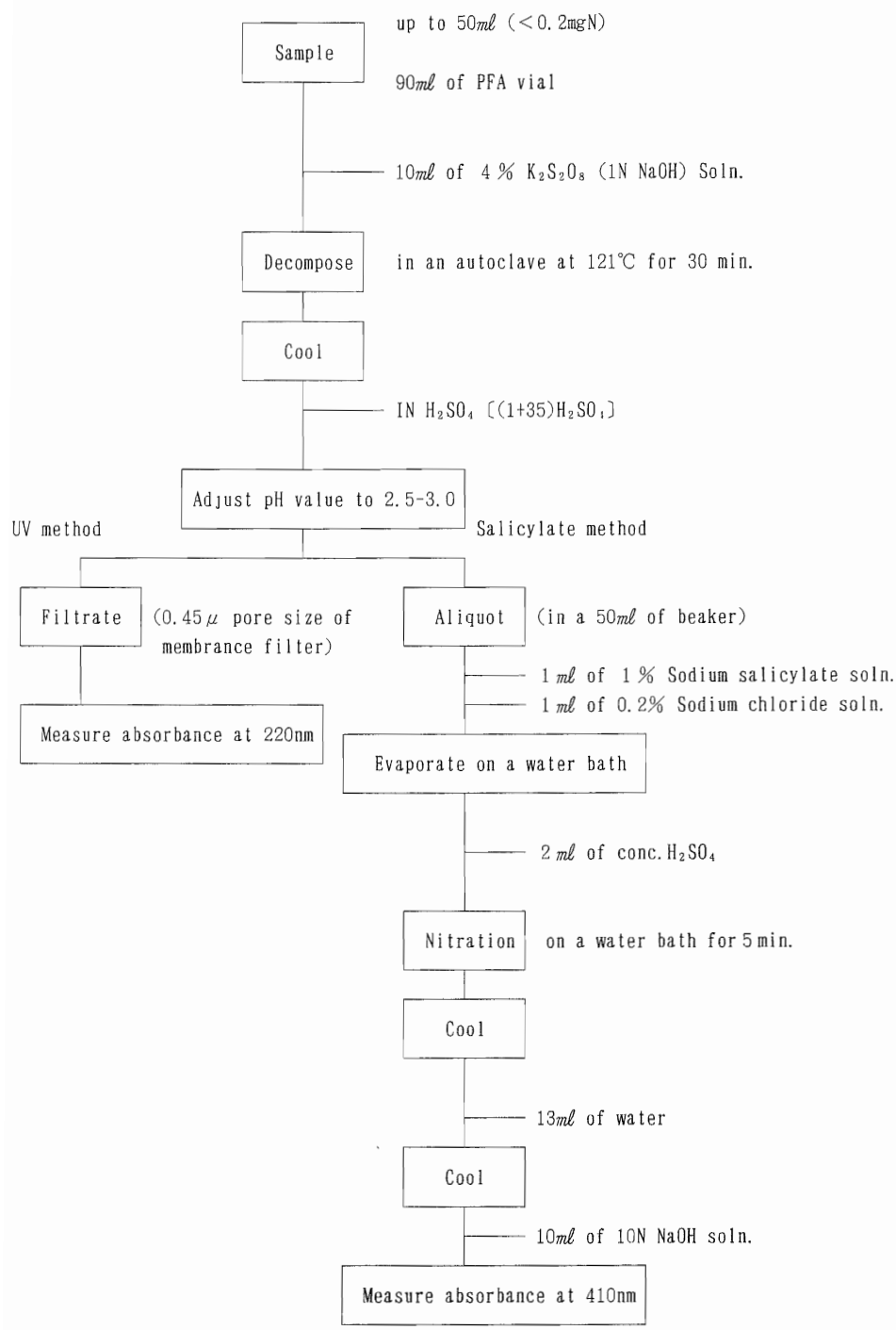


Fig.1 Flow sheet of this methods and UV₂₂₀ method

ることにより、ニトロサリチル酸のキノリド型とし、測定波長410nmで吸光光度定量する方法である。

このサリチル酸ナトリウム法は前述した方法と比べて感度は若干劣るが、比較的妨害が少なく操作が簡単であり、試料の濃縮操作が可能なので感度を上げることもできる。

本研究は告示法で規定しているUV法と併用することを可能にし、UV法での問題点を補うことができ、河川水、湖水、工場排水などの環境試料に適用し、比較的良好的な結果を得たので報告する。

2 実験

2・1 試薬

ペルオキシ二硫酸カリウム、水酸化ナトリウムは和光純薬製の全リン、全窒素分析用を、その他の試薬は試薬特級を用いた。

前処理に用いるアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム溶液は環境庁告示第140号¹⁾に従って調製した。またサリチル酸ナトリウムは1%の水溶液に調製して用いた。

2・2 器具

試料のペルオキシ二硫酸カリウムによるオートクレーブ分解に用いた容器は90mlのテフロン(PFA)バイアルで、あらかじめ希塩酸で水洗いしたものを用いた。オートクレーブは平山製作所製を用いた。その他のガラス器具は予め希塩酸で洗浄したものを用いた。

2・3 操作

ペルオキシ二硫酸カリウム-サリチル酸法による全窒素の定量のフローシートをFig.1に示す。ペルオキシ二硫酸カリウムによる前処理は環境庁告示第140号に基づき、90mlのテフロン(PFA)バイアルに試料50ml、3%ペルオキシ二硫酸カリウム(1M水酸化ナトリウム)溶液10mlを加え、オートクレーブで分解(121°C, 30min)を行った。紫外部で220nmでの吸光光度法(以後、UV法と略記)でも定量をすることを考慮して、pHメーターを用いて(1+35)硫酸でpH2.5-3に調整した。pH調整した分解液の一定量を50mlのビーカーにとり、1%サリチル酸ナトリウム溶液1ml、0.2%塩化ナトリウム1mlを加え、沸騰水浴上で蒸発乾固する。冷却後、濃硫酸2mlを加え水浴上で5分間静置する。蒸留水13mlを加え、冷却後10N水酸化ナトリウム10mlを加え、

測定波長410nmで比色定量する。

3 結果と考察

3・1 硝酸性窒素定量法としての

サリチル酸ナトリウム法の条件の検討

ペルオキシ二硫酸カリウム分解後にサリチル酸ナトリウム法で硝酸性窒素を定量する際のサリチル酸ナトリウム、硫酸、水酸化ナトリウムの試薬添加量の影響について検討を行い、結果をそれぞれFig.2,3,4に示した。

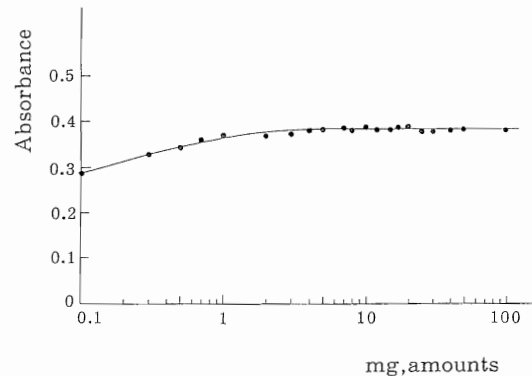


Fig. 2 Effect of amounts of sodium salicylate on the determination of $\text{NO}_3\text{-N}$

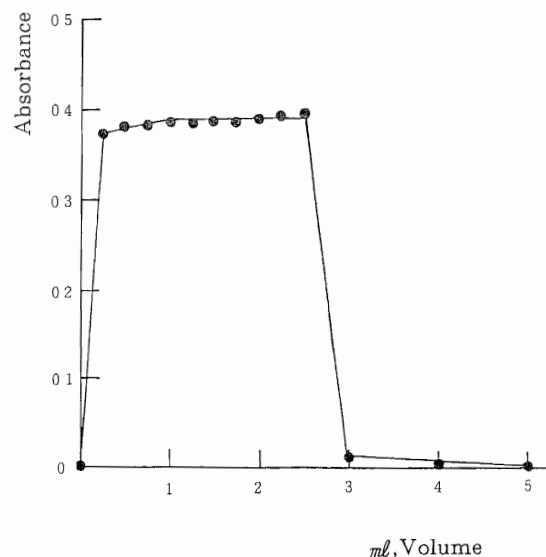


Fig. 3 Effect of volumes of sulphuric acid on the determination of $\text{NO}_3\text{-N}$

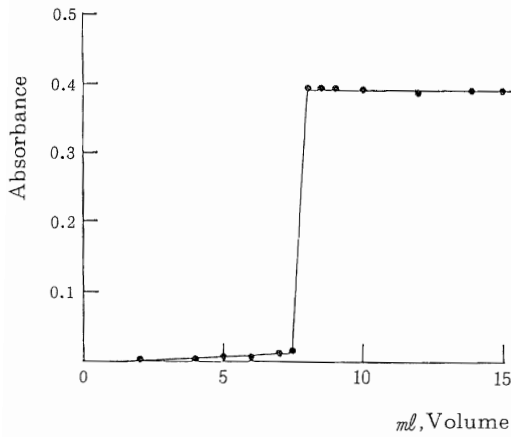


Fig. 4 Effect of volumes of 10N NaOH solution on the determination of $\text{NO}_3\text{-N}$

50mlのビーカーに硝酸態窒素 $10\mu\text{g}$ を取り、サリチル酸ナトリウムを0から100mgまで添加量を変えて吸光度に与える影響を調べた。サリチル酸ナトリウムの添加量の0.1mgから5mgの範囲では吸光度は増加する(Fig.2)。5mg以上の添加量では吸光度は一定となった。従って、サリチル酸ナトリウムの添加量を10mgとした。

サリチル酸ナトリウムをニトロ化するために硫酸を添加する必要がある。硫酸を添加すれば、ニトロ化反応が起こることは明らかである(Fig.3)。定量的にニトロ化するためには1ml以上の硫酸を添加する必要があるが、3ml以上では吸光度を急激に低下させる。これはニトロ化反応の後に、10N NaOH 10mlを添加した時に液性がアルカリ性にならなければならない。硫酸の添加量3ml以上では最終的にアルカリ性にならないことによる。従って、硫酸の添加量は2mlとした。

また硫酸2mlの添加に対して10N水酸化ナトリウム溶液は、7.5ml以上添加したとき吸光度は一定となる(Fig.4)。従って以後の操作では10mlの水酸化ナトリウムを添加した。これらの条件は菅野らによって報告されたものと一致した。

3・2 酸の種類について

全窒素定量法としてUV法とサリチル酸ナトリウム法を併用できるように、選択する酸はUV法に影響を与えないと同時にサリチル酸ナトリウム法においても影響を与えないものでなければならない。pH調整用の酸を告示法(UV法)で示されている(1+11)HClと共に(1+35) H_2SO_4 を用いて検討した。Fig.5からUV

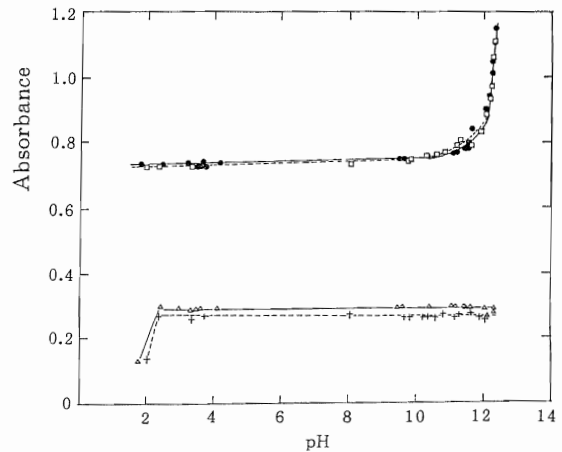


Fig.5 Effect of pH on this method and UV method

this method —+—: (1+11) HCl,
 —△—: (1+35) H_2SO_4
 UV method —●—: (1+11) HCl,
 —□—: (1+35) H_2SO_4

法では硫酸、塩酸を用いてもpHが11以上では高い吸光度を示し、pHが1.8から10までの範囲では吸光度に差はなく、一定となった。また、サリチル酸ナトリウム法ではpHが2.2から12までの範囲では吸光度は一定であった。pHが2以下では吸光度は低下する。これは蒸発乾固の過程での硝酸塩の揮散によるものと思われる。また塩酸を用いた場合、硫酸に比べてやや低い吸光度を示した。これは中和によって生成したNaClの影響であると思われる。従って、pH調整用の酸はUV法、サリチル酸法とも影響のなかった(1+35)硫酸を用いて、その範囲は2.5-3.0とした。

3・3 共存する塩の影響

生成する塩の影響についてFig.6に示した。その結果硫酸ナトリウムは0.1-220mgまで吸光度は一定であり、その範囲ではサリチル酸ナトリウム法に影響を与えない。塩化ナトリウムでは2-10mgでは、吸光度の減少は5%程度で一定であった。それ以上では、吸光度の減少が認められた。これは硫酸の添加によって硝酸塩が塩化ニトロシルとなって揮散するためと思われる。従って、硫酸を分解液のpHの調整に用いて、塩化ナトリウムの影響を一定にするために0.2%NaCl溶液、NaCl10mgまで影響を与えないので、試料中の塩化物イオン濃度は約3300mg/lに相当する。従って淡水の河

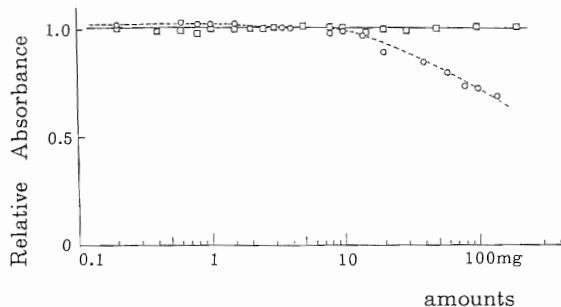


Fig. 6 Effect of amounts of co-existing salts on the determination of $\text{NO}_3\text{-N}$
 -□- : Na_2SO_4 , -○- : NaCl

川水や湖沼水、工場排水に適用することが可能と思われる。

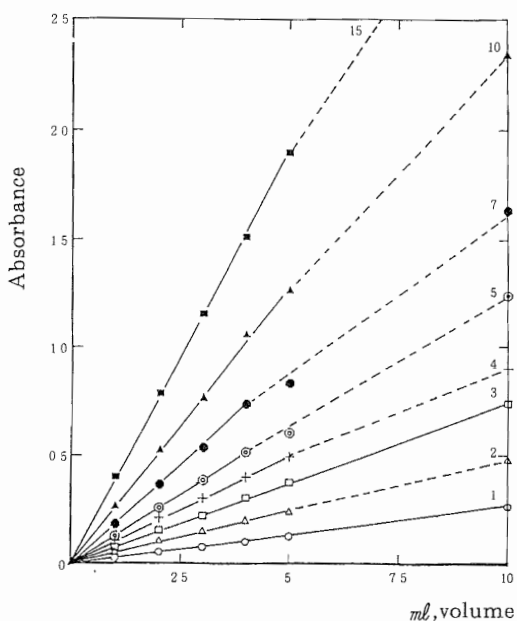


Fig. 7 Effect of volumes of decomposed sample on this method
 pH adjustment : (1+11) HCl
 Numbers in this figure denote volume take of decomposed solution
 Broken lines indicate that T-N concentration was not proportional to absorbance at 410nm

3・4 分解液の分取量の影響と検量線

サリチル酸ナトリウム法は蒸発乾固の過程があるので、分解液の分取量を多くすることによって、濃縮することが可能である。pH調整用として上記の酸を用い、T-N 1-15 mg/lについて、分取量を1-10ml変化させて影響を調べた。結果を塩酸、硫酸についてFig. 7, 8に示した。その結果、塩酸をpH調整用として用いた場合、分取量 5 ml程度までは吸光度は比例的に増加するが、それ以上では生成した塩化ナトリウムによって、吸光度が低下する。また硫酸を用いた場合、分取量を 10mlとしても、吸光度は比例関係を保った。

pH調整用の酸として硫酸、塩酸を用いた時の検量線をそれぞれFig. 9, 10に示した。全窒素濃度0-10mg/lについて検量線を作成した。図中の数字は分取量を示している。その結果、どちらの酸を用いても全窒素と吸光度に比例関係が認められた。しかし3・4で述べた塩化ナトリウムの影響によって硫酸に比べて検量線の傾きが若干小さくなった。

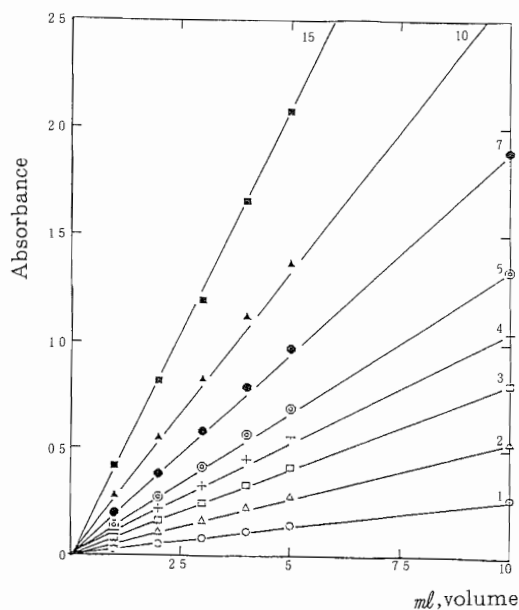


Fig. 8 Effect of volumes of decomposed sample on this method
 pH adjustment : (1+35) H_2SO_4
 Numbers in this figure denote volume take of decomposed solution

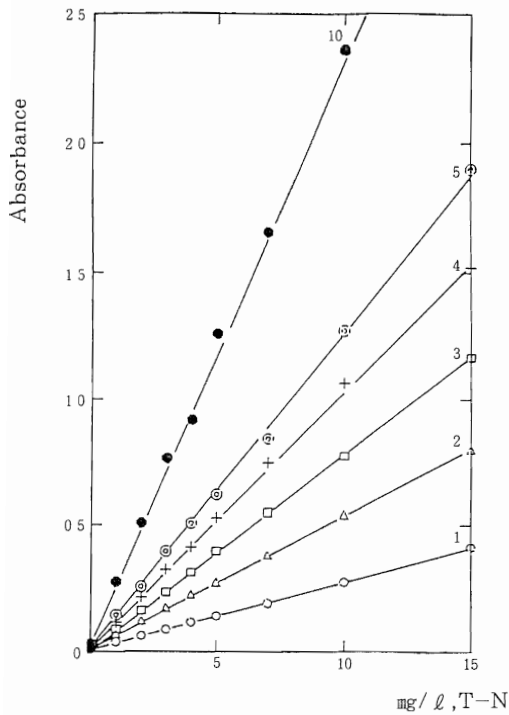


Fig.9 Plots of absorbance at 410nm vs. T-N concentrations
pH adjustment : (1+11) HCl
Numbers in this figure denote T-N concentration(mg/ℓ) of decomposed solution

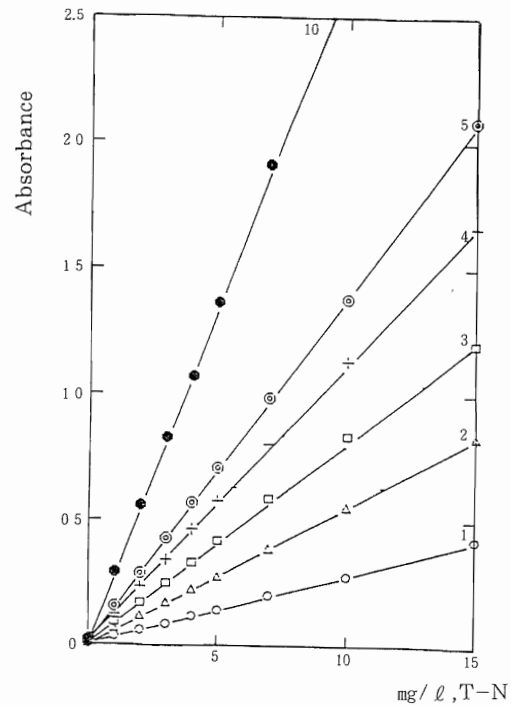


Fig.10 Plots of absorbance at 410nm vs. T-N concentrations
pH adjustment : (1+35) H₂SO₄
Numbers in this figure denote T-N concentration(mg/ℓ) of decomposed solution.

3・5 環境試料への適用

ペルオキシ二硫酸分解した後にサリチル酸ナトリウム法による全窒素の定量を実際の試料（河川水、湖沼水、工場排水）に適用した。同時に硫酸ヒドラジン法、UV法でも定量を行い、結果を比較した。

硫酸ヒドラジン法、UV法とサリチル酸ナトリウム法を比較した散布図をそれぞれFig.11,12に示した。硫酸ヒドラジン法との比較は試料数22で濃度範囲は0.7-13 mg T-N/ℓで相関係数は0.999（回帰式： $[T-N_{s,1}] = 1.007 \times [T-N_{h,2}] - 0.070$ ）であった。またUV法とは試料数90で濃度範囲0.5-22mg T-N/ℓで相関係数は0.999（回帰式 $[T-N_{s,1}] = 1.022 \times [T-N_{u,2}] + 0.001$ ）であった。

本法は多量に塩化ナトリウムを含むような試料以外の環境試料で、全窒素を定量することが可能であった。また、本法の検出限界は0.08mg T-N/ℓであった。

4 まとめ

ペルオキシ二硫酸カリウムによるオートクレーブ分解後の全窒素の定量法にサリチル酸ナトリウム法を適用した。共存塩として硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムについて本法に与える影響を調べた。その結果、硫酸ナトリウムは200mgまで影響を与えなかったが、塩化ナトリウムは吸光度の減少が認められ、2-100mgで影響が一定になった(5%程度の減少)。

分解液の調整用の酸として(1+35)H₂SO₄を用いることによって、塩化ナトリウムの影響を一定にすることが可能であった。また環境試料に適用し、硫酸ヒドラジン法とUV法と比較した結果、良好な結果が得られた。また本法の全窒素の検出限界は0.08mg/ℓであった。

参考文献

- 1) Koroleff F. : Determination of total nitrogen in natural waters by means of persulfate oxidation, Int. Counc. Explor. Sea (ICES). Pap. C. M. (1969)
- 2) Nydahl F. : On the peroxydisulphate oxidation of total nitrogen in waters to nitrate, Water Research, 12, 1123-1130 (1978)
- 3) 細見正明・須藤隆一 : 過硫酸カリウムによる同時分解法を用いたリンと窒素の定量, 用水と廃水, 25, 250-255 (1983)
- 4) 清水典徳 : ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いたし尿処理水中の窒素・リンの同時定量法, 埼玉県公害センター年報, [12], 190-193 (1985)
- 5) 石谷寿ら : アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外線吸光測定法による水試料中の全窒素の測定, 水質汚濁研究, 6, 51-58 (1983)
- 6) 佐藤正光ら : ペルオキシ二硫酸カリウム分解-フェノール法による水中の全窒素測定, 用水と廃水, 26, 965-970 (1984)
- 7) Caron H. and Raquet D. : Dosage nitrate les e aux un reactif sulfosalicylique, Bull. Soc. Ch em., 1025-1027 (1910)
- 8) 菅野三郎ら : サリチル酸ナトリウム法による水中の硝酸性窒素の定量法, 衛生化学, 14, 24-29(1968)
- 9) 環境庁水質保全局 : 水質分析方法検討試験報告書 (全リン・全窒素), 昭和57年 5月
- 10) 環境庁告示140号付表7(1982)
- 11) 高見勝重ら : 河川水及び工場排水中の全窒素・全リンのイオンクロマトグラフィーによる定量, 分析化学, 31, 362-367 (1982)

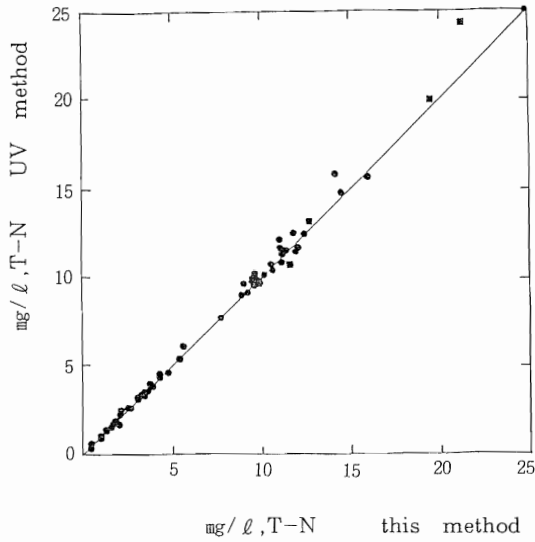


Fig.11 Comparison between sodium salicylate and UV methods
 $[T-N_{sal}] = 1.002 \times [T-N_{UV}] + 0.001$
 Correlation factor : 0.999(n=90)

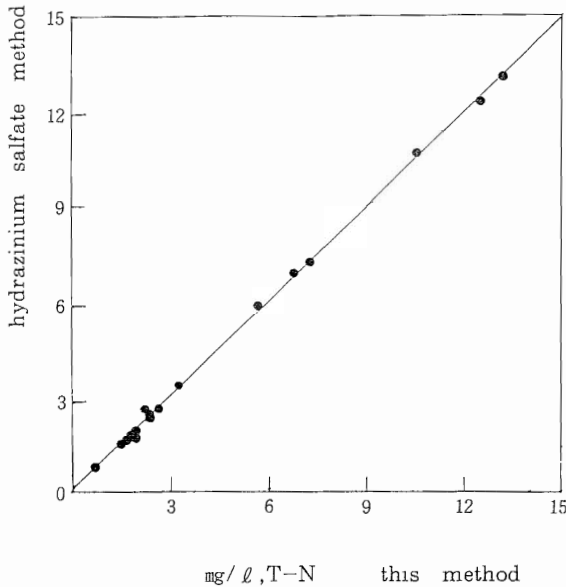


Fig.12 Comparison between sodium salicylate and hydrazinium sulfate methods
 $[T-N_{sal}] = 1.007 \times [T-N_{H_2S_2O_8}] + 0.07$
 Correlation factor : 0.999(n=22)