

## 24. 硝酸イオンの紫外吸光光度法を用いた測定法の研究

加藤学園高等学校 化学部

2年 高橋 春菜 永田 光正 真野 恵輔 青山 大晟 芹澤 咲耶 村山 拓海 渡邊 由佳

1年 新井 七津菜 伊東 弘人 稲葉 真人 道祖土 将太郎

佐藤 春輔 須藤 聡太 土居 龍生 山上 純生

### 1. 研究背景

化学部では昭和 53 年から継続して沼津市内を流れる河川の水質調査を実施している。昭和 53 年では 7.3%だった沼津市内の下水道普及率も平成 27 年には 57.8%になり、河川の水質は改善されつつある<sup>i</sup>。しかしほぼすべての河川における全窒素濃度が 1 ppm 以上、全リン濃度が 0.1 ppm 以上の値であり、依然として河川の富栄養化<sup>ii</sup>が問題となっている。

河川の水質調査をする上で最も重要なことは、試料水中の物質を正確に定量することである。水質調査における測定法は、公定法として日本工業規格(JIS)に定められている。本化学部でも公定法を採用しているが、一般的に硝酸イオンの定量に用いられる実験は、還元剤としてカドミウムを使用<sup>iii</sup>するために、廃液が環境中に漏えいしないように気を付けなければならない。そのため現在では代わりに紫外吸光光度法(以下 UV 法)を用いて測定を行っている。UV 法は試料水の pH 調整をした後に硝酸イオンの吸収波長である 220 nm の吸光度を測定する簡易な方法である。しかし、水中に存在する他の物質の吸光波長帯<sup>iv</sup>と重なっていると正確な硝酸イオンの濃度を測れないという問題点がある。本研究では廃液中の硝酸イオン濃度測定のための UV 法の検討を目的に、試料水に含まれる硝酸イオン濃度を UV 法および公定法を用いて比較検証したので報告する。

### 2. 方法

#### (1) 河川水中の硝酸イオンの定量

試料水中の硝酸イオン濃度を以下の 3 つの方法で測定した。

#### <紫外吸光光度法<sup>v</sup>(UV 法)>

試料水 25 mL を試験管にとり、塩酸(1+16)を 5 mL 加えて pH を 2~3 に調整し検液とした。その後、検液の一部を石英セル(10 mm)に移し、波長 220 nm における吸光度を紫外線吸光度測定器(UV-1200, 島津製作所製)で測定した。得られた吸光度は精製水でブランクをとって調整し、標準溶液から作成した検量線を用いて試料水中の硝酸イオン態窒素濃度を得た。

#### <イオンクロマトグラフィー法(IC 法)>

陰イオン用イオンクロマトグラフィー(Dionex ICS-1100, Thermo scientific 社製)に、測定用に調整した試料水を通し、得られたグラフから試料水中の硝酸イオン態窒素濃度を得た。この測定は平成 27 年 7 月 21 から 23 日にかけて、静岡県環境衛生科学研究所に試料を持ち込み行った。

#### <カドミウム Cd・銅 Cu カラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法<sup>vi</sup>(Cd 法)>

活性化した Cd-Cu カラムに試料水を通し、試料水中に含まれる硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元した。初めの流出液を捨てた後、次の流出液 10 mL をとり、これにスルファニルアミド溶液 1 mL とナフチルエチレンジアミン溶液 1 mL 加えてよく振り混ぜ、20 分間放置した。その後石英セル(10

mm)に移し、波長 540 nm における吸光度を測定し、検量線から試料水中の亜硝酸イオンを定量した。あらかじめ試料水中の亜硝酸イオンは定量しておき、その差から試料水中に含まれていた硝酸イオン量を算出した。

## (2) 生活排水中の妨害物質の検討

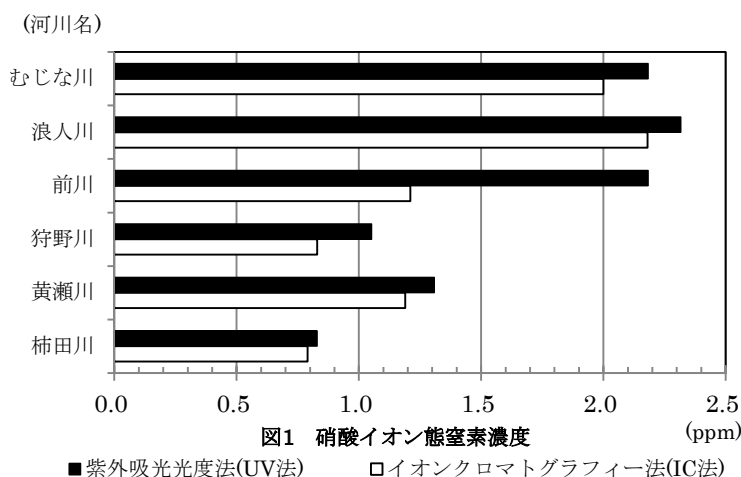
調味料を 10 ppm の濃度となるように純粋で希釈し、UV 法と同様の測定方法で紫外吸光測定を行った。実験に用いた試料は、味の素、塩、レモン汁、醤油、みそ、食用酢、砂糖である。

## 3. 結果と考察

### (1) 河川水中の硝酸イオンの定量

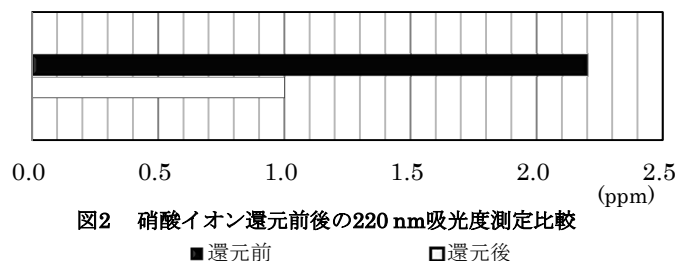
#### ア 紫外吸光光度法の信頼性

河川水を試料として、含まれる硝酸イオン態窒素を UV 法および IC 法を用いて測定した結果を図 1 に示す。すべての試料において UV 法を用いて測定した際の硝酸イオン濃度が IC 法に比べて高かった。特に前川で採取した試料水では UV 法と IC 法で大きな濃度の差がみられた。この原因として水中に含まれる妨害物質の影響、または実験操作における誤差が考えられる。



#### イ 妨害物質の調査

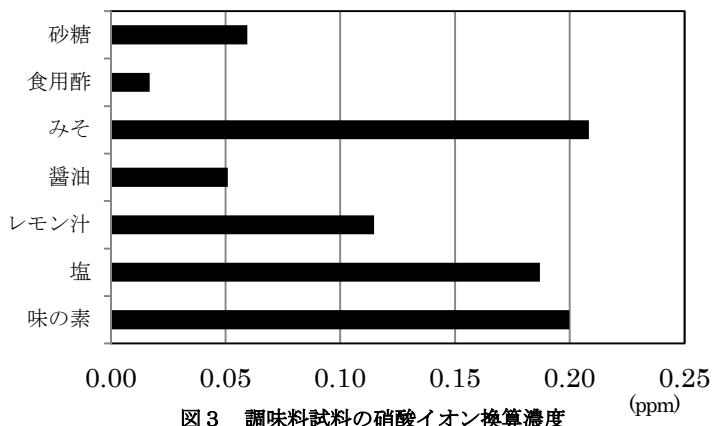
UV 法による測定誤差が妨害物質によるものならば、水中に存在する硝酸イオンをすべて亜硝酸イオンに還元したのちに、220 nm の吸光測定をおこなったとき定量される硝酸イオン濃度(実際には妨害物質の濃度)が IC 法との誤差になると考えられる。この仮説を検証するために Cd-Cu カラムで硝酸イオンの還元操作を行った後に、硝酸イオンの吸収波長である 220 nm の吸光測定を行った。前川の河川水を用いて行った測定結果を図 2 に示す。還元後は、硝酸イオンが存在しないはずだが紫外吸光が観察された。これらの結果から前川における UV 法と IC 法での大きな測定誤差は水中に含まれる妨害物質であると推察される。なぜ前川に多くの妨害物質が含まれていたのかについては河川の流域や周辺環境などの調査を行って明らかにしていきたい。



### (2) 生活排水中の有機物の吸光妨害測定

前川で見られたような UV 法と IC 法の誤差の原因を調査するために、身近な有機物がどの程度紫外吸光を妨害するかについての実験を行った。今回は調味料を数種類用意し試料を作製した。

図 3 に示したのは調味料をそれぞれ 10 ppm に調整した試料を河川水にみたくて、紫



外吸光光度法と同様の測定を行い、試料の吸光度を硝酸イオン濃度に換算したものを示している。つまり、換算濃度が大きいものほど本来の硝酸イオンの定量を妨害するといえる。グラフからわかるように、事前の予想とは反して無機物である塩も高い吸光度を示しており、UV法による硝酸イオン測定に影響を及ぼすことが分かった。比較的高い吸光度を示したのはみそ、塩、味の素であった。これらの調味料を10 ppm程度含んだ河川水は最大で0.20 ppm程度の硝酸イオンの測定誤差を示すことが推察される。今後も生活排水中に含まれる他の妨害物質の調査を続けていく予定である。

#### 4. 結言

紫外吸光光度法は操作が簡易で特殊な試薬も必要としないので、高校生レベルの研究活動にとって有用である。公定法における硝酸イオン測定には環境毒性の高いカドミウムを用いなくてはならず、安全面やコスト面で高校レベルの実験設備においては使用が非常に困難である。本研究は河川水中の硝酸イオンを測定するために紫外吸光光度法を用いた。河川によっては妨害物質による測定誤差が现阶段では大きいものの、測定法の改善<sup>vi</sup>や妨害物質と測定誤差の関係性については研究の余地がある。今後は研究を継続し、紫外吸光光度法の測定法を河川水中の硝酸イオン濃度の測定法として十分な正確さを発揮できるようにしていきたい。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は日本陸水学会東海支部の平成27年度助成と、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の中高生のための科学研究実践活動推進プログラムからの助成を受けて行いました。また、イオンクロマトグラフィーを測定・指導くださった静岡県環境衛生科学研究所と、千葉科学大学の手束聡子先生、水質浄化に関する全般的な指導をくださった富士常葉大学の小川浩先生はじめ、関係各位に深く感謝いたします。

---

<sup>i</sup> 沼津の下水道, 静岡県沼津市公式ホームページ(<https://www.city.numazu.shizuoka.jp/kurashi/sumai/gesui/index.htm>)

<sup>ii</sup> 水質汚濁に係る環境基準, 環境省ホームページ(<https://www.env.go.jp/kijun/wt2-1-2.html>)

<sup>iii</sup> 工業用水試験方法, JIS K 0101

<sup>iv</sup> 半谷高久, 小倉紀雄: 水質調査法第3版(1995) p272-p274

<sup>v</sup> 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析[第5版](2005) p.320-p.323

<sup>vi</sup> 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析[第5版](2005) p.313-p.317

<sup>vii</sup> 高橋篤: 第1回神奈川県環境公害研究合同発表会(1977) 「紫外吸光光度法による河川水中の硝酸イオンの定量」