講座

わかり易い公害分析・計測の実際 (7)

第 7 講 窒素 (有機体窒素・全窒素)

日 色 和 夫*

1. はじめに

前講の第 6 講で述べたように、窒素化合物にはアンモニア、亜硝酸、硝酸、有機体窒素などがあり、それぞれの形態によって分析方法が異なっている。前講ではこれらのうち、アンモニア、亜硝酸、硝酸イオンの分析法について解説した。そこで本講では有機体窒素と全窒素の分析法について説明する。

昭和57年12月25日、環境庁告示140号として、湖沼の富栄養化防止のため、全国の湖沼を5つの類型に分

け、それぞれの類型に対し窒素およびリンの基準値が示された。この基準値では窒素とリンを全窒素および全リンで規定している。このような行政の動きもあって、とくに全窒素の分析が最近きわめて重要視されている。

2. 有機体窒素

2.1 試料の前処理分解法

有機体の窒素はそのままの形では定量できないので、これを分解してアンモニアとして定量する。この場合

表 1 有機体窒素の各種ケールダール分解法のまとめ

方 法	前処理法 (分析対象窒素の形態等)	分解試薬	アンモニア蒸留法 (詳細は第 6 講の表1 を参照のこと)	受 器 内
JIS K 0102法	試料に(1+35)H ₂ SO ₄ を加え加熱濃縮 (アンモニアは別に 定量して差引く)	H ₂ SO ₄ 10ml K ₂ SO ₄ 5 g CuSO ₄ ・5H ₂ O 2 g	水蒸気蒸留	N/20 H ₂ SO ₄ 50ml
下水試験法	(本法で定量される のは有機体窒素と アンモニアの含量)	H ₂ SO ₄ 20ml CuSO ₄ ・5H ₂ O 2 g	加熱蒸留	飽和 H ₃ BO ₃ 溶液 20ml
衛生試験法 (下水・汚水)	(本法で定量される のは有機体窒素と アンモニアの含量)	H ₂ SO ₄ 10ml CuSO ₄ ・5H ₂ O 1 g	35% NaOH 50ml 添加、加熱蒸留	4% H ₃ BO ₃ 10ml
Standard methods	ホウ酸塩緩衝溶液 (0.1N NaOH 88ml +0.025M Na ₂ B ₄ O ₇ 500ml + H ₂ O → 1 ℓ) 25ml 6 N NaOH → pH 9.5 加熱蒸留してアンモ ニアを除去	分解試薬 (K ₂ SO ₄ 134g + H ₂ SO ₄ 200ml + 2 g HgO/6 N H ₂ SO ₄ 25ml + H ₂ O → 1 ℓ 50ml	水酸化ナトリウム - チオ硫酸ナトリウム溶 液 (NaOH 500 g + Na ₂ S ₂ O ₃ ・5 H ₂ O 25g + H ₂ O → 1 ℓ) 50ml 添加, 水蒸気蒸留	2% H ₃ BO ₃ (20g H ₃ BO ₃ + pH 指示薬 + H ₂ O → 1 ℓ 50ml または 0.04N H ₂ SO ₄ 50ml

* 大阪工業技術試験所・環境計測研究室 室長
Kazuo HIIRO

の試料の前処理分解法は一般にケールダール分解法と言われ、種々の異なった方法が用いられている。

まず JIS K0102 の工場排水試験方法では、試料に硫酸と硫酸カリウムを加え、分解用触媒として硫酸銅を添加して加熱し、有機体窒素をアンモニアに変えている。JIS K0102 の1981年の改正以前は、触媒として酸化第二水銀を使用していた。下水試験法でも分解用触媒は硫酸銅である。米国公衆衛生協会、水道協会、水質汚濁連合などで定めている「Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater」(以下 Standard Methods と略す)では水銀塩を加えて分解を行っている。この場合には生成したアンモニアが水銀と錯体を作るので、後のアンモニアの蒸留ではチオ硫酸ナトリウムなどを加えてこの錯体を分解して蒸留する方法が用いられている。

これらの分解法をまとめたのが表1である。なお、このケールダール分解を行うにあたって、試料中にはじめから存在するアンモニアも同時に定量し、別にアンモニアのみを分析してこの値を差し引き、有機体窒素量を計算する方法 (JIS K0102) や、あらかじめアンモニアを蒸留して取り除き、これに分解用試薬を加えて有機体窒素を分解してアンモニアとして蒸留する方法 (Standard Methods) などがあり、これらについても表1中に概要を記入しておいた。

2.2 アンモニアの定量法

以上のべた分解法で生成したアンモニアは、中和滴定法または吸光光度法で定量する。詳細は前の第6講のアンモニア定量法の項を参考にして頂きたい。

3. 全窒素

全窒素の定量法としては、以上述べたすべての形態の窒素、すなわちアンモニア、亜硝酸、硝酸、および有機体窒素を定量し、すべての定量値を加え合わせて全窒素とする方法が一般に用いられている。したがって、たとえば JIS K0102 などでは全窒素の分析法は記載されていない。

前にのべた昭和57年12月25日に告示された環境庁告示140号には、湖沼の窒素、リンの基準値とともに、全窒素、全リンの分析方法も示している。ここでは全窒素の分析法として全く新しい分解方法が採用されており、また定量法も紫外吸光光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅-カドミウム・カラム還元法などが指定されている。以下にこれらの方法について解説する。

図-1 環境庁告示による全窒素分解法

3.1 試料の前処理分解法

図-1は試料の分解法をわかり易く示したものである。分解びんとしてスクリー・キャップ付の耐圧ガラスびんがふつう用いられ、最近では市販品として容易に購入できる。分解操作が高温の強アルカリ性溶液で行われるために、びんのガラスがわずかに浸食されることがあるようで、まれにはびんが破損することもある。とくにキャップのスクリー部分の破損が多いようである。アルカリ性溶液のために溶解したガラスが後の窒素定量操作に影響することもあると考えられるので、分解後はすみやかに定量操作を行うのが望ましい。また以上の点を考慮して、テフロン製の分解びんを使用することも可能である。

分解用ペルオキシニ硫酸カリウムには窒素の不純物が含まれていることが多いので、告示には窒素含有量が0.4 mg/l以上のときは再結晶法で精製することが記載されている。この試薬は高温で分解し易い。したがって再結晶は示された方法に従って注意深く行わないと、窒素ブランク値が希望どおり低下しないばかりか、精製したペルオキシニ硫酸カリウムが一部硫酸カリウムになってしまうことがある。

オートクレーブは120℃に加熱できるもので、細菌の試験の際に使用する高圧蒸気滅菌器が使用できる。Standard Methodsでは高圧蒸気滅菌器として、121℃で均一に加熱できること、正確な温度計、圧力計がついているもので、できれば安全弁の装着が望ましいとしている。また特別のケースとして、料理用の圧力鍋を使用する場合には、圧力計と温度計をつけるこ

とを推奨している。

3.2 窒素の定量法

以上のように分解した試料中の窒素は分解液中で硝酸イオンとして存在している。これを定量する方法には、前述のように紫外吸光光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅-カドミウム・カラム還元法の3方法がある。

図-2 環境庁告示による硝酸イオンの紫外吸光光度法

まず紫外吸光光度法は図-2のような操作で行なう。本定量法で測定用の吸収セルは、試料中の窒素濃度が0.4 mg/l 以下のときは50mmのものを使用し、0.4 mg/l 以上のときは10mmのセルを使用することになっている。この方法は操作も簡単で精度も高い。しかし紫外吸光光度法ではしばしば紫外吸光性物質の存在によって妨害が起こる。本定量法における主な妨害物は0.5 mg/l 以上のクロム(Ⅲ)、1 mg/l 以上のクロム(Ⅳ)および臭化物イオンである。

筆者は、220nmの測定波長と同時に別の波長、たとえば240nmの2波長で吸光度を測定し、240nmにおける吸光度を220nmでの吸光度から差引く方法で、ある程度の妨害の除去が可能であろうと考えている。すなわち220nmの測定波長は硝酸イオンの吸収極大波長に近くモル吸光係数も高いが、一方240nmでは硝酸イオンの吸収はほとんどゼロである。したがって補正用波長として240nmは硝酸イオンの吸収がないこと、および220nmとの波長差もあまり大きくないという理由で適当であると思われる。

つぎに硫酸ヒドラジン還元法は、試料分解溶液中の硝酸イオンを硫酸ヒドラジンで還元して亜硝酸イオンとし、スルファニルアミドとN-(1-ナフチル)-エチレンジアミン法による吸光光度法で定量する方法である。定量操作法は図-3に示したとおりである。

この定量方法では、発色反応を行うために35±1℃で2時間放置しなければならない。この場合、容器として共栓付試験管を用いるが、この容器の形状や大きさが発色反応速度に影響すると言われている。したが

図-3 環境庁告示による硝酸イオンの硫酸ヒドラジン還元定量法

って、検量線の作成の場合も試料の分析の際に使用したのと同じ容器を使用するのがよい。

つぎに銅-カドミウム・カラム還元法について述べる。この方法は銅-カドミウム・カラムに前記の試料分解液を通し、分解液中の硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元したのち、先の硫酸ヒドラジン還元法と同じスルファニルアミドとN-(1-ナフチル)-エチレンジアミンによる発色反応によって吸光光度定量する方法である。

定量操作法は図-4に示したとおりである。

この方法で使用する銅-カドミウム・カラムは図-5のような構造で、カラムの下部にガラスウールをつめ、カラム充てん液(図4で示した塩化アンモニウム・アンモニア溶液を水で10倍にうすめたもの)を満たした後、銅-カドミウム・カラム充てん剤を流し入れて充てんし、銅-カドミウム・カラム充てん剤の上部にガラスウールをつめて作成する。

このようにして作成した銅-カドミウム・カラムにカラム充てん液100mlを流す。さらに0.722gの硝酸カリウムを水1lにとかした窒素溶液をカラム充てん液で50倍にうすめた溶液を10ml/minの速度でカラムに流す。ふたたびカラム充てん液100mlを流す。以上の操作を行った銅-カドミウム・カラムを定量操作に

図-4 環境庁告示による硝酸イオンの銅-カドミウム・カラム還元定量法

図-6 環境庁告示による銅-カドミウム・カラム充てん剤の作成法

図-5 環境庁告示による銅-カドミウム・カラムの構造

使用する。

次にこの銅-カドミウム・カラムに充てんする銅-カドミウム・カラム充てん剤は図-6に示した方法で作成する。

ここに解説した銅-カドミウム・カラム還元定量法で注意すべき点は以下のとおりである。まず銅-カドミウム・カラムは使用にともないその還元率がしだいに低下して行く。したがって試料の定量と同時にカラムの還元率を求め、これによって吸光度を補正しなければならない。還元率は、亜硝酸イオンの標準液をとり、図-4に示したと同じ操作を行い、この測定値と比較して決定する。還元率が90%より低くなったならば、カラム活性化液200mlを銅-カドミウム・カラムに流して再生する。

先に3.1でのべたように、試料の前処理分解法でガラス製の分解びんが水酸化ナトリウム-ペルオキシニ硫酸カリウム溶液で浸食され、ケイ酸が試料分解液中に浸入した場合、この分解液について銅-カドミウム・カラム還元定量法を適用すると、ケイ酸がカラムに沈着してしだいに流速が低下する現象が起こることがあるので、注意しなければならない。

おわりに、以上の環境庁告示による全窒素の分析方法については、分析方法の内容や注意点をまとめた「公定分析法測定技術指針」が最近刊行された。この技術指針を見れば分析上のノウハウが理解できるものと思われる。