環境水中の全窒素・全リン定量における試料の ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線照射分解

山田 壽紀, 平田 秀一, 福嶋 良助, 長島 珍男*

(株)堀場製作所システム開発部 (〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東2)

*工学院大学工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1)

[平成12年5月12日受理]

Pretreatment of Environmental Water Sample using UV Irradiation-peroxodisulfate for the Determination of Total Nitrogen and Phosphorus

Hisaki YAMADA, Shuichi HIRATA, Ryouyusuke FUKUSHIMA and Kunio NAGASHIMA *

HORIBA, Ltd.

(2 Miyahohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510)

* Kogakuin University

(2665-1 Nakanomachi, Hachioji, Tokyo 192-0015)

[Received May 12, 2000]

Summary

The heating decomposition (120 °C, 30min) with peroxodisulfate is often used for the determination of total nitrogen and total phosphorus in environmental water. Potassium peroxodisulfate can oxidize water under UV irradiation even at room temperature and this oxidation condition was applied to the pretreatment for the determination of total nitrogen and total phosphorus in water in stead of the heating decomposition. The UV irradiation time for total nitrogen were 20minutes for inland water and 40minutes for seawater.

The difference of yield percentage of nitrate ion for the five nitrogen-containing compounds by both decomposition methods were within 8%.

The determinatin of total phosphorus in seawater was also studied by using the UV irradiation decomposition method.

Key words: UV irradiation-peroxodisulfate, Total N, Total P, Environmental water, Pretreatment.

1. はじめに

環境水中の全窒素の分析方法は、試料にペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ溶液を加え、約120℃で30分間加熱して、全窒素を硝酸イオンに変える前処理操作^{1,3)}が一般的に行われている。この前処理により、試料中の窒素化合物を硝酸イオンとした後、溶液を酸性とし、生成

した硝酸イオンによる220nmの光の吸収から全窒素を定量している。本研究は、120℃、30分間の反応条件をより簡便化及び自動測定化することを目的として、室温及び大気圧下、20分間（海水の場合は40分間）の条件で行えるUV照射－ペルオキシ二硫酸カリウム分解^{4,5)}を本前処理法に適用した検討結果である。

全リンの分析方法¹⁾も、全窒素と同様に120℃、30分間

の前処理操作が一般的であるので、同様に簡便化を目的として UV 照射-ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解を行い、あらゆる形態のリン全てを正リン酸に変えることを検討した。酸化分解後生成したリン酸イオンの定量は、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液の添加による吸光度法¹⁾が一般的であるので本実験においてもこれに準じた。

本論文は、本法の河川水等の陸水及び海水への適用性について検討した結果を報告する。

2. 実験

紫外線照射分解による全窒素及び全リン定量操作は以下のように行った。

2. 1 全窒素の定量操作

前処理としての試料の分解は、内径16mm、容量35mlの透明石英でできた試験管型容器の中に試料液（10ml）及び反応液（5 ml）を入れ、水で全量を20mlにした後、冷陰極型低圧水銀ランプ（30W）を20分間（海水の場合は40分間）照射して行った。

反応液は（20g/l）ペルオキシ二硫酸カリウム、（27g/l）水酸化ナトリウムの水溶液である。

分解して生成した硝酸イオンの濃度は、塩酸（1 + 1）を添加して炭酸を除去後水で一定量にしてから、220nmの吸光度より求めた。

又、UV 照射時間20分以内では、ペルオキシ二硫酸カリウムが残存しているので、生成した硝酸塩の定量には、銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法^{1,6)}を用いた。

2. 2 全リンの定量操作

2. 1 全窒素と同様に、透明石英管に試料液（10ml）及び（20g/l）ペルオキシ二硫酸カリウム 5 mlを入れ水で20mlにした後20分間 UV 照射分解し、試料中の全リンを、リン酸に変換した。生成したリン酸イオンは、モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸-酒石酸アンチモニルカリウム溶液と反応させ、生成したモリブドリン酸の呈色度から定量した¹⁾。

2. 3 UV 照射分解器

UV 照射分解器⁵⁾（株堀場製作所製）の概略を Fig. 1に示す。

UV ランプは30wの冷陰極型低圧水銀灯であって、総長約120cm、外径0.7cmのガラス製ランプで高さ12cm、

内径2.8cmの円筒を形成するように10重のつづら折りとなっている。その円筒の中心に石英製の反応管を垂直に置き照射分解を行った。分解器内の空気からオゾンの発生を防ぐために分解中は、窒素ガスを流した。Fig. 1中のサーミスターは UV 照射により上昇した水温の測定に用いた。

3. 結果および考察

3. 1 UV 照射の効果 — 水との反応 —

ペルオキシ二硫酸カリウムは室温では酸化力が低いので、一般に全窒素、全リンの定量では120℃に加熱している。反応溶液を120℃に保つためには、約2気圧の耐圧反応容器を使用しなければならない。そこで本法では、120℃に加熱する代わりに室温-UV 照射で酸化力を高めている⁷⁾。ペルオキシ二硫酸カリウムは UV 照射^{8,9)}下で水と式（1）に示す反応が進み、酸素を発生した⁵⁾。

UV

UV 照射しないで、室温の場合は、48時間後でも酸素の発生はみられなかった。

本法では、ペルオキシ二硫酸カリウムの反応容器中の初期濃度は、5000ppm（5 g/l）であって、UV 照射15分後にはペルオキシ二硫酸カリウムの残存濃度が硝酸イオンの定量に誤差を与えない0.1ppm 以下となっていた。ペルオキシ二硫酸カリウムの残存濃度は、その紫外吸収の程度（吸光度）から定量した。また、UV 照射時間20分で、照射前に23℃の水温は43℃に上昇したが、上昇による分解率への影響はみられなかった。

Fig. 1 Decomposition unit

3. 2 全窒素の定量における UV 照射分解法と熱分解法の比較

両方法による 5 種の窒素化合物の定量結果を Table 1 に示す。UV 照射分解法による分析法は、一部の化合物で通常使用されている熱分解法よりわずかに低めの値となったが 8 % 以内で一致しており、加熱分解法より迅速簡便に前処理が可能となる長所を見出した。検討した窒素化合物は UV 照射 1 分で 85%, 5 分ではほぼ 100% 硝酸イオンに分解された。

3. 3 有機物共存下での硝酸イオンへの分解率

試料中に多量の有機物が共存していると、窒素化合物の硝酸イオンへの分解率が低下すると考えられる。そこで硫酸アンモニウム (2 mgN/l) に有機物としてグルコースを選び、共存させ分解率を測定した。結果を Table 2 に示す。

生活環境水域 (湖沼・海域) の基準値 (COD) は 8 mgO/l 以下であって、これをグルコースに換算 (酸化率を 58% とした) すると 13mg/l となることから、本法は通常の実試料に共存する程度の有機物では影響は受けないと考えられた。

3. 4 全窒素測定における海水の影響

海水の試料の場合、共存するカルシウム、マグネシウムの水酸化物が生成して、その結果紫外線照射の効率が低下し、15 分間の UV 照射では、添加量の 10% 程度のペ

ルオキシ二硫酸カリウムの残存が確認された。

ペルオキシ二硫酸カリウムも紫外光の吸収があるので 100% 分解されていなければならない。そこで、照射時間を 20 分まで延長させたとこ定量に誤差を与えない 0.1ppm 以下になることが分かった。

UV 照射時間 20 分の時の、窒素化合物を含まない人工海水の濃度とアンモニウムイオンの測定値との関係を Table 3 に示す。結果が示すように海水に共存する臭化物イオンは、紫外線を強く吸収する臭素等の酸化体に酸化され、20 分の照射時間では、臭素等の酸化体の濃度が一定でないために測定値の再現性が cv% で表示すると 13% と悪いことが分かった。

JIS の分析法では、この対策として、生成した硝酸イオンを銅-カドミウムカラムを用いて亜硝酸イオンに還元後、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定することになっているが、有害なカドミウムを使用するなどの分析操作が含まれている。

そこで照射時間を 35 分に延長すると、再現性が良く (cv% = 5%), かつ照射時間に影響されない一定値を示す測定値が得られたので海水試料に対する最適照射時間を 40 分と定めた。

しかし、大幅に改善されたものの試料が汽水の場合を考えると、汽水の濃度による測定値の変動は無視できない (Table 3)。その対策として、汽水中の海水の濃度はその電気伝導度に比例することから汽水の電気伝導度を測定して海水の濃度を求め、あらかじめ求めておいた各

Table 1 Determination of N-compounds by two methods

N-compound	Concn. (mgN/l)	Found(mgN/l) (Recovery,%)	
		UV irradiation	Heating
Ammonium sulfate	2.00	1.98(99.2)	1.97(98.4)
Glycine	2.00	1.91(95.7)	1.96(97.9)
Sulfanilamide	1.50	1.37(91.3)	1.51(101)
Sodium glutamate	1.50	1.50(100)	1.50(100)
Urea	1.50	1.50(100)	1.41(94.0)

Table 2 Effect of concentration of glucose on decomposition efficiency

Concn. of glucose (mg/l)	0	10	20	30	100
Efficiency (%)	100	100	99	97.4	92.2

Sample: 2.00 mgN/l ammonium sulfate

Table 3 Effect of concentrations of artificial sea water on determination of total-N with 20min. and 40min. of UV irradiation times

Concn. (%)	0	20	40	60	80	100
20 min.						
0 mgN/l	0	0.1	0.3	0.7	1.3	3.0 ¹⁾
2.0 mgN/l	2.0	2.2	2.5	3.1	4.0	5.9 ¹⁾
40 min.						
0 mgN/l	0	0.1	0.3	0.7	1.0	1.2 ²⁾
2.0 mgN/l	2.0	2.1	2.5	3.0	3.4	3.7 ²⁾

Sample: 2.0 mgN/l ammonium sulfate
¹⁾ c. v. % = 13 %
²⁾ c. v. % = 5 %

汽水の濃度における全窒素の検量線を用いて定量する方法を検討した。人工海水で調製した標準試料の定量を行い、本法（40分間照射及び各汽水濃度における検量線の利用）により得た定量値は、汽水の全濃度範囲に渡り調整値とほぼ5%以内で一致した。

本法の定量限界（S/N = 3）は、0.1mgN/lであった。

3. 5 全リン定量における UV 照射分解法と熱分解法の比較

まず紫外線照射分解の効果を確認するため、種々のリンの標準化合物を用いて、回収率を求め（Table 4）、熱分解法（JIS 法）と同程度の回収率が得られることを確かめた。

3. 6 有機物共存下でのリン酸への分解率

リン化合物の分解には、脱水縮合リン酸（たとえばピロリン酸など）のように酸による加水分解と AMP（アデノシン-リン酸）などのように酸化反応による分解がある。酸化剤の消費の影響を受けにくい加水分解により分解するピロリン酸ナトリウム（0.5mgP/l）は、共存有機物の影響は受けにくく、100mg/l のグルコースが共存していてもほとんど100%の分解率であった。

一方、酸化分解で分解する AMP（0.5mgP/l）は20mg/l のグルコースが共存する試料で2%、100mg/l 共存する試料では5%程度の未分解がみられた。しかし、通常的环境水程度の有機物では20mg/l を越えることはまれなことから、妨害は考えなくても良いことが分

かった。

3. 7 全リン定量における海水の影響

海水を酸化すると海水中の塩化物イオンにより酸化剤が消費されること、および生成した塩素がモリブデンブルーの発色反応を妨害することが考えられ、実海水にリン化合物を添加して海水の影響について検討した（Table 5）。

Table 5から本法と JIS 法ではほぼ一致した値を示した。このことより分解が開放系で行われた為に、酸化反応で発生した塩素の大部分が系外に放出され又、他の酸化性物質も本法に影響を及ぼす程は残存していないと考えられた。

4. まとめ

ペルオキシ二硫酸カリウム・UV 照射分解法を全窒素の定量に応用した結果、通常的环境水中に含まれる有機物程度では影響は無く、海水の場合では、40分間照射及び各汽水濃度における検量線の利用により誤差5%以内で定量が可能となることを明らかにした。全リンの定量においても、通常共存する有機物及び海水共影響を受けず定量できることが分かった。

本法は、JIS 法の反応条件（120℃（2気圧下）、30分間）と比べ室温（大気圧下）、20分間（海水中の全窒素定量の場合は40分間）という穏和な条件であることから自動・連続測定が可能である。

Table 4 Determination of P-compounds by two methods

P-compound	Concn.(mgP/l)	Found(mgP/l)(Recovery,%)	
		UV irradiation	Heating
Sodium phosphinate	0.300	0.301 (100.4)	0.302 (100.8)
Sodium phosphonate	0.300	0.298 (99.4)	0.299 (99.8)
Sodium phenyl phosphate	0.300	0.311 (103.8)	0.305 (101.7)
Sodium B-glycerophosphate	0.300	0.314 (104.6)	0.297 (98.9)
5'-AMP	0.200	0.192 (96.2)	0.189 (94.3)
Benzyl chloride tri phenyl phosphonium	0.200	0.197 (98.7)	0.202 (100.8)
Sodium pyrophosphate	0.500	0.493 (98.6)	0.496 (99.1)
Sodium tripolyphosphate	0.500	0.479 (95.7)	0.503 (100.5)
Sodium hexameta phosphate	0.500	0.470 (93.9)	0.454 (90.7)
5'-ATP	0.200	0.194 (97.0)	0.202 (100.8)

Table 5 Determination of total-P in real sea water (90%) by two methods

Sample	Found (mg P/l)	
	UV irradiation	Heating
Sea water (A) + pure water	0.039	0.041
Sea water (A) + ATP(0.05mgP/l)	0.098	0.089
Sea water (B) + pure water	0.050	0.057
Sea water (B) + ATP(0.05mgP/l)	0.112	0.111
Sea water (B) + Sodium phenyl phosphate (0.05mgP/l)	0.116	0.108

文 献

- 1) 財団法人規格協会：JIS ハンドブック10 環境測定1，pp1221-1235，「JIS K0102」(1998)
- 2) 多田哲子，筒井剛毅：全窒素・全リン自動分析装置の評価，環境と測定技術，**25**，19-27 (1998)
- 3) P.D. Goulden, D.H.J. Anthony: Kinetics of Uncatalyzed Peroxodisulfate Oxidation of Organic Material in Fresh Water. *Anal. Chem.*, **50**, 953-958 (1978)
- 4) 山田壽紀：自動全窒素・全リン測定装置，計測技術，増刊号，143-150 (1999)
- 5) 長島珍男，井上正樹，並木 博：Reaction of peroxodisulfate with water using UV irradiation. *Electrochemistry*, **68**, 80-81 (2000)
- 6) 長島珍男，保母敏行：気体用二次導関数分光光度計を用いた海水中的亜硝酸塩および硝酸塩の連続および濃縮定量，日化誌，**1991**，786-794 (1991)
- 7) Kroon, H.: Determination of nitrogen in water: Comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method. *Anal. Chim. Acta*, **276**, 287-293 (1993)
- 8) Golimowski, J. and Golimowska, K.: UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. *Anal. Chim. Acta*, **325**, 111-133 (1996).
- 9) Armstrong, F.A.J., Williams, P.M. and Strickland, J.D.H.: Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, Analytical and other applications. *Nature*, **211**, 481-483 (1966)