

資料

Cu-Cdカラム還元法による全窒素分析法の問題点について

井澤 博文

Studies on Modified Determination of Total Nitrogen using Copper-Cadmium Reduction Method after Persulfate Digestion

HIROFUMI IZAWA

(Received Oct. 29, 1993)

1 緒 言

窒素はりとともに富栄養化原因物質とされていることから環境基準, 排水基準が設定されており, 様々な機関で分析が行なわれている. 近年は機器による分析も次第に普及してきているが, 小規模な分析機関でも対応できる普遍的な分析法としては依然手分析によるものといえる. 環境庁告示に定めるところによると環境水については, アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムで酸化分解した後, 生成した硝酸性窒素を紫外線吸光度法 (UV法), 硫酸ヒドラジン還元法, Cu-Cdカラム還元法の3法のうち, いずれかの方法で定量するよう規定されている [1]. 窒素の分析は精度が良いことが当然であるが, 環境水を測定することを考慮に入れると分析感度が高いことも重要である. UV法については海水またはそれが混入した試料についてはBrによる妨害がある点で, また, 硫酸ヒドラジン法は一定の還元率を得るのが難しくばらつきが大きくなる点でそれぞれ問題がある [2,3]. Cu-Cdカラム還元法についても分解容器として示されているガラス容器では目詰まり [2-6] を起こすこと, テフロン容器では高価で非実用的であることなどの難点があるが, 感度, 信頼性および妨害物質が少ない点からいえば本法が最もすぐれていると言える [3,7]. 目詰まり現象については過去に多くの報告例があるが, ここではあらためて, 全窒素分析にふさわしい分解容器の検討および, 目詰まりの発生機構, 原因物質および対策についての検討を行ったので報告する.

2 方 法

2-1 基本操作

全窒素の分析操作は環境庁告示に定められている方法で行った (図1).

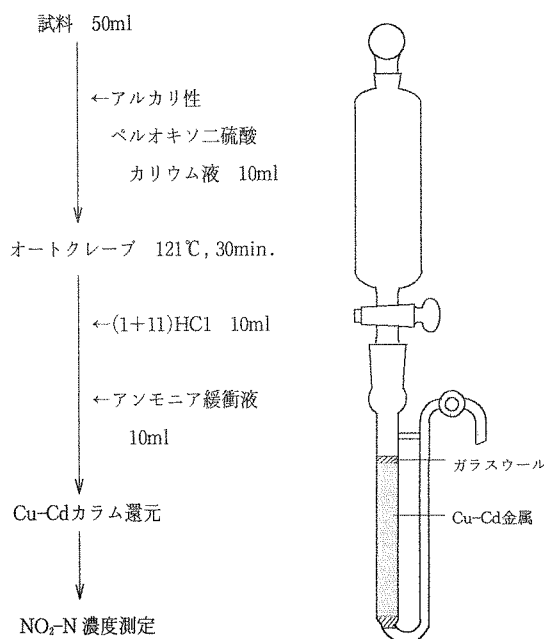


図1 全窒素分析操作と硝酸性窒素還元カラム

2-2 分解容器の検討

ガラス製容器5種類 (岩城パイレックス, 宮本理研, 柴田窒素分解用容器, 柴田DURAN赤キャップボトル, 柴田滅菌ビン) とポリ容器5種類 (テフロン, テフロンPFA, ポリエチレン, ポリカーボネート, ポリメチルペンテンポリマー (PMP)) についてそれぞれ合成試料として尿素水溶液50ml (100mg-N/l) を用いて図1によりオートクレーブ分解し, 容器の耐熱性と窒素の回収率を調べた. 同時にCu-Cdカラムに通じたときの目詰まり状態の比較も行なった. また, 分解液中のSi, AlをICP発光分析法により測定した.

2-3 目詰まりの発生機構の検討

カラム通水前の分解液と目詰まりしたカラムを対象

表1 各種分解容器のオートクレーブ耐性とカラム通水時の目詰まり

容器種類	オートクレーブ分解		カラム通水時	
	容器変形	沈澱物	目詰まり	
ガラス容器	岩城パイレックス	なし	殆どなし	有り
	宮本理研窒素分解用容器	なし	殆どなし	有り
	柴田窒素分解用容器	なし	殆どなし	有り
	柴田DURAN赤キャップボトル	なし	殆どなし	有り
	柴田滅菌ビン	なし	少し有り	有り
ポリ容器	テフロン	なし	なし	なし
	テフロンPFA	少し有り	なし	なし
	ポリエチレン	有り	なし	なし
	ポリカーボネート	なし	有り	— ^{a)}
	ポリメチルペンテン(PMP)	なし	なし	なし

a):明らかに懸濁物が確認されたのでカラム通水しなかった

に、その中に含まれる沈澱物、ガラスウール、Cu-Cd金属についてEDS付走査電子顕微鏡(SEM-EDS)による二次電子像観察や元素分析を行い、形態観察やX線像や点、面での半定量分析を行った。装置は日本電子SEM6100Pを用いた。

また、X線光電子分析装置(ESCA)により、試料極表面のSi、Al等の化学結合状態を調べた。装置は日本電子JPS90MXを用いた。

2-4 目詰まりの原因物質とその対策

Si, Al, Fe, Ca, Mgについて1~1000mg/lの濃度を作り、アンモニア緩衝液を加えた際のフロック状沈澱物の生成状況を調べた。また、沈澱物の生成を抑制するため、アンモニア緩衝液に代え0.5Mりん酸緩衝液または1Mほう酸緩衝液を10ml用いたもの、および各緩衝液のもとで錯化剤として0.1M EDTAまたは0.5Mクエン酸を5ml加えたものについてカラム通水時の目詰まり抑制効果を調べた。

3 結果および考察

3-1 分解容器の検討

各容器を用いた場合の目詰まりの有無および熱変形性を表1に示した。

ガラス容器で分解した試料は目視で懸濁物が認められない場合でも目詰まりを起こす傾向にあり、次第に流出速度が遅くなった。中には最初の洗い流しの段階で目詰まりを起こすものがあった。一方、ポリ容器による分解では目詰まりは起こらなかったが、オートクレーブ処理により容器が変形するものがあった。特に、ポリエチレンは原型をとどめない状態になった。テフ

ロンPFAは幾分変形が見られたが試料が漏出する状態には至らなかった。ポリカーボネートは一部で亀裂が入るものがあったが熱変形は少なかった。しかし、この容器は試料分解後、分解液が黄褐色に着色したり、懸濁物が生成した。テフロン、PMP容器は熱変形がほとんどなく、着色、沈澱物もなかった。尿素の回収率はガラス容器103~114%、ポリ容器94~115%と共に良好であった。また、オートクレーブ分解後の試料中のSi、Alを比較するとガラス容器分解をしたものはいずれも濃度が高く、Si 89~125mg/l、Al 3.9~10mg/lであり、ポリ容器分解のものは検出限界以下であった。すなわち、ガラス容器の器壁がアルカリ条件下で一部分溶解出していると考えられ、アルカリ分解後、器壁が侵されて白くなるものが多かった。ポリ容器ではこのような溶出がなく目詰まりも起きないが、熱変形や着色等があるため、繰り返し使用に耐えられない。ポリプロピレンも熱変形が大きく、再使用できないとの報告があり[5]、テフロン、PMP容器以外は繰り返し利用が困難であると思われる。

以上のことから、分解容器としてはPMPまたはテフロン容器が適していると考えられる。特にPMPは安価でもあることから実用的である。テフロンは他の検討結果でもその妥当性が示されているが、かなり高価であることから現実的には多数の検体を扱うところでは採用しにくいところがある。

3-2 目詰まりの機構

分解容器にガラスを用いた場合の目詰まり機構を明らかにすることにより、多くの無機成分を含んでいる工場排水、環境水等への対応が可能となる。そこでガラス分解液中の沈澱物および目詰まりしたカラム中の

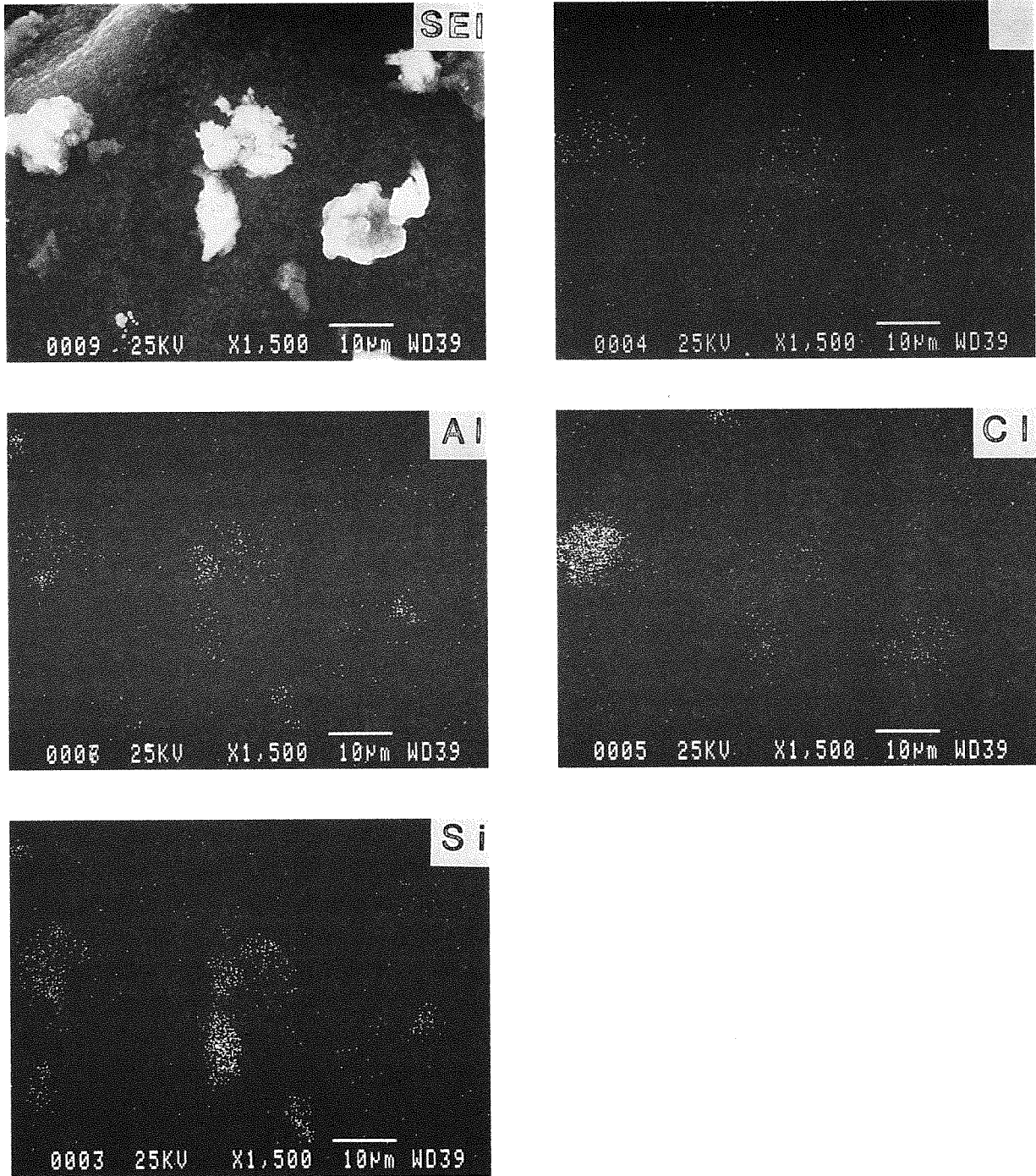


図2 走査電子顕微鏡によるフロック状沈澱物の二次電子像 (SEI) とX線像

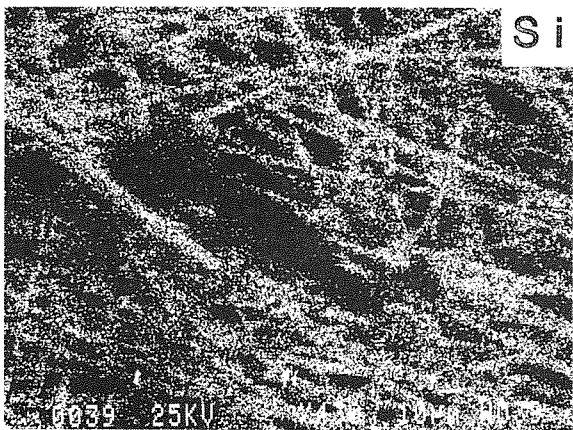
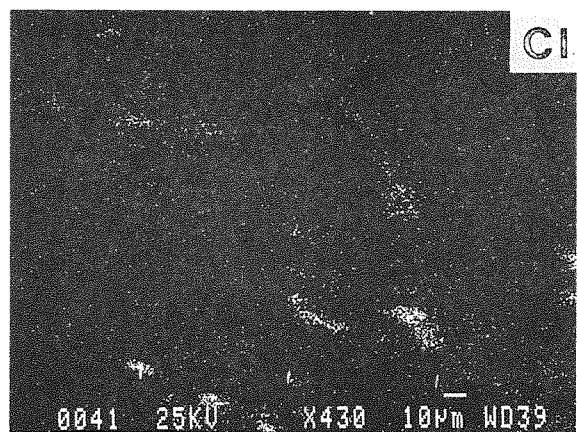
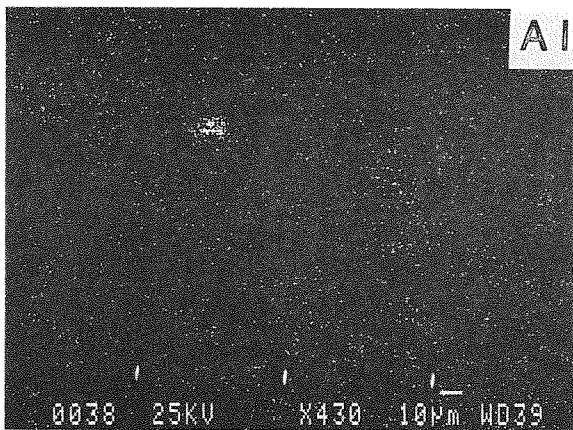
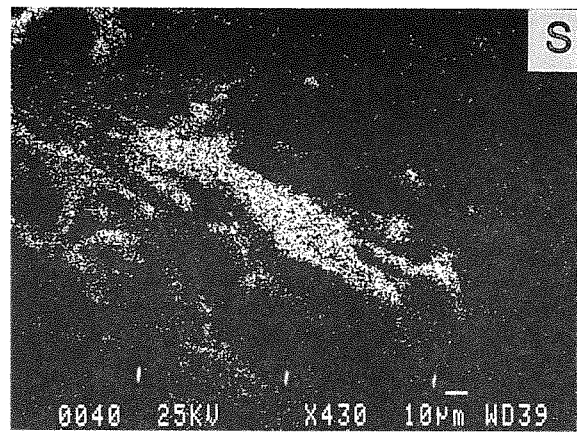
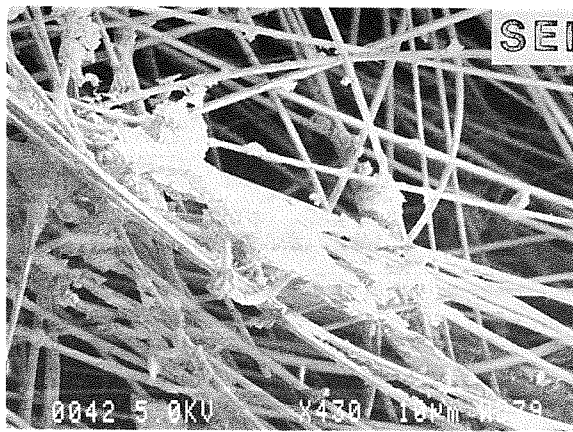


図3 走査電子顕微鏡によるガラスウール面の二次電子像とX線像

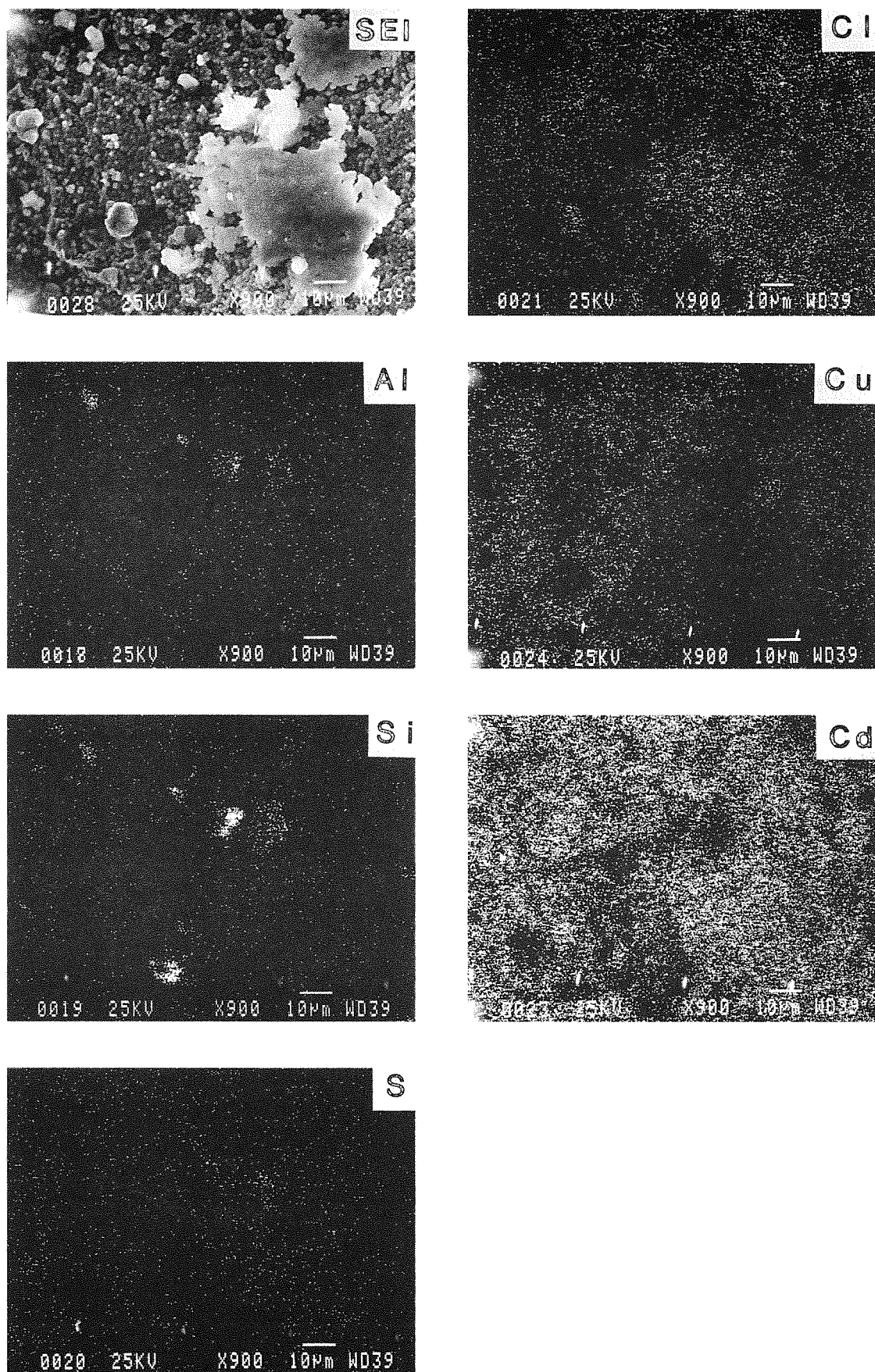


図4 走査電子顕微鏡によるCu-Cd金属面の二次電子像とX線像

表2 沈澱物, ガラスウール, Cu-Cd金属のSEM-EDS分析

	沈澱物		未処理		目詰まり後			
	面 ^{a)} (%)	点 ^{a)} (%)	ガラスウール 面(%)	Cu-Cd金属 面(%)	ガラスウール 面(%)	点(%)	Cu-Cd金属 面(%)	点(%)
Na	15.8	9.5	—	8.4	6.8	15.3	3.0	4.6
Al	0.7	5.0	—	—	—	1.5	0.3	0.9
Si	39.6	62.3	98.9	0.5	69.7	44.5	0.6	1.6
S	27.4	9.0	0.9	2.8	19.3	34.9	2.1	3.5
Cl	11.2	8.7	—	—	2.2	1.6	3.8	5.4
K	5.0	5.2	—	—	1.8	1.9	—	—
Cu	—	—	—	4.1	—	—	13.4	21.9
Cd	—	—	—	84.1	—	—	76.4	61.8

a):分析対象部位が観察面全体 b):分析対象部位が付着物の一点

表3 種々の緩衝液および錯化剤を加えたときの各元素の沈澱物生成濃度

緩衝液	錯化剤	元素	沈澱物生成濃度 (mg/l)	
アンモニア緩衝液 (告示法)	なし	Si	200~500	
		Al	10~50	
		Fe	1~5	
		Ca	1000<	
		Mg	2000<	
0.1M EDTA	0.1M EDTA	Si	1000<	
		Al	500<	
		Si	1000<	
		Al	500<	
1Mほう酸緩衝液	なし	Si	500~100	
		Al	50~100	
	0.1M EDTA	0.1M EDTA	Si	1000<
			Al	500<
	0.1M クエン酸	0.1M クエン酸	Si	1000<
			Al	1000<
0.5Mりん酸緩衝液	なし	Si	500~1000	
		Al	500<	

ガラスウール, Cu-Cd金属について各元素の分布や存在状態を調べ, 目詰まりの機構を検討した。

3-2-1 元素の分布

図2~4にSEM-EDSによる各部分の形態(二次電子像, SEI)と元素分布(X線像)を, 表2に試料表面の各元素のEDSによる定量分析結果を示した。

X線像についてみると, 沈澱物はペルオキシ二硫酸カリウム, 塩酸等の試薬由来と思われるSやClを含んでいた(図2)。また, 試薬には含まれていないAlやSiが多く含まれる粒子も認められた。このことは

Cu-Cd金属についても同様であり, ガラスウールについては素材がSiで構成されていることからSi粒子の確認はできないが他の元素は沈澱物のパターンと同様であった(図3, 4)。

以上のことから目詰まりカラム内の付着物は試薬由来とガラス容器由来の両方の元素でできていることがわかった。また, 各元素が同一点に分布していないことから, 均一な元素混合物または化合物ではなく, 各元素が色々な化合物としてガラスウール, Cu-Cd金属に付着していると考えられる。

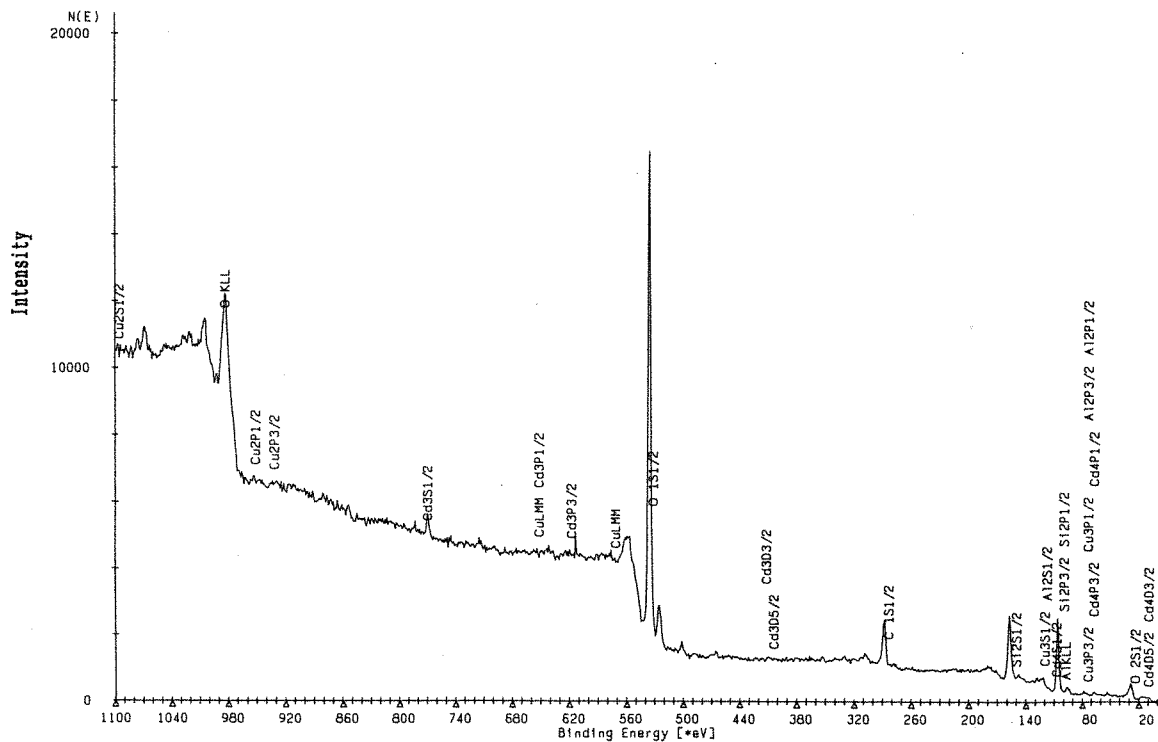


図5 目詰まりカラム中のガラスビールの表面のESCAワイドスペクトル
X線: Al(K α), 250w

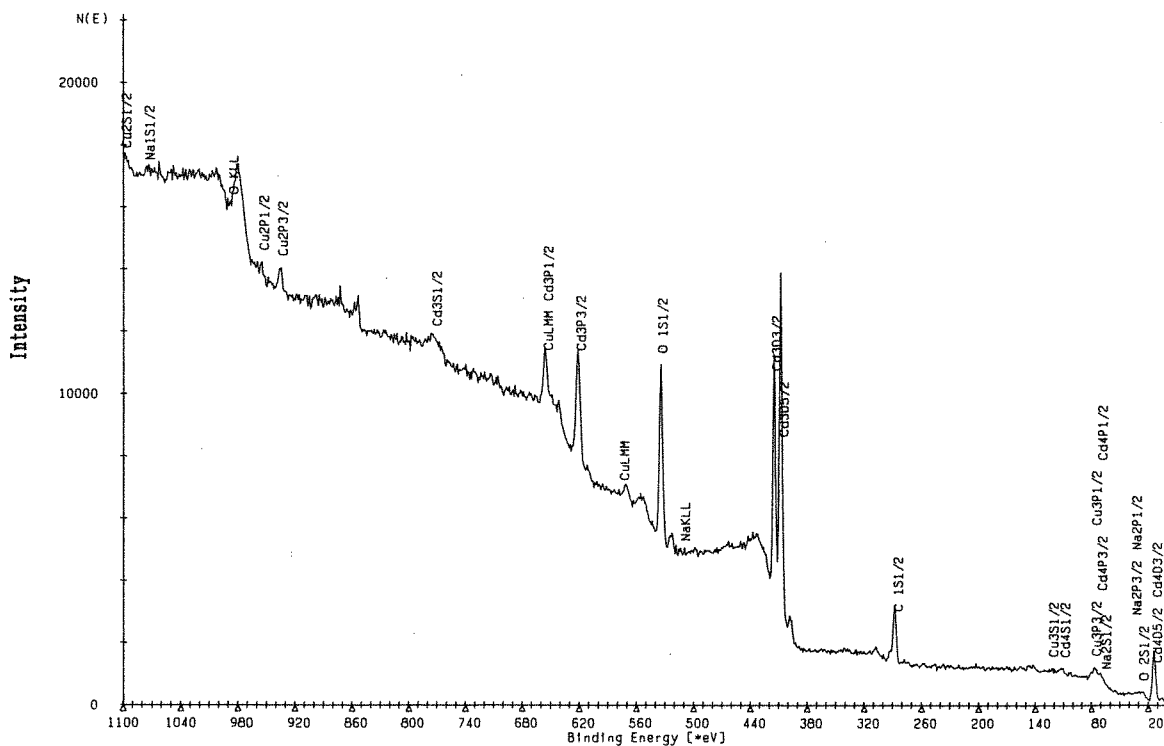


図6 目詰まりカラム中のCu-Cd金属表面のESCAワイドスペクトル
X線: Al(K α), 250w

一方、各部分における元素の定量結果から、沈澱物はガラス容器由来のSiが主体であり、ついで試薬由来元素が多くなっていることがわかった(表2)。しかし、同じガラス容器由来であるAlは極めて少なかった。分解液中のSi:Alが約10:1であることなどから

Alの多くは分解液中に溶存した状態で存在しているものと考えられる。Cu-Cd金属表面について目詰まり前後の組成を比較すると、試薬由来成分であるNa, S, Clやガラス容器由来成分であるAl, Siが目詰まり後に新たに付着していることがわかったが、量

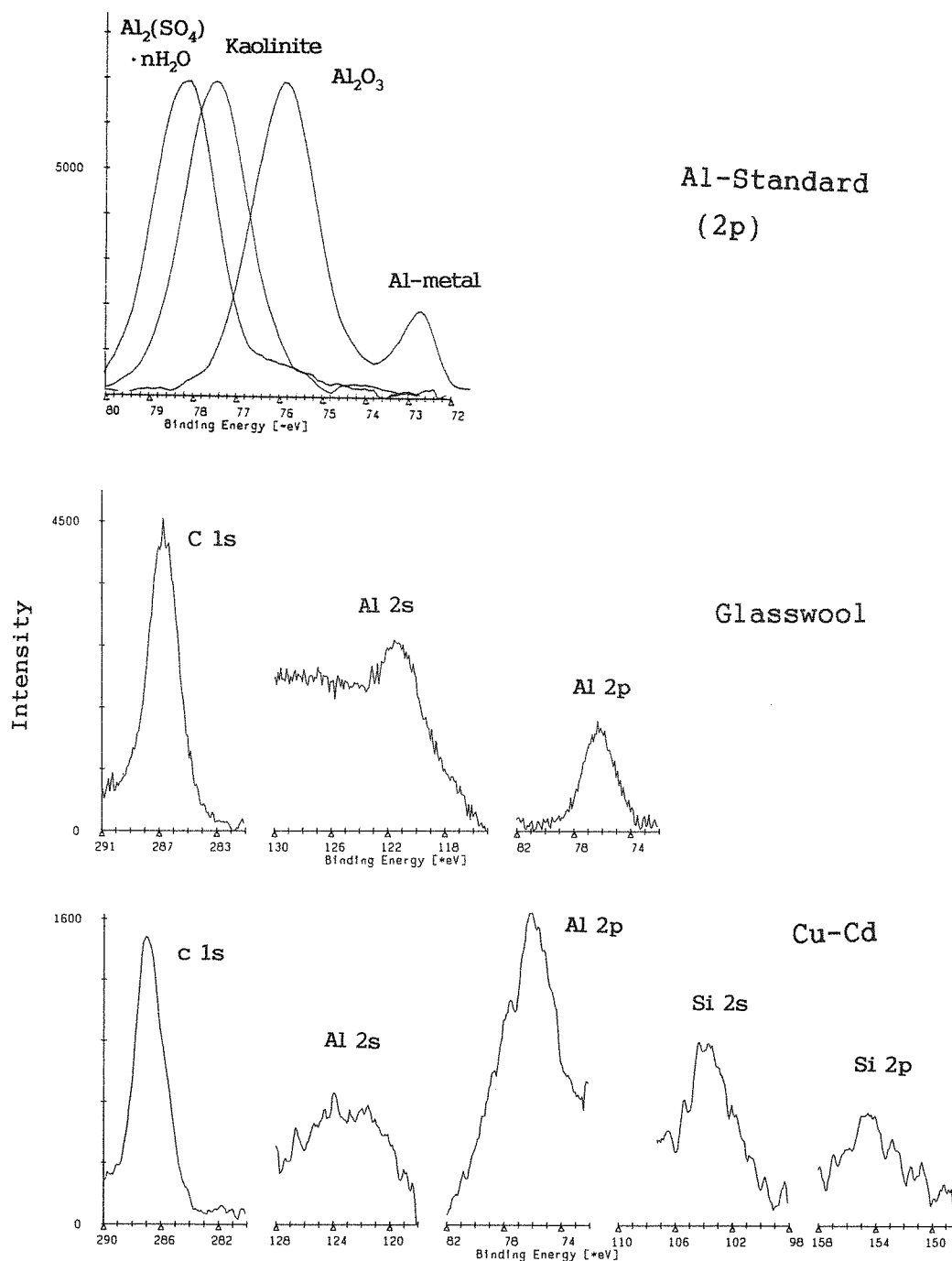


図7 ガラスウール, Cu-Cd金属表面のAl, Siと既知Al化合物のESCAナロースペクトル
X線: Al(K α), 250w

的にはガラス容器由来成分が試薬由来成分に比べかなり少なかった。この原因としてガラス容器由来成分を主体とした沈澱物がガラスウール部分で捕捉されることが考えられ、ガラスウールの付着物点分析結果でもSiの比率が高く組成的にも沈澱物のそれと類似していた。

また、試料を分解し、pH調整した後の液を放置しておくことと次第に濁度が高くなることや沈澱物がなくて

も目詰まりを起こすことなどから、目詰まりはカラムに流す前の試料液中の沈澱物だけでなくカラム内に入った後に付着するいくつかの元素またはカラム内で熟成されるフロックの形成に起因していると思われる。

3-2-2 元素の存在状態

付着物の元素の存在状態を明らかにするためESCAによる極表面数十Å内における化学結合状態分析を行った。結果を図5~7に示した。

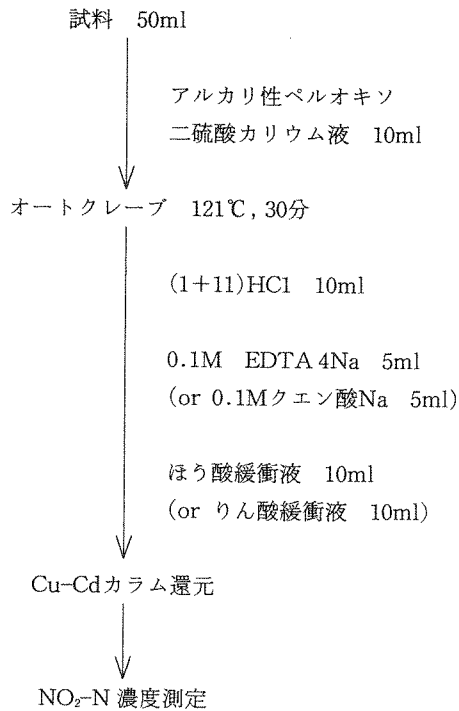


図8 Cu-Cdカラム還元を用いた全窒素分析の改良法

ガラスウール極表面ではSi以外にC, Cu, Cd, Alが検出されており(図5), ガラス由来の成分だけでなく下部にあるCu, Cd金属イオンがガラスウール極表面に吸着しているのが確認された。Cu-Cd金属表面ではCu, Cd以外にNa, Al, Siが検出された。ガラスウール, Cu-Cd金属表面とも試薬由来の元素がほとんど検出されていない。このことはガラスウールやCu-Cd金属面だけでなく試薬由来の無機成分の極表面にもガラス由来のAl, Si成分が覆うように付いていることを示している。

この様な極表面に存在するAlおよびSiの化学結合状態をESCAナローズペクトルで同定を行った。その結果, Alは Al_2O_3 の結合エネルギーと一致した(図7)。このことは水溶液中での存在形態が $Al(OH)_3$ などの水酸化物または水和酸化物であり, 硫酸塩化合物やアルミノ珪酸塩, 金属Alではなかったことを示している。Siは SiO_2 の結合状態であり, 水溶液中では SiO_2 コロイドとして存在していると考えられる。

これらのことからガラス容器を用いた時の目詰まりは, アルカリ性で加熱分解する際にガラス壁からSi, Alが溶け出し, これがCu-Cdカラム中で水酸化物フロックを形成することによって起こるものと推察された。

3-3 目詰まりの原因物質とその対策

ガラス容器を用いた場合の目詰まりの原因物質としてはこれまでの報告のようにSi [2,6] やAl [2,4] であろうと思われた。しかし, 試料中に他の無機成分が存在していることも多いので, どの元素が目詰まりの発生に関与するかを調べた。結果を表3に示した。Fe, Alは低濃度でも沈殿を生じた。このことはガラス容器で分解した場合, 分解液中の組成からみるとSiよりもAlが目詰まりの原因物質になっていることを示している。また, ポリ容器で分解した場合であっても試料中にFeまたはAlが数mg/l以上含まれていれば目詰まりを起こす可能性があることも示している。Fe, Alは中性～アルカリ性でコロイド状の水和酸化物を生成することが知られており, これを抑制するためには種々のマスキング剤が有効であることが多い。そこでEDTA, クエン酸を用いてその抑制を試みた。表3に示すようにEDTA, クエン酸ともに沈殿物(水和水酸化物)の生成を抑制する効果があることがわかった。また, 緩衝液についてもほう酸またはりん酸緩衝液に変えたほうが好ましいという報告もあり[9]。同様の実験をほう酸あるいはりん酸緩衝液を用いて行った結果, いずれを用いた場合でもアンモニア緩衝液の場合よりも沈殿物を生成する金属濃度が上昇し, 沈殿物が生成しにくいことがわかった。以上のことから, 目詰まりを防ぐにはポリ容器, ガラス容器いずれの場合でも, 図8に示すようにEDTA(またはクエン酸)を加え, 緩衝液をりん酸緩衝液(またはほう酸緩衝液)に変更することが有効と思われる。実際, この方法でガラス容器を用いて合成試料, 海水試料を分解測定し, 目詰まりが起きないことを確認した。

4 結 語

Cu-Cdカラム還元法による目詰まり現象について, その発生機構や原因物質について考察し, 対処法についても検討を加えた。

その結果, 目詰まりの機構はガラス製の分解ビンを用いてアルカリ性で熱分解する際, 器壁からAlが分解液中に溶け出すため, これを中和して還元カラムに通水する時にAlフロックが形成されて閉塞状態に至るものと推察された。この目詰まりを回避するには緩衝液を変更することである程度回避できるが, Alフロックの形成を防ぐ錯化剤の添加が最も有効であることを明らかにした。通常はPMP, テフロン容器を用いることで目詰まりを回避できるが, 試料中にすでにAl, Feなどが存在している場合, 同様の閉塞が起きる恐れもあることから, 緩衝液の変更と錯化剤の添加

が有効であると考えられる。

この問題の検討は1991年広島県内の保健所等の分析機関が集って総合的に行なったものを整理したものであり、関係者の協力に感謝致します。なお、ESCA、SEM分析にご協力頂いた当センター貴田主任研究員、伊藤研究員に合わせて感謝致します。

引用文献

- 1) 環境庁告示(昭和57年12月25日)第140号
- 2) 並木 博: 詳解工場排水試験方法, (財)日本規格協会, 1986
- 3) 浜田尚武, 宮本眞秀, 長崎県衛生公害研究所報, 27, 37-42, (1985)
- 4) 中富文雄, 清木徹, 広島県環境センター研究報告, 9, 25-30, (1987)
- 5) 岡崎幸司, 鈴木雄一郎, 鈴木守正, 中島二夫, 静岡県衛生環境センター報告, 27, 125-128, (1984)
- 6) 大角桂子, 奥俊明, 第22回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 140-141, (1985)
- 7) 環境庁水質保全局, 窒素・りん測定方法技術指針, 昭和58年
- 8) 平成3年度広島県公害試験担当者研修成果発表会資料
- 9) 前川 勉, 山口慎一, 田川専照, 伊藤希一郎, 福井県公害センター年報, 11, 218-224, (1981)