

全窒素の測定に関する検討 — 分解瓶の種類による分析精度について —

石郷岡 晋

1. はじめに

昭和57年に環境庁より窒素の分析法として、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化処理による方法が公定法として示された。

当センターでは、昭和58年度からそれまでの総和法に変わり公定法に切り換えて分析を行っているが、分析値にバラツキが大きく、また、ブランク値も高く苦慮していた。そこで酸化処理に使用する分解瓶の材質について検討を加えたところ、それまで用いていたガラス製分解瓶よりテフロン製分解瓶が分析精度において良好な結果が得られたので報告する。

2. 調査方法

2. 1 分析方法

昭和57年に環境庁が告示した公定法は次のとおりである。

試料50mlを分解瓶に採り、水酸化ナトリウム・ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10mlを加え、高压蒸気滅菌器で120℃、30分加熱分解する。この前処理によって大多数の含窒素化学種が硝酸イオンに酸化される。この硝酸イオンを定量分析し、全窒素の濃度を算出する。定量分析は紫外線吸光度法、硫酸ヒドラジン還元法または銅・カドミウムカラム還元法の3つの方法が示されているが、本実験では、紫外線吸光度法を用いて定量を行った。本法は分解後の試料をpH 2～3に調整し、波長220nmの吸光度を測定する方法である。

2. 2 分解瓶

環境庁の告示法は加熱分解に用いる分解瓶について、「耐圧のテフロン瓶又は耐熱、耐圧ガラス瓶（容量約100ml）であって、高压蒸気滅菌器中（約120℃）で使用できるもの」と規定している。そこで今回は、この規定を満足するガラス製とテフロン製の分解瓶と、規定は満足していないが高压蒸気滅菌器に耐えられるポリプロピレン製の3つのタイプの分解瓶を使用して実験を行った。

図一1 各種分解瓶



ガラス（旧） ポリプロピレン（新） テフロン
ガラス（新） ポリプロピレン（旧）

分解瓶の洗浄は、使用後水洗いし市販のアルカリ洗浄液に一日浸けておきその後水洗いし、精製水で洗浄したのち乾燥した分解瓶と、さらに前述の洗浄を行った後、使用前に希塩酸で洗浄した分解瓶の2つの洗浄方法で実験を進めた。

3. 調査結果と考察

3. 1 ブランク値の分析結果

それぞれの分解瓶に試料として蒸留水50mlを採り分析を行った。紫外線吸光光度法で求められた吸光度を窒素濃度に換算した分析結果から、窒素換算濃度にして 0.5mg/l 以上の数値を示したものは通常考えられない値として削除し、さらに危険率5%で棄却検定し、それぞれのデータを整理すると表-1のとおりとなる。

表-1 分解瓶の種類によるブランク値の測定結果

分解瓶	塩酸で洗浄したもの				塩酸で洗浄しないもの		
	ガラス (旧)	ガラス (新)	ポリプロ ピレン	テフロン	ガラス (旧)	ポリプロ ピレン	テフロン
T-N 換算濃度	0.054	0.065	0.113	0.005	0.068	0.149	0.008
最小～最大	～0.157	～0.114	～0.184	～0.037	～0.175	～0.247	～0.037
平均 (mg/l)	0.090	0.083	0.138	0.014	0.103	0.199	0.018
標準偏差	0.0265	0.0152	0.0147	0.0080	0.0252	0.0227	0.0078
異常値等の出現 (%)	11/104 (10.5)	4/31 (12.9)	0/66 (0)	0/40 (0)	8/50 (16.0)	0/40 (0)	0/15 (0)

平均値でガラス製が 0.090mg/l 、ガラス製新品が 0.083mg/l 、ポリプロピレン製が 0.138mg/l 、テフロン製が 0.014mg/l となり、標準偏差はそれぞれ0.0265 0.0152 0.0147 0.0080 となっており、ガラス製に比べテフロン製が優れていた。また、 0.5mg/l 以上の数値として削除されたものと、棄却検定により異常値として棄却されたものの合計数は、それぞれ全分析数に対しガラス製が10.5%、ガラス製（新品）が12.9%となっており、ポリプロピレン製、テフロン製についてはなかった。

塩酸の洗浄による違いは、テフロンでは見られなかったが、ガラス製では平均値で1割程度低下した。

3. 2 回収率調査

次に窒素濃度を 0.05mg/l ～ 2.0mg/l まで段階的に調整し、それぞれの分解瓶で分解後の全窒素濃度を定量分析する回収試験について調査した。

最小～最大
平均
(標準偏差)

表一 2 分解瓶の種類による T-N の濃度別分析結果

(mg/l)

分解瓶 T-N 濃度	ガ ラ ス	ポリプロピレン	テ フ ロ ン
0.05	0.020～0.052 0.036 (0.0090)	0.031～0.057 0.044 (0.0089)	0.042～0.053 0.046 (0.0041)
0.1	0.073～0.167 0.105 (0.0314)	0.080～0.136 0.111 (0.0196)	0.096～0.107 0.099 (0.0065)
0.2	0.175～0.219 0.194 (0.0159)	0.178～0.211 0.192 (0.0088)	0.190～0.196 0.194 (0.0034)
1.0	0.986～1.04 1.00 (0.0191)	0.989～1.05 1.01 (0.0192)	0.977～1.04 1.02 (0.0255)
2.0	1.95～2.03 1.98 (0.0356)	1.97～2.00 1.99 (0.0122)	2.01～2.03 2.01 (0.0115)

ガラス製は試料濃度0.05mg/lでは、分解後濃度が0.020～0.052mg/l、平均で0.036mg/lと回収率は悪く、試料濃度0.10mg/lでは、分解後濃度0.073～0.167mg/l、平均で0.105mg/lと平均値では約100%の回収率となっているが、バラツキが大きく濃度差も最大で0.067mg/lとよくなかった。試料濃度1.0mg/l以上では、100%近い回収率で誤差も少なくなっている。

テフロン製は試料濃度0.05mg/lでは、平均で0.046mg/lと回収率92%であるが、それ以上の試料濃度ではバラツキも少なくほぼ100%の回収率が得られた。

3. 3 一般環境水での実験

次に一般環境水を検体として実験を行った。検体は当センターで通常分析している検体の中から馬場目川の杉沢発電所、馬踏川の馬踏川橋、八郎湖西部承水路の野石橋の3地点の一般環境水とした。それぞれの地点の昭和62年度全窒素濃度の平均は、杉沢発電所が0.11mg/l、馬踏川橋が1.3mg/l、野石橋が1.1mg/lとなっている。

実験結果は表一 3 に示したとおりである。

表一 3 分解瓶の種類による検体別分析結果

最小～最大

平 均

(標準偏差)

(mg/l)

分解瓶 調査地点	ガ ラ ス	ポリプロピレン	テ フ ロ ン
馬 踏 川 橋	1.25～1.40	1.41～1.49	1.37～1.41
	1.31	1.45	1.39
	(0.0559)	(0.0356)	(0.0208)
杉 沢 発 電 所	0.087～0.150	0.136～0.173	0.148～0.173
	0.107	0.158	0.154
	(0.0224)	(0.0156)	(0.0095)
野 石 橋	1.40～1.44	1.49～1.53	1.47～1.50
	1.42	1.51	1.49
	(0.0158)	(0.0167)	(0.0173)

馬踏川と野石橋はガラス製、ポリプロピレン製、テフロン製の各分解瓶による分析値の違いは見られなかった。しかし、杉沢発電所はガラス製分解瓶を使用した時の分析値が、他の2種の分解瓶使用時に比べて低い値となっており、また、変動の範囲も0.087～0.150mg/lと他よりバラツキも大きくなっている。

4. まとめ

ガラス製分解瓶では、窒素濃度0.1mg/l以下の検体は分析精度に問題があり、0.5mg/l程度まではバラツキが大きく分析値の取りあつかいに注意が必要である。また、あらゆる濃度域で10%程度の異常値が出現し分析に大きな支障となる。

ポリプロピレン製分解瓶では、ブランク値が高く低濃度の検体には不向きと思われるが、窒素濃度1mg/l以上の検体、例えば工場排水等には適用できると思われる。

テフロン製分解瓶は、ブランク値も低く、あらゆる濃度域で誤差も小さく、また、バラツキも少なくガラス製及びポリプロピレン製に比べ数段優れていた。

以上の実験結果から当センターでは、昭和62年度から窒素の分析に用いる分解瓶としてテフロン製分解瓶を使用している。