

F I A 法による亜硝酸イオン  
及び硝酸イオンの分析

相川 克明

本橋 亮一

東亜電波工業株式会社

分析技術部 分析機器研究グループ

〒350-13 埼玉県狭山市北入曾 613

Determination of Nitrite and Nitrate by Flow-Injection Analysis

K. Aikawa and R. Motohashi

Analytical Instrument Research Group

Department of Analytical Technology

TOA Electronics Ltd.

613 Kitairiso Sayama-shi Saitama 350-13 Japan

N-(1-naphthyl)ethylenediamine spectrophotometric method and this method combined with Cd-Cu reductant column are authorized for determination of nitrite and nitrate. But these methods take 25 minutes or more.

Then FIA methods which applied these methods for rapid determination of nitrite and nitrate were examined. Consequently, the linear relationships between concentrations and signals for nitrite and nitrate were obtained in range of  $0.01\text{mgNO}_2^-/\text{L} \sim 2\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ ,  $0.05\text{mgNO}_3^-/\text{L} \sim 5\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ , respectively. Correlations between these methods and JIS methods for nitrite and nitrate were  $Y=1.06X-0.03$  ( $n=10$ ),  $Y=0.98X-0.79$  ( $n=10$ ), respectively. Reproducibilities were C.V. 1% or less for both determinations.

## 1. 緒言

亜硝酸イオン及び硝酸イオン分析の公定法の一つである「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」及び「銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」は、JIS K 0101, JIS K 0102, 水道法, 食品添加物分析法などに採用されており、現在広い分野で用いられている。

しかし、これらの方法は一検体あたり25分程度の測定時間を要し、測定の迅速化が待たれている。

このたび、再現性・直線性・迅速性などの観点から、JIS法との比較において、本測定法にFIA法を適用した場合の実用性を検討したので報告する。

## 2. 亜硝酸イオンの分析

### 2-1 装置

本検討で用いたFIAマニホールドをFig.1に示す。

ポンプ（東亜電波工業㈱

ICA-3010）、サンプルイン

ジェクター（東亜電波工業㈱

BIE-005）、検出器（東亜

電波工業㈱ ICA-3020）及びテフロン製ミキシングコイルから構成されている。

### 2-2 試薬及び試料

試薬はすべて市販特級品を用いた。

亜硝酸ナトリウムは105～110℃で約4時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、JIS K 8019 に従い含量を求め、相当量の亜硝酸ナトリウムを用いて亜硝酸標準液（0.01mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L～2mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L）を調製した。4-アミノベンゼンスルホンアミド（ABSA）溶液は、ABSA 2gを塩酸10mlと水120mlの混合溶液に溶かし、さらに水を加えて200mlとした。N-1-ナフチルエチレンジアミン（NED）溶液は、NED二塩酸塩0.2gを水に溶かし200mlとした。

JIS法との相関を検討するための試料は、河川水を用い、JIS法にしたがってろ過後、JIS法およびFIA法で測定した。

### 2-3 結果及び考察

本FIA装置での測定に先立ち、試料にABSA溶液を加え、つぎにNED溶液を添加した時の吸光度の経時変化を測定した。この結果をFig.2に示す。吸光

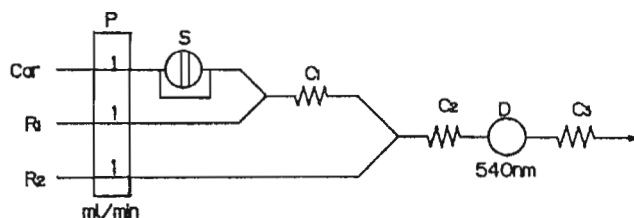


Fig.1 FIA manifold for the determination of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

(Car) H<sub>2</sub>O; (P) pump; (S) sample injector (100μl);  
(C1) mixing coil (0.5mm I.d., 0.5m long); (C2) mixing coil (0.5mm I.d., 3m long);  
(D) spectrophotometer; (C3) back pressure coil (0.25mm I.d., 2.5m long)  
(Ri) ABSA sol'n; (Re) NED sol'n

度は、NAD溶液添加後30秒で88%、1分で99%の応答を示し、およそ2分で定常値となった。Fig.1に示したマニホールドでは試料注入後30秒でピークが得られたので、本FIA装置ではほぼ90%の反応率で測定しているものと思われる。また、ABS AとNEDの混合溶液を調製し、この溶液を用いた場合の吸光度の経時変化も測定した。この時の結果を Fig.3

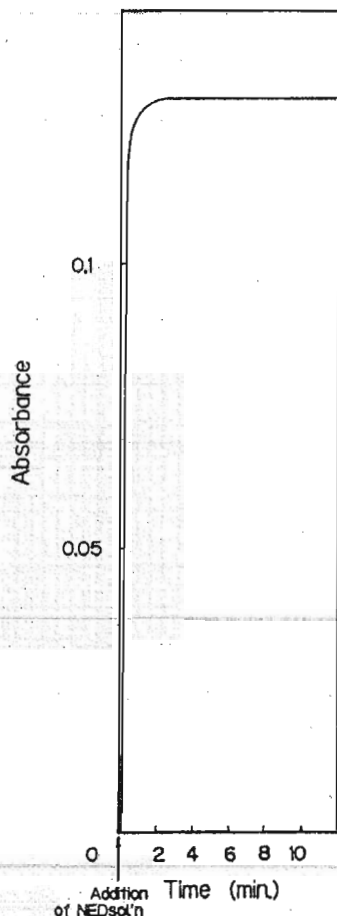


Fig. 2 Time course of absorbance  
Sample : 0.06mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l

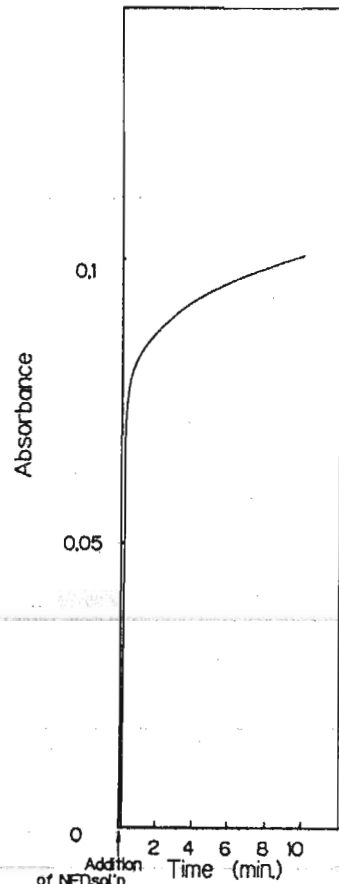


Fig. 3 Time course of absorbance  
Sample : 0.06mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l

に示す。この場合は、両溶液を個別に添加した場合にくらべ、試薬添加後2分の測定で、67%の吸光度であり、また反応速度も遅かった。したがって、ABS A溶液とNED溶液は個別に添加することとし、Fig.1における試薬1(R1)、試薬2(R2)はそれぞれABS A溶液、NED溶液とした。

本測定の見量線を Fig.4 に示し、この時の応答曲線を Fig.5 に示す。定量限界は0.01mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Lであり、2mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Lまで直線性を示した。また、0.5mgNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L標準液での繰返し分析精度は変動係数で0.6% (n=10)だった。この時の応答曲線を Fig.6 に示す。

Fig.7 にJIS法とFIA法との相関(n=10)を示す。回帰式  $Y=1.06X-0.03$  相関係数  $\gamma=0.996$  と良好な相関だった。

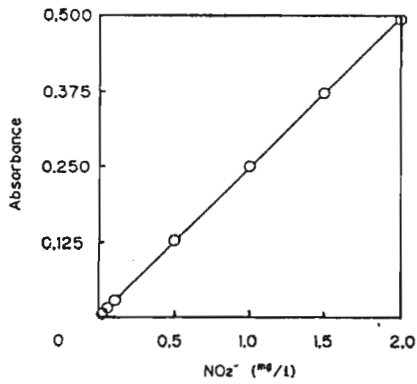


Fig. 4 Calibration curve for NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

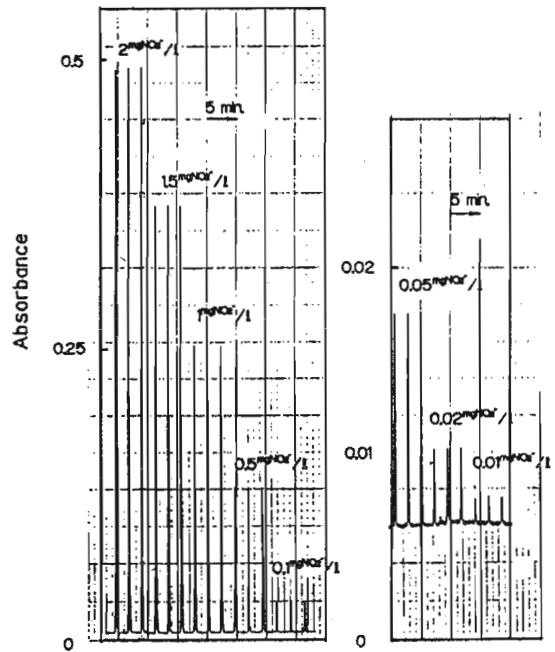


Fig. 5 Response curve of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> standards

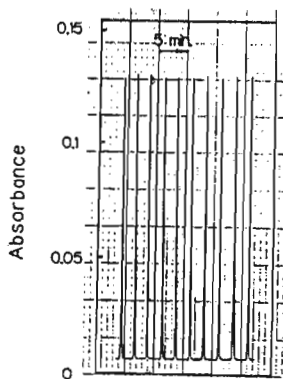


Fig. 6 Reproducibility of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> determination  
Sample : 0.5 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> / l

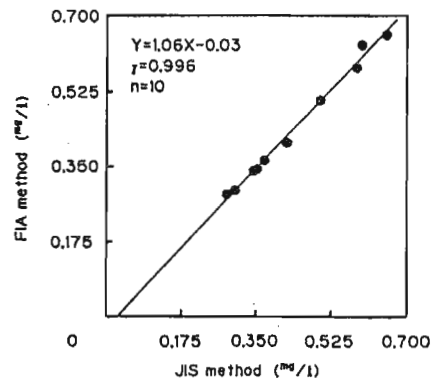


Fig. 7 Correlation between FIA method and JIS method  
for the determination of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

### 3. 硝酸イオンの分析

#### 3-1 装置

本検討で用いた F I A マニホールドを

Fig.8 に示す。サンプル

ルインジェクターの後

に還元カラム（ガラス

製 内径 5mm，長さ

150mm）を設け，ポンプ 1 の流速を 2.5ml/min にした他は亜硝酸の分析と同様な構成である。

#### 3-2 試薬及び試料

試薬はすべて市販特級品を用いた。

硝酸カリウムを 105~110°C で約 3 時間乾燥し，デシケーター中で放冷した後，硝酸標準液 (0.05mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L~5mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) を調製した。

還元カラムは，市販の銅・カドミウムカラム充てん剤（粒径 0.5~2mm；関東化学（株））を粒径 0.5mm 以下にすりつぶし，ガラスカラムに充てんして作成した。

検体を搬送するキャリアー液には 0.1M 塩化アンモニウム溶液を用いた。

E D T A 溶液は，エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 45g を 800mL の水に溶かし，塩酸 (3N) を用いて pH9.0 に調製した後，水を加えて 1000mL とした。カラム活性化液は，この E D T A 溶液 75mL に硝酸カリウム溶液 (900mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L) 80mL を加え，さらに水を加えて 4L とし，また，カラム洗浄液は，E D T A 溶液 20mL と塩酸 (0.12N) 12.5mL の混合溶液に水を加えて 1L とした。

他の試薬は，亜硝酸イオンの分析で用いた試薬と同様である。

J I S 法との相関を検討するための試料は，河川水を用い，J I S 法にしたがって過後，J I S 法及び F I A 法で測定し，あらかじめ求めておいた亜硝酸イオンの濃度を差し引いて硝酸イオンの濃度を求めた。

#### 3-3 結果及び考察

このようにして作成したカラムは，まず，カラム活性化液 50mL を流速 3mL/min で流して活性化した後，カラム洗浄液 50mL を流速 3mL/min で流して洗浄した。このカラムを用いた測定は，市販のカラム充てん剤をそのまま充てんした場合と比べ応答曲線のピーク高さで 2.3 倍高く，応答も速かった。この結果を Fig.9 に示す。

本測定の検量線を Fig.10 に示し，この時の応答曲線を Fig.11 に示す。定量

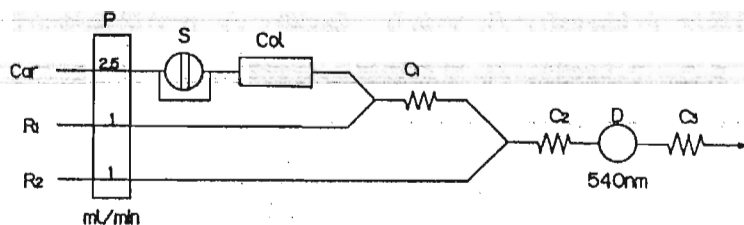


Fig. 8 FIA manifold for the determination of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(Car) 0.1M NH<sub>4</sub>Cl; (P) pump; (S) sample injector (100μl); (Col) reduction columns  
(C1) mixing coil (0.5mm I.d., 0.5m long); (C2) mixing coil (0.5mm I.d., 3m long);  
(D) spectrophotometer; (C3) back pressure coil (0.25mm I.d., 2.5m long)  
(R1) ABSAsol'n; (R2) NEDsol'n

限界は  $0.05\text{mgNO}_3^-/\text{L}$  であり,  $5\text{mgNO}_3^-/\text{L}$  まで直線性を示した。

また,  $0.5\text{mgNO}_3^-/\text{L}$  での繰返し分析精度は変動係数で1.0%( $n=10$ )だった。このときの応答曲線を Fig.12 に示す。

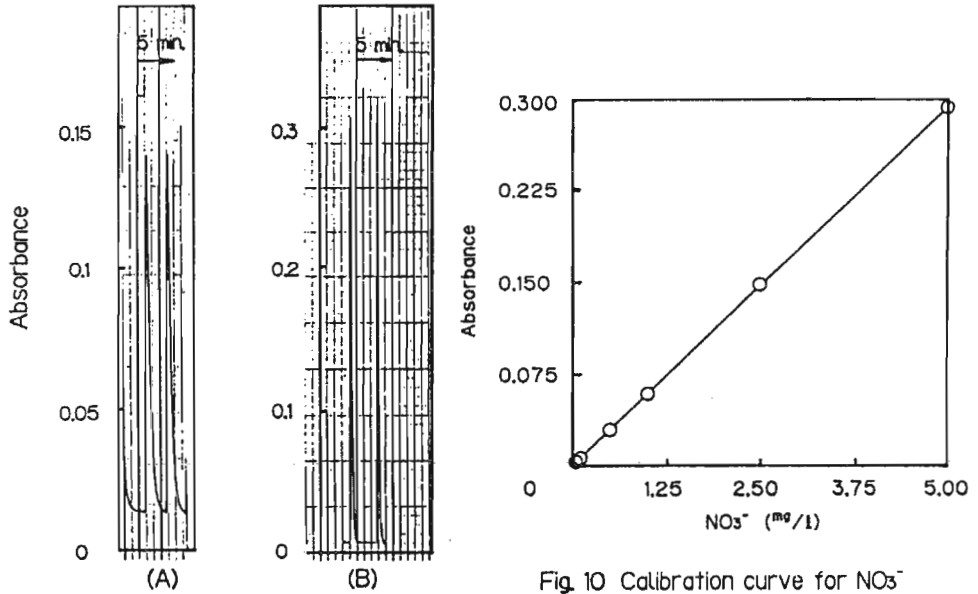


Fig. 10 Calibration curve for  $\text{NO}_3^-$

Fig. 9 Comparison of responses depending on particle size of column packings

particle size :  $0.5\sim 2\text{mm}$ (A),  $<0.5\text{mm}$ (B)  
 Sample :  $5\text{mgNO}_3^-/\text{l}$

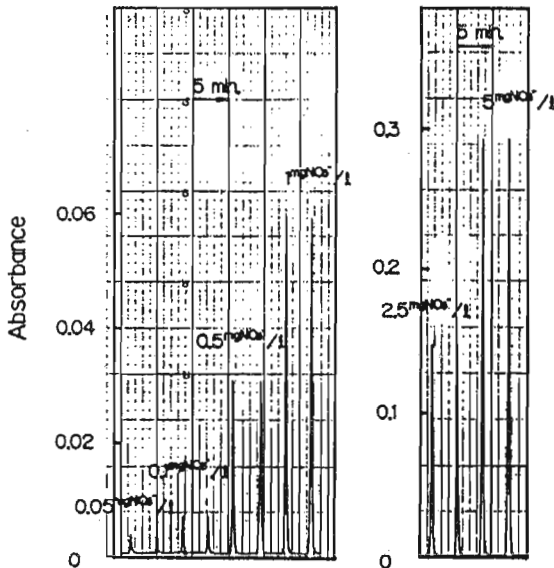


Fig. 11 Response curve of  $\text{NO}_3^-$  standards

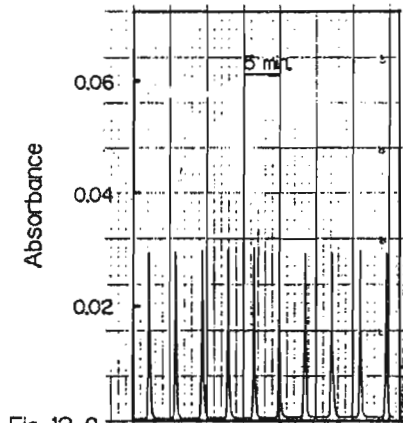


Fig. 12 Reproducibility of  $\text{NO}_3^-$  determination  
 Sample :  $0.5\text{mgNO}_3^-/\text{l}$

Fig.13 に J I S 法と F I A 法との相関(n=10)を示す。回帰式  $Y=0.98X-0.79$  相関係数  $\gamma=0.999$  と良好な相関だった。

還元カラムを用いた硝酸イオンの測定では、カラムの還元能の変動が問題となる。Fig.14 に、 $0.5\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ 及び $1\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ の標準溶液における測定値の経時変動を示した。12日間で150検体の測定を行い、25%の還元能の低下がみられた。その後ふたたびカラム活性化液とカラム洗浄液を流し活性化を行ったが、還元能の回復はみられなかった。カラム還元能の維持については今後の検討課題である。

#### 4. まとめ

Table 1 に、J I S 法と F I A 法の比較を示す。

以上の結果から、F I A 法による「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」及び「銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」は、従来の方法に比べ再現性・直線性・迅速性などの点で、より実用性の高い方法であると考え

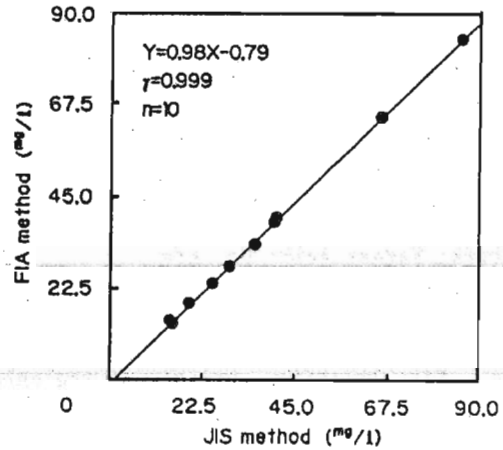


Fig 13

Correlation between FIA method and JIS method for the determination of  $\text{NO}_3^-$

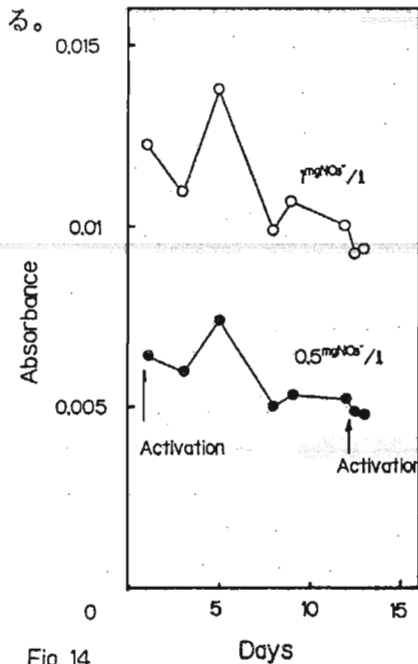


Fig. 14

Time course of reducing activity

		J I S 法	F I A 法
$\text{NO}_3^-$	定量範囲	0.06 $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ ~ 0.6 $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$	0.01 $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ ~ 2 $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$
	繰返し分析精度	CV 3~10 %	< CV 1 %
	測定所要時間	> 25 分	1 分
$\text{NO}_2^-$	定量範囲	0.08 $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ ~ 0.8 $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$	0.05 $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ ~ 5 $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$
	繰返し分析精度	CV 3~10 %	CV 1 %
	測定所要時間	> 30 分	2 分

Table 1 J I S 法と F I A 法の比較

(1989年11月18日受理)