アナリティカルレポート

ペルオキシ二硫酸塩分解/モリブデン青法による海水中の 全リン定量における塩素の妨害とその除去

藤田 真吾¹, 中村 栄子^{®2}

Interference from chlorine and its elimination on the determination of total phosphorus in sea water by the peroxodisulfate digestion/ molybdenum blue method

Shingo FUJITA¹ and Eiko NAKAMURA²

¹ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-2, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501

² Department of Environment Sciences, Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University, 79-2, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501

(Received 31 May 2004, Accepted 16 July 2004)

Interference with chlorine on the formation of molybdenum blue was studied to determine the total phosphorus in sea water. When a sample containing chloride ion was digested with peroxodisulfate, chlorine was produced. The molybdenum blue formed in the absence of chlorine had absorption maxima at 880 and 710 nm, and the molar absorptivity at 710 nm was less than that at 880 nm. However, one of the absorption maxima of the molybdenum blue formed in the presence of chlorine shifted from 710 nm to 730 nm, and its molar absorptivity was larger than at 880 nm. The interference could be eliminated by boiling the digested sample and increasing the concentration of ascorbic acid in a mixed-reagent solution prepared by mixing acidic molybdate with ascorbic acid, but could not be eliminated by the addition of a sodium hydrogen sulfite solution.

Keywords : phosphomolybdenum blue ; interference of chlorine on molybdenum blue method ; digestion with peroxodisulfate.

1 緒 言

リン化合物は環境水の富栄養化と深くかわり、閉鎖海域の水質保全のために、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の3海域に対して、全リンの総量規制が始まっている。全リンの定量では、ペルオキシ二硫酸塩による加熱分解で環境水に含まれる様々な形態のリン化合物をリン酸イオンに変えた後、これをモリブデン青吸光光度法で測定する方法が多

く用いられている^{1)~3)}。ペルオキシ二硫酸塩としては、カリウム塩^{1)~3)}、アンモニウム塩が用いられ²⁾、また、試料の液性としては、中性¹⁾、硫酸酸性²⁾³⁾の両方が用いられている。海水のように塩化物イオンを多量に含む試料を硫酸酸性として、ペルオキシ二硫酸塩による分解を行うと、多量の塩素が生じ、モリブデン青の発色を妨害する⁴⁾。このため、発色に先立って亜硫酸水素ナトリウムの添加¹⁾や煮沸³⁾による塩素の除去が行われる。また、中性試料として分解を行った場合でも、ペルオキシ二硫酸塩が水を酸化する結果、分解中に試料のpHが下がって、塩素が発生することが考えられる⁴⁾。本研究では、海水の全リン定量のために、ペルオキシ二硫酸塩の加熱分解時に発生する酸化性

¹ 横浜国立大学環境情報学府：240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

² 横浜国立大学教育人間科学部：240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

物質として塩素の発生量を調べ、その除去方法を検討することを目的とした。

2 装置及び試薬

2.1 装置

分光光度計は、島津製 UV-1650PC を用いた。高压蒸気滅菌器はイワキ製 ACV-2045 を用いた。

2.2 試薬

リン酸イオン標準溶液、酒石酸アンチモニルカリウム 1/2 水和物 (0.24 g/l) - 硫酸 (2.88 M) - モリブデン酸アンモニウム四水和物 (12 g/l) の溶液 (以下、モリブデン酸溶液と記す)、アスコルビン酸溶液 (72 g/l 又は 144 g/l) はそれぞれ JIS 法¹⁾に準じて調製した。モリブデン酸溶液と 72 g/l あるいは 144 g/l のアスコルビン酸溶液を体積 5 : 1 で混合して発色混合溶液 I 及び II を調製した。亜硫酸水素ナトリウム溶液 (50 g/l) は、亜硫酸水素ナトリウム 5 g を水に溶かして 100 ml とした。ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 (40 g/l) は、窒素・リン測定用ペルオキシ二硫酸カリウム 4 g を水に溶かして 100 ml とした。ペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液 (33.8 g/l) は、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 3.38 g を水に溶かして 100 ml とした。なお、水はイオン交換後蒸留したものを、試薬は特別に記しているものを除いて市販特級品を用いた。

3 実験操作

塩化ナトリウム濃度 0 ~ 3 w/v% の試料溶液 (0 ~ 225 µg のリン酸イオンを含む) 50 ml をガラス製耐圧瓶に取り、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 10 ml を加えて、120℃、30 分間の加熱分解を行った。分解後、試料溶液 25 ml あるいは 20 ml ずつを分取した。分取した溶液の一つを用いて、よう素滴定法で溶液中の残留塩素を測定した。もう一つの分取溶液については、発色混合溶液 I を 2 ml 加え、JIS 法に従ってモリブデン青を生成させ、その吸光度あるいは吸収スペクトルを測定した。また、加熱分解した試料溶液を別途調製して、発色混合溶液 I の代わりに発色混合溶液 II を 2 ml 加えた場合、加熱分解した試料溶液に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加して、あるいは試料溶液を煮沸して塩素を除去した後、発色混合溶液 I を加えた場合についてもモリブデン青を生成させて吸光度や吸収スペクトルを測定した。更にペルオキシ二硫酸カリウム溶液の代わりにペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液を用いた場合についても同様に検討を行った。

4 結果及び考察

4.1 ペルオキシ二硫酸塩による加熱分解時に発生する塩素

ペルオキシ二硫酸塩としてカリウム塩及びアンモニウム塩を用いて、塩化ナトリウム 3 w/v% を含む試料溶液を 3 の操作に準じて加熱分解し、分解中に生成して試料溶液中に残留する塩素を測定した。分解後の試料溶液の塩素濃度は、カリウム塩での分解では 130.1 ± 6.5 mg Cl/l ($n = 8$)、アンモニウム塩での分解では 0 mg Cl/l ($n = 5$) であった。また、硫酸 (0.5M) 0.5 ml を加えた試料溶液を、カリウム塩で分解した場合の塩素濃度は 408.3 ± 12.7 mg Cl/l ($n = 3$) であった。なお、耐圧瓶のふたをとることで生成した塩素の一部が失われたと考えられるが、測定値は生成量を反映していると判断した。カリウム塩での分解において、中性試料の場合は塩素の生成は少ないとの報告もみられるが⁴⁾、本結果から中性試料でも多量の塩素が生成することが分かった。これは、ペルオキシ二硫酸塩が水を酸化することにより、水素イオンが生成して試料溶液の pH が低くなるためである。分解後の試料溶液の pH は約 1.5 であった。アンモニウム塩を用いた場合に、分解後の試料に塩素が存在しなかったのは、生成した塩素がアンモニウムイオンの酸化に消費されたためと考えられた⁵⁾。

4.2 塩素共存下でのモリブデン青の生成

アンチモン共存下でアスコルビン酸を還元剤とするモリブデン青は、880 nm と 710 nm に吸収極大を有し、前者でのモル吸光係数が、後者のそれより大きいことが知られており、その比は約 1.33 である⁶⁾。塩化ナトリウム濃度 0 ~ 3 w/v% のリン酸イオン試料溶液を 3 に従って加熱分解した後、発色混合溶液 I を用いてモリブデン青を生成させた。波長 880 nm と 710 nm での吸光度及び 900 ~ 600 nm での吸収スペクトルを測定した。ペルオキシ二硫酸カリウムで分解した後、発色させた場合の吸収曲線の一部を Fig. 1 に示す。分解した試料溶液に塩素を含まない場合のモリブデン青の吸収曲線は、Fig. 1 の曲線 2 に示されるように、リン酸イオン標準溶液の吸収曲線 1 と一致した。一方、塩化ナトリウム濃度 3 w/v% のリン酸イオン試料溶液を分解して、分解後の溶液に塩素を含む場合の吸収曲線は、Fig. 1 の曲線 3 に示されるように、標準溶液のそれとは異なり、710 nm 付近の吸収極大が 730 nm 付近にシフトし、吸光度も増大した。また、この場合、880 nm 付近での吸光度は減少したが、710 ~ 730 nm 付近での増大に比べて、減少は小さかった。この吸収曲線の変化は、分解時に生成した塩素によると推定された。

波長 880 nm と 710 nm での吸光度比を求め、その比を比較して生成したモリブデン青が通常のモリブデン青であ

るかどうかを調べた。結果を Table 1 に示す。

カリウム塩での分解では、最終発色溶液 27 ml 中のリン酸イオンが 25 μg であれば、塩化ナトリウム 3 w/v% を含む試料溶液を分解して塩素が多量に生成した場合でも、吸光度比は標準溶液のそれとほぼ同じとなり、塩素による妨害を受けずに、通常のもリブデン青が生成していると推定された。発色溶液中リン酸イオン 50 μg を含む場合は、塩化ナトリウム濃度 1 w/v% の試料の分解溶液であっても、

Fig. 1 Absorption spectra of molybdenum blue formed in the presence of chlorine

PO_4^{3-} : 60 $\mu\text{g}/27 \text{ ml}$; 1: phosphate standard solution, 2: digested solution not containing chlorine, 3: digested solution containing chlorine

吸光度比は小さくなった。このときの吸収曲線は、標準溶液のそれとは大きく異なり、Fig. 1 の曲線 3 と同じように 730 nm 付近に大きな吸収極大を有し、塩素がモリブデン青の生成を妨害していると考えられた。

アンモニウム塩によって塩化ナトリウム濃度 3 w/v% の試料溶液を分解した場合は、4・1 で述べたように、塩素は発生せず、発色溶液中リン酸イオンが 50 μg までは、吸光度比や吸収曲線は標準溶液の場合と同じになり、通常のもリブデン青が生成していると考えられた。しかし、リン酸イオンが 60 μg 以上になると、塩素が共存しないのにもかかわらず、吸光度比が小さくなり、吸収曲線は 730 nm 付近に吸収極大が現れる変化を示した。この変化の程度は、カリウム塩で分解した場合と比べると小さかった。しかし、塩素が生成しないのにもかかわらず、吸光度比や吸収曲線が変化したことから塩素以外にも妨害する物質が存在することが考えられた。

4・3 加熱分解時に生成する塩素の除去

塩化ナトリウム濃度 3 w/v% のリン酸イオン試料溶液を加熱分解し、生成した塩素を 3 に従って除去した後、発色混合溶液 I を用いてモリブデン青を生成させ、4・2 と同様に吸光度比や吸収曲線を用いて、除去しなかった場合や標準溶液でのモリブデン青と比較した。また、分解後の試料溶液を、発色混合溶液 II を用いても発色させ、同様に標準溶液のモリブデン青と比較した。吸光度比の結果を Table 2 に示す。塩素の除去操作を行わないと、吸光度比は小さくなったが、煮沸による塩素の除去を行った場合

Table 1 Color development of molybdenum blue after sample digestion with peroxodisulfate

PO_4^{3-} in sample ^{a)} / μg	NaCl in sample ^{a)} , w/v%	Added peroxodisulfate solution	Formed chlorine mg Cl/l	Volume of the digested sample/ml	PO_4^{3-} in the digested sample/ μg	Absorbance ratio of 880nm to 710nm
60	0		0	25	25	1.38
60	1	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln. (40 g/l) 10 ml	6.5	25	25	1.38
60	2		29	25	25	1.38
60	3		76	25	25	1.35
120	0		0	25	50	1.38
120	1	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln. (40 g/l) 10 ml	5.7	25	50	0.98
120	2		16	25	50	0.96
120	3		65	25	50	0.80
225	0	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln. (40 g/l) 10 ml	0	20	75	1.38
225	3		22	20	75	1.09
225	3		64	20	75	0.95
150	0	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln (33.8 g/l) 10 ml	0	20	50	1.38
150	3		0	20	50	1.36
0	0	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln (33.8 g/l) 10 ml	0	20	60 ^{b)}	1.36
0	3		0	20	60 ^{b)}	1.29
0	0	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ soln (33.8 g/l) 10 ml	0	20	80 ^{b)}	1.36
0	3		0	20	80 ^{b)}	1.09

a) Sample volume 50 ml; b) Phosphate standard solution was added to the digested sample.

Table 2 Color development of molybdenum blue after removal of chlorine

NaCl in sample, w/v%	Peroxodisulfate	Cl ₂ in the digested sample ^{a)} , mg as Cl	PO ₄ ³⁻ in the digested sample ^{a)} , μg	Removal of chlorine	Absorbance ratio of 880 nm to 710 nm
0	Potassium salt	0	50	without removal	1.36
				with 0.5 ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	1.38
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.38
				by boiling for 10 min	1.36
3	Potassium salt	1.3	50	without removal	1.16
				with 0.5ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	0.83
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.36
				by boiling for 10 min	1.36
0	Potassium salt	0	75	without removal	1.37
				with 0.5 ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	1.38
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.38
				by boiling for 10 min	1.36
3	Potassium salt	0.44	75	without removal	0.95
				with 0.5 ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	0.93
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.32
				by boiling for 10 min	1.31
0	Ammonium salt	0	50	without removal	1.35
				with 0.5 ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	1.33
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.35
3	Ammonium salt	0	80	without removal	1.09
				with 0.5 ml NaHSO ₃ solution (50 g/l)	1.09
				with mixed reagent solution II ^{b)}	1.36

a) 20 ml; b) Mixed reagent solution II was prepared by mixing acidic molybdate solution with ascorbic acid solution (144 g/l) in a volume ratio of 5 : 1.

は、吸光度比は標準溶液のそれとほぼ一致し、塩素による妨害が除去されることが分かった。また、アスコルビン酸濃度を2倍にした発色混合溶液IIを用いた場合も、吸光度比は標準溶液のそれとほぼ一致し、通常のリブデン青が生成することが分かった。

一方、塩素を除去するために亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加した場合は、除去操作をしなかった場合よりも吸光度比は小さくなり、吸収曲線における730 nm付近の吸光度も更に増大して妨害が除去できないばかりか、妨害が大きくなることが分かった。塩素が生成しないアンモニウム塩の分解で、亜硫酸水素ナトリウム添加による妨害が見られたことから、亜硫酸水素ナトリウムでは還元されにくく、アスコルビン酸では還元可能な塩素以外の酸化性物質が分解時に生成することが考えられた。なお、塩化ナトリ

ウムを含まない試料溶液を分解して亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加した場合は、吸光度比が1.33～1.38となり、亜硫酸水素ナトリウムによる妨害は見られなかった。

以上のことから、ペルオキソ二硫酸塩によって塩化ナトリウムを含む試料溶液を加熱分解すると、塩素などの酸化性物質が生成し、高濃度のリン酸イオンにおけるリブデン青の生成を妨害すること、この妨害除去を亜硫酸水素ナトリウム溶液で行うと、その妨害を防ぐことができないばかりか、増大させることが分かった。塩素などの酸化性物質及び亜硫酸水素ナトリウムのリブデン青生成への影響は、ペルオキソ二硫酸塩としてカリウム塩を用いたほうがアンモニウム塩を用いた場合よりも大きかった。海水など塩化物イオンを多量に含む試料中の全リン定量の加熱分解には、ペルオキソ二硫酸塩としてアンモニウム塩を用い、

分解後の酸化性物質の除去は, アスコルビン酸濃度を 2 倍にした発色混合試薬を用いればよいことが分かった.

(2003 年 9 月, 日本分析化学会)
第 52 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1998).
- 2) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th. ed. (1998).
- 3) ISO 6878: Water Quality-Spectrophotometric determination of phosphorus using ammonium molybdate- (1998).
- 4) 並木 博: 詳解工場排水試験方法, p. 324 (1999).
- 5) G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治訳: “定性分析化学 II”, p. 218 (1964), (共立出版).
- 6) S. J. Eisenrich, J. E. Going: *Anal. Chim. Acta*, **71**, 393 (1974).