

全窒素の酸化分解・UV・VIS 同時検出フローインジェクション分析

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)
[共同研究者] 村上博哉 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

本研究は、環境水及び工場排水中の全窒素分析において、これまでにない複数検出器を備えたフローインジェクション分析 (FIA) 法を開発するものである。分析の現場において全窒素を定量する際、大凡の濃度や共存物質が判明している場合には、分析法の特性に応じて UV 検出法あるいは銅-カドミウムカラム還元/VIS 検出法が選択される。しかし、完全に未知試料の場合、両法の測定値を得てクロスチェックする必要がある。そこで、UV と VIS 双方の検出器をオンライン化した FIA システムを構築した。本 FIA 法を用いれば、環境計量証明事業所などの機関において、分析値を効率的に生産できる。なお、本研究の成果は学術性を考慮して、分析化学誌に投稿された。ここではその一部について紹介する。

研究分野：分析化学，環境化学

キーワード：環境分析，排水分析，全窒素，吸光光度分析，フローインジェクション分析

1. 研究開始当初の背景

JIS K 0102「工場排水試験方法」には試料水の種類や濃度に応じた全窒素の定量法が複数記載されている。例えば試料水中の全窒素を酸化分解によりすべて硝酸イオン (NO_3^-) とし、これ自身の UV 吸収を測定する簡便な方法である。この方法は、比較的高濃度の全窒素定量に向いているが、海水試料には適さない。海水に含まれる臭化物イオンが UV 吸収をもつためである。かつこれが酸化分解によって臭素酸イオンとなり、これも UV 吸収をもつ。このような場合には、酸化分解後に NO_3^- を銅-カドミウム還元カラムによって亜硝酸イオン (NO_2^-) に還元して、アゾ色素を生成させる VIS 検出法を適用するほかない。しかし試料水が完全に未知な場合もあり、分析現場ではより確実な定量値を得るためには、UV 検出法と VIS 検出法の二法を相補的に行なわなければならないことがある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、上述の背景を踏まえ、UV 検出器と VIS 検出器を 1 つの分析システムに組み込んだフロ

ーインジェクション分析 (FIA) 法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

図 1 に全窒素のオンライン酸化分解・UV・VIS 同時検出 FIA システムの概念図を示す。硝酸態窒素 (N-NO_3^-) 標準液あるいは実試料溶液を水のキャリアーに注入し、塩基性下のペルオキソ二硫酸溶液と合流させ、 145°C に加熱された反応コイルに導く。この反応コイル内において全窒素の NO_3^- への酸化分解を進行させ、塩酸(1+24)と合流させることにより、溶液の pH を $2.00\sim 3.00$ とし、UV 検出器に導き 220 nm における吸光度を測定する。

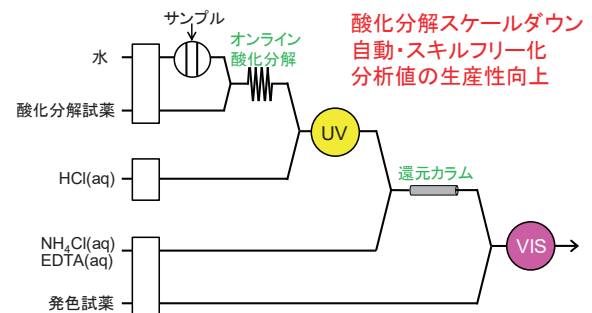


図1 全窒素のオンライン酸化分解・UV・VIS同時検出FIAシステム

UV 検出器から排出された溶液を直ちに EDTA を含む塩化アンモニウム (NH_4Cl) 溶液 (pH 9.05) と合流させ、銅-カドミウム還元カラムに導入し、 NO_3^- を NO_2^- に還元する。この溶液をスルファニルアミドと *N*-1-ナフチルエチレンジアミン溶液と合流させ、VIS 検出器により 540 nm における吸光度を測定した。ここで述べた一連の操作は、標準液あるいは実試料溶液を注入するだけでよく、すべてオンラインで自動的に行われる。

4. 研究成果

(1) pH 条件の検討

NO_3^- の UV 検出は pH 2.00~3.00 において行う必要がある。JIS K 0170-3「流れ分析法による水質試験方法—第 3 部：全窒素」では、塩基性下のペルオキソ二硫酸の流れに塩酸(1+24)を合流させることにより、この pH 範囲への調整を行う。本実験ではこれを参考に同濃度の塩酸を合流させることにより、この至適 pH となることを確認した。一方、UV 検出を終えた pH 2.00~3.00 の溶液をそのまま銅-カドミウム還元カラムに導くとカラム充填物の溶出が起きてしまうので(金属の溶解)、EDTA を含む塩基性下の NH_4Cl 溶液を合流させて溶液の pH を 8.00~8.50 にしてから同還元カラムに通液する必要がある。検討の結果 pH 9.05 に調整した NH_4Cl 溶液を送液することにより、至適 pH になることを確認した。

(2) 検量線と窒素含有模擬試料の回収率

図 2 に UV 検出器で得られたフローシグナルを示す。図 2 に示すように直線性の良好な検量線が得られる。図 2 の左方のシグナルは、窒素含有の模擬試料(尿素、酢酸アンモニウム、グリシン、スルファニル酸)溶液を注入したときのシグナルである。すべての試料の窒素濃度は 1.0 mg L^{-1} であるので、硝酸体窒素標準液 1.0 mg L^{-1} のピーク高と同じであれば、100%の回収率となる。図 2 に示すように、 $\pm 10\%$ 未満の差異に収まったので、良好な回収率と判断できる。

図 3 は VIS 検出器を用いて同時に得られたシグナルである。併行精度も良好で、同じく回収率はほぼ $100 \pm 10\%$ となった。

確立した FIA システムで 16 種の河川水試料中の全窒素を定量したところ、UV・VIS 両検出器による定量結果はいずれも、現行 JIS K 0102 の「45.4 銅カドミウム

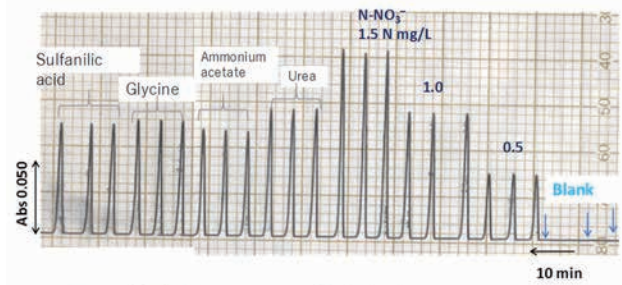


図2 UV検出器によって得られたフローシグナル

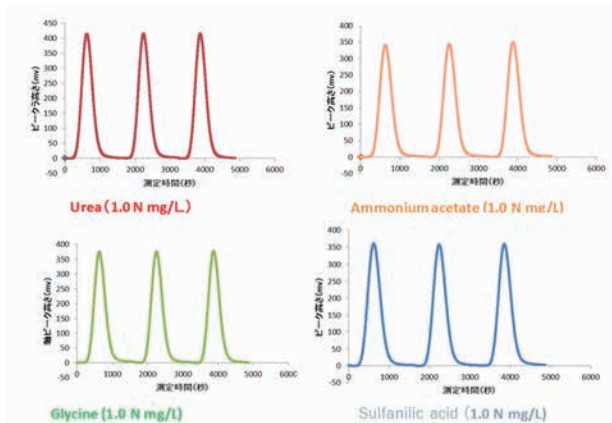


図3 VIS検出器によって得られたフローシグナル

カラム還元法」とよく一致した。従って本法が実分析法として有用であることが明らかとなった。今後、本法が JIS 化・公定法化され、実現場で利用されることが期待される。