

## 9. カドミウム—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 Determina- tion of Nitrate Nitrogen in Drinking Water

盛田 祐一 大谷 倫子 平野 孝二  
水木 徹生 青木 襄 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—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、 $t_0=0.2097$ で両者間にカタヨリの差はなかった。

#### 1. 結 言

飲料水中の硝酸性窒素（以下 $\text{NO}_3\text{-N}$ と略す）の定量法としては、ブルシン・スルファニル酸法<sup>1)</sup>、フニノールジスルホン酸法<sup>1)</sup>、サリチル酸法<sup>2)</sup>、カドミウム—銅カラム法<sup>2)</sup>、（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<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>。そこで、イオンメーター法が工業用水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の定量<sup>8)</sup>や排ガス中の $\text{NO}_x$ の定量<sup>7)</sup>にも使用されていることから、飲料水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 定量への適用<sup>9)</sup>を試み、また、Cd—Cuカラム法との比較検討<sup>10)</sup>

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<sup>11)</sup>：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、内部チャンパーにはオリオン社製の内部液（No.90-00-02）を注入、外部チャンパーには0.04M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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℃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（本液1mlは $\text{NO}_3\text{-N}$ 0.1mgを含む）、適宜希釈



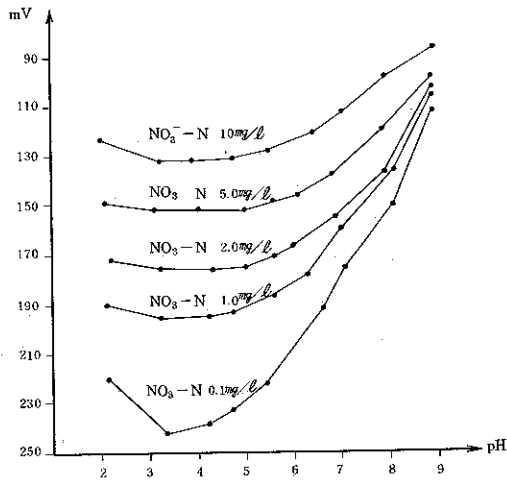


図-2 電位に及ぼすpHの影響(一定温度)

図-2より、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度  $2\text{ mg/l}$  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  $2\text{ mg/l}$  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ISA-A  $2\text{ ml}$ を加え pHを4に調整したのち  $100\text{ ml}$ とし、液温と電位<sup>8)・12)</sup>の変化を調べた。(図 3)

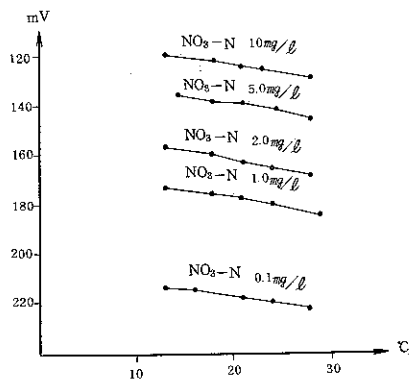


図-3 電位に及ぼす液温の影響(pH=4)

傾きの平均が $-0.637$ であり、標準液と検液の液温が  $5^\circ\text{C}$  違うと電位で約  $3\text{ mV}$ の誤差となる。従って、標準液と検液の液温は同一に行なう

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ISA-A  $2\text{ ml}$ を加え、pHを4、液温を $20^\circ\text{C}$ に調節し、塩素イオンの濃度と電位の変化を調べた(図-4)。

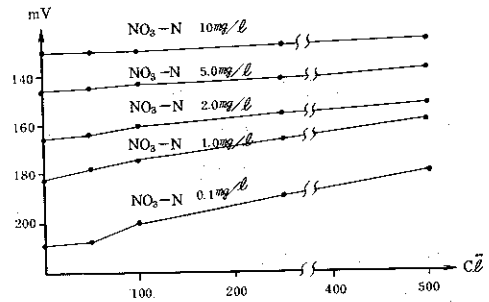


図-4 電位に及ぼす塩素イオンの影響

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  $100\text{ mg/l}$ でその増分は約5%に留まる。また、硫酸銀<sup>12)</sup>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  $100\text{ mg/l}$ 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  $5.0\text{ mg/l}$ 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)。

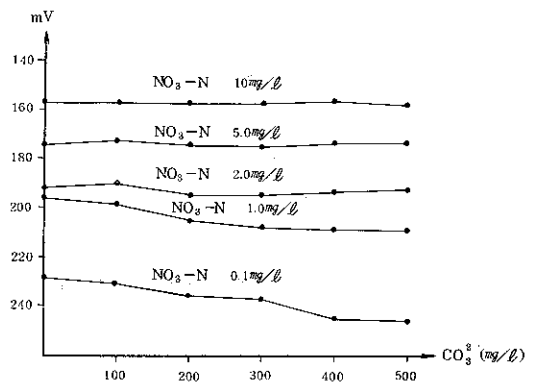


図-5 電位に及ぼす炭酸イオンの影響

NO<sub>3</sub>-N 濃度 2 mg/l 以下の場合、電位の変動およびその変化が大きくなった。しかし、NO<sub>3</sub>-N 濃度が 5.0 mg/l 以上になると、炭酸イオン濃度 500 mg/l まではその影響がなかった。従って、塩素イオンの場合と同様に、NO<sub>3</sub>-N 濃度を 5.0 mg/l 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<sub>3</sub>-N 濃度を 5.0 mg/l 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 mg/l、500 mg/l までの範囲で影響が認められなかった。

### 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った(図-6)。

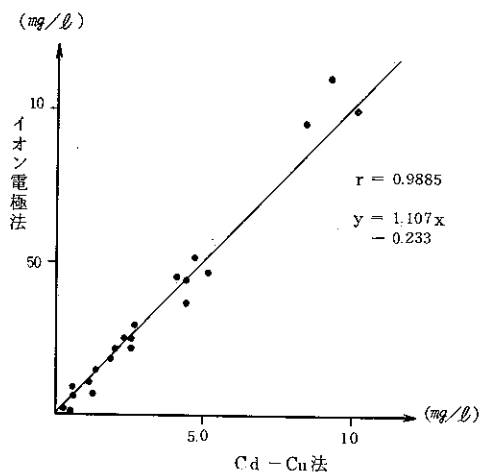


図-6 Cd-Cu カラム法とイオンメーター法との比較

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った。

以上のことより、飲料水中の NO<sub>3</sub>-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 I S A-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、I S A-A に NO<sub>3</sub>-N を添加した I S A-B を使用した。従って、I S A-B を 2 ml 加えて全量を 100 ml とすると、NO<sub>3</sub>-N 濃度が 5.0 mg/l 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。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に思われるので、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<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>-N 濃度を 5 mg/l 以上に補正しその電位を測定するとよい。

## 5. 文 献

- 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 reseach

12) 菊地秀明他：宮城県衛研所報 120  
( 1978 )