レニウムとジメチルグリオキシムを用いる水中の硝酸イオンの吸光光度定量

平古場 朗, 永淵 修

福岡県流域下水道那珂管理事務所, 水処理研究室¹⁾

Spectrophotometric Determination of Nitrate Ion in Water using Rhenium and Dimethylglyoxime

AKIRA HIRAKOBA and OSAMU NAGAFUCHI

Fukuoka Prefectural Naka Sewage Treatment Center,

Water Research Laboratory¹⁾

(Received December 12, 1975)

Nitrate ion quantitatively interferes in the complexation of rhenium and dimethylglyoxime in the presence of stannous chloride. Therefore, this reaction can be used for the determination of nitrate ion. This method was applicable to the determination of nitrate-nitrogen in the range of 0.1—3.5 ppm. The standard deviation was $\pm 3.0\%$ on an average absorbance of the 2.0 ppm nitrate-nitrogen solution. Many coexisting substances except copper (II) did not interfere in the determination of nitrate ion. The procedure is as follows: A sample solution (10 ml) containing less than 35 μg of nitrate-nitrogen is placed in a 50-ml volumetric flask, 1 ml of 35% hydrochloric acid, 15 ml of 99.5% ethanol, 3 ml of 200-ppm rhenium solution, and 4 ml of stannous chloride solution are added, and the mixture is allowed to stand for 25 min after shaking. To this mixture, 6 ml of 1% dimethylglyoxime solution is added, and the whole is brought to 50 ml with water. The absorbance of the developed color is measured at 442 nm after about 25 min.

1. 緒 言

硝酸イオンの吸光光度定量にはブルシンやフェノールジスルホン酸を用いる方法²⁾や還元ジアゾ化法³⁾などが広く用いられている。これらの方法は検出感度において優れてはいるが、亜硝酸イオンが妨害するため、共存する場合にはあらかじめこれを除去しておく必要があり、操作も煩雑で分析に長時間を要するなどの欠点がある。下水処理水やし尿処理水のような亜硝酸イオンが共存し、かなり高濃度の硝酸イオンを含有する試料などについては検出感度が劣っても、亜硝酸イオンの妨害がなく、操作が簡便である分析方法が望ましい。Meloche

ら⁴⁾や Bloomfield ら⁵⁾が報告したレニウムと α -フリルジオキシムを用いる間接定量法は、亜硝酸イオンの妨害が少なく、操作も簡便であるが、呈色が安定せず、吸光度の測定時間を厳密に一定としなければならない。

著者らは、レニウムとジメチルグリオキシムとを用いた硝酸イオンの間接定量法について検討したところ、Bloomfield ら⁵⁾の方法に比べて検出感度が約3倍向上し、操作時の時間的制約も緩和される良好な結果が得られたので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試薬 硝酸イオン標準液——105—110° で乾

- 1) Location: Nakahisahira, Hakata-ku, Fukuoka (福岡市博多区那珂久平).
- 2) 日本下水道協会, “下水試験方法,” 1974年版, 日本下水道協会, 東京, 1974, pp. 127—130.
- 3) 加藤多喜雄, 沖中 裕, 界 敬一, 分析化学, **3**, 231 (1954); J.L. Lambert, F. Zitomer, *Anal. Chem.*, **32**, 1682 (1960); 由比頭之介, 衛生化学, **9**, 131 (1963); 森本昌宏, 平古場朗, 石橋龍吾, 分析化学, **12**, 1336 (1967).
- 4) V.W. Meloche, R.L. Martin, W.H. Webb, *Anal. Chem.*, **29**, 527 (1957).
- 5) R.A. Bloomfield, J.C. Guyon, R. Kent Murmann, *Anal. Chem.*, **37**, 248 (1965).

乾燥した硝酸カリウム 0.7218 g を水に溶かして 1 liter とし、その 100 ml に水を加えて 1 liter とした。本液 1 ml は硝酸性窒素 0.01 mg を含む。使用のつど本液を適当な濃度に水で希釈して用いた。

レニウム溶液——酸化レニウム (Re_2O_7) 0.6504 g を水に溶かして 1 liter とし、その 40 ml をとり、1/100 N 水酸化ナトリウム液で中和した後、水を加えて全量を 100 ml とした。本液 1 ml はレニウム 0.20 mg を含む。

25%塩化第一スズ溶液——塩化第一スズ 25 g を塩酸 (35%) 25 ml に溶かし、水を加えて 100 ml とした。

1%ジメチルグリオキシム溶液——ジメチルグリオキシム 1 g をエチルアルコール (99.5%) 100 ml に溶かして用いた。

そのほか、塩酸 (35%)、エチルアルコール (99.5%) など、本実験に用いた試薬は、すべて市販の特級品である。

2.2 装置 光電分光光度計——日本分光製 UVIDE-1 型光電分光光度計

pH 計——日立・堀場製 M-7 型 pH 計

3. 定量法

3.1 定量操作 容量 50 ml のメスフラスコに試料溶液 (硝酸性窒素として 3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下を含む) を 10 ml とり、これに 99.5%エチルアルコール 15 ml、35%塩酸 1 ml、レニウム溶液 3 ml および 25%塩化第一スズ溶液 4 ml を加えて振り混ぜ、25分間放置する。つぎに 1%ジメチルグリオキシム溶液 6 ml を加えた後、標線まで水を加えて 50 ml とする。約25分経過後 (その一部を 10 mm のセルにとり、水を対照として 442 nm の波長で吸光度を測定する。あらかじめ作成した検量線から試料溶液中の硝酸イオン濃度を算出する。

3.2 検量線 硝酸イオン標準液を希釈し、濃度の異なった数種の液について 3.1 の定量操作により検量線を作成した。

その結果、硝酸性窒素の濃度が 0.0—3.5 ppm の範囲内で、吸光度と硝酸性窒素濃度との関係は、つぎの式で表わされることがわかった。

$$Y = 0.9229 \text{ Exp}^{-0.3927X}$$

Y: 吸光度

X: 硝酸性窒素濃度 (ppm)

したがって、片対数グラフを用いれば、検量線は Fig. 1 に示すように、硝酸性窒素濃度 3.5 ppm まで直線で表わされる。

Fig. 1. Calibration Curve

なお、硝酸性窒素濃度 2.0 ppm における繰り返しの標準偏差は 3.0 %であった。

4. 定量条件の検討

4.1 吸収曲線

硝酸イオンを含む溶液 ($\text{NO}_3\text{-N}$ として 2.0 ppm) と含まない溶液について定量操作を行い、得られた呈色液の吸収曲線を求めたところ、Fig. 2 にみられるように、いずれの呈色にも 442 nm 付近に吸収極大があることが認められた。

布施谷⁶⁾はレニウム-ジメチルグリオキシム錯体の吸収極大は 462 nm で、Kenna⁷⁾の実験結果より約 60 nm 短波長側にあったと報告しているが、著者らの結果によれば、さらに 20 nm 短波長側の 442 nm に吸収極大が認められた。

4.2 塩酸添加量

4.4 の項で述べる 25%塩化第一スズ溶液中に塩酸が含まれているが、本項における塩酸添加量は 25%塩化第一スズ溶液 4 ml を添加する場合になお不足となる塩酸量について検討した。その結果、Fig. 3 に示すとおりで、塩酸 (35%) を 1 ml 添加した場合が最も吸光度が大きく、添加量がそれ以上になると吸光度は小さくなる傾向がみられた。

4.3 アルコール添加量

メチルアルコールを用いた場合とエチルアルコールを

6) 布施谷正義, 分析化学, **13**, 122 (1964).

7) B.T. Kenna, *Anal. Chem.*, **33**, 1130 (1961).

Fig. 2. Absorption Spectrum of the Complex of Rhenium and Dimethylglyoxime

— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$

Fig. 3. Effect of Amount of HCl

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 —○— : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$
 : difference

用いた場合とにおけるアルコールの添加量が吸光度におよぼす影響について検討した。ジメチルグリオキシムの溶解剤として使用するアルコールは、本項で添加するアルコールと同種類のものを用い、1%ジメチルグリオキシム・アルコール溶液の添加量は6 mlとした。その結果、Fig. 4およびFig. 5に示すようにメチルアルコールを用いる場合は12 mlを、エチルアルコールを用いる

Fig. 4. Effect of Amount of Methyl Alcohol

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 —○— : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$
 : difference

Fig. 5. Effect of Amount of Ethylalcohol

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 —○— : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$
 : difference

場合は15 mlを添加するのが最も硝酸イオンの検出感度が大きく、またエチルアルコールを用いた方が硝酸イオンの検出感度がより大きく、添加量が多少変化しても吸光度はほとんど一定であることがわかった。したがって本法ではエチルアルコールを用いることにし、その添加量は15 mlとした。

4. 4 塩化第一スズ溶液の添加量

Fig. 6. Effect of Amount of SnCl_2 Soln.

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 -○- : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$
 ...●... : difference

25%塩化第一スズ溶液の添加量について検討した結果を Fig. 6 に示す。これによると、硝酸イオンを含まない溶液については25%塩化第一スズ溶液の添加量を増すと 2 ml までは吸光度は大きくなり、それ以上になると徐々に吸光度は小さくなる傾向がみられ、硝酸イオンを含む溶液については添加量を増すと 1 ml まで吸光度は大きくなり、それ以上になると吸光度は減少し、4 ml 以上になると再び増加する傾向にあった。硝酸イオンの検出感度が最も大きくなるのは25%塩化第一スズ溶液を 4—5 ml 添加した場合であったので、本法では 4 ml を添加することにした。

4. 5 還元剤添加後の放置時間

25%塩化第一スズ溶液を添加した後、ジメチルグリオキシムを添加するまでの時間について検討したところ、Fig. 7 に示すような結果であった。すなわち、硝酸イオンを含まない場合には、放置時間が長くなるに従い、吸光度は徐々に低下し、硝酸イオンを含む場合には初め急速に吸光度は低下し、20分以上になると硝酸イオンを含まない場合と同様な傾向を示した。硝酸イオンの検出感度が最も大きく、かつ、一定となるのは20分以後であったので、本法では25%塩化第一スズ溶液を添加し、25分経過後、ジメチルグリオキシム溶液を添加することにした。

4. 6 ジメチルグリオキシム添加量と呈色の経時変化

ジメチルグリオキシム試薬の添加量と添加後の呈色の経時変化について検討したところ、試薬添加量が多いと

Fig. 7. Influence of Standing Time after Addition of SnCl_2 Soln. on the Absorbance

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
 -○- : 20 μg of $\text{NO}_3\text{-N}$
 ...●... : difference

Fig. 8. Effect of Amount of Dimethylglyoxime

発色時間は短い、その後も徐々に吸光度が増加して一定せず、添加量が少な過ぎると発色に長時間を要することがわかった。そこで約25分経過後吸光度を測定する場合に最高の発色を示す試薬添加量について検討した。本実験は硝酸イオンを含まない場合についてのみ行った。その結果 Fig. 8 に示すように、1%ジメチルグリオキシム溶液 5 ml 以上添加すればよいことがわかった。

Fig. 9. Effect of Standing Time on the Absorbance

—●— : no added $\text{NO}_3\text{-N}$
—○— : 20 μg of NO-N

TABLE II. Analytical Results of Nitrate Ion in Sewage Effluents

Samples	$\text{NO}_3\text{-N}$ found (ppm)	
	This method	Brucin method
1	0.08	0.82
2	13.5	12.8
3	2.25	2.24
4	15.8	15.6

したがって、本法においては1%ジメチルグリオキシム溶液 6 ml を添加することにし、その場合の呈色の経時変化は Fig. 9 に示すとおりであった。すなわち、硝酸イオンを含まない溶液の場合の吸光度は20分後一定となり、120分経過後もほとんど変化は認められず、硝酸イオンを含む溶液の場合の吸光度は時間の経過とともに若干増加する傾向がみられた。

4.7 共存イオンの影響

硝酸性窒素濃度 2.0 ppm の溶液に各種被検イオンを添加し、3.1 の定量操作を行った結果を Table I に示す。これによるとナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄(II)、マンガ、鉛、クロム(VI)、コバルト、カドミウム、水銀(II)アンモニウムの各イオンについては100 ppm まで存在しても妨害は認められなかった。亜硝酸、シアン、ニッケル、ヒ素、銅の各イオンは多量に存在すれば正または負の妨害を与えるが、亜硝酸イオンについては80 ppm ($\text{NO}_2\text{-N}$ として)、ニッケルイオンとシアンイオンにつ

TABLE I. Effect of Coexisting Substances

Substance	Added (ppm)	Used	$\text{NO}_3\text{-N}$ found (ppm)
None			2.00
Na	100	NaCl	2.04
K	100	KH_2PO_4	2.01
Ca	100	CaCl_2	2.00
Mg	100	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.95
Al	100	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	1.96
Zn	100	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	2.01
Fe(II)	100	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.06
Mn	100	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.02
Pb	100	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.02
Cr(VI)	100	K_2CrO_4	2.06
Co	100	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.08
Cd	100	CdCO_3	1.99
Hg(II)	100	HgCl_2	1.98
Ni	30	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.95
As	10	As_2O_3	1.92
Cu	1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.94
$\text{NH}_3\text{-N}$	100	NH_4Cl	1.96
$\text{NO}_2\text{-N}$	80	NaNO_2	2.02
CN	30	KCN	1.98

いては30 ppm、ヒ素イオンについては10 ppm、銅イオンについては1 ppm 以下であればほとんど影響はなかった。

5. 分析例

3.1 の操作に従い、福岡県流域下水道御笠川終末処理場の最終沈でん池流出水中の硝酸イオンの定量を行った。その結果、Table II に示すように、同時に行ったブルシン法²⁾による分析値とほぼ一致していた。

6. 結 語

硝酸イオンとレニウムとの反応およびレニウムとジメチルグリオキシムとの反応の最良条件は4.4の項の実験結果などにみられるように、それぞれ異なるものであると考えられるが、定量操作の複雑化を避けるため、著者らはこれら両反応がある程度同時に満足できる条件を求めるための検討を行った。

その結果、レニウムの発色試薬として α -フリルジオキシムを用いる Bloomfield ら⁵⁾の方法より、操作時の時間的制約が著しく緩和され、硝酸イオンの検出感度も約3倍向上した。本法の定量範囲は硝酸性窒素濃度0.1から3.5 ppm までで、共存イオンの影響も少なく、操作が簡便であるので、下水等の処理施設の処理水や汚濁河川水などの分析に最適であると考えられる。

謝辞 終りに臨み、本研究について多くの御助言を賜った福岡県衛生公害センター水質課長 森本昌宏博士に深く感謝します。