

亜硝酸性窒素定量法の検討 衛生試験法（下水・汚水）について

成富 武治 中山 和好 吉田 豊

Investigation on the Determination of Nitrite-nitrogen

Takeharu NARITOMI, Kazuyoshi NAKAYAMA and Yutaka YOSHIDA

I はじめに

亜硝酸性窒素の定量に広く用いられているジアゾ化法は、ジアゾ化剤としてスルファニルアミド、カップリング剤としてナフチルエチレンジアミンを用いたものが反応速度が速く、最も鋭敏で、安定性に優れていると言われている。

この組合せを用いた衛生試験法（下水・汚水）について定量条件、妨害物質を、前処理については操作の簡便化のため下水試験方法を検討した。その結果、若干の改良すべき点が見つかったので報告する。

II 実験

1 試薬

スルファニルアミド溶液：スルファニルアミド 0.5g を HCl (1 + 1) 100ml に加温して溶かす。

ナフチルエチレンジアミン溶液：N-(1-ナフチル)エチレンジアミン塩酸塩 0.12g を水100ml に溶かし、不溶物質があればろ過する。

亜硝酸性窒素標準溶液：NaNO₂を硫酸デシケーター中で24時間乾燥したのち、その0.493gを精密にはかり、滅菌水に溶かして1 lとし標準原液とする。この10mlをとり水を加えて1 lとし、これを標準溶液とする(用時調製)。

亜硝酸性窒素標準溶液 1 ml = 1 μg NO₂-N

硫酸アルミニウムカリウム溶液：硫酸アルミニウムカリウム (KAl (SO₄)₂ · 12H₂O) 5 g を水に溶かして100 ml とする。

2 定量操作

試料10mlを試験管にとり、1N HCl 2 mlおよびスル

ファニルアミド溶液 1 mlを加え、15分間放置したのち、ナフチルエチレンジアミン溶液 1 mlを加えて混和し、20分後に吸光度を測定する(測定波長530nm 付近)。

対照液は水10mlについて、同様に操作したものをを用いる。別に亜硝酸性窒素標準溶液を段階的にとり、同様の操作を行い、検量線を作成する。

試料が着色または濁っている場合は、100ml共栓付メスシリンダーに試料90mlをとり、硫酸アルミニウムカリウム溶液 1 ~ 2 mlを加え、pH を7付近に調整後、水を加えて100mlとする。栓をして振り混ぜ、静置する。フロックが沈降したら上澄液をろ紙5種Aでろ過し、はじめのろ液20mlを捨て、つぎのろ液を検液とする。

実験はすべて室温(約20℃)で行った。なお吸光度は日立ダブルビーム分光光度計200-10型(セル10mm)、pH は日立堀場 M7pH メーターにより測定した。

III 結果と考察

1 最大吸収波長

最大吸収波長は540nm 付近であった。また IN HCl の添加量の調整により pH を0.25~0.38と変化させた場合も同様であった。衛生試験法(下水・汚水)では530nm 付近とされているが、ナフチルエチレンジアミンを用いる試験法では540nm 付近とするものが多く、以下の実験では540nm 付近で測定した。

2 ジアゾ化時間

ジアゾ化剤添加後の放置時間は15分とされているが、標準液 1 μg NO₂-N を用いて検討したところ、0~50分で吸光度は一定であった。衛生試験法(飲料水)でも放置時間をとっていない。

3 ジアゾ化剤の量

標準液 0.5, 3 μg NO₂-N を用い、スルファニルアミド溶液の量を0.25~2 mlと変えた場合、吸光度に変化はなかった。

4 ジアゾ化時の pH

標準液 2.5 μg NO₂-N を用い、ジアゾ化時の pH について検討した。カップリング時の pH は試験法どおりになるよう調整した。結果は pH0.2~1.3 で吸光度は一定となり、これ以上の時吸光度は低下した。

5 カップリング剤の量

標準液 0.5, 3 μg NO₂-N を用い、ナフチルエチレンジアミン溶液の量を 0.25~1 ml と変えた場合、吸光度に変化はなかった。しかし 0.25ml の場合、最大発色に達するまでにやや時間がかかった。

6 呈色時の pH

標準液 2 μg NO₂-N の pH を調整し、呈色時の pH について検討した。吸光度は pH0.15~0.75 で一定となり、1.2 で低下した(図 1)。この実験ではジアゾ化時の pH も変化するが、先の結果より無視できる。

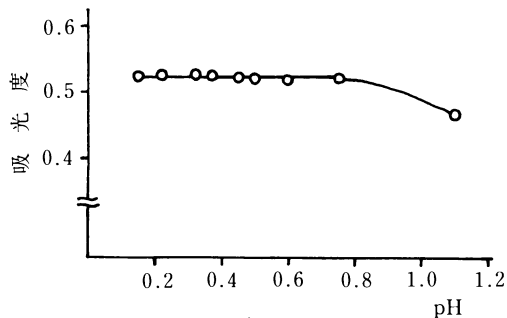


図 1. 呈色時の pH の影響

NO₂-N : 2 μg

7 呈色の安定性

標準液 0.5, 3 μg NO₂-N を用い、呈色の安定性について検討した。吸光度は 5~10 分で最大となり、その後 1 時間まで安定であった。浄化槽流入水を用いた試験でも同様の結果を得た。

8 検量線, バラツキ

検量線は 2 μg NO₂-N まで直線性を示した(図 2)。標準偏差率は 0.1 μg NO₂-N で 3%, 3 μg NO₂-N で 0.2% (n=6) であった。

9 妨害物質

NH₄⁺ と残留塩素について検討した。結果を表 1, 2 に示す。NH₄⁺ は 500mgN/l でプラスの妨害を示した。残留塩素は 100mgNaClO/l で凝集呈色をするが、黄褐色(最大吸収波長 471nm) であり識別が可能である。

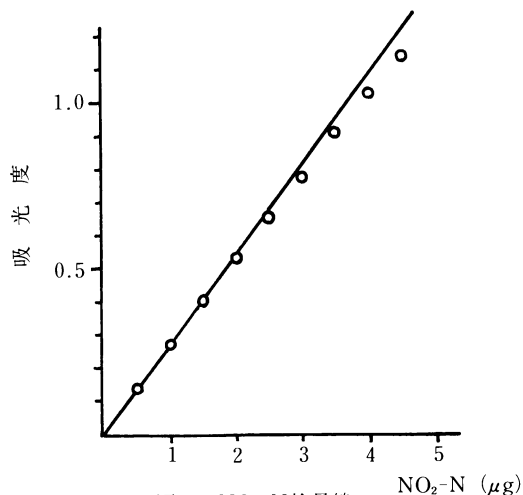


図 2. NO₂-N 検量線

表 1. NH₄⁺ の妨害

NH ₃ -N (mg/l)	吸光度
0	0.647
5	0.644
20	0.648
100	0.653
200	0.653
500	0.660

(NO₂-N 2.5 μg)

表 2. 残留塩素の妨害

NaClO (mg/l)	吸光度
0	0.001
5	0.001
20	0.003
100	0.028
200	0.069
500	0.256

(吸収波長: 540nm)

10 前処理

濁り、着色のあるし尿処理場放流水について、ろ過凝集沈澱の効果のみた。着色はろ過では除去できず、凝集沈澱ではほぼ除去することができた。

衛生試験法(下水・汚水)では凝集剤として Al(OH)₃ を使うことになっているが、調製がめんどうである。そこで硫酸アルミニウムカリウム溶液をそのまま用いる下水試験方法について検討した。その結果衛生試験法で問題にしている凝集剤中の NO₂ の反応はなく、また吸光度の低下もなかった。浄化槽流入水、放流水を用いた添加回収試験でも 98% 程度の回収率を示し、標準偏差率は 2% 以下であった (n=7)。

IV まとめ

- ・吸収波長は 540nm 付近が最大であった。
- ・1N HCl 2 ml の添加は、衛生試験法(飲料水)でも行っておらず、ジアゾ化・カップリングへの影響もなく不要と考えられる。

- ・ジアゾ化時間は不要である。
- ・最大発色に達する時間は10分程度であり，呈色は1時間まで安定である。
- ・前処理は硫酸アルミニウムカリウム溶液をそのまま用いる下水試験方法が簡便である

参考文献

- 1) 日本薬学会：衛生試験法注解（1980年版）70～71，734，835，金原出版株式会社，1980.
- 2) 日本下水道協会：下水試験方法(1974年版)124～126，1974.