

# ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いたし尿処理水中の窒素・リンの同時分解定量

## Simultaneous Determination of Total Nitrogen and Phosphorus in Sanitation Plant Effluent Using Sodium Peroxodisulfate for Digestion

清水 典徳

### 要 旨

窒素およびリンのオートクレーブによる分解法の分解試薬に、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いたところ、定量範囲が広がり迅速性もまた。また、本法によるし尿処理水中の窒素とリンの測定結果は、環境庁告示法の測定結果と良い相関が得られた。

### 1 はじめに

公共水域の富栄養化にともなって、制限因子とされる窒素およびリンの分析が重要となってきた。この、窒素およびリンの分解方法として、簡便で精度の高いペルオキシ二硫酸カリウムを用いてオートクレーブで分解する方法が行われている。また、これらの方法がともにペルオキシ二硫酸カリウムを使うことから、同一分解液から窒素とリンを定量する方法も報告されている。しかし、ペルオキシ二硫酸カリウムを用いる分解法は、リンおよびカリウム塩を高濃度に含む試料のリン測定の発色時に、白濁や沈殿が生じやすいなどの問題がある。この点を考慮して、分解試薬にカリウム塩を含まないペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いる方法もある。しかし、この分解法は窒素の分析に用いることが出来ないため、ナトリウム塩を含む分解試薬として、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを用いて分解し、窒素およびリンの定量を行ったところ、若干の知見が得られたので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬

##### 2.1.1 分解試薬

水酸化ナトリウム0.225Mを蒸留水に溶かしたのち、ペルオキシ二硫酸ナトリウム（半井化学薬品製1級を再結晶した。）0.15Mを溶かし1lにした。この試薬は使用時に調製した。

##### 2.1.2 リン発色試薬

蒸留水約600mlにモリブデン酸アンモニウム四水和物12gとタルトトラトアンチモン(Ⅲ)酸カリウム0.48gを溶かし、硫酸2溶を蒸留水1溶に混合したものを240ml加え、アミド硫酸アンモニウム10gを溶かした後に蒸留水を加えて1lとしたもの。この溶液5溶に、L-アスコルビン酸7.2gを蒸留水に溶かして100mlとしたものを1溶の割合で混合したもの。この試薬は使用時に調製した。

なお、使用した試薬は特記したもの以外は特級を使用した。

##### 2.2 試験方法

試水30mlを60ml容量のテフロンバイアルに取り、分解試薬10mlを加え、密せん後オートクレーブで120℃・30分で分解する。冷却後、試水に沈殿物がある場合はガラス繊維ろ紙でろ過した。

窒素の定量は、硝酸カリウムを標準液とし紫外吸光度法で直接測定した。（妨害を防ぐため石谷らの報告<sup>3)</sup>による220nmの吸光度から240nmの吸光度を差し引

く方法をとった。)

リンの定量は、分解液を25ml分取し、発色試薬を2ml加え、15分後に880nmでの吸光度を測定した。なお、リン酸二水素カリウムを標準液とした。

窒素およびリンの分析のフローシートを図-1に示す。

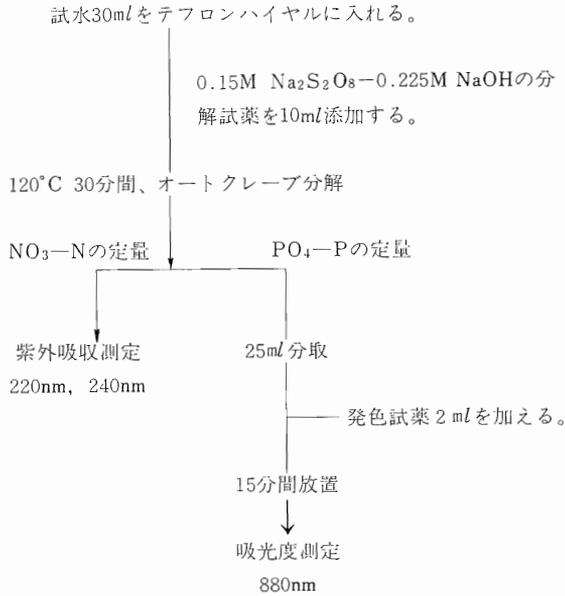


図1 窒素とリンの分析フローシート

オートクレーブはトミー精工S-90Nを、吸光度計は島津製作所UV-240型分光光度計を用いた。

### 3 結果および考察

#### 3.1 分解時間

分解時間を見るため分解試薬をオートクレーブで加熱分解し、減圧後水で冷却しpHおよび220nmと240nmとの吸光度の差を測定した。120°Cで25分以後、pHおよび吸光度は安定した。その結果を図-2および図-3に示す。

分解時間は減圧・冷却中の分解の進行を考慮し30分とした。

#### 3.2 分解試薬の添加量

分解試薬の添加量による回収率の違いを見るため、アデノシン三リン酸二ナトリウム溶液を窒素およびリ

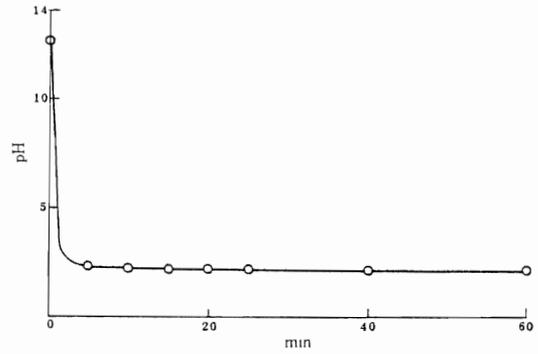


図2 分解時間によるpHの変化

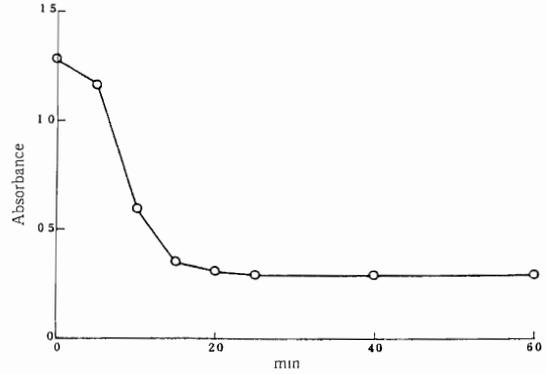


図3 分解時間による吸光度の変化

表1 分解試薬の添加量と窒素・リンの回収率

窒素の回収率	
分解試薬の添加量 (ml)	アデノシン三リン酸二ナトリウムの回収率 (%)
5	126
10	115
15	120
20	113

注) 回収率は繰り返し数3回の平均値  
アデノシン三リン酸二ナトリウムを、窒素として54μg添加

リンの回収率	
分解試薬の添加量 (ml)	アデノシン三リン酸二ナトリウムの回収率 (%)
5	89
10	92
15	93
20	93

注) 回収率は繰り返し数3回の平均値  
アデノシン三リン酸二ナトリウムを、リンとして70μg添加

ンの標準試料として用いた。この試料30mlに分解試薬を、5ml・10ml・15ml・20ml添加し窒素・リンの回収率を調べた。その結果を表-1に示す。分解試薬5mlの添加で、窒素の回収率は100%を超えリンはほぼ90%となったが、実試料の分析にあつては有機物を含むことを考慮し、分解液の添加量は試料30ml当たり10mlとした。

3.3 発色試薬

前述した発色試薬は発色後15分で安定し、白濁を生じないところから、これを発色試薬として使用した。

3.4 定量範囲

環境庁告示法と本法のリンの検量線を図-4に示す。

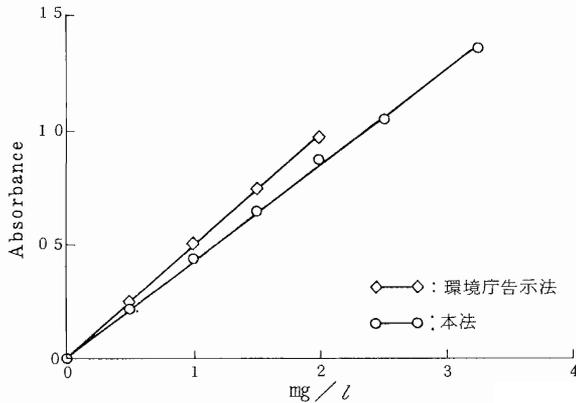


図4 環境庁告示法と本法のリンの検量線

環境庁告示法の検量線は約2mg/lまで直線性を示し、以後曲線となった。しかし、本法の検量線は約3mg/lまで直線性が認められ、以後曲線となったが、環境庁告示法とくらべて定量範囲が広がった。

3.5 標準試料の回収率

標準試料を用いて窒素およびリンの回収率を求めた。窒素はアデノシン三リン酸二ナトリウムと塩化アンモニウムを使用した。アデノシン三リン酸二ナトリウムは0.074mg/l、0.74mg/l、7.4mg/lの3段階、塩化アンモニウムは50mg/l、100mg/l、150mg/lの3段階について回収率を求めた。

リンはアデノシン三リン酸二ナトリウムとリン酸二水素カリウムを使用した。アデノシン三リン酸二ナトリウムは0.1mg/l、1.0mg/lの2段階、リン酸二水素カリウムは0.1mg/l、1.0mg/l、2.5mg/lの3段階について回収

表2 標準試料の回収率

窒素の回収率					
濃度 (mg/l)	アデノシン三リン酸二ナトリウム (%) (n)		濃度 (mg/l)	塩化アンモニウム (%) (n)	
0.074	118	5	50	104	3
0.74	114	3	100	103	3
7.4	100	3	150	101	3

n: 繰り返し数  
%: 回収率

リンの回収率					
濃度 (mg/l)	アデノシン三リン酸二ナトリウム (%) (n)		リン酸二水素カリウム (%) (n)		
0.1	106	5	103	3	
1.0	95	3	100	3	
2.5			102	5	

n: 繰り返し数  
%: 回収率

率を求めた。

実験は3回ないし5回の繰返し試験を行ない、窒素およびリンの回収率を求めた。その結果を表-2に示す。

窒素はアデノシン三リン酸二ナトリウムと塩化アンモニウムともに100%を超える回収率が得られた。

リンはアデノシン三リン酸二ナトリウムで95%以上の回収率が得られ、リン酸二水素カリウムは100%を超える回収率が得られた。

3.6 実試料の分析

実試料として、し尿処理施設の二次処理水および三次処理水の43検体について分析した。その結果を窒素については図-5に、リンについては図-6に示す。

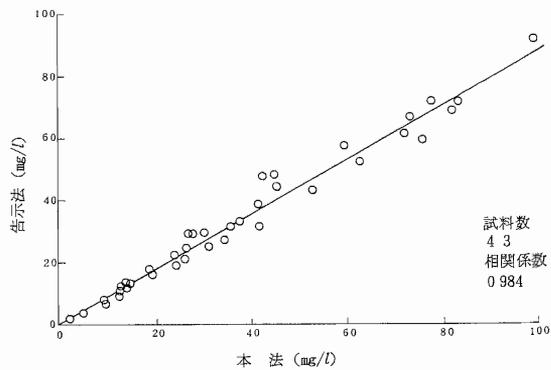


図5 環境庁告示法と本法の窒素の測定値

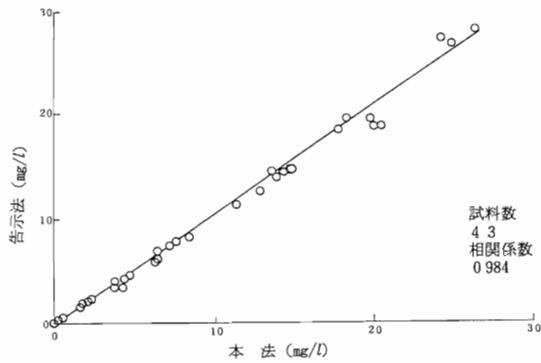


図6 環境庁告示法と本法のリンの測定値

窒素について本法の定量値を環境庁告示法の定量値と比較すると、本法がやや高い数値を示し、回帰を求めると一次式で傾き0.87で環境庁告示法とほぼ一致した。また、相関係数は0.984であった。

なお、塩素イオン濃度の高い試料の一部には環境庁告示法に比べて高い数値を示すものがあった。さらに、分解する時のサンプル量の違いにより定量値が変動した。これらについては、今後引き続いて検討する必要がある。

リンについては本法と環境庁告示法の定量値は良く一致した。環境庁告示法との回帰を求めると、一次式で傾き1.03、相関係数は0.998であった。

#### 4 まとめ

ペルオキシ二硫酸ナトリウムを使用した窒素とリンの同時分解法は、ペルオキシ二硫酸カリウムを使用した分解法に比べ定量範囲が広がった。また、同一分解試料から窒素とリンが測定でき迅速性が増した。なお、環境庁告示法と本法との測定結果を比較したところ、窒素・リンともに良い相関が得られた。

#### 文 献

- 1) 水質汚濁に係る環境基準 (昭和46年12月, 環境庁告示第59号)
- 2) 細見正明, 須藤隆一: 過硫酸カリウムによる同時分解法を用いたリンと窒素の定量, 用水と廃水, 25, (3), pp 250~255 (1983)
- 3) 石谷寿ら: アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外吸光度測定による水試料中の全窒素の測定, 水質汚濁研究, 6, (1), pp.51~58 (1983)