

簡易リン微量分析法の開発

豊橋技科大・工 学生会員 ○九澤 和充, 生田 礼子, 正会員 木曾 祥秋

1. はじめに

閉鎖性水域における富栄養化の制御は従来以上に重要な課題となっており、窒素・リンの総量規制が始まっている。リンによる富栄養化の目安は0.02mg-P/L 前後といわれるが、さらに低濃度でも藻類増殖が生じる。このため、リン除去システムにおける藻類増殖抑制効果の評価、さらに自然水域における低濃度のリンの挙動を評価するためには、リンの高感度測定が必要となっている。本研究では、従来法より高感度で、かつ現在用いられている高感度測定法より迅速で簡便な低濃度領域でのオルトリン酸イオン測定法の開発を目的とした。そのため、モリブデン青の抽出効率を改善する必要があり、陰イオン性であるモリブデン青の疎水性イオン会合体形成¹⁾を利用することを試みた。

2. 実験方法

1) モリブデン青の形成: オルトリン酸イオンのモリブデン青形成は Standard Methods²⁾に従い、還元剤にはアスコルビン酸を用いた。

2) 疎水性イオン会合体の形成: 試料 50mL または 100mL の試料を上記方法に従いモリブデン青を生成させた後、0.1% n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (HTMA)-MeOH 溶液 1.0mL (または 2.0mL) を添加し、氷水中で冷却しながら 15 分間超音波を照射することによってイオン会合体を形成させた。

3) メンブレン抽出法: 疎水性イオン会合体を形成させた試料を親水性 PTFE 膜(細孔径: 0.1 μ m)を用いて全量吸引ろ過し、さらに少量の水をろ過して膜を洗浄した。この膜をアセトニトリル 5mL または 10mL に浸漬して 5 分間超音波抽出を行った (共に 10 倍濃縮)。抽出後、この溶液を親水性 PTFE 膜(細孔径: 0.2 μ m)でろ過した。

4) 固相抽出法: 疎水性イオン会合体を形成させた試料を ODS カートリッジカラム (ODS: 300mg) で全量ろ過し、少量の純水 (10mL $\times$ 2) で洗浄後、アセトニトリル 5mL で抽出した。

5) 吸光度測定: 上記抽出液について、10mm セルまたは 50mm セルを用いて波長 690nm での吸光度を測定した (JASCO V-530)。

3. 結果及び考察

1) 疎水性イオン会合体形成条件の検討

(1) HTMA-MeOH 溶液の添加量

HTMA 添加量は、イオン会合体形成に必要な量であり、かつブランクの吸光度を低く維持する条件が求められる。試料 50mL に対する 0.1% HTMA-MeOH 溶液の添加量とブランクの吸光度を図-2 に示す。その結果、試料 50mL に対し 1mL の 0.1% HTMA-MeOH 溶液の添加量が適当と判断した。

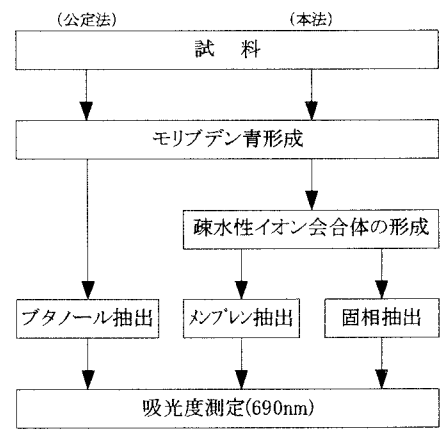


図-1 リン分析フロー

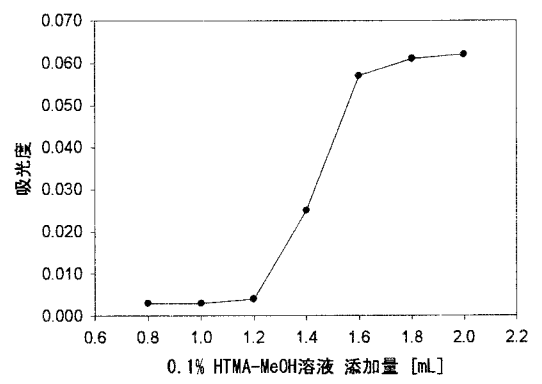


図-2 HTMA-MeOH 溶液の添加量に対するブランクの吸光度 (試料 50mL)

(2) 疎水性イオン会合体形成条件

イオン会合体形成条件として、スターラーによる攪拌と超音波照射を検討した結果、後者の方が安定性が高いことが確かめられた。超音波照射時間を0～30分間とし、メンブレン抽出後の溶液の吸光度を図-3に示す。その結果、吸光度が安定する反応時間として超音波照射時間を15分間とした。

2) メンブレン抽出法

10～200 $\mu\text{g-P}_4/\text{L}$ のオルトリン酸イオン標準液をメンブレン抽出法(検水量: 50mL, セル長: 10mm) および上水試験法(ブタノール抽出)³⁾に従って測定した結果を図-4に示す。メンブレン抽出によるアセトニトリル溶液において高い直線性が得られた。いずれも濃縮率は10倍であるが、n-ブタノール抽出溶液に比べてメンブレン抽出では高い吸光度を示し、高感度分析が可能であることが示された。図-5には、0.1～10.0 $\mu\text{g-P}_4/\text{L}$ の標準液でのメンブレン抽出法(検水量: 100mL, セル長: 50mm)による測定結果を示す。ブタノール抽出法での定量下限値は2 $\mu\text{g-P}_4/\text{L}$ であるが、メンブレン抽出法ではブランクの吸光度が低く、0.5 $\mu\text{g-P}_4/\text{L}$ の測定が可能であることが確認され、高感度分析法として有用であることが示された。また、メンブレン抽出法はブタノール抽出より抽出操作が簡易であるといえる。

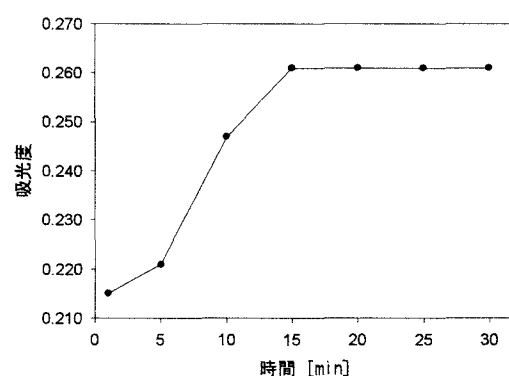


図-3 イオン会合体形成時間

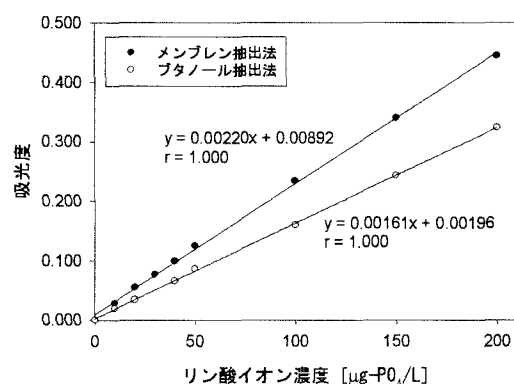


図-4 抽出法の比較

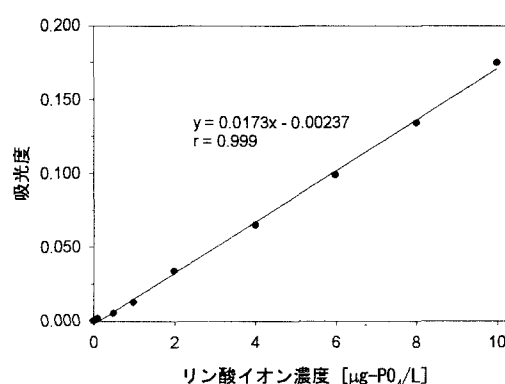


図-5 メンブレン抽出法

3) 固相抽出法

1.0～50.0 $\mu\text{g-P}_4/\text{L}$ の標準液を固相抽出法により測定した結果を図-6に示す。メンブレン抽出法に比べてブランクの吸光度が高いため、データのばらつきが若干大きいことが示された。しかしながら、抽出操作はブタノール抽出より簡便であった。なお、カートリッジカラムを繰り返し使用した場合、使用回数が増すにつれ、高濃度側での吸光度が低下する傾向がみられた。

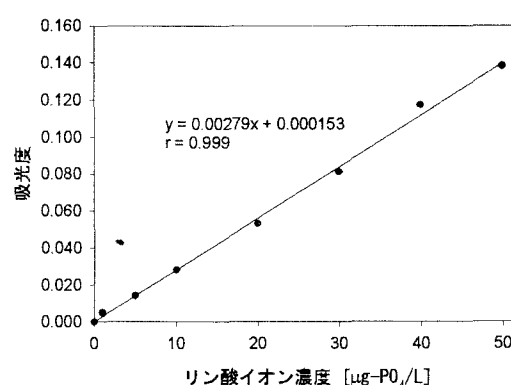


図-6 固相抽出法

4. まとめ

本研究で用いた方法は、モリブデン青の疎水性イオン会合体を形成させ、メンブレン抽出または固相抽出する方法であり、特にメンブレン抽出法は従来法より高感度分析が可能であった。イオン会合体形成-抽出法は、自動分析を可能にする方法であると考えられる。

参考文献: 1) 木曾, 他: EICA, 7, 29-35 (2002), 2) APHA AWWA WEF: Standard Method, 4-115(1992),

3) 日本水道協会: 上水試験方法, 180-181(1993)