

# ヒドラジン還元法による硝酸イオン定量法の検討

## Determination of nitrate ion by hydrazine reduction method

根津豊彦\* 興嶺清志\* 鈴木保美\*

Toyohiko Nezu, Kiyoshi Okimine and Hiromi Suzuki

### 1 緒言

微量の硝酸イオン定量法として、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、さらにアミン類を加えて生成したジアゾニウム塩を比色することにより、間接的に硝酸イオンを定量する方法が広く用いられている。還元剤としては主として、亜鉛末<sup>1)2)</sup>、カドミウム<sup>3)</sup>、カドミウム-銅<sup>4)5)</sup>等が用いられており、いずれの方法も100%近い還元率を示すことが報告され、亜鉛還元法、カドミウム-銅還元法は現在公定分析法にも用いられている。しかしいずれの方法も金属を用いているために操作が煩雑であり、また廃棄物の問題も生ずるため金属還元剤を用いない、より簡便な方法が求められている。

硝酸イオンの還元剤に金属以外のものを用いた簡便な方法として、Mullinらによって報告されたヒドラジン還元法がある<sup>6)</sup>。この方法はアルカリ性条件下で、銅イオンを触媒としてヒドラジンにより、硝酸イオンを還元する方法であるが、還元に一昼夜を要した。還元率も80%程度であるという点で一般的には用いられなかった。しかし近年、より短時間に還元操作が行えることが報告され、ヒドラジン還元法は硝酸イオンの簡便かつ高感度、しかも廃棄物問題のほとんどない分析方法として注目され、現在では、水中の硝酸イオン自動測定機<sup>7)8)</sup>あるいは、環境庁の瀬戸内海総合調査<sup>9)</sup>でも採用されている。しかしこの方法での還元率はいずれも80%程度であるため、より高還元率の得られる分析条件が望まれる。Downes<sup>10)</sup>は触媒として銅イオンと亜鉛イオンを共存させることにより、より高還元率の得られることを報告しているが、筆者らはこの点に注目し、触媒として銅

イオン、亜鉛イオンを用い、これらの添加量およびヒドラジン添加量などの条件を検討することにより、ほぼ100%近い還元率で亜硝酸イオンを得ることができた。また、試料中に亜硝酸イオンが共存していても、その亜硝酸イオンをほとんど損失なく残存させることができ、さらに還元試薬類の添加はナフチルエチレンジアミン法(以後「NEDA法」とする)の発色に対して影響を与えないことも判明した。従ってあらかじめ別法により亜硝酸イオンを定量し本法によって、亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの含量を求めることにより、亜硝酸イオン、硝酸イオンの分別定量が可能となったので報告する。

### 2 試験の方法と検討項目

本法は硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、NEDA法により分析を行うために、まず還元のために添加する試薬類のNEDA法の呈色に対する影響を調べた。次に、還元を行う条件下における亜硝酸イオンの安定性を調べるために、pH、温度、硫酸ヒドラジン溶液、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量を変化させ、各々の影響を検討した。この結果を参考にして、亜硝酸イオンに還元するための最適条件について検討を行った。

### 3 試薬および装置

#### 3.1 試薬

硝酸性窒素標準液 (1  $\mu\text{gN/ml}$ ) : 105~110°Cで乾燥した硝酸カリウム 0.7218 g を水に溶かして 1 l とし、これを硝酸性窒素標準原液とする。本液 1 ml 中には硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) 100  $\mu\text{g}$  を含む。硝酸性窒素標準原液を 100 倍希釈して、硝酸性窒素標準液とする。なお本液は用時調製とする。

亜硝酸性窒素標準液 (1  $\mu\text{gN/ml}$ ) : 105~110°Cで乾燥した亜硝酸ナトリウム 0.4926 g を水に溶かして 1 l とし、これを亜硝酸性窒素標準原液とする。本液 1 ml

\*日本環境衛生センター公害部大気課

Air Pollution Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

中には亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ )  $100 \mu\text{g}$  を含む。亜硝酸性窒素標準原液を 100 倍希釈して亜硝酸性窒素標準液とする。なお本液は用時調製とする。

硫酸ヒドラジン溶液：硫酸ヒドラジン  $1.00 \text{ g}$  を水に溶かして  $1 \text{ l}$  とする。本液は使用時調製とした。

硫酸銅溶液：硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  $2.5 \text{ mg}$  を水に溶かして  $1 \text{ l}$  とする。

硫酸亜鉛溶液：硫酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $56 \text{ mg}$  を水に溶かして  $1 \text{ l}$  とする。

25v/v%アセトン水溶液：

スルファニル酸溶液：スルファニル酸  $0.6 \text{ g}$  を温水約  $70 \text{ ml}$  に溶かし、冷却後塩酸  $20 \text{ ml}$  を加え、水で  $100 \text{ ml}$  とする。

ナフチルエチレンジアミン溶液 (NEDA 溶液)：N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン二塩酸塩  $0.1 \text{ g}$  を水に溶かして  $100 \text{ ml}$  とする。

酢酸ナトリウム溶液：酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $28 \text{ g}$  を水に溶かして  $100 \text{ ml}$  とする。

四ホウ酸ナトリウム-水酸化ナトリウム系緩衝溶液  
 $0.2 \text{ M}$  四ホウ酸ナトリウム水溶液と  $0.25 \text{ N}$  水酸化ナトリウム溶液を適量混合し、 $\text{pH} 9.3 \sim 13.0$  に調整する。

### 3.2 装置

分光光度計：島津製作所製 UV-200

恒温水槽：東洋製作所製ウォーターバス

MODEL WH-12

## 4 定量方法

### 4.1 操作

硝酸性窒素および亜硝酸性窒素 (以下  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  とする) の含量が  $5 \mu\text{g}$  以内のサンプルの適量 ( $9.5 \text{ ml}$  以内) を比色管にとり、硫酸銅溶液  $2 \text{ ml}$ 、硫酸亜鉛溶液  $2 \text{ ml}$ 、四ホウ酸ナトリウム溶液  $2 \text{ ml}$ 、水酸化ナトリウム溶液  $3.5 \text{ ml}$ 、および硫酸ヒドラジン溶液  $1.0 \text{ ml}$  を加え、水で全量を  $20 \text{ ml}$  とした後、 $40^\circ\text{C}$  湯温中で  $120$  分間加温する。加温後アセトン水溶液  $2 \text{ ml}$  を加えてよく振り混ぜ水で冷却する。ついでスルファニル酸溶液  $3 \text{ ml}$  を加えて  $20$  分間放置後 NEDA 溶液  $1 \text{ ml}$  および酢酸ナトリウム溶液  $1 \text{ ml}$  を加えさらに水を加えて  $30 \text{ ml}$  とし  $15$  分後に波長  $545 \text{ nm}$  における吸光度を測定し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  の含量を、あらかじめ作成した検量線から求める。

別にサンプルの同量を比色管にとり、スルファニル酸溶液  $2 \text{ ml}$  を加え以下上記の発色操作と同様にして、 $\text{NO}_2\text{-N}$  量を求め、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  の含量から差し引くことによって、 $\text{NO}_3\text{-N}$  量を求める。

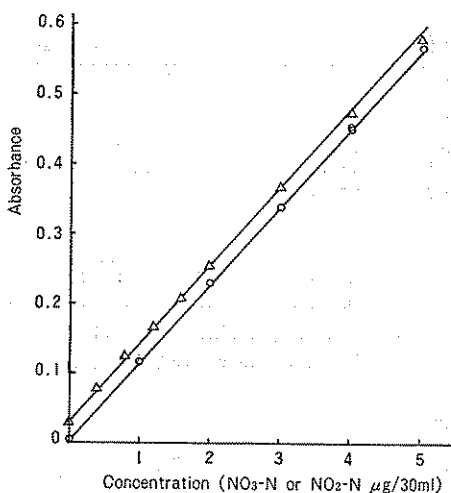


Fig. 1 Calibration curve

—△— with the reduction procedure ( $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ )  
—○— without the reduction procedure ( $\text{NO}_3$ )

### 4.2 検量線

$\text{NO}_3\text{-N}$   $5 \mu\text{g}/30 \text{ ml}$  までの各種濃度の溶液について、還元定量操作を行い検量線を作成したところ Fig. 1 のとおり、よい直線性を示した。回帰式は、 $y = 0.109x + 0.03$  ( $y$  は吸光度、 $x$  は  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度 ( $\mu\text{g}/30 \text{ ml}$ )  $r = 0.999$ ) であった。

また  $\text{NO}_2\text{-N}$   $5 \mu\text{g}/30 \text{ ml}$  までの各濃度について作成した検量線の回帰式は、 $y = 0.111x + 0.01$  ( $r = 0.999$ ) であった。

この検量線の傾きから、 $\text{NO}_3\text{-N}$  の還元率は  $98.2\%$  を示し、ほぼ完全に還元が行われていることがわかる。なお、 $\text{NO}_3\text{-N}$  還元時の検量線は、ブランク値が  $0.03$  ほどであるが、これは、還元試薬中の不純物としての  $\text{NO}_2\text{-N}$  によるものと考えられ、 $\text{NO}_2\text{-N}$  標準溶液について、還元操作を含めた定量操作を行ったところ、 $\text{NO}_3\text{-N}$  の検量線とほぼ合致した。くり返しの精度は、 $\text{NO}_3\text{-N}$   $2.0 \mu\text{g}$  の標準液について  $20$  回定量操作を行ったところ変動係数は、 $1.9\%$  であった。

## 5 定量条件の検討

### 5.1 NEDA 法による最適発色条件

NEDA 法による  $\text{NO}_2\text{-N}$  の最適発色条件について検討を行ったところ、スルファニル酸は理論結合比の  $2$  倍以上の添加が必要で、添加後  $15$  分以上放置した後に NEDA 溶液を加えた時に最大の発色をする。また発色時の最適  $\text{pH}$  は  $1.9$  以下であり、NEDA 添加後約  $15$  分で最大の発色を示し、以後少なくとも  $3$  時間は安定した発色を示

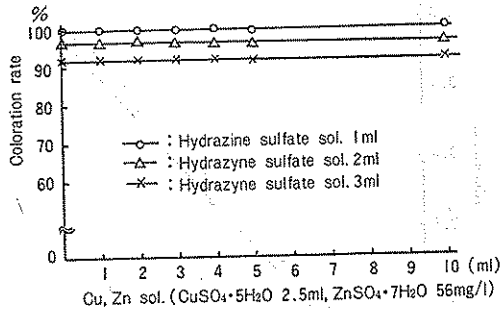


Fig. 2 Effect of hydrazine sulfate sol. on color development ( $\text{NO}_2\text{-N}$ :  $2\ \mu\text{g}$ )

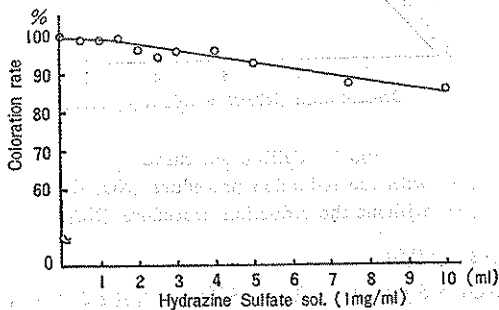


Fig. 3 Effect of hydrazine sulfate sol., cupric sulfate sol. and zinc sulfate sol. on color development ( $\text{NO}_2\text{-N}$ :  $2\ \mu\text{g}$ )

している。発色液の最大吸収波長は  $545\ \text{nm}$  であった。以後この最適条件下で  $\text{NO}_2^-$  の定量を行うこととした。

### 5.2 NEDA 法の発色に与える添加試薬の影響

硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元率を検討するのに先立ち、まず、還元試薬類の添加による NEDA 法の発色に対する影響の有無を明らかにする必要がある。ここでは、硫酸ヒドラジン溶液、硫酸銅溶液、硫酸亜鉛溶液、アセトン溶液、pH 緩衝液添加量等と、呈色に対する影響を調べた。硫酸ヒドラジン溶液添加量と呈色率との関係については Fig. 2 のようになり、添加量  $1.5\ \text{ml}$  まではほぼ  $100\%$  の発色率を示しほとんど影響が無いが、添加量がそれ以上になると明らかな妨害を示し、 $10\ \text{ml}$  の添加では、約  $85\%$  の発色率に低下した。その他の試薬類の添加量と発色との関係については、硫酸銅溶液  $1\sim 10\ \text{ml}$ 、硫酸亜鉛溶液  $1\sim 10\ \text{ml}$ 、アセトン水溶液  $1\sim 10\ \text{ml}$ 、四ホウ酸ナトリウム溶液  $1\sim 10\ \text{ml}$  の範囲について、それぞれを添加したがいずれも影響を与えなかった。Fig. 3 に硫酸銅、硫酸亜鉛溶液と硫酸ヒドラジン溶液の添加量を変化させた時の呈色率の変化を示す。呈色率の変化は硫酸ヒドラジン溶液の添加量のみ依存し硫酸銅、硫酸亜鉛の添加による相乗作用はみられなかった。従って呈色に影響を与えないためには、ヒドラジン溶液

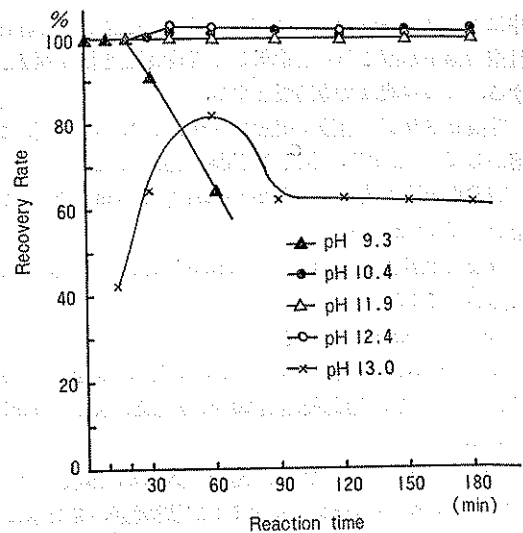


Fig. 4 Effect of pH in the reduction atmosphere on the decomposition of nitrite ion

の添加量を  $1.5\ \text{ml}$  以内に抑えなければならないことが判明した。

### 5.3 還元試薬類の添加と亜硝酸イオンの安定性について

本法は、 $\text{NO}_2\text{-N}$  と  $\text{NO}_3\text{-N}$  とが共存している試料に対しては、あらかじめ試料中の  $\text{NO}_2\text{-N}$  量を定量しておく、還元操作を加えた上で  $\text{NO}_2\text{-N}$  と  $\text{NO}_3\text{-N}$  の含量を測定し、その差から  $\text{NO}_3\text{-N}$  量を算出するという方法をとっているために、還元操作等を加えることによって、あらかじめ存在している  $\text{NO}_2\text{-N}$  に影響を与えないことが前提となる。従って  $\text{NO}_3\text{-N}$  の最適還元条件を求める前に、還元時の pH、硫酸ヒドラジン溶液添加量、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量、還元温度、還元時間を変化させた時の  $\text{NO}_2\text{-N}$  の安定性について検討を行った。

#### 5.3-1 $\text{NO}_2\text{-N}$ の安定性と pH との関係

$\text{NO}_2\text{-N}$  標準溶液  $2.0\ \text{ml}$  に、硫酸ヒドラジン溶液  $1\ \text{ml}$ 、硫酸銅溶液  $2\ \text{ml}$ 、硫酸亜鉛溶液  $2\ \text{ml}$  を添加し、四ホウ酸ナトリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液によって、pH を  $9.3\sim 13.0$  の範囲で変化させ、 $40^\circ\text{C}$  の温湯中での反応時間と  $\text{NO}_2\text{-N}$  の回収率との関係を Fig. 4 に示した。pH が低い時の  $\text{NO}_2\text{-N}$  の減衰は激しく、pH  $9.3$  では  $60$  分で回収率が約  $60\%$  に落ちている。pH  $10.4$ 、 $11.9$ 、 $12.4$  のときにはいずれも  $\text{NO}_2\text{-N}$  は安定であり、ほぼ  $100\%$  の回収率を示しているが、 $60$  分ほど経過した時点からの回収率は、いずれも  $100\%$  を上回る傾向が見られる。これは、試薬中に不純物として含まれている  $\text{NO}_3\text{-N}$  が還元操作を加えたことにより  $\text{NO}_2\text{-N}$  となり生じたものと

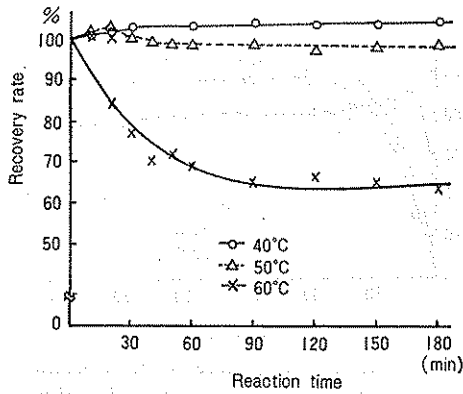


Fig. 5 Effect of temperature in the reduction atmosphere on the decomposition of nitrite ion

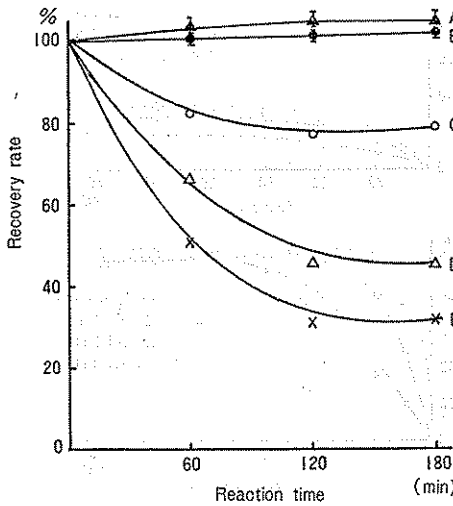


Fig. 6 Effect of hydrazine sulfate sol., cupric sulfate sol. and zinc sulfate sol. in the reduction atmosphere on the decomposition of nitrite ion

- A Hydrazine sol. 1.0 ml Cu, Zn sol. 2, 3 ml
- B Hydrazine sol. 0.5 ml Cu, Zn sol. 1, 2, 3 ml
- C Hydrazine sol. 1.5 ml Cu, Zn sol. 1 ml
- D Hydrazine sol. 1.5 ml Cu, Zn sol. 2 ml
- E Hydrazine sol. 1.5 ml Cu, Zn sol. 3 ml

考えられる。pH 13.0 になると  $\text{NO}_2\text{-N}$  はヒドラジンの作用を受けて著しく不安定となり、回収率は大きくばらつく。この結果から、 $\text{NO}_2\text{-N}$  の還元条件下での安定な pH は、ほぼ pH 10.4 から pH 12.4 程度と考えられ、以後 pH 11.9 の条件を選んだ。

5-3-2  $\text{NO}_2\text{-N}$  の安定性と還元温度の関係

pH 11.9 において、5-3-1 と同一条件で、温度のみを

変化させた場合の  $\text{NO}_2\text{-N}$  回収率の経時変化を Fig. 5 に示す。40°C では  $\text{NO}_2\text{-N}$  の減衰はまったくみられず、前記と同様に回収率 100% をやや上回る傾向にある。50°C では、還元操作開始後 20 分までは回収率が 100% を越え、以後徐々に減少していく傾向にあるが、180 分後の回収率は約 98% で、ほとんど分解はしていない。60°C では分解が進行し、20 分で約 15%、180 分で約 40% の減衰がみられた。従って 40°C、180 分では、 $\text{NO}_2\text{-N}$  は安定であることが判明した。

5-3-3  $\text{NO}_2\text{-N}$  の安定性と硫酸ヒドラジン溶液、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量の関係

硫酸ヒドラジン溶液添加量および、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量を変化させたときの時間と回収率との関係を Fig. 6 に示した。

この結果から、硫酸ヒドラジン溶液添加量が 1.5 ml になると  $\text{NO}_2^-$  は徐々に分解し、その減少率は触媒として加えている硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量が増すにつれて増大する。硫酸ヒドラジン溶液添加量が 0.5 ml のときには硫酸銅、硫酸亜鉛溶液 3 ml までの添加のときにはいずれもほぼ 100% の呈色率を示し、硫酸ヒドラジン溶液 1.0 ml 添加のときには 100% をやや越える。

以上の結果から、 $\text{NO}_2^-$  を安定した状態のまま保つためには、pH 10~12.5、温度 40°C 以下、硫酸ヒドラジン添加量 1.0 ml 以内、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液 3.0 ml 以内でなければならないことが判明した。この条件を参考にして、 $\text{NO}_3^-$  を  $\text{NO}_2^-$  に還元する最適条件の検討を行った。

5-4  $\text{NO}_3^-$  の最適還元条件の検討

5-4-1 pH

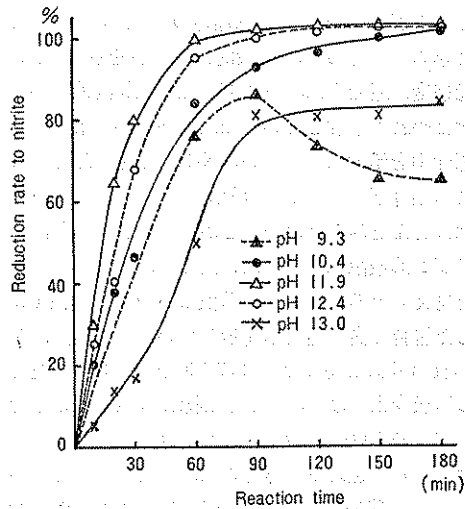


Fig. 7 Effect of pH at the hydrazin reduction step on determination of nitrate ion

5.3-1と同一条件で、pHを変化させた場合における $\text{NO}_3^-$ の $\text{NO}_2^-$ への還元率の経時変化をFig. 7に示す。pH 10.4では還元操作開始後約180分でほぼ100%の還元率を示しているが、pH 11.9では60分、pH 12.4では90分でほぼ100%の還元率を示し、以後少なくとも180分までは安定である。従ってpH 11.9付近が還元率100%に達するまでの時間が最も短く、また安定性も良好で最適条件といえる。pH 13になると還元率は100%に至らず還元開始後180分で約85%の還元率である。pH 9.3では還元開始90分で最高の還元率を示しているが以後減少している。この結果は $\text{NO}_2^-$ の安定性実験の結果とよく一致しており、 $\text{NO}_2^-$ の還元によって生成した $\text{NO}_2^-$ も同時に分解していることを示している。

#### 5.4-2 温度

還元最適pHであるpH 11.9において、還元時の温度を変化させたときの回収率の経時変化を示したのがFig. 8である。

40°Cのときには60分でほぼ100%の還元率を示し、以後少なくとも180分までは変化がない。50°Cでは40分で最高の還元率に至るが、95%程度に留まり以後180分まではほとんど変化がみられない。60°Cになると還元速度は非常に速く、10分で最高の92%の還元率を得るが、同時に生成した $\text{NO}_2^-$ の分解を伴うため以後徐々に回収率は減少し、180分後には約75%の回収率となる。以上の結果から40°Cを還元条件とした。

#### 5.4-3 硫酸ヒドラジン、硫酸銅、硫酸亜鉛の添加量

硫酸ヒドラジン溶液添加量および硫酸銅、硫酸亜鉛溶液添加量を変化させた場合における回収率の経時変化をFig. 9~11に示す。

硫酸ヒドラジン溶液0.5ml添加時の還元率の変化は、Fig. 9にみられるとおり、全般的に低い値を示している。還元速度、還元率は、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液の添加量が増すにつれて増加していく傾向にあるが、最高でも36%の還元率を示すにすぎない。 $\text{NO}_2^-$ 安定性実験において、この条件下での $\text{NO}_2^-$ の分解は、少なくとも180分まではほとんどみられないことが確認されており、硫酸ヒドラジン溶液添加量が少ないために、還元率が上がらなると考えられる。Fig. 10は硫酸ヒドラジン溶液1mlを添加した場合で良い還元率を示している。硫酸銅、硫酸亜鉛溶液1ml添加時では、ほぼ120分で100%の還元率を示し以後変化がない。しかし実際には試薬等の不純物からすべての $\text{NO}_3^-$ が還元されたときには、見かけの回収率は100%を越えると考えられ、還元は完全でないと考えられる。硫酸銅、硫酸亜鉛2ml添加時では、約90分で108%の還元率を示し、もっとも良い還元率を示

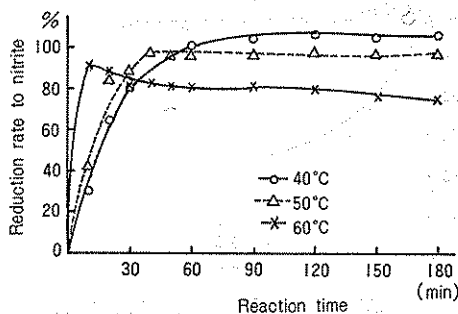


Fig. 8 Effect of temperature at the hydrazine reduction step on determination of nitrate ion

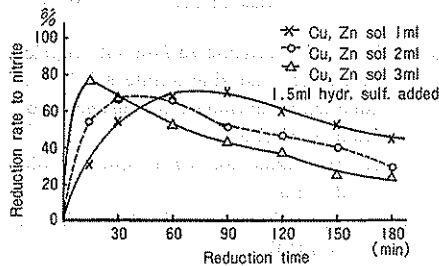
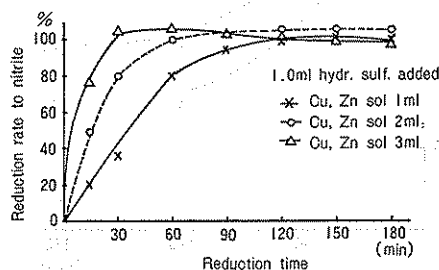
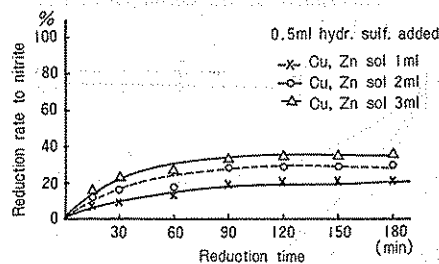


Fig. 9.10.11. Effect of hydrazine sulfate sol., cupric sulfate sol. and zinc sulfate sol. at the hydrazine reduction step on determination of nitrate ion

している。硫酸銅、硫酸亜鉛溶液3ml添加時には、約30分で最高の還元率を示すが、その後わずかではあるが減少していく傾向がみられる。Fig. 11は、硫酸ヒドラジン溶液1.5ml添加時で、いずれも還元開始後しばらく

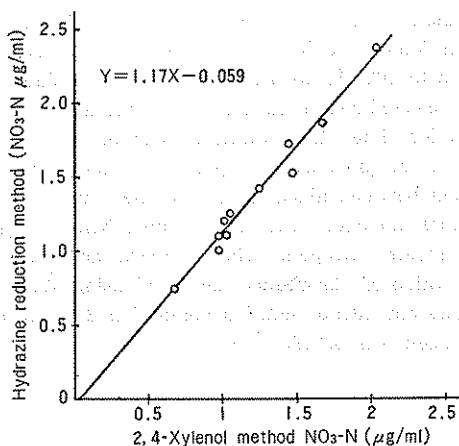


Fig.12 Comparison of the hydrazine reduction method with the 2,4-xylol method

くは還元率が上昇していくが、時間がたつにつれて還元率の減少がみられる。これは、この条件下では、 $\text{NO}_2^-$ の分解も同時に進行しているためであろうと考えられる。以上の結果から、硫酸ヒドラジン溶液 1ml、硫酸銅、硫酸亜鉛溶液 2ml 添加時を最適条件とした。また還元時間は以後 120 分とした。なお、硫酸ヒドラジン溶液添加量は、還元条件に大きな影響を与えるために正確でなければならない。

## 6 定量結果

本法を用いて、標準液により  $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  を共存させ、おのおのの分別定量を行ったが、いずれも  $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  それぞれを別々に定量した結果と良く一致した。また実サンプルの定量例として、環境大気中における浮遊ふんじん中の  $\text{NO}_3^-$  の定量は、NASN 法<sup>1)</sup>として規定された 2,4-キシレノール法が主として用いられているが、この方法と本法とを比較した結果は Fig. 12 に示す通りである。

## 7 まとめ

微量硝酸イオンの定量法として硫酸ヒドラジンをを用い、銅イオンおよび亜鉛イオンを触媒として、 $\text{NO}_3^-$  を  $\text{NO}_2^-$  に還元し定量する方法について検討を行った結果、従来ヒドラジン還元法による還元率は 85% 程度とされていたが、還元時の温度、pH、ヒドラジン添加量、硫酸銅、硫酸亜鉛添加量、還元時間について詳細な検討を行った結果、ほぼ 100% の還元率を得る条件を見い出した。またこの条件下では、 $\text{NO}_2^-$  の分解および NEDA 法の呈色には、なんら影響を与えないことが確認でき、

$\text{NO}_2^-$  と  $\text{NO}_3^-$  とが共存した試料についての分別定量が可能となった。また本法は従来法のように金属を用いずに、溶液のみで分析を行えるために分析操作は非常に簡便なものとなり、同時に廃棄物もほとんど問題にならない。分析に要する時間は、還元に 2 時間を要するためやや長くはなるが、日常分析として多量のサンプルを対象とする分析を行うには、実用的な方法といえよう。定量範囲は、 $\text{NO}_3^-$ -N として  $0.05 \mu\text{g} \sim 5 \mu\text{g}$  の試料について精度良く分析を行うことができる。

## 引用文献

- 1) 森本昌宏, 平古場朗, 石橋龍吾: 亜硝酸イオン共存下の硝酸イオンの吸光光度定量, 分析化学, 16: 1335~1339, 1967.
- 2) 萩野野: 微量硝酸イオンの分光光度定量, 日本化学雑誌, 82: 841~845, 1961.
- 3) Strickland J. D. H. & T. R. Parsons: A practical hand book of sea water analysis. 167. Fisheries Research Board Canada, Ottawa, 1968.
- 4) 富田伴一, 中島治男, 浜村憲克: カドミウム-銅 (Cd-Cu) カラム還元法による飲料水中の硝酸性窒素の微量定量法, 衛生化学, 19: 88~93, 1973.
- 5) Karlsson, R. & L. Torstensson: Controlled potential iodometric determination of nitrate after reduction to nitrite by coppered cadmium. Talanta, 22: 27~32, 1975.
- 6) Mullin, J. B. & J. P. Riley: The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with particular reference to seawater. Anal. Chim Acta 12: 464~480, 1955.
- 7) Britt R. D. Jr.: Precise automatic spectrophotometric analysis in the low parts per billion range. Anal. Chem. 34: 1728~1731, 1962.
- 8) Henriksen, A.: An automatic method for determining nitrate and nitrite in fresh and saline waters. Analyst 90: 83~88, 1962.
- 9) 環境庁: 瀬戸内海栄養塩類収支挙動調査のための水質等試験方法, 1975.
- 10) Downes, M. T.: An improved hydrazine reduction method for the automated determination of low nitrate levels in freshwater. Water Res. 12: 673~675, 1978.
- 11) 日本環境衛生センター: 国設大気測定網 (NASN) 浮遊ふんじん成分分析結果報告書 (昭和54年)

度環境庁委託事業), 1980.

Summary

A very simple and accurate hydrazine reduction method for determination of nitrate ion was reported by Mullin and Riley (1955). In this method, nitrate is reduced to nitrite by hydrazine under the condition of pH 9.6, 20°C of temperature and the presence of copper as a catalyser for 24 hours. Nitrate of 85 % can be obtained by reduction of nitrite in fresh water. This method, however, takes much time for a good reaction and the reduction rate is not able to reach to 100 %. The

method described in this paper indicated that nitrate ions could be reduced almost completely, close to 100 %, to nitrite ions by hydrazine under selected conditions (reaction temperature: 40°C, reaction time: 120 minutes, reaction pH: 11.9) under the presence of copper and zinc. The relation between absorbance and the amount of nitrate nitrogen was almost linear below 5 µg of nitrate nitrogen. The standard deviation of the value of absorbance measured using standard potassium nitrate solution containing 2 µg nitrate nitrogen was 0.019.