

9. カドミウム一銅カラム法とイオンメーター法による飲料水中の硝酸性窒素定量法の比較検討

Comparison of Cadmium—Copper Reduction Method and Ion Electrode Method Determination of Nitrate Nitrogen in Drinking Water

盛 田 祐 一 大 谷 倫 子 平 野 孝 二
水 木 徹 生 青 木 裏 高 杉 信 男

Yuichi Morita Tomoko Ohtani Kohji Hirano
Tetsusei Mizuki Minoru Aoki and Nobuo Takasugi

要　　旨

イオンメーター法による飲料水中の硝酸性窒素定量法を検討した。即ち、検体と標準液とを同温とし、pHを4前後、硝酸性窒素濃度を5.0 mg/l以上に補正し、その電位を測定した。

また、カドミウム一銅カラム法との比較を行なったところ、その相関係数は0.9885、 $t_{0.05} = 0.2097$ で両者間にカタヨリの差はなかった。

1. 緒　　言

飲料水中の硝酸性窒素（以下NO₃-Nと略す）の定量法としては、ブルシン・スルファニル酸法¹⁾、フニノールジスルホン酸法²⁾、サリチル酸法²⁾、カドミウム一銅カラム法²⁾、（以下Cd-Cuカラム法と略す）などがあるが、昭和53年8月31日付水質基準に関する省令で、Cd-Cuカラム法に定められた。しかし、Cd-Cuカラム法は操作が煩雑であり、また、実験排水中に数百mg/lのカドミウムが混入され、その廃水処理にも手間がかかる。そこで、イオンメーター法が工業用水中のNO₃-Nの定量や排ガス中のNO_xの定量にも使用されていることから、飲料水中のNO₃-N定量への適用を試み、また、Cd-Cuカラム法との比較検討

を行ない、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 装　　置

還元用カラム：関東化学製硝酸性窒素還元用カラム（内径8mm）

分光光度計：島津UV-140型ダブルビーム分光光度計

イオンメーター：オリオン社製801A型イオンメーター

硝酸電極¹¹⁾：オリオン社製93-07イオン電極
比較電極：オリオン社製93-02ダブルジャンクション比較電極、内部チャンバーにはオリオン社製の内部液（M90-00-02）を注入、外部チャンバーには0.04M (NH₄)₂SO₄を注入した。

記録計：日立製056型

pHメーター：日立堀場製M-5型

2-2 試　　薬

硝酸性窒素標準溶液：あらかじめ105～110°Cで4時間乾燥させ、デシケーター中で放冷した硝酸カリウム0.722gを蒸留水に溶かして1lとした（本液1mlはNO₃-N 0.1mgを含む）、適宣希釈

した。

塩素イオン標準溶液：あらかじめ 500～600℃で 40～50 分乾燥後、硫酸デシケーター中に放冷した標準試薬塩化ナトリウム 16.479 g をメスフラスコにとり、蒸留水に溶かして 1 ℓ とし（本液 1 mL は塩素イオン 10 mg を含む），適宜希釈した。

亜硝酸性窒素標準溶液：亜硝酸ナトリウムを硫酸デシケーター中で 18～25 時間乾燥したのち、その 0.500 g をメスフラスコにとり、滅菌精製水を加えて全量を 1 ℓ とし（本液 1 mL は亜硝酸性窒素 0.1 mg を含む），適宜希釈した。

重炭酸イオン標準溶液：重炭酸ナトリウム 6.885 g をメスフラスコにとり、蒸留水に溶かして 1 ℓ とした（本液 1 mL は重炭酸イオン 5 mg を含む）。力値は、JIS ハンドブック（1968）K 8622 により求めた。

炭酸イオン標準溶液：あらかじめ 500～600℃で 40～50 分乾燥後硫酸デジケーター中に放冷した標準試薬炭酸ナトリウム 1.767 g をメスフラスコにとり、蒸留水に溶かして 1 ℓ とし（本液 1 mL は炭酸イオン 1 mg を含む），適宜希釈した。

硫酸：特級硫酸 20 mL を蒸留水で希釈し 360 mL とした。

水酸化ナトリウム溶液：特級水酸化ナトリウム 8 g を蒸留水に溶かし 100 mL とした。

イオン強化調整剤 A（以下 ISA-A と略す）：特級硫酸アンモニウム 26.4 g を蒸留水に溶かして 100 mL とした。

イオン強化調整剤 B（以下 ISA-B と略す）：特級硫酸アンモニウム 264 g をメスフラスコにとり、硝酸性窒素標準用に調製した硝酸カリウム 1.805 g を加え、蒸留水で溶かして 1 ℓ とした。本液 1 mL は硝酸性窒素 0.25 mg を含む。

3. 実験結果及び考察

3-1 電位測定時における空気の影響

NO₃-N の各濃度溶液に ISA-A 2 mL を加えたの

ち水を加えて 100 mL とし、電極の表面に気泡が付着した場合の影響を調べた。（図-1）

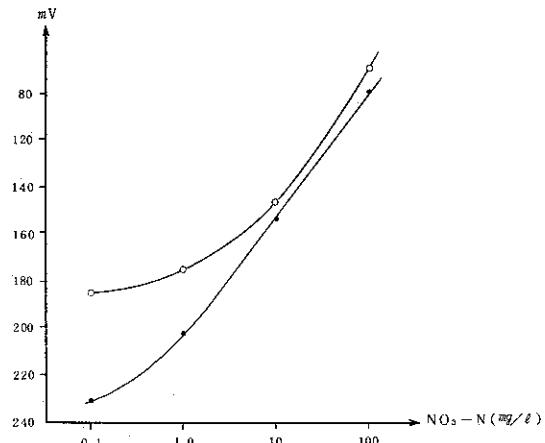


図-1 電位測定時における空気の影響

—●— 電極に気泡が付着しない場合
—○— 電極に気泡が付着した場合

図-1 より、電極に気泡が付着すると検量線が大きくゆがみ、また、ドリフトも大きくなつた。従つて、電極に気泡が付着していることを確認しやすいビーカーを使用する必要がある。

3-2 電極の安定性

NO₃-N の各濃度溶液に ISA-A 2 mL を加えたのち 100 mL とし電位を測定したが、結果は、10 mg/L の濃度の場合は数秒で安定するが、0.1 mg/L の濃度の場合はその安定に 1 分程度を要する。⁸⁾ 従つて、1 分後の電位を測定する必要がある。

3-3 pH の影響

NO₃-N の濃度溶液に ISA-A 2 mL を加え、pH メーターを用いて硫酸および水酸化ナトリウム溶液でその pH を調整したのち、蒸留水で 100 mL とし、pH と電位との変化を調べた。（図-2）。

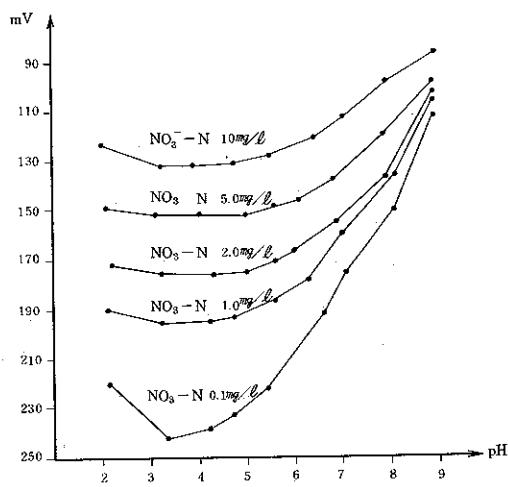


図-2 電位に及ぼすpHの影響(一定温度)

図-2より、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度 2mg/l 以上になると pH 3~5 の間で電位が一定になる。従って、実際の試料の場合 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を 2mg/l 以上に高める必要がある。

3-4 液温の影響

$\text{NO}_3\text{-N}$ の各濃度溶液に I S A - A 2 ml を加え pH を 4 に調整したのち 100ml とし、液温と電位⁸⁾¹²⁾の変化を調べた。(図-3)

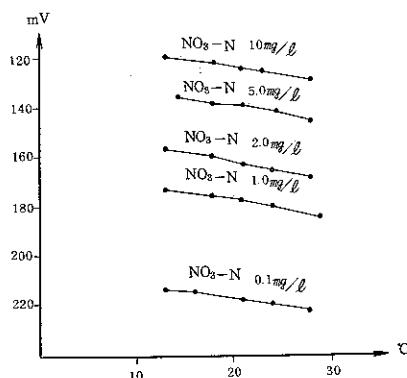


図-3 電位に及ぼす液温の影響($\text{pH}=4$)

傾きの平均が -0.637 であり、標準液と検液の液温が 5°C 違うと電位で約 3mV の誤差となる。従って、標準液と検液の液温は同一にして行なう

必要がある。

3-5 塩素イオンの影響

$\text{NO}_3\text{-N}$ の各濃度溶液に I S A - A 2 ml を加え、pH を 4、液温を 20°C に調節し、塩素イオンの濃度と電位の変化を調べた(図-4)。

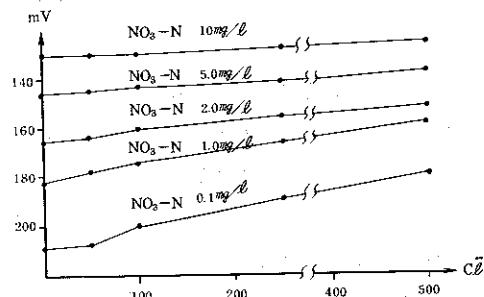


図-4 電位に及ぼす塩素イオンの影響

塩素イオン濃度の増加に伴ない電位が変化するが、 $\text{NO}_3\text{-N} 5.0 \text{mg/l}$ の場合、塩素イオン 100mg/l でその増分は約 5 % に留まる。また、硫酸銀でその影響を消去した報告もあるが、当所に持ち込まれる試料は、その濃度が 100mg/l を超えるものはほとんどなく、また、スクリーニングとしては操作が煩雑になるので、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を 5.0mg/l 以上に高めることにより塩素イオンの影響を少なくすることにした。

3-6 炭酸イオンの影響

塩素イオンの場合と同様に炭酸イオン濃度と電位の変化を調べた(図-5)。

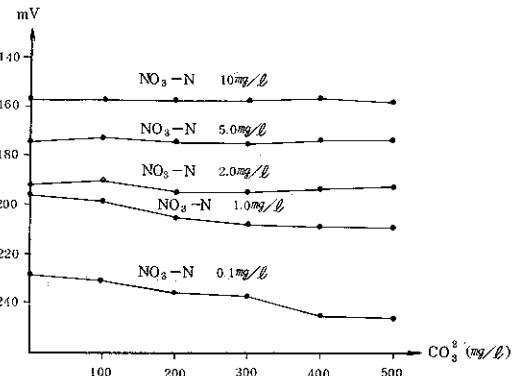


図-5 電位に及ぼす炭酸イオンの影響

NO_3-N 濃度 $2 \text{ mg}/\ell$ 以下の場合は、電位の変動およびその変化が大きくなつた。しかし、 NO_3-N 濃度が $5.0 \text{ mg}/\ell$ 以上になると、炭酸イオン濃度 $500 \text{ mg}/\ell$ まではその影響がなかつた。従つて、塩素イオンの場合と同様に、 NO_3-N 濃度を $5.0 \text{ mg}/\ell$ 以上に高めることによりその影響を消去することができた。

3-7 その他陰イオン等の影響

検液の温度を一定、pH を 4、 NO_3-N 濃度を $5.0 \text{ mg}/\ell$ にし、亜硝酸性窒素および重炭酸イオンの影響を調べたところ、それぞれ $1.0 \text{ mg}/\ell$ 、 $500 \text{ mg}/\ell$ までの範囲で影響が認められなかつた。

3-8 Cd-Cu カラム法とイオンメーター法との比較検討

当所に持ち込まれた27試料について、Cd-Cu カラム法とイオンメーター法との比較検討を行なつた(図-6)。

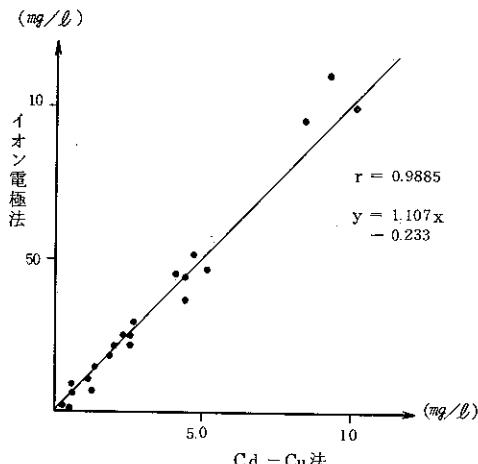


図-6 Cd-Cu カラム法とイオンメーター法との比較

相関係数 $r=0.9885$, $t_0=0.2097$, $t(26, 0.05)=2.056$ であり、両者間にカタヨリの差はなかつた。

以上のことより、飲料水中の NO_3-N 定量のスクリーニングとして、イオンメーター法を用い

ることができると思われる。また、測定条件設定の基礎実験では、イオン強化調整剤として ISA-A を用い、試料についてのイオンメーター法と Cd-Cu カラム法との比較検討では、ISA-A に NO_3-N を添加した ISA-B を使用した。従つて、ISA-B を 2 ml 加えて全量を 100 ml とすると、 NO_3-N 濃度が $5.0 \text{ mg}/\ell$ になり、イオンの妨害を減少させることができる。また、pH 調節には pH メーターを使用したが、実際の試料については pH 万能試験紙で充分 pH 3 ~ 5 の確認ができる。また、イオンメーター法と Cd-Cu カラム法の値を比較すると、高濃度では差があるようと思われる所以、今後高濃度の試料についても例数を増やし比較検討していきたい。

4. 結語

イオンメーター法により、 NO_3-N を定量する際は、試料と標準液の液温を合わせ、pH を 4 前後、 NO_3-N 濃度を $5 \text{ mg}/\ell$ 以上に補正しその電位を測定するとよい。

5. 文獻

- 1) 上水試験方法 : 252, 254, 256, 日本水道協会(1978)
- 2) E. D. Wood, F. A. J. Armstrong and F. A. Richards : J. Mar. Biol. Ass. U. K., 47, 23 (1967)
- 3) 森下有輝 : 水道協会雑誌, 545, 38 (1980)
- 4) 北海道衛生研究所水質衛生科資料(1979)
- 5) 山本淳他 : 分析化学, 28, T 5 (1979)
- 6) 工業用水試験方法 : JIS-K-0101(1979)日本規格協会
- 7) 黒田大介 : 分析化学, 22, 1191 (1973)
- 8) 片桐佳典他 : 衛生化学, 20, 332 (1974)
- 9) 鈴木妙子他 : 横浜市衛研年報, 15, 50 (1975)
- 10) 上水試験方法 : 4, 日本水道協会(1978)

11) Instruction manual: nitrate ion
electrode, model 93-07, Orion research

12) 菊地秀明他：宮城県衛研所報 120

(1978)