



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水中および大気中の微量アンモニアの定量法
Author(s)	品川, 高儀; SHINAGAWA, Takayoshi; 角皆, 静男 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 29(2), 173-181
Issue Date	1978-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23643
Type	departmental bulletin paper
File Information	29(2)_P173-181.pdf



水中および大気中の微量アンモニアの定量法

品川高儀*・角皆静男*

Determination of Small Amounts of Ammonia
in Natural Water and Air

Takayoshi SHINAGAWA* and Shizuo TSUNOGAI*

Abstract

A method, a modification of the one by RICHARDS and KLETSCH, for the determination of ammonia in natural water has been developed and applied to the measurement of ammonia in the air. Ammonia in the air is collected into two bottles connected in series containing 20 ml of 0.36 N H_2SO_4 solution by bubbling the air for about 3 hours with a flow rate of 1 l/min. After the sampling, the solution is neutralized with 3 N NaOH. To 20 ml of the sample solution as well as natural water samples is added 1 ml of 40% of KBr solution in 20% NaOH. At about 35°C, 1 ml of 35 mN NaClO solution diluted in redistilled water is added to sample. After 15 min, 1 ml of 4% As_2O_3 solution in 6% NaOH. We further add 2 ml of 0.2% sulfanilamide in 9.2 N H_2SO_4 and 1 ml of 0.04% N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride solution and shake the solution well. After 10 min, the absorbance is measured at 543 nm. The sensitivity was 0.3 $\mu g-at/l$ in the sample solution giving an absorbance of 0.010.

はじめに

天然水中のアンモニアの定量法としては、古くは Koch and McMeekin¹⁾, Krogh²⁾, Robinson and Wirth³⁾ による Nessler 法, Russell⁴⁾, Kruse and Mellon⁵⁾, Riley and Sinhaseni⁶⁾, Sagi⁷⁾, Solórzano⁸⁾ による Indophenol 法が広く用いられてきた。

しかし、比色法としてもっとも感度のよい方法はアンモニアを酸化して、生成した亜硝酸を測定してアンモニアを定量する方法である。この方法はすでに Richards and Kletsch⁹⁾ によって天然水の分析に応用されている。その後、Strickland and Parsons¹⁰⁾, Truesdale¹¹⁾ によって改良されたが、アンモニアから亜硝酸への酸化に比較的長時間を要すること、アンモニアから亜硝酸への酸化率が一定でなく、しかも 80% をこえない、またアミノ酸の末端の窒素原子も同時に測定してしまうなど欠点が多い。

最近、触媒として臭素イオンを過剰に加えることによって酸化時間を短時間で終らせ、アミノ酸などの同時定量を防ぐことができるようになり、Matsunaga and Nishimura¹²⁾ によって海水や陸水の分析法として発表された。

ところが、この論文では条件の検討が充分でなく、このとおりの操作を行った場合には、一定した高い酸化率が得られない。そこで、定量操作にかかわる種々の条件を再検討し、酸化率が常に 85% 以上得られる方法を確立した。

* 北海道大学水産学部分析化学講座
(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

また、この方法を応用して大気中の気体状およびエロゾル態のアンモニアを測定する方法を開発した。なお、アンモニアの酸化により生成した亜硝酸の定量法としては、Bendschneider and Robinson¹³⁾が報告している方法、すなわちスルファニルアミドとN-1-ナフチルエチレンジアミンによるアゾ色素の生成を用いた。

試薬および装置

- 1) 臭化カリウム溶液: 約 300 ml の水に特級水酸化ナトリウム 100 g を溶かしたものに特級臭化カリウム 70 g を溶かし、水で 500 ml にしたものの。
- 2) 35mN 次亜塩素酸ナトリウム溶液: 市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液 (アンチホルミン, 約2N) を用い、この濃度をあらかじめヨウ素滴定法によって決定しておき、約 35mN になるように蒸留した脱イオン水で希釈する。測定するときのブランク値が高い場合は他の製品に変えるか、塩素ガスを水酸化ナトリウム溶液に吸収させてつくる。
- 3) 亜ヒ酸溶液: 特級水酸化ナトリウム 30 g を約 300 ml の水に溶かしたものに、特級亜ヒ酸 (As_2O_3) 20 g を加えて溶かし、水で 500 ml とする。
- 4) スルファニルアミド溶液: 特級スルファニルアミド ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) 1 g を 9.2N 硫酸溶液 500 ml に溶かす。
- 5) N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液: 0.2 g の特級 N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$) を水 500 ml に溶かす。
- 6) 装置: 日立分光光度計 101 型, 1 cm セル。

測定操作

試水 20 ml を栓付の試験管にとる。これに臭化カリウム溶液 1 ml を加え、 $35 \pm 3^\circ C$ の定温槽に 10 分間放置する。つぎに 35mN 次亜塩素酸ナトリウム溶液 1 ml を加えよく振りまぜる。15 分後、亜ヒ酸溶液 1 ml を加えてからスルファニルアミド溶液 2 ml を加えて混ぜる。約 5 分後、N-1-ナフチルエチレンジアミン溶液 1 ml を加える。10 分間以上放置後 543 nm で吸光度を測定する。別につくった検量線からアンモニア量を求める。

条件の検討

1) 酸化剤 (次亜塩素酸ナトリウム溶液) の安定性

次亜塩素酸ナトリウム溶液によるアンモニアの酸化はアルカリ性下で行うが、この溶液を最初からアルカリ性にしておくと酸化力は急速に低下してしまい、測定値の精度が悪くなる。そこで次亜塩素酸ナトリウムは蒸留水で希釈し、アルカリは臭化カリウム溶液に加えておくことにした。図 1 に示すように、この場合、希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液の酸化力は 2 時間経過しても低下しないことがわかった。

2) 酸化時のアルカリ量

試水 20 ml に 1 ml の割合で加える臭化カリウム溶液中のアルカリ量を図 2 のように変えてみた。その結果、図 2 に示すように、水酸化ナトリウムについて 20% 程度の溶液にしておけばよいことがわかった。

3) 臭化カリウム溶液の濃度

アンモニアの酸化に際し、臭素イオンが触媒的に働き、酸化時間が短縮されることが知られている。

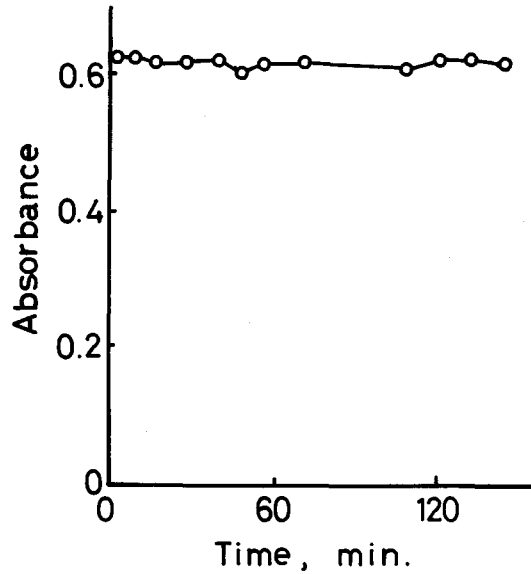


Figure 1. Stability of 35 mN NaClO solution in the redistilled water. NH_4^+ : 16.79 $\mu\text{g-at/l}$
Oxidation time: 15 min.

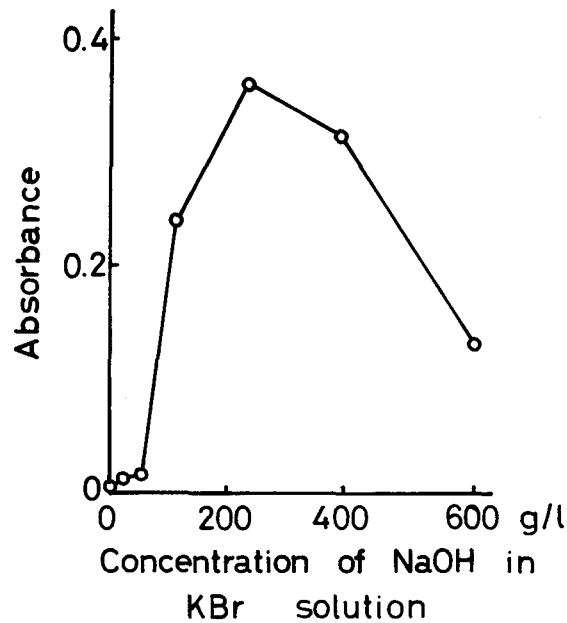


Figure 2. Effect of the concentration of NaOH* on the oxidation of ammonia.
 NH_4^+ : 10.76 $\mu\text{g-at/l}$ KBr: 140 g/l

*Addition of 1 ml of NaOH-KBr solution to 20 ml of sample solutions.

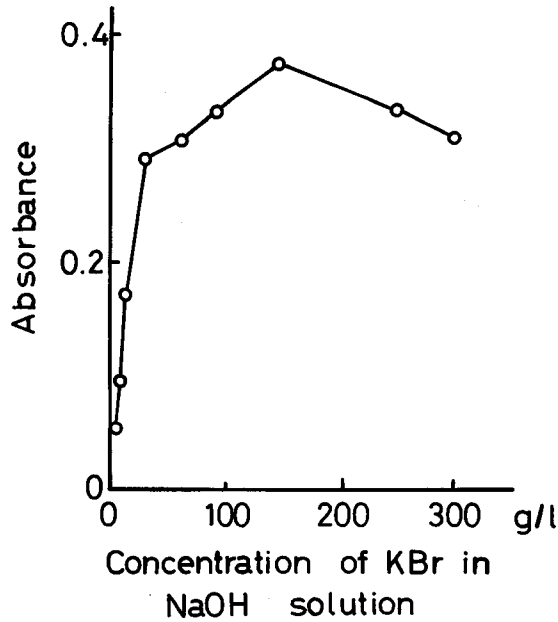


Figure 3. Effect of the concentration of KBr* on the oxidation of ammonia.
 NH_4^+ : 10.76 $\mu\text{g-at/l}$ NaOH: 200 g/l
*Addition of 1 ml of KBr-NaOH solution to 20 ml of sample solutions.

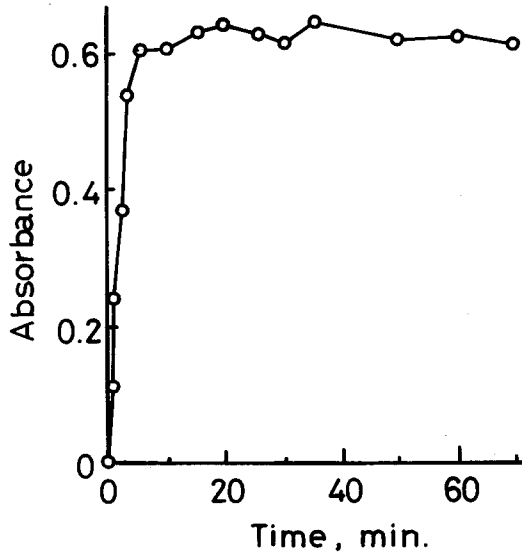


Figure 4. Effect of time for the oxidation by an alkaline KBr-NaClO solution.
 NH_4^+ : 16.79 $\mu\text{g-at/l}$

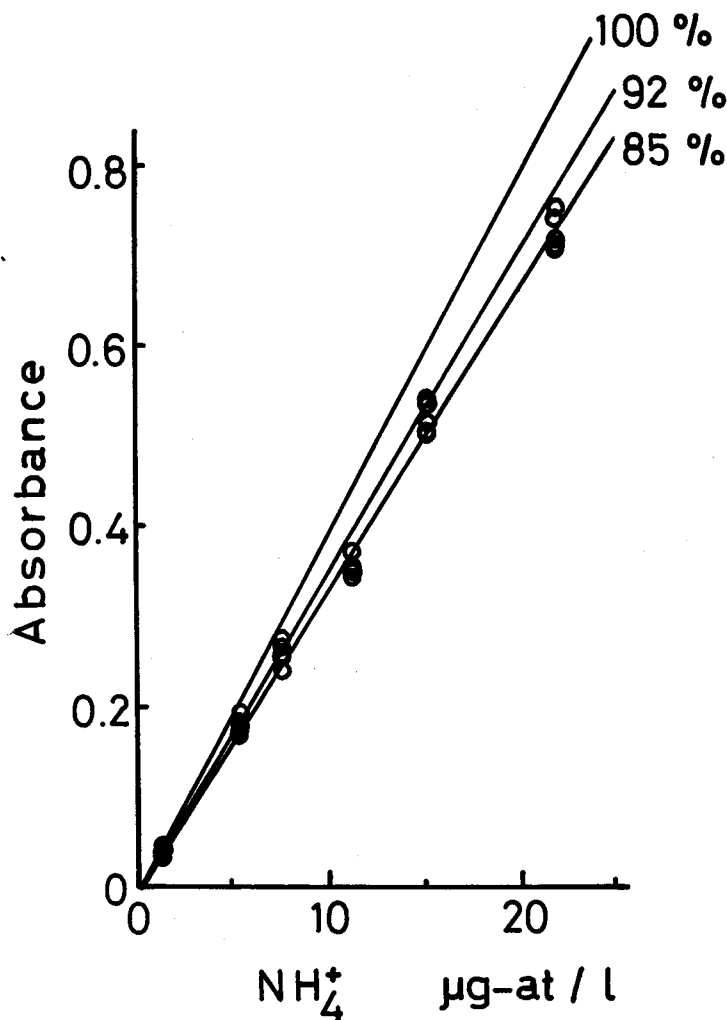


Figure 5. Calibration curve for ammonia in water and the calculated ratio (%) of oxidized ammonia.

また、酸化率にも影響を及ぼすことが考えられる。酸化時間を15分間とした場合の臭化カリウムの量と酸化率との関係を図3に示す。この図から、臭化カリウムについて140g/l程度の溶液1mlを試水20mlに加えればよいことがわかった。

4) 酸化時間

図4に酸化に要する時間と酸化率との関係を示す。図から、6分間の酸化時間ではほぼ一定な値になることがわかる。この実験では安全を見込んで15分間を酸化時間とした。ただし、海水などの天然水の測定には、溶存有機物中の窒素が徐々に分解されるので、酸化時間は短い方がよいと考えられる。

5) 検量線

図5にブランク値を差し引いた検量線を示す。酸化率は最高92%, 平均85%で5%程度のばらつきは避けられなかった。しかし、このばらつきの大きな原因はブランク(すなわち、分析操作や標準液の希釈の際に混入したアンモニア)値のばらつきに起因する。一般に、実験室内空気のアンモニア濃度は非常に高く、それによる汚染には特に注意しなければならない。また、アンモニアを含まない水を得ることも非常に難しい。できるだけ外気に触れないように再蒸留し、イオン交換しなければならない。

上記の方法によって $8 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ あるいは $0.3 \mu\text{g-at/l}$ のアンモニア態窒素があれば、1cmのセルで吸光度差0.010を得ることができる。なお、もともと存在する亜硝酸もほとんど同様に測定されるので、多量に存在する場合は別に測定しておき、その値を減ずることが必要である。

大気中アンモニア測定への応用

大気中のアンモニア濃度は特に人類活動の活発な地域を除いて、陸上大気で $n \mu\text{g-at/m}^3$ (STP)、近海上大気で $0. n \mu\text{g-at/m}^3$ (STP)、はるか外洋上大気で $0. 0n \mu\text{g-at/m}^3$ 程度であることが知られている。^{14), 15)}

大気中のアンモニアは気体状のものほか、酸性の雲粒子に溶けたり、アンモニウム塩としてエアロゾルに含まれて存在することが予想される。このように、存在形が確定していない場合、川村¹⁶⁾の濾過法ですべてのアンモニアが捕集されていると考えるのは危険であろう。この方法は酸を浸み込ませた孔径 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の濾紙上に空気を吸引してアンモニアを集めるものである。

そこで、大気中の気体状およびエアロゾル状のアンモニアの合計量、すなわち全アンモニアを、空気を酸性溶液中にバブリングさせて集め、先に述べた酸化法で測定する方法を確立した。

大気中アンモニアの捕集と測定

角皆ら¹⁷⁾が報告している吸収ピンを図6に示すように2個直列につなぎ、0.36N硫酸溶液20mlを各吸収ピンに入れ、約3時間、毎分1l程度の流速で空気を吸引する。

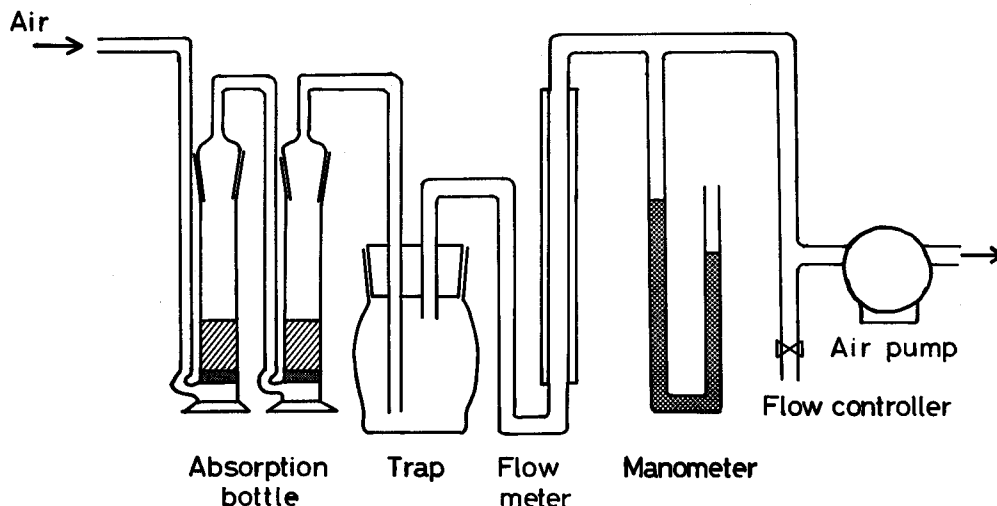


Figure 6. Apparatus for collection of ammonia in the air.

サンプリングの終わった吸収液は 3N 水酸化ナトリウム溶液で中和してから重量を測定して全体積を求めておく。これより 20ml を栓付の試験管にとり試水とする。これを先に述べたアンモニアの測定法の操作に従って測定する。検量線も標準溶液より 20ml とって吸光度を測定しつくしておく。

吸収液の酸濃度が一定している場合は、臭化カリウム溶液中の水酸化ナトリウム濃度を中和に要する分だけ増加させておいたものを用いてもよい。

吸収液のブランク値は、アンモニアを捕集する前に、吸収液の一部を別にとっておき、同様の操作を行って求める。また、吸収液は、保存中に大気中のアンモニアを吸収することがあるので、できるだけ新しいもの、あるいは密封して保存したものを用いる。

大気中アンモニア濃度の算出

試水の吸光度を A_s 、ブランク試水の吸光度を A_b 、試水の体積を V (ml)、アンモニア測定の検量線の傾きを a (absorbance/ $\mu\text{g-at/l}$)、それぞれの吸収ビンに捕集されたアンモニア量を X_1, X_2 とおくと

$$X_1 = \frac{V_1(A_{s1} - A_b)}{1000 a} \quad (\mu\text{g-at})$$

$$X_2 = \frac{V_2(A_{s2} - A_b)}{1000 a} \quad (\mu\text{g-at})$$

が得られる。後に述べるように吸収効率 α は、

$$\alpha = 1 - \frac{X_1}{X_2}$$

であるから、空気中の全アンモニア量 ΣX は、

$$\Sigma X = \frac{X_1}{\alpha} = \frac{X_1^2}{(X_1 - X_2)} \quad (\mu\text{g-at})$$

となる。ここで、サンプリング時間を t (min.)、空気流量を F (l/min.)、マノメーターの読みを M (mmHg)、気温を T ($^{\circ}\text{C}$) とおくと、吸引した空気量は標準状態に換算して

$$\frac{t \times F}{1000} \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - M}{760} \quad (\text{m}^3, \text{STP})$$

となるから、この空気量で割れば大気中濃度が求められる。

吸収率の検討

一般に、吸収ビンを通れた空気中の全アンモニアを ΣX とし、吸収ビン n 本を直列に連結したときの i 番目に吸収されたアンモニア量を X_i とする、また、 n 本目と $n+1$ 本目の吸収ビンに吸収されたアンモニアの吸収効率を α_n とすれば、

$$\alpha_1 = \frac{X_1}{\Sigma X}$$

$$\alpha_2 = \frac{X_2}{\Sigma X - X_1}$$

⋮

$$\alpha_i = \frac{X_i}{\Sigma X - \sum_{j=1}^{i-1} X_j}$$

となる。もし流れた空気中のアンモニアのうち捕集されるものの割合がどの吸収ビンでも一定であるとすれば

$$\alpha_n = 1 - \frac{X_{n+1}}{X_n}$$

が成り立つ。

Table 1. *Absorption efficiencies of ammonia in the air.*
Flow rate of air: 0.8-1.2 l/min.

Sulfuric acid (N)	α_1 (%)	α_2 (%)
0.00	6-88	3-55
0.02	38-78	—
0.09	40±8	54±20
0.18	55±5	62±15
0.36	57±5	51±15

吸収液に硫酸を用いて、酸の濃度を変えて吸収効率を実測し、結果を表1に示す。

明らかに、 α_1 と α_2 は必ずしも一致しない。特に吸収液の酸濃度の低い場合に不一致の傾向が著しいが、このときは、ばらつきも大きい。しかし吸収液の酸濃度が高くなると吸収効率は一定となるばかりでなく、この表には掲げてないが、計算で求めた大気中のアンモニア濃度も増加する。このことは、酸濃度が低いときにはエアロゾル状のものが吸収され、大きな部分を占める気体状のアンモニアは吸収液の酸濃度を上げないと捕集できないためと考えられる。そこで、以後の測定では特級硫酸を100倍に希釈したものを吸収液として用いた。このようにすれば直列につなぐ吸収ビンの数は2本でよいであろう。

ま と め

この方法によれば、濃度の低い海洋上大気中のアンモニアが測定可能である。また、降水や海水、河川水中のアンモニアも測定できる。今後は吸収率を検討することにより、大気中の気体状アンモニアと、エアロゾル状アンモニアの分別定量を検討したい。

文 献

- 1) Koch, F.C. and McMeekin, T.L. (1924). A new direct Nesslerization micro-Kjeldhal method and a modification of the Nessler-Folin reagent for ammonia. *J. Amer. Chem. Soc.* 46, 2066-2069.
- 2) Krogh, A. (1934). A method for the determination of ammonia in water and air. *Biol. Bull.* 67, 126-131.
- 3) Robinson, R.J. and Wirth, H.E. (1934). Free ammonia, albuminoid nitrogen, and organic nitrogen in the water of the Pacific Ocean off the coasts of Washington and Vancouver Island. *J. Conseil* 9, 187-195.
- 4) Russel, J.A. (1944). The colorimetric estimation of small amounts of ammonia by the phenol-hypochlorite reaction. *J. Biol. Chem.* 156, 457-461.
- 5) Kruse, J. and Mellon, M.G. (1953). Colorimetric determination of ammonia and cyanate. *Anal. Chem.* 52, 1188-1192.
- 6) Riley, J.P. and Sinhaseni, P. (1957). The determination of ammonia and total ionic inorganic nitrogen in sea water. *J. Marine Biol. Assoc. U.K.* 36, 161-168.

- 7) Sagi, T. (1966). Determination of ammonia in sea water by the indophenol method and its application to the coastal and off-shore waters. *The Oceanographical Magazine* 18, 43-51.
- 8) Solórzano, L. (1969). Determination of ammonia in natural water by the phenol-hypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.* 14, 799-801.
- 9) Richards, F.A. and Kletsch, R.A. (1964). The spectrophotometric determination of ammonia and labile amino compounds in fresh and seawater by oxidation to nitrite. p. 65-81. In Miyake, Y. and Koyama, T. (eds.), *Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry*. 404p. Maruzen, Tokyo.
- 10) Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R. (1968). *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. 311p. First Ed., Fisheries Research Board of Canada, Bulletin No. 167.
- 11) Truesdale, V.W. (1971). A modified spectrophotometric method for the determination of ammonia (and amino-acid) in natural waters, with particular reference to sea water. *Analyst* 96, 584-590.
- 12) Matsunaga, K. and Nishimura, M. (1974). A rapid and sensitive method for determination of submicrogram amounts of ammonia in fresh and sea water. *Anal. Chim. Acta* 73, 204-208.
- 13) Bendschneider, B. and Robinson, R.J. (1952). A new spectrophotometric determination of nitrite in sea water. *J. Marine Res.* 11, 87-96.
- 14) Tsunogai, S. and Ikeuchi, K. (1968). Ammonia in the atmosphere. *Geochem. J.* 2, 157-166.
- 15) Tsunogai, S. (1971). Ammonia in the oceanic atmosphere and the cycle of nitrogen compounds through the atmosphere and the hydrosphere. *Geochem. J.* 5, 57-67.
- 16) 川村 清 (1968). 清浄大気中の NO_2 および NH_3 濃度. 1968 年度 地球化学討論会講演要旨集.
- 17) 角皆静男・平山雅照・市川浩樹 (1978). 大気中および水中の低レベル二酸化イオウあるいは亜硫酸イオンの定量法. 北大水産彙報 29, 182-187.