

NO₂-N+NO₃-N 分析時におけるペリスタルチックポンプの使用について

Analysis of NO₂-N+NO₃-N used peristaltic pump

植田 千秋* 末吉 壮介*

Chiaki Ueda and Sosuke Sueyoshi

1. はじめに

水道水質基準に関する省令の改正(昭和53年8月31日, 厚生省令第56号—以下省令法とする)では, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素合体量の分析を, カドミウム—銅カラムを用いて定量することになっている。この方法では, 試料数が多くなると2~4本のカラムが必要で, これらのカラムを作成してみると, カラムの流速や還元率が同じになりにくく, 個々のカラムごとに検量線が必要となる。そのため各カラムごとに洗浄液量が多くなり, 洗浄後の廃液中に含まれるカドミウム量が増える原因となっている。そこで著者らは, 1本のカラムにペリスタルチックポンプ(せん動(しごき)ポンプ)を設置し, 分析操作の迅速化と廃液量を減量化する検討を行ったのでここに報告する。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

- (1) カドミウム—銅カラム充てん剤
- (2) 塩化ナトリウム溶液 (0.6 w/v%)
- (3) EDTA 溶液: エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 45g を精製水で 1ℓ とする。
- (4) カラム活性化溶液: EDTA 溶液 75ml と硝酸性窒素標準液 100 mg/l を 160 ml 入れ, 精製水を加えて 4ℓ とする。
- (5) カラム洗浄液: EDTA 溶液 20ml と塩酸 (1+99) 12.5ml を混合し, 精製水で 1ℓ とする。
- (6) スルファニルアミド溶液: スルファニルアミド 10g を, 塩酸 100ml と精製水 600ml に溶かし 1ℓ とする。
- (7) N-(1-ナフチル) エチレンジアミン溶液 (1 w/v%)

- (8) 硝酸性窒素標準液 (0.1mgN/ml): あらかじめ 105~110°C で 4 時間乾燥し, デシケータ中で放冷した硝酸カリウム 0.722 g をメスフラスコ 1ℓ にとり, 精製水を加えて全量を 1ℓ とする。

2.2 装置

- (1) ペリスタルチックポンプ: 東京理化, マイクロチューブポンプ MP-3 型
- (2) タイマー: OMRON TYPE H 2A-H MICRO TIMER 2 個 (3 分計)
- (3) カラム: 省令法で規定されているガラスカラム

3. 実験方法及び結果

3.1 タイマー制御ペリスタルチックポンプの精度
設定時間に, ON, OFF する 2 個のタイマーを図 1 のようにポンプに設置する。カラム管と内径 3 mm のゴム管を最少の長さで結合し, 試料がカラムを通過する容

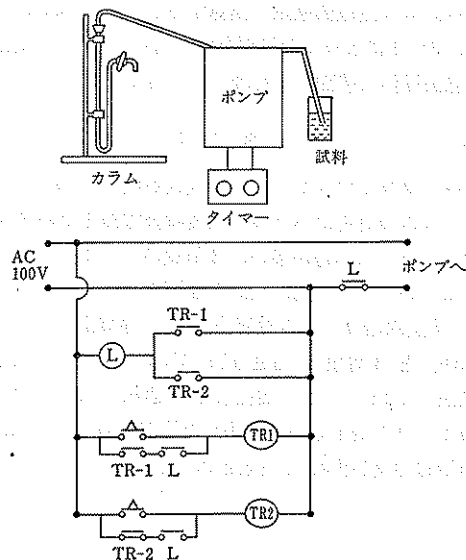


図 1 ポンプコントロールシーケンス

*日本環境衛生センター九州支局 環境科学部 3 課
Department of Environmental Science, Kyushu
Branch, Japan Environmental Sanitation Center

表 1 カラム流下速度変化に伴う流出液量の変動

流下速度 (ml/分)	回数	流出液の重量 (g)	
6 ml/分	1	10.1647	平均値 av. = 10.1693 標準偏差 σ = 0.01132 変動率 c.v. = 0.111
	2	10.1703	
	3	10.1846	
	4	10.1537	
	5	10.1730	
10 ml/分	1	9.8127	av. = 9.7809 σ = 0.01862 c.v. = 0.190
	2	9.7738	
	3	9.7641	
	4	9.7745	
	5	9.7796	
14 ml/分	1	9.7781	av. = 9.8376 σ = 0.06889 c.v. = 0.700
	2	9.8155	
	3	9.8856	
	4	9.7766	
	5	9.9321	
18 ml/分	1	10.0586	av. = 9.9790 σ = 0.07707 c.v. = 0.772
	2	9.9524	
	3	9.8710	
	4	9.9646	
	5	10.0486	

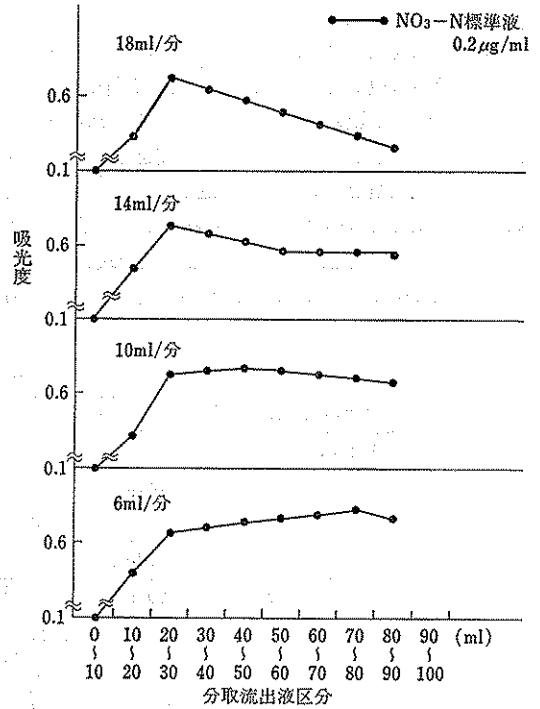


図 2 各カラム流速による分取流出液の吸光度変化

積を測定したところ約 10ml であった。設置した装置の定量性を調べるために 20°C 精製水を用いて、カラムの流下速度を 6ml/分、10ml/分、14ml/分、18ml/分と変化させ、各流下速度のときの流出液量が約 10ml になるようにタイマーで設定し、各流下速度のときの流出液量の変動を重量法で計量した結果を表 1 に示した。流下速度が 6ml/分のとき流出液量の変動係数 0.11%，10ml/分のときが 0.19% で、14ml/分のときが 0.7% である。また 18ml/分のとき 0.77% となり、カラム流速が遅いほど流出液量の変動は少なくなる。これはカラム流速が速くなると設定時間が短くなり、タイマーの動作時間の変動

が流出液量の変化に大きく影響してくるからであろう。

3. 2 比色検液量の検討

省令法では、カラム流速を 10~20ml/分にし、試料を約 20ml 流した後次の 10ml を比色検液としている。ポンプ使用の場合この部分を比色検液にするかを検討するため、カラム流速を変えカラムに洗浄液 50ml 流したのち硝酸性窒素 0.2mg/l の標準溶液を流し、流出液を 10ml ずつ連続に分取した。この分取流出液中の亜硝酸性窒素を測定した吸光度の結果を図 2 に示す。流下速度 6ml/分のとき、流出液量区分 70~80ml のところに最大吸光度があり、10ml/分では、30~50 ml が高い吸光度を示

表 2 カラム流速 15 ml/分の時の検量線の再現性と還元率

NO ₃ -N 濃度 (μg/ml)	1 回目	2 回目	3 回目	平均	NO ₂ -N 標準の吸光度	還元率
0.02	0.077	0.080	0.078	0.078	0.071	110
0.06	0.208	0.210	0.206	0.208	0.210	99
0.10	0.308	0.309	0.304	0.307	0.309	99
0.14	0.415	0.416	0.405	0.412	0.429	96
0.20	0.584	0.580	0.581	0.582	0.619	94
検量線	$y = 2.774x + 0.030$	$y = 2.739x + 0.034$	$y = 2.742x + 0.030$		平均	99
相関係数	$r = 0.9993$	$r = 0.9993$	$r = 0.9992$			

した。また、14ml/分及び18ml/分では、20~30mlのところ
が最大吸光度となった。このようにポンプを使用すると、
カラム流速が速くなるに従い流出液量区分20~30ml
めが、高い吸光度を示した。著者らは分析時間の迅速化と
省令法に規定してあるカラム流速を勘案して、ポンプで
カラム流速を15ml/分と設定し、そのときの検量線と
その再現性を調べた。その結果は表2に示した通りであ
った。各標準濃度での検量線の回帰式は、 $y_1=2.774x+0.030$,
 $y_2=2.739x+0.034$, $y_3=2.742x+0.030$

となり再現性も良好であったので、以下、カラム流速
15ml/分付近でポンプを使用し、試料を20mlカラムに
通した後、次の10mlの流出液を比色検液とした。

3.3 カラム洗浄液の量

省令法では、洗浄液50mlを流してカラム還元操作を行
っている。著者らは、ポンプを使用した場合の洗浄効果
と還元力の回復について調べてみた。まず初めに、洗浄
効果をみるため $\text{NO}_3\text{-N}$ 標準液 0.2mg/l を流した後
にカラム洗浄液量を20~90mlまで段階的に変えた。そ

表3 カラム洗浄液の量と流出液の吸光度

カラム洗浄液量 (ml) \ 流出液量区分 (ml)	カラム流速 15 ml / 分						
	90	70	60	50	40	30	20
0 ~ 10	0.582	0.586	0.586	0.586	0.583	0.586	0.583
10 ~ 20	0.129	0.133	0.131	0.130	0.129	0.125	0.125
20 ~ 30	0.035	0.037	0.033	0.035	0.038	0.039	
30 ~ 40	0.025	0.027	0.024	0.025	0.027		
40 ~ 50	0.020	0.022	0.019	0.021			
50 ~ 60	0.020	0.020	0.016				
60 ~ 70	0.017	0.018					
70 ~ 80	0.016						
80 ~ 90	0.016						

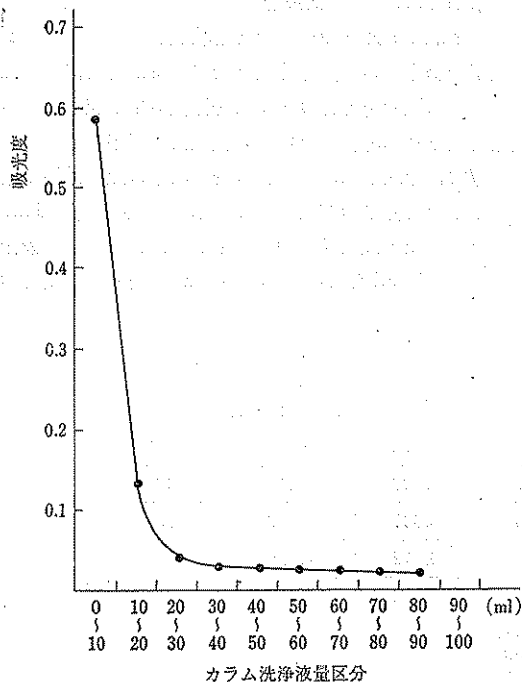


図3 洗浄液量90mlの分取流出液吸光度

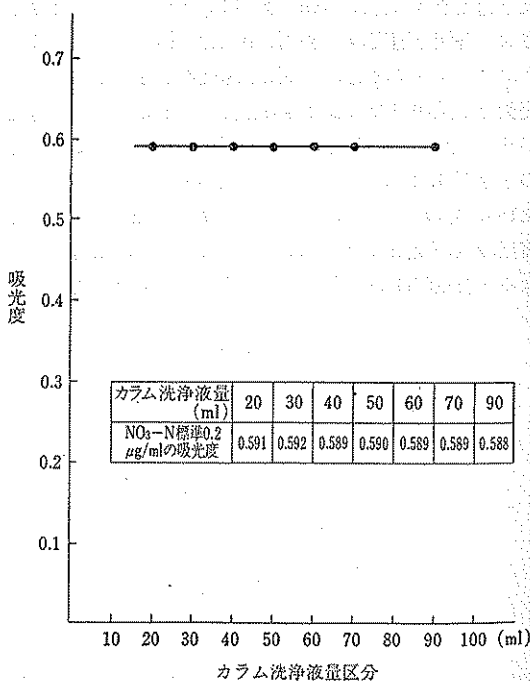


図4 各洗浄液量におけるNO₃-N標準液の吸光度

表4 省令法とペリスタルチックポンプ使用の検量線

濃度 (mg/l)	省 令 法	ペリスタルチックポンプ		
		流下速度 10 ml/分	流下速度 14 ml/分	流下速度 18 ml/分
0.02	0.070	0.079	0.073	0.074
0.06	0.213	0.222	0.223	0.216
0.10	0.322	0.332	0.329	0.330
0.14	0.438	0.442	0.442	0.440
0.20	0.631	0.629	0.635	0.624
0.30	0.942	0.961	0.934	0.920
回 帰 式	$y = 3.085x + 0.014$	$y = 3.102x + 0.020$	$y = 3.038x + 0.024$	$y = 2.988x + 0.026$
相 関 係 数	0.9997	0.9996	0.9995	0.9997

注) ポンプ使用の場合の測定条件は、洗浄液 20 ml 流した後、試料 20 ml をカラムに通過させた後の 10 ml を比色検液とした。

表 5 浄水・井戸水の定量値

(単位 mg/l)

	省 令 法	ペリスタルチックポンプ 流下速度 10 ml/分	ペリスタルチックポンプ 流下速度 14 ml/分	ペリスタルチックポンプ 流下速度 18 ml/分
浄 水	0.14	0.13	0.12	0.11
井 戸 水	1.0	1.0	0.98	0.99

してそれぞれの洗浄後の流出液を 10ml ずつ連続的に分取し、その吸光度の結果を表 3 に示した。なお、洗浄液量を 90ml 流した場合の吸光度変化を図 3 に示した。表 3 において、流出液量区分 0~10 ml は、カラム配管中の標準液が出てくるため吸光度は高い値を示し、さらに流出液量 10ml 以上では、吸光度が低くなる。また、流出液量 20ml 以後では、ほぼ一定の吸光度を示している。次にカラム還元力の回復を、洗浄液と NO₃-N 標準液 0.2mg/l の溶液を用いて調べた結果を図 4 に示した。図 4 のように、洗浄液量を 20~90ml まで段階的に変えても、NO₃-N 標準液の吸光度は一定で、カラムの還元性は良好であった。表 3 及び図 4 の結果から、洗浄液量を 20ml 以上流すことにより、カラムの還元力は十分回復することがわかった。

3. 4 省令法とペリスタルチックポンプを使用した場合の比較

省令法とカラム流速を変化させたポンプでの検量線の比較をした結果を表 4 に示した。省令法及びポンプを使用した場合も検量線の回帰式はほぼ同じで、相関性が得られていた。そこで試料に浄水、井戸水を用いて、省令法とポンプ使用の場合との定量値を比較した結果を表 5 に示した。この浄水、井戸水では、省令法とポンプ使用の場合定量値に差は認められなかった。さらに、カラム流速 15ml/分にポンプを設定して、浄水及び井戸水の標

表 6 浄水・井戸水の NO₃-N 添加回収率

	検水量 (ml)	添加 NO ₃ -N (μg)	測定値 (μg)	回収値 (μg)	回収率 (%)
浄 水	10	0	4.8	—	—
		6	10.5	5.7	95
		20	24.7	19.9	100
浄 水	20	0	2.1	—	—
		6	8.0	5.9	98
		20	22.5	20.4	102
井 戸 水	5	0	7.0	—	—
		6	12.8	5.8	97
		20	26.9	19.9	100

平均 98.7

準添加回収率を求めた結果を表 6 に示した。ポンプでは、カラム流速 15ml/分のときに 99% の回収率が得られていた。

4. ま と め

省令法では、試料数が多くなると数本のカラムが必要で、カラムの流速や還元率が各カラムにより違い、1本のカラムで1時間に5~8試料しかカラムに通せないが、ペリスタルチックポンプと電動タイマーを使用することで、1本のカラムで1時間に16~20試料をカラムに

通すことができ迅速化がはかれる。また、カラム洗浄液量も 20ml 流すだけでカラムの還元が十分回復することがわかった。省令法の 2/5 の洗浄液量でよく、またカドミウムの廃液量が少なくなった。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 厚生省環境衛生局 水道環境部監修: 上水試験方法, 日本水道協会: 247~252, 1978年版.
- 3) 厚生省環境衛生局水道環境部水道整備課 生活環境審議会水道部会水質専門委員会: 水質基準に関する省令の改正について (解説), 水道協会雑誌, 530: 44~45, 昭和53年.

Summary

In order to analyze $\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ in drinking water according to the standard regulation method, several columns, which differ in their flow rate and reduction rate from each other, are necessary in proportion to the number of samples. Furthermore, it is impossible to analyze more than 5-8 samples per hour by using one column.

However, when a peristaltic pump is used to determine $\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$, 16-20 samples are can be run through a column per hour. Columns are simply washed away with 20 ml flushing liquid, and the reduction rate is recovered rapidly. Therefore, the flushing water needed is only two-fifth compared to the standard methods, being reduced cadmium polluted water.