

膜分離 - 紫外吸光法を用いる水中のアンモニアのフローインジェクション分析

青木 豊明

大阪府立大学 工学部 環境化学講座
〒591 堺市百舌鳥梅町4-804

Flow Injection Analysis of Ammonia in Water with Membrane Separation-UV
Detection

Toyoaki Aoki

Laboratory of Environmental Chemistry,
College of Engineering, University of Osaka
Prefecture, Mozu-umemachi, Sakai 591, Japan

A double-tube system, with an inner tube of microporous PTFE and an outer tube of PTFE, is proposed for FIA of ammonia. Molecular ammonia, produced by mixing a sample with 1M NaOH in the outer tube, permeates microporous PTFE and reacts with 1mM NaOCl in the inner tube. The inner solution flows into a UV detector, and the absorbance at 290 nm is measured. The decrease of the absorbance is proportional to concentrations of ammonia at more than 6×10^{-6} M. The lower limit of detection ($S/N=3$) is 1×10^{-6} M. The relative standard deviations ($n=5$) was 7.8% at 2.5×10^{-5} M. The response time was 1.7 min with 30 cm of the microporous PTFE.

1. 緒言

浄水場の浄水中のアンモニア、下水処理場の放流水中のアンモニア、あるいは富栄養化の点から、河川、湖沼、海水中のアンモニアをモニターする必要があるが、

現行のアンモニア選択性イオン電極をモニターとして使用するには種々の問題点がある。一つは、出力が電位であり濃度の対数値に比例するため精度の点で問題があり、またアンモニアの感度の大小によって平衡応答になる時間が異なる。さらに、アンモニアの濃度の高い試料水のあとに低い濃度の試料水を測る際に、前試料の履歴がある。

以上の問題点を解決すべく、著者らは極微量のアンモニアの連続膜分離定量法を報告した¹⁻³⁾。この方法は二重管構造の膜分離器を用い、試料水を外管内に流し、アルカリ性下で内管内へ透過したアンモニアを、内管内を流れるO-フタルアルデヒド試薬と反応させることにより、1 ppb以上のアンモニアを連続的に蛍光検出することができた。この方法では、膜分離しているために、自然水中に共存するような、イオン並びに懸濁物の影響を受けなかった。また、内部液を常に流しているため、前試料の履歴を受けることもなかった。しかし、アンモニアと反応させる蛍光試薬であるO-フタルアルデヒドが、不安定で、かつ高価であるという欠点を有していた。

最近、著者は浄水中のクロラミンの挙動⁴⁾、およびその分析法⁵⁾の研究を行っている。このクロラミンはアンモニアと次亜塩素酸イオンの反応生成物であり、1:1の反応生成物であるモノクロラミンはアルカリ性で十分に速く生成してくる。そこで、この反応をアンモニアの連続膜分離定量に応用することを考えた。次亜塩素酸イオンの極大吸収波長は290 nmであり、反応生成物のモノクロラミンのそれは243 nmである。次亜塩素酸イオンの吸収にモノクロラミンは影響せず、290 nmの次亜塩素酸の吸光度の減少からアンモニアの連続定量法を先に報告した⁶⁾。今回、この方法のFIA法への適用を報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

試薬は、特に断わらない限り特級品を使用した。アンモニアの貯蔵液としては、塩化アンモニウムを再蒸留水に溶解し塩酸を加え、0.1 M塩酸酸性とした0.1 M塩化アンモニウム溶液を調製し、使用のつど希釈して用いた。次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵液としては、市販品をチオ硫酸ナトリウムを用いてヨウ素還元滴定法で標定し、使用のつど希釈して用いた。溶液の希釈等に用いた水は再蒸留水である。

2.2 装置および操作

本装置の概略図を図1に示す。蒸留水のキャリアー(A)に試料が0.7 ml、ループインジェクター(I)より注入され、1 M水酸化ナトリウム溶液(B)と混合され(M)、反応コイルR1(内径2.0 mm, 外径3.0 mm, 長さ50 cm,

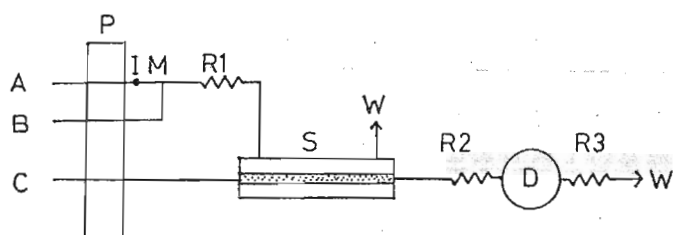


Fig.1 Schematic diagram of FIA for ammonia in water

A: distilled water, I: loop injector, B: 1M NaOH, C: 1mM NaOCl(10mM NaOH), P:peristaltic pump, M: mixing point, R1(R2): reaction coil, S: membrane-separator, D: UV detector, R3:back pressure coil,W:waste.

反応コイルR2も同じものを用いた)内で十分に混合されてアルカリ性にした後、分離器(S)の外管内に送られる。分離器は内管が気体透過性の微孔性テフロン膜管(潤工社製T.B.0.0.1型、内径1.0mm、外径1.8mm、長さ50cm)、外管がテフロン管(内径3.0mm、外径4.0mm、長さ50cm)からなる二重管構造である。この分離器の詳細については、すでに報告したので参照されたい⁷⁾。試料水中のアンモニアは内管の微孔性テフロン膜を内部へ透過し、内管内を流れる1mM次亜塩素酸ナトリウム溶液(10mM水酸化ナトリウム)(C)と反応する。この反応液の290nmにおける吸光度を紫外検出器(D)(日本分光製UV1DECI型)で検出した。R3は背圧コイル(内径2.0mm、外径3.0mm、長さ100cm)である。この290nmにおける吸光度の減少量からアンモニアの濃度を決定した。

設定した流量はキャリアー(A)、1M水酸化ナトリウム溶液(B)および1mM次亜塩素酸ナトリウム溶液(10mM水酸化ナトリウム)(C)について、それぞれ4.7, 0.7, 0.7ml/minであった。

3. 結果と考察

3.1 次亜塩素酸塩濃度の影響

図2に内部液中の次亜塩素酸ナトリウム濃度の検出応答(ここでは吸光度の減少量を表す)に及ぼす影響を示す。淀川(枚方)でのアンモニアの最大濃度としては0.3mMであるので、定量上限としてこの濃度をここでは設定した。次亜塩素酸ナトリウム濃度が0.32mM以下では検量線は頭打ちとなった。アンモニアのこの膜

の透過率は0.3程度であるので、透過したアンモニアはおよそ0.1 mMであり、反応がこの系で定量的に進めるには6倍量以上の次亜塩素酸ナトリウムが必要と考えられる。そこで以後の実験では1 mMの次亜塩素酸ナトリウムを用いた。また、内部液中の水酸化ナトリウム濃度は低いほど検出応答は高くなるが、10 mM以下では内部液の安定性が悪くなるため、ここでは10 mMのものを用いた。

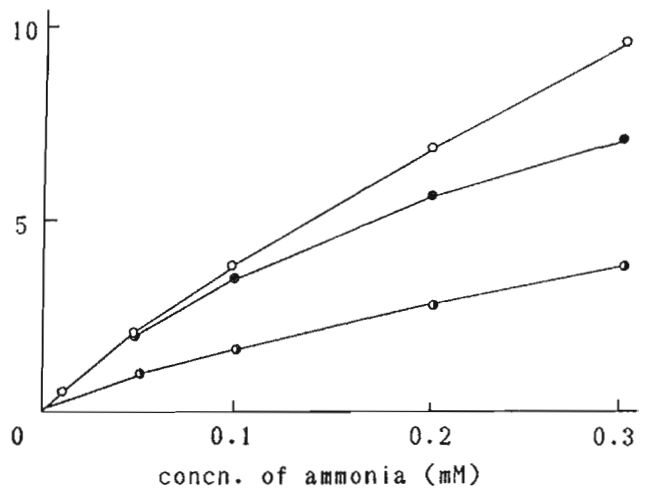


Fig.2 Effect of concentration of NaOCl on relative intensity.

○:0.64mM NaOCl, ●:0.32mM NaOCl, ◐:0.16mM NaOCl

3.2 分離器の長さの影響

表1には分離器の長さを変えた場合の相対検出応答(30 cmを100とした場合)およびピーク到達時間の変化を示している。分離器の長さが増大するほど、膜を透過するアンモニア量が増大するため、検出応答は増大する。しかし、ピーク到達時間は遅くなる。感度の減少を犠牲にしても、測定回数を多くする必要がある場合は短い分離器を用いればよい。

以後の実験では30 cmの分離器を用いた。

Table 1 Effect of length of separator on sensitivity¹⁾ and response time

length(cm)	relative intensity	response time(min)
10	72	1.0
20	73	1.2
30	100	1.7

¹⁾ concentration of ammonia: 0.1 mM

3.3 試料体積の影響

試料水中のアンモニア濃度として0.3 mMを用い、注入する試料体積を0.1 mlから0.7 mlまで変化した場合の相対検出応答の違いを図3に示した。0.5 mlまでは直線的に応答は増大しているが、0.7 mlでは頭打ちとなった。

以後の実験では0.7 mlを注入量として選んだ。

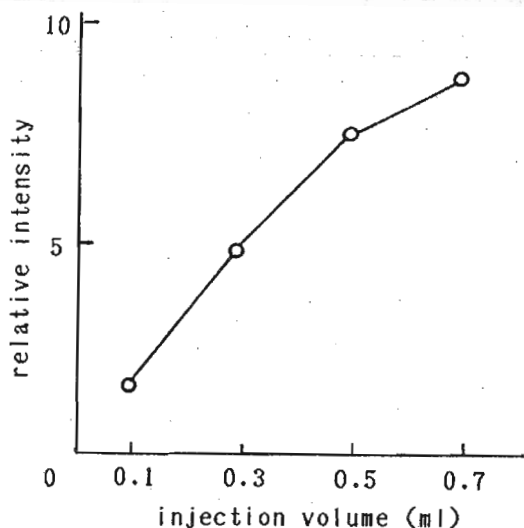


Fig.3 Effect of sample volume
concentration of ammonia: 0.3 mM.

3.4 検量線と精度

以上の最適条件下での検量関係を図4に示した。連続流れ分析法⁶⁾による検量線も同時に示した。FIAの感度は連続法の約3分の1であった。FIAの場合 $6 \times 10^{-6} \text{M}$ 以上のアンモニアを定量することが可能であった。 $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ アンモニアの繰り返し測定 ($n=5$) における変動係数は7.8%であった。また、検出限界 ($S/N=3$) は $1 \times 10^{-6} \text{M}$ であった。

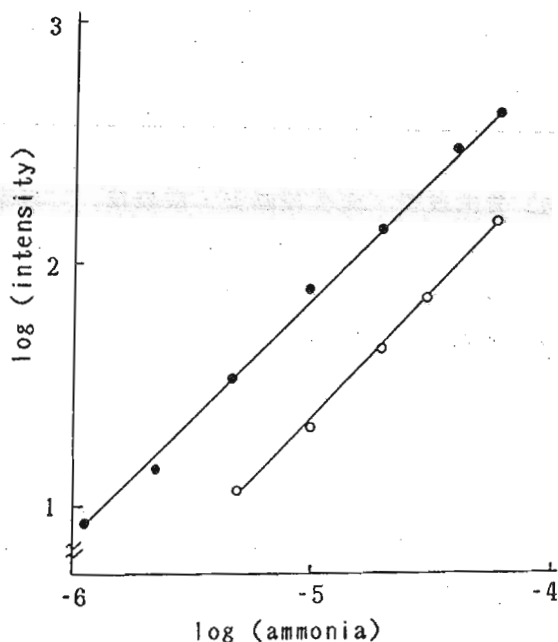


Fig.4 Calibration curves for ammonia
○ : FIA, ● : continuous method.

前報において、自然水中に存在する無機イオンおよび懸濁物が本報の膜分離器で分離しうるため、全く干渉しないことを報告した¹⁾。また、河川、湖沼水中等に種々の有機物が溶存するが、アミノ酸、タンパク質、フミン酸などの有機物が膜分離器を用いずに直接内部液と混合した場合に干渉するが、膜分離器を用いた場合に干渉しないことを報告した⁶⁾。

4. 結論

キャリアー（蒸留水）に0.7 ml 試料水を注入し、1 M水酸化ナトリウム水溶液と混合後、内管が気体透過性の微孔性テフロン管、外管がテフロン管からなる二重管の分離器（30 cm）内に送ることにより、試料水中のアンモニアは内管内に透過し、内管内を流れる1 mM次亜塩素酸ナトリウムと反応する。この反応液の290 nmにおける次亜塩素酸イオンの吸光度の減少を測定することにより、 6×10^{-6} M以上のアンモニアを定量することができた。 2.5×10^{-5} Mアンモニアの繰り返し測定（ $n=5$ ）における変動係数は7.8%であり、検出限界（ $S/N=3$ ）は 1×10^{-6} Mであった。本法は安定で安価な試薬を用いており、環境水等の多数の検体中のアンモニアの分析法として適している。

文献

- 1) Aoki, T., Uemura, S. and Munemori M., Anal. Chem., 55, 1620 (1983).
- 2) Aoki, T., Uemura, S. and Munemori M., Environ. Sci. Technol., 20, 515 (1986).
- 3) 青木豊明・植村哲・宗森信, 分析化学, 33, 505 (1984).
- 4) 青木豊明・大久保順太・宗森信, 日本化学会誌, 受理.
- 5) Aoki, T., Environ. Sci. Technol., in press.
- 6) 青木豊明, 環境化学会誌, 投稿中.
- 7) 青木豊明, 野坂俊勝, 宗森信, J. Flow Injection Anal., 4, 15 (1987).

(1988年9月26日 受理)