

自作FIAによる窒素の分析

邑岡和昭・津野正彦

Analysis of Nitrogen by Flow Injection analyzer

Kazuaki MURAOKA, Masahiko TSUNO

1. はじめに

空気節分をもたない連続フロー分析法のFIA（フローインジェクション分析）法は、細管内を移動するサンプルゾーンの移送時の分散現象を利用し、試薬との反応の途中の生成物を測定する特徴をもつ^{1), 2)}。従って、装置も簡易で分析速度も早く、感度や再現性に優れている。

また手分析法と比較しても個人誤差が少なく、試薬試料、測定時間及び器具洗浄時間の節約になる。

このような特徴を持つFIA装置を、不要となった機器類を再利用して試作し、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素及び全窒素分析の諸条件を検討するとともに、従来からの手分析法との比較検討をした。

2. 実験方法

2.1. 装置

試作したFIA装置の構成を図1に示した。

ポンプ、サンプルインジェクター、ミキサー、反応コイル及び検出器からなる。ポンプは、2流路のしごきポンプ（IUCHI Microtubepump MP-3）を用いた。

なお、ポンプの出口には脈流吸収用のダンパーを取り付けた。

試料の導入は、ガスクロ工業製テフロン6方バルブに内径1mmのテフロンチューブでサンプルループを取り付けたループインジェクターを作成して行った。

還元カラムは、内径2mm、長さ120mmのテフロンチューブに銅コーティングカドミウム粒を充填した。

反応コイル及び流路は内径0.5mm、外径1.5mmのテフロンチューブを使用し、反応コイルは2本のガラス棒にテフロンチューブを8の字状に巻いて作成し、リボンヒーターを巻き付けて加熱し、約40℃とした。

検出器はJASCO UVIDEC-1（光路長10mm、内容積10 μ l）を用いた。

2.2. 試薬

水酸化ナトリウム、塩酸、塩化アンモニウム、アンモニア水、スルファニルアミド及びN-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩は、半井化学薬品工業社製特級を、過硫酸カリウムはメルク社製N-Freeを、銅-カドミウムは和光純薬製0.5mm~2.0mmメッシュを用いた。

キャリア液は、0.025%塩化アンモニウム溶液と0.5%アンモニア水溶液を1分間に2mlの流速で流した。

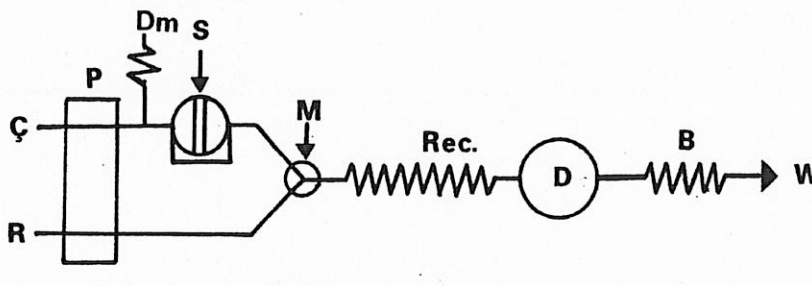


図1 FIAの流路

2.3. 試料

河川水、海水、及び工場排水は、試料をポリエチレン容器に採水後、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素についてはガラス繊維ろ紙（東洋ろ紙GS-25、口径 $1\mu\text{m}$ ）でろ過し、全窒素については無処理で分析に供した。なお、分析はいずれの試料も採取当日行った。

全窒素分析の前処理方法は図2に示した。

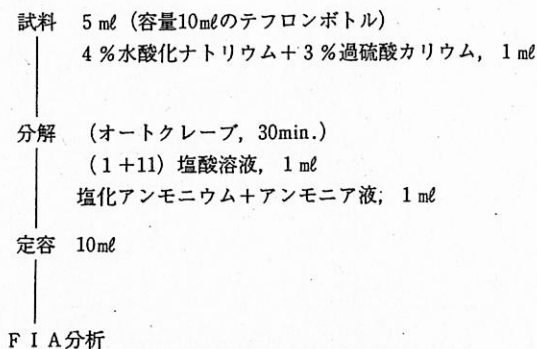


図2 全窒素分析のための前処理

3. 結果及び考察

FIA法の諸条件の設定は硝酸性窒素で行った。

3.1. 銅-カドミウムカラムによる硝酸性窒素の還元率

硝酸性窒素の還元率は、図3に示した亜硝酸性窒素と図4に示した硝酸性窒素それぞれ $0.04\mu\text{g/ml}$ ~ $0.20\mu\text{g/ml}$

$\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲から求めた結果、97.7%~98.7%となり、平均還元率は98.3%であった。カラム長は120mm以上にしても還元率にはほとんど影響を及ぼさなかった。

3.2. 試料の導用量

検出感度を増大する目的で試料導用量を変化させ、最適導用量を調べた結果を図5に示した。

試料導用量を $25\mu\text{l}$ 、 $50\mu\text{l}$ 、 $100\mu\text{l}$ 、 $200\mu\text{l}$ 及び $400\mu\text{l}$ と増加するに従い検出感度も平行して上昇する。しかし、導用量 $400\mu\text{l}$ 以上ではピーク頂が平坦になり、分析時間も長くなる。このため、今回は検出感度と分析時間を考慮して、試料導用量を $200\mu\text{l}$ とした。

試料の注入量はサンプルループの洗浄を兼ねて 1ml とした。

3.3. 再現性及び検量線の直線性

$0.04\mu\text{g/ml}$ 及び $0.12\mu\text{g/ml}$ 各濃度について10回繰り返して試料を導入した再現性の結果を図6に示した。繰り返し分析精度は標準偏差パーセントでみると、 $0.04\mu\text{g/ml}$ 濃度では0.18%、 $0.12\mu\text{g/ml}$ 濃度では0.30%の結果を得た。

亜硝酸性窒素のチャートを図3に、検量線を図7に、硝酸性窒素について図4、図8に示した。検量線の範囲は $0.04\mu\text{g/ml}$ ~ $0.20\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で、最小二乗法により回帰式を求めると、硝酸性窒素は $y = 3.015x + 9.8E-03$ 、相関係数 $r = 0.999$ であり、亜硝酸性窒素

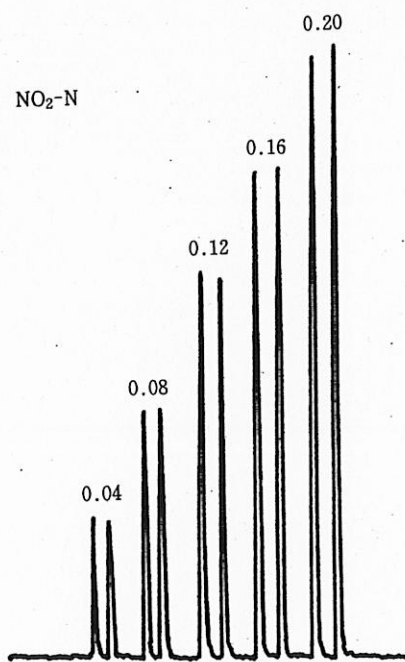


図3 NO₂-N 検量線チャート

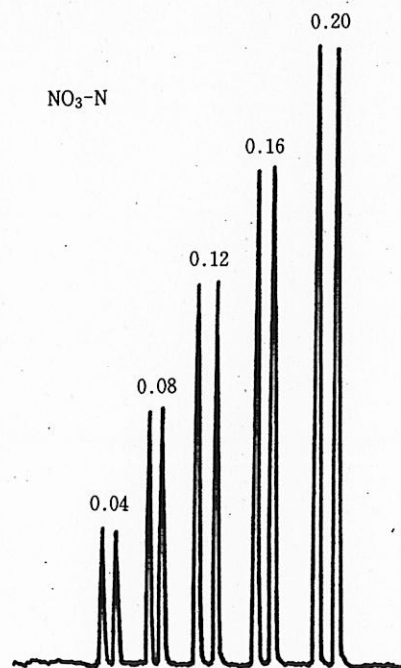


図4 NO₃-N 検量線チャート

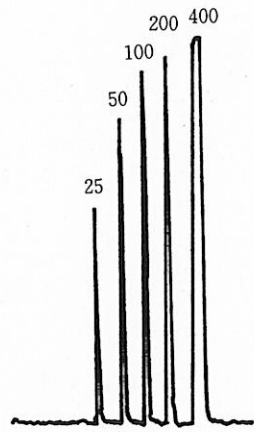


図5 試料の導入量

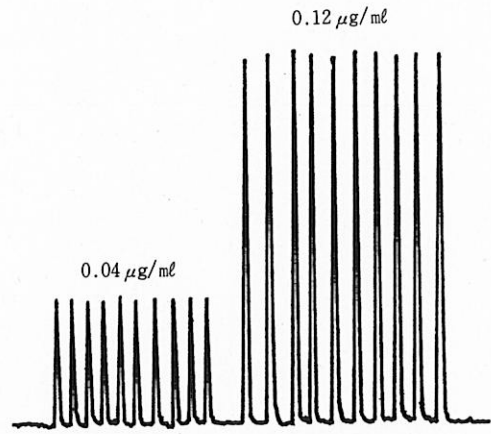


図6 NO₃-Nの再現性

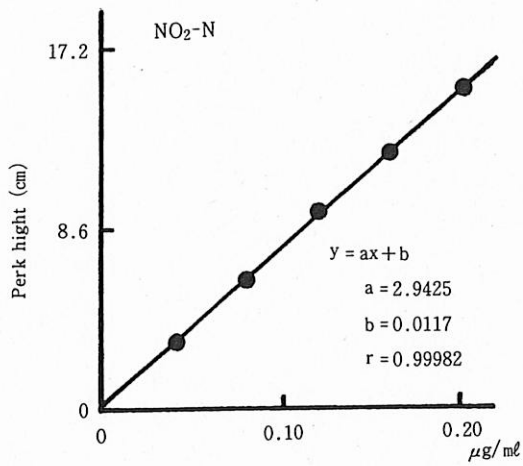


図7 NO₂-N 検量線

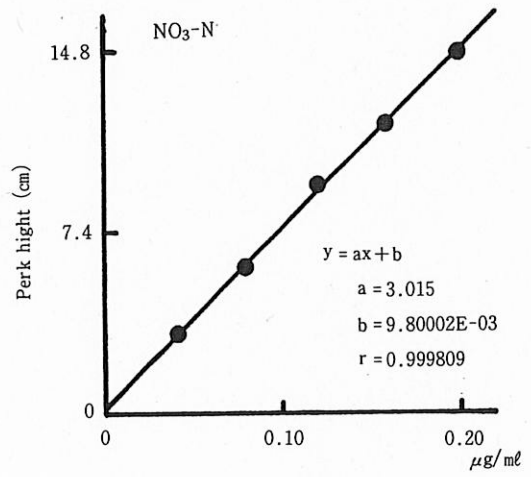


図8 NO₃-N 検量線

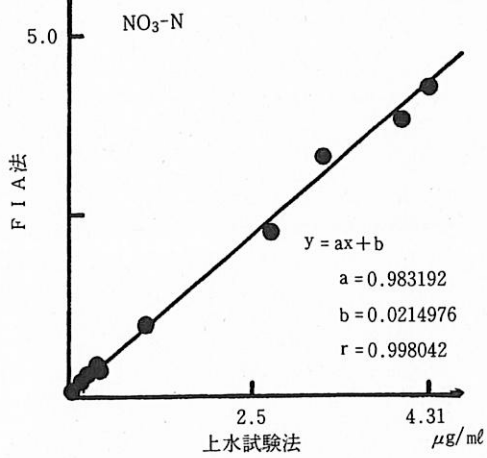


図9 NO₃-Nにおける従来法との相関

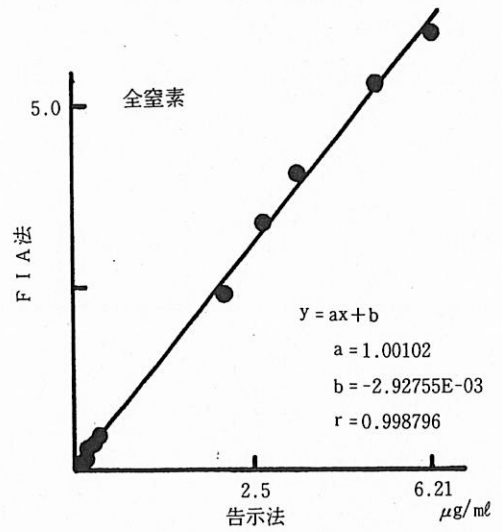


図10 全窒素における従来法との相関

は $y = 2.942x + 0.0117$, $r = 0.999$ と亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素ともに直線性を示したなお, $0.4 \mu\text{g}/\text{ml}$ 濃度でも良好な直線性を示した.

3.4. 手分析法と FIA 法の比較

上水試験法³⁾による硝酸性窒素及び告示法⁴⁾による全窒素の手分析法と FIA 法の測定結果を表 1 に示した. 手分析法を X 軸に, FIA 法を Y 軸にプロットし, それぞれの測定法間の相関を図 9 及び図 10 に示した.

表 1 実試料による従来法との比較

試料 種類	番号	NO ₃ -N ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		全窒素 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	
		上水試験法	FIA法	告示法	FIA法
河 川 水	1	0.03	0.03	0.08	0.08
	2	0.21	0.24	0.24	0.26
	3	<0.01	0.01	0.11	0.13
	4	0.08	0.09	0.19	0.19
	5	0.09	0.09	0.13	0.12
海 水	6	0.13	0.11	0.18	0.20
	7	0.11	0.16	0.19	0.16
	8	0.36	0.36	0.38	0.42
	9	0.15	0.16	0.27	0.25
	10	0.32	0.38	0.35	0.40
工 場 排 水	11	3.99	3.82	5.28	5.33
	12	3.01	3.28	3.33	3.46
	13	2.39	2.26	3.87	4.12
	14	4.31	4.22	6.21	6.03
	15	1.02	1.05	2.66	2.48

測定結果について最小二乗法により回帰式を求めると, 硝酸性窒素では $y = 0.983x + 0.214$, 相関係数 $r = 0.998$, 全窒素では $y = 1.001x - 2.9E-03$ となり, 硝酸性窒素, 全窒素ともに良い相関を示した. また, 河

川水, 海水及び工場排水について試料種による差異はなく, ともに良い相関性を示した.

ただ, 海水試料で低濃度の場合, 約 1 mm の負ピークが見られた. この原因として, 海水試料とキャリアー液との密度差に起因する Schlieren 効果が考えられるので, キャリヤー液の塩化アンモニウム濃度を下げると良いと考えられる.

4. まとめ

不要機器から試作した FIA 装置を用い, 河川水, 海水及び工場排水の硝酸及び全窒素の迅速な分析を可能にした. 流速を $2 \text{ ml}/\text{min}$. に設定した場合, 分析所用時間は 1 検体/min. であった.

硝酸性窒素の再現性は図 3 に示したように, 標準偏差が $0.04 \mu\text{g}/\text{ml}$ の場合 0.18%, $0.12 \mu\text{g}/\text{ml}$ の場合 0.30% と良好であり, 検量線の直線性も $r = 0.999$, 検出下限は $0.003 \text{ mg}/\text{ml}/2 \text{ mm}$ ピーク高であった.

河川水, 海水及び工場排水の硝酸性窒素を対象として検討したが, 充分適用可能であり, 従来の手分析法による分析値とも良い相関を示した.

参考文献

- 1) 喜納兼勇: フローインジェクション分析法の実際, ぶんせき, 11, 785-790, 1981
- 2) 伊永隆史: フローインジェクション法による水質成分の分析, ぶんせき, 4, 245-252, 1987
- 3) 厚生省生活衛生局水道環境部: 上水試験方法, 260-271, 1985
- 4) 環境庁環境法令研究会: 環境六法, 179-487, 1990