技術論文

高交換容量の陰イオン交換カラムを用いる紫外検出イオンクロマトグラフィーによる海水中の全窒素の定量

中村 栄子^{®*}, 井上 順子^{*}, 並 木 博^{**}

Determination of total nitrogen in seawater by ion chromatography using a high-capacity anion exchange column and a UV-detector

Eiko NAKAMURA, Junko INOUE^{*} and Hiroshi NAMIKI^{**}

^{*}Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240

^{**}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kogakuin University, 2665-1, Nakano-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192

(Received 10 January 1996, Accepted 22 February 1996)

Determination of nitrite, nitrate and bromide ions in sea water was performed by ion chromatography using a high-capacity anion exchange column with a high concentration NaCl solution as the eluent. The interference from a large amount of chloride ion in the sample could be eliminated using the TSK gel-SAX (3.7 meq/g, 4.6 mm×50 mm) column and sodium chloride solution (0.5 M) as the eluent at 1.2 ml/min. Because sulfate was also easily eluted from the column, it did not interfere with either the separation or the determination of anions. The sample without any pretreatment is inserted into a micro-loop (100 µl). Analyte anions are photometrically detected at 210 nm. The relative standard deviations for nitrite and nitrate in ten replicate measurements at 1 mg/l were 2.8% and 1.6%, respectively. This method was applied to the determination of total nitrogen in sea water. The sample was digested with alkaline-peroxodisulfate and neutralized with HCl. Total nitrogen in the digested sample was determined as nitrate by this method. The results obtained were in good agreement with those obtained by the JIS method.

Keywords: ion chromatography of anions in sea water; high-capacity anion exchange column; determination of total nitrogen in sea water.

1 緒 言

イオンクロマトグラフ法は水中の微量陰イオンの定量

に広く用いられているが、特定のイオンを多量に含む試料では、通常の定量が困難になる。このため、例えば海水を試料とした場合は、前処理カラムによりあらかじめ塩化物イオンを除去する方法^{1)~3)}や長いカラムを用いる方法^{4)~6)}などが行われている。本研究では、交換容量の大きい分離カラムと高濃度の溶離液を用いることにより、高塩濃度試料中の陰イオンを定量する方法を検討

^{*} 横浜国立大学教育学部化学教室: 240 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台 156

^{**} 工学院大学工学部応用化学科: 192 東京都八王子市中野町 2665-1

した。

分離カラムとして TSKgel-SAX (3.7 meq/g, ϕ 4.6 mm $\times$ 50 mm), 溶離液として 0.5 M 塩化ナトリウム溶液を用いたところ, 海水中の亜硝酸イオン, 硝酸イオン, 臭化物イオンが良好に分離, 定量できた。更に, この方法を海水中の全窒素定量に適用し, 好結果を得た。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

陰イオン混合標準溶液: 亜硝酸イオン, 硝酸イオン, 臭化物イオン, 臭素酸イオンの濃度が 1~20 mg/l の混合標準溶液を調製した。

塩化ナトリウム 3% を含む陰イオン混合溶液: 塩化ナトリウム 3% を含む亜硝酸イオン, 硝酸イオン, 臭化物イオン, 臭素酸イオンの 20 mg/l の混合溶液を調製した。

塩化ナトリウム溶離液 (0.5 M)。

なお, 試薬は市販特級品, 水は蒸留水を用いた。

2.2 装置

イオンクロマトグラフ装置は東ソー製のカラムオープン (CO-8010), 吸光度検出器 (UV-8010), ポンプ (CCPM), データ処理システム (SC-8010) を組み合わせて用いた。分離カラムは TSK gel-SAX (3.7 meq/g, 粒径 5 μ m) を ϕ 4.6 mm $\times$ 50 mm のカラムに詰めて使用した。又, 比較のために通常の陰イオン分析用の IC-Anion-PW (30 μ eq/ml, ϕ 4.6 mm $\times$ 50 mm) も用いた。

3 実験及び結果

3.1 定量条件

塩化ナトリウム溶離液 (0.5 M) の流量を 1.2 ml/min とし, 試料は 100 μ l を注入し, 検出は 210 nm の紫外吸光検出により行った。又, 定量対象イオンは亜硝酸イオン, 硝酸イオン, 臭化物イオンとした。

なお, 以下の検討においては, 海水中の全窒素定量の前処理時に生じると考えられる臭素酸イオンも対象とした。

3.2 分離カラム TSK gel-SAX による陰イオンの分離

陰イオン混合標準溶液を試料とし, 塩化ナトリウム溶離液濃度を 0.1~0.5 M と変化させ, 3:1 に準じてクロマトグラムを求め, 各イオンの分離状態を検討した。結果を Fig. 1 に示した。溶離液濃度 0.1~0.5 M のいずれにおいても臭素酸イオン, 亜硝酸イオン, 臭化物イオ

Fig. 1 Effect of concentration of NaCl solution on retention time

1: Nitrate, 2: Bromide, 3: Nitrite, 4: Bromate

Column: TSKgel-SAX (4.6 mm $\times$ 50 mm); Flow rate: 1.2 ml/min; UV: 210 nm; Sample: 100 μ l, 20 mg/l, NaCl 3%

ン, 硝酸イオンの各イオンは良好に分離された。定量時間を考慮して 4 種類のイオンのすべてが 20 分間以内に溶出する 0.5 M を溶離液濃度と定めた。

3.3 多量の塩化物イオンを含む試料のクロマトグラム

陰イオン混合標準溶液 (各イオン濃度 20 mg/l) 及び塩化ナトリウム 3% を含む陰イオン混合溶液を 3:1 に従って注入し, それぞれのクロマトグラムを求めた。結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 に示されるように, 高交換容量のカラム SAX を用いた 3:1 のクロマトグラフの条件では, 塩化ナトリウム 3% を含む試料においても, 塩化物イオンの影響を全く受けずに, 4 種類のイオンが良好に分離, 定量された。又, そのクロマトグラムは塩化ナトリウムを含まない陰イオン混合標準溶液の場合と同一であった。

比較のために, 低交換容量の分離カラム IC-Anion-PW を用い, 塩化ナトリウムを含まない陰イオン混合標準溶液について, 塩化ナトリウム溶離液の流量 1.2 ml/min でクロマトグラムを求めた。塩化ナトリウム溶離液濃度 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 M について検討を行っ

Fig. 2 Ion chromatogram

1: Bromate, 2: Nitrite, 3: Bromide, 4: Nitrate
Column: TSKgel-SAX (4.6 mm×50 mm); Eluent: NaCl solution (0.5 M), 1.2 ml/min; UV: 210 nm;
Sample: 100 μ l, 20 mg/l, NaCl 3%

たが, 0.02 M 以上では, ピークが重なって 4 種類のイオンの分離, 定量が困難であった. 4 種類のイオンが良好に分離した 0.01 M のときのクロマトグラムを Fig. 3 の a に示した. この溶離液濃度 0.01 M で塩化ナトリウム 3% を含む陰イオン混合溶液を注入した場合のクロマトグラムを b に示した. この場合は試料中の高濃度の塩化物イオンのために, 各イオンのピークが得られていない.

3.4 硫酸イオンの挙動

本法を海水中の全窒素定量に適用することを検討した. 全窒素定量では, アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解で試料中の全窒素化合物を硝酸イオンとする前処理を行うが, このとき, 多量の硫酸イオン (40 mM) が生じる. 硫酸イオンは一般にカラムへの保持能が大きい. 本定量条件における硫酸イオンの溶出挙動を知るために, 陰イオン混合標準溶液 (各イオン濃度 20 mg/l) に硫酸イオン 40 mM を含ませた溶液のクロマトグラムを 3.1 に従って求めた. 又, 同じ溶液を分離カラムに注入し, カラムの出口において溶出液の数 ml ずつのフラクションを採り, フラクション中の硫酸イオンをクロム酸バリウム懸濁法で定量した. 得られたクロマトグラムは硫酸イオンを含まない陰イオン混合標準溶液のそれと同一であり, 4 種類の陰イオンが硫酸イオンの影響を受けることなく分離, 定量できることが分かった. フラクション中の硫酸イオンの定量結果を Table 1 に示した. なお, 注入したイオン量 422 μ g は注入ループの体積補正を行って求めた. 硫酸イオンは試

Fig. 3 Ion chromatogram

Column: TSKgel IC-Anion-PW (4.6 mm×50 mm); Eluent: NaCl solution (0.01 M), 1.2 ml/min; UV: 210 nm. Sample: 100 μ l, 20 mg/l, a; NaCl 0%, b; NaCl 3%. 1: Bromate, 2: Nitrite, 3: Bromide, 4: Nitrate

Table 1 Elution of sulfate

Fraction number	Sulfate in fraction/mg
1	0
2	0.41
3	0
4	0
5	0
6	0
7~10	0
11~15	0
16~20	0

1.2 ml/fraction
Sulfate: 0.422 mg

料注入後 1~2 分の間にすべて溶出し, この溶離条件ではカラムへの保持が極めて弱いことが分かった. 従って, 全窒素の定量では, 硝酸イオンのピーク溶出後, 直ちに次の試料を注入してもよいと判断された.

Table 2 Determination of nitrite, nitrate and bromide in sea and river water

Sample		Nitrite/mg l ⁻¹		Nitrate/mg l ⁻¹		Bromide/ mg l ⁻¹
		This method	JIS method	This method	JIS method	
Seawater	A	0.22	0.25	3.01	2.91	68.8
	B	0.15	0.16	2.61	2.74	71.5
	C	0.16	0.18	2.78	2.52	70.4
	D	0.25	0.21	2.88	2.80	69.1
River water	A	0.25	0.26	4.57	4.43	56.7
	B	0.29	0.29	7.29	6.62	25.2
	C	1.71	1.71	11.89	11.49	0

Column: TSKgel-SAX (4.6 mm×50 mm); Eluent: NaCl solution (0.5 M), 1.2 ml/min; UV: 210 nm

3・5 検量線及び定量精度

陰イオン混合標準溶液（各 1~20 mg/l）を 3・1 に従って注入し、各イオンの検量線を求めた。その結果、亜硝酸イオン、硝酸イオン、臭素酸イオン、臭化物イオンのそれぞれの濃度と面積との間に良好な直線関係が得られた。なお、硝酸イオン、亜硝酸イオンのピーク面積が約 490, 570 mV s の大きさとなる 1 mg/l の陰イオン混合標準溶液を 10 回繰り返して注入した場合のピーク面積から求めた相対標準偏差は亜硝酸イオンで 2.8%, 硝酸イオンで 1.6%, 臭素酸イオンで 6.2% であった。臭化物イオンの場合は 10 mg/l 濃度の検討で 2.7% であった。

3・6 海水、河川水中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、臭化物イオン及び全窒素の定量

本法で海水及び河川水中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、臭化物イオンを定量した。又、本法を海水中の全窒素の定量に適用した。すなわち、試料 50 ml にアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム溶液（K₂S₂O₈ 3%, NaOH 1 M）10 ml を加え、120°C, 30 分間加熱分解を行い、塩酸で中和した後、本法により硝酸イオンを定量し、全窒素濃度を求めた。それぞれの結果を Table 2, 3 に示した。又、亜硝酸イオン、硝酸イオン、全窒素は JIS 法でも定量し、これらの結果も Table 2, 3 中に示した。なお、河川水 A, B は感潮河川である。本法と JIS 法での定量値はほぼ一致した。又、海水中の臭化物イオンの平均濃度 67 mg/l と言われており⁷⁾、本法による定量値は妥当であると考えられた。

Table 3 Determination of total nitrogen in seawater

Sample	Total nitrogen/mg l ⁻¹	
	This method	JIS method
Sea water 1	1.21	1.17
2	1.28	1.05
3	1.08	0.95
4	1.58	1.56
5	2.61	2.53
6	3.03	3.39

Column: TSKgel-SAX (4.6 mm×50 mm); Eluent: NaCl solution (0.5 M), 1.2 ml/min; UV: 210 nm

以上の結果から、本法は海水のように塩濃度の高い試料中の亜硝酸イオン、硝酸イオン、臭化物イオン及び全窒素の定量に有効であると考えられた。

（1994 年 10 月、日本分析化学会
第 43 年会において一部発表）

文 献

- 1) P. R. Haddad: *J. Chromatogr.*, **482**, 267 (1989).
- 2) S. Y. Tyree, Jr., M. A. O. Bynum: *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 1337 (1984).
- 3) M. T. Galceran, M. Diez, L. Paniagua: *J. Chromatogr. A*, **657**, 77 (1993).
- 4) 伊藤久昭, 新堀義夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 239 (1980).
- 5) S. Rokushika, K. Kihara, P. F. Subosa, Wen-Xue Leng: *J. Chromatogr.*, **514**, 355 (1990).
- 6) K. Ito, Y. Ariyoshi, F. Tanabiki, H. Sunahara: *Anal. Chem.*, **63**, 273 (1991).
- 7) 坪田博行: “海洋無機化学”, 海洋学講座 6, (1975), (東京大学出版会).

要 旨

分離カラムとして交換容量の大きい TSK gel-SAX (3.7 meq/g), 溶離液として濃度の高い塩化ナトリウム溶液 (0.5 M) を用いることにより, 海水中の亜硝酸イオン, 硝酸イオン, 臭化物イオンを塩化物イオンの影響なしに, 良好に分離, 定量できた. 又, 海水の全窒素を定量するため, アルカリ性ペルオキシ二硫酸分解, 中和の前処理をした海水に本法を適用したところ, カドミウムカラム還元法と同一の結果が得られた. 前処理した海水には多量の硫酸イオンが含まれるが, これはカラムに保持されることなく, 試料注入後 2 分間以内に溶出することも分かった.