

溶媒抽出法による水中のアンモニアの光度定量

(その 1)

豊 嶋 幸 子・萩 野 堅*

Determination of Ammonia in Water by Extraction
of Indophenol

Yukiko TOYOSHIMA・Ken HAGINO*

(昭和52年10月31日受理)

1 緒 言

アンモニアの定量法として、古くから知られているネスラー試薬やピリジンとピラジロンを発色剤として使用する方法のほか、アルカリ性溶液中でフェノールと次亜塩素酸¹⁾²⁾または、フェノールとクロラミンTを使用させインドフェノールの青色の溶液を光度定量する方法³⁾あるいは、アルカリ性溶液中でチモールと次亜臭素酸⁴⁾または、チモールとクロラミンTを作用させてインドチモールの青色の溶液を光度定量⁵⁾する方法などがある。

最近では定量の感度を高めるためこれらの方法と有機溶媒抽出法とを併用する試みが数多く報じられている。

インドフェノール系の溶媒抽出光度法では、フェノール・クロラミンT⁶⁾⁷⁾を用いるイソブチルアルコール抽出光度法、またはn-ヘキシルアルコール抽出光度法⁸⁾およびチモール・クロラミンTを用いるイソアミルアルコール抽出光度法⁹⁾など提案されている。しかし、これらのうち感度の高い方法は少ない。藤沼ら¹⁰⁾は、チモール・次亜塩素酸により生成したインドチモール色素をイソブチルアルコールで抽出する感度のよい光度定量法を報告している。

著者らは、次亜塩素酸のかわりに塩素水を用い、フェノール塩素水をアルカリ性溶液中でアンモニアを作用させると生成したインドフェノール青の色素が、n-ブチルアルコールによく抽出される点に着目し、抽出光度法によるアンモニアの定量法について種々検討を加えて実験し、アンモニアの微量が定量できる好条件が得られた。また上述の抽出法において、溶媒の水への溶解性や水層の濁りの原因などについて検討し、塩析剤として塩化ナトリウムを添加することにより感度を高めることができた。以下その実験結果について報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準アンモニア溶液：110℃で1時間乾燥した市販特級塩化アンモニウム 1.5725 g を蒸留水 500 ml に溶かして貯蔵液とする。この溶液 1 ml は、1.000 mg の NH₃ を含む。これを適宜うすめて用いた。

飽和塩素水：蒸留水 150 ml に 5 分間塩素ガスを通じたものを用いた。この溶液は調製後 24 時間以内のものを用いた。

飽和ホウ酸溶液：市販特級ホウ酸 21 g を 500 ml の蒸留水に溶かしたものを用いた。

8%フェノール水溶液：市販のクロマト用フェノール 18 g を蒸留水 200 ml に溶かしたものを用いた。

3 M-水酸化ナトリウム溶液：市販の特級水酸化ナトリウムを蒸留水に溶かし、標準塩酸溶液で標定して用いた。

n-ブチルアルコール：市販特級 n-ブチルアルコールをそのまま用いた。

塩化ナトリウム：市販特級塩化ナトリウムを乾燥させて用いた。

2.2 装 置

吸光度測定装置：吸収曲線の測定には、124 型日立自記分光光度計を、その他の吸光度の測定には、日立 EP U-2 A 型分光光度計をと島津 UV-200 S を使用した。セルはいずれも 1.0 cm のものを用いた。

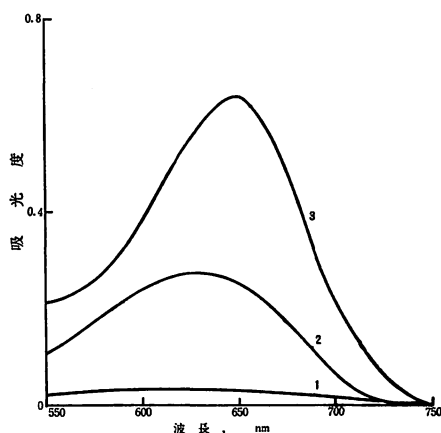
3 実験結果と考察

3.1 吸 収 曲 線

アンモニアにフェノールと塩素水をアルカリ性溶液中

* 秋田市泉下ノ町11の3

で作用させ、生成されたインドフェノール青溶液の吸収曲線を蒸留水を対照にして求め、これを図1の曲線2に示した。吸収極大波長は、625nm付近にある。3.2の定量操作に従って得られた発色溶液を、*n*-ブチルアルコールで抽出し、対照液として*n*-ブチルアルコールを用い抽出液の吸収曲線を測定した。その結果は、図1の曲線3



- 1 試薬ブランク
- 2 発色水溶液 (NH₃ 1.0ppm)
- 3 *n*-ブチルアルコール抽出液 (NH₃ 1.0ppm)

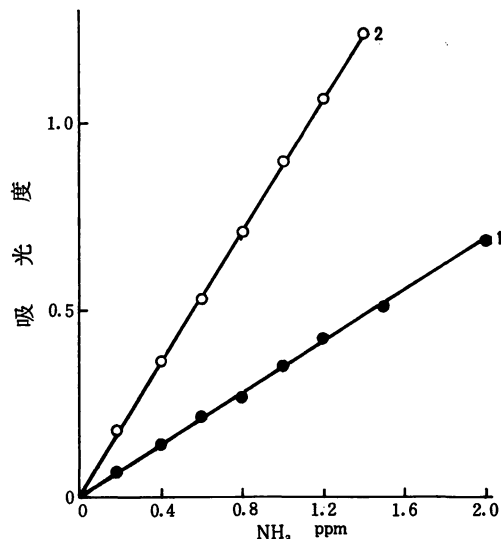
図1 吸収曲線

に示す。この場合の吸収極大波長は、650nm付近にあった。

3.2 定量操作と検量線

試料水5mlと飽和ホウ酸溶液20mlを、100ml 栓付三角フラスコにとり、飽和塩素水5mlと8%フェノール水溶液5mlを加える。よく振り混ぜた後、三角フラスコを水蒸気浴上で3分間加熱する。その後、ただちに氷水中で3分間急冷し、室温で3M-水酸化ナトリウム溶液5mlを加え、さらに蒸留水を加えて全量を50mlとする。約5分間後、インドフェノール青色素が発色したら、これを100ml分液ロートに移し、*n*-ブチルアルコール10mlを加え、3分間振り混ぜる。約15分間静置させ、溶媒層を分離する。これを、約1gの無水硫酸ナトリウムを入れた三角フラスコにとり、脱水した後、*n*-ブチルアルコールを対照液にして波長650nmにおける吸光度を1.0cmセルで測定する。

既知濃度の標準アンモニア溶液を用いて操作し、図2に示す検量線を得た。図2は、ブランク値を差し引いてプロットしてある。図2の曲線1は、抽出しない時の検量線で、図2の曲線2は、*n*-ブチルアルコールで抽出した時の検量線である。図2からわかるように濃度と吸光度は、曲線1については、図には示されていないが



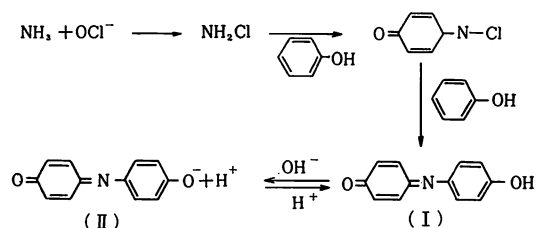
- 1 発色水溶液
- 2 *n*-ブチルアルコール抽出液

図2 検量線

0.1~4.0ppmまで、曲線2については0.1~1.6ppmまで直線関係にあった。このように*n*-ブチルアルコール抽出法の併用によって、感度の上昇がみられ、アンモニアの微量定量が可能である。また、アンモニア濃度の高い場合は抽出を行わないときの曲線1の検量線が利用できる。

3.3 発色および抽出条件

インドフェノールの生成は、次のように推定されている。



(I)は(II)と可逆平衡を示し、アルコール類で抽出したとき(I)の非解離型は赤色を呈し、(II)の解離型は青色を呈する。このことからインドフェノール法による発色の強度は、水酸化ナトリウム溶液の量によって大きな影響をけることが考えられる。そこで著者らは、水酸化ナトリウム溶液の量の変化による吸光度への影響について検討してみた。

3.3.1 水酸化ナトリウム添加量の吸収曲線への影響

3.2の操作において、3M-水酸化ナトリウム溶液の

添加量を変えて、*n*-ブチルアルコールを対照として波長400~750nmにおける吸収を測定した。その結果、3M-水酸化ナトリウム溶液が1mlの時は、波長500nm付近に吸収極大を示し、溶液は赤色を呈した。また、添加量が2mlの時には、波長500nm付近と波長650nm付近に2つの極大吸収が示され溶液は、暗緑色を呈した。3ml以上になると波長650nm付近にだけ極大吸収が示され、波長500nm付近には、吸収の極大はみられなくなり、溶液はインドフェノール青を呈した。

3.3.2 水酸化ナトリウム添加量の吸光度への影響

3.2の操作のうち水酸化ナトリウム量の影響をみる目的で、3M-水酸化ナトリウムの添加量を1, 2, 3, 4, 5, 6, および7mlと変えて実験し、3M-水酸化ナトリウムの量に対する吸光度の変化を調べた。ただし、水酸化ナトリウムを加えて発色させ、抽出する前の吸光度と*n*-ブチルアルコールで抽出した後の溶媒層の吸光度とをそれぞれ測定した。図3にその結果を示す。図3からわかるように最も良いインドフェノール青の発色は、アルカリの量が4, 5ml付近で、最大の吸光度に

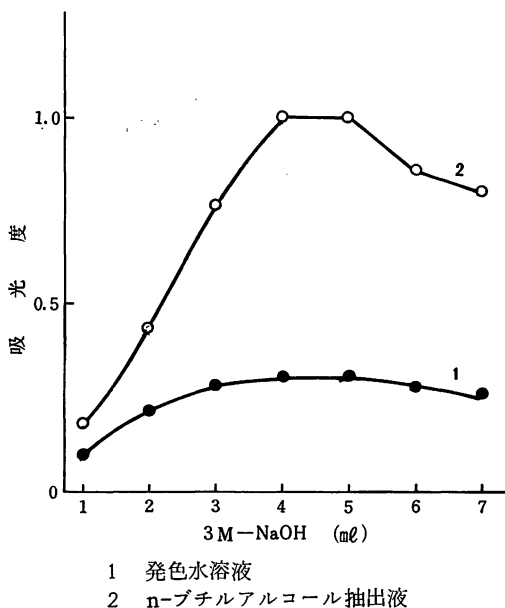
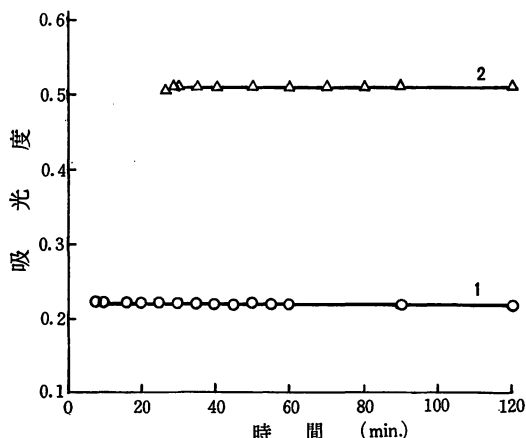


図3 NaOH添加量の吸光度への影響

なっており、そのpHは、9.8~10.3であった。また、*n*-ブチルアルコール抽出法においても、アルカリの量が4, 5ml付近で最大の吸光度がみられた、3M-水酸化ナトリウム溶液が4ml以下では、発色溶液の安定性が悪く、2時間ほどで変色してくる傾向がみられた。以上の結果から3M-水酸化ナトリウム溶液の添加量を、5mlとした。

3.3.3 発色溶液と抽出溶液の安定性

発色溶液と*n*-ブチルアルコールで抽出した溶液の経過時間に対する吸光度の安定性を検討した。結果を図4に示した。生成したインドフェノール青は、水溶液または*n*-ブチルアルコールの溶液のどちらでも2時間以上吸光度に変化がなく、一夜放置で数%の減少がみられた。



1 発色水溶液 (NH₃ 0.6ppm)
2 *n*-ブチルアルコール抽出液 (NH₃ 0.6ppm)

図4 経時変化

3.3.4 抽出回数と振り混ぜ時間

抽出溶媒10mlで1回抽出すると、約65%の抽出率を示したので、抽出回数を多くせず、抽出操作は1回行なうことにした。

振り混ぜ時間は、1分間以上ではほぼ一定の吸光度を示したので3分間とした。

3.4 塩析剤の影響

塩析剤を加えないで抽出操作を行なうと、溶媒と水溶液との相互溶解のため、抽出後の溶媒層が少なくなり、濁りの原因ともなることから、塩析剤として塩化ナトリウムを用いることにした。モリソンら¹¹⁾によると塩析剤は、飽和になるまで加えた方が良いとしていることから、著者らは、これらを考慮して、吸光度への影響を検討した。3.2の操作にしたがいインドフェノール青を発色させ、*n*-ブチルアルコール10mlを加えた後、塩化ナトリウムを0, 1, 2, 4, 6……gと変えて添加し、抽出を行ない、波長650nmで吸光度を測定した。実験の結果は、図5に示した。塩化ナトリウムを加えていった時、飽和状態になるのは、15g付近であった。塩化ナトリウムの添加量が19g以上になると一部塩化ナトリウム

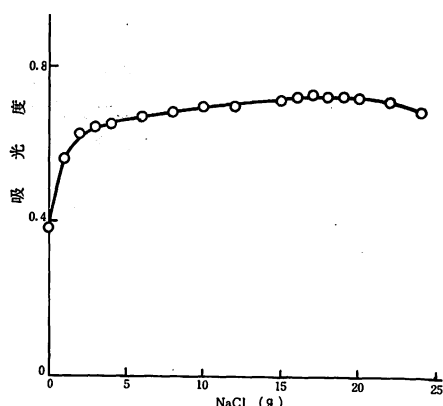


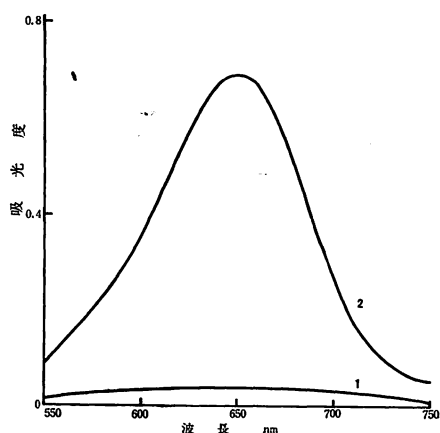
図5 塩化ナトリウム添加量の吸光度への影響

の微粉末が、抽出液中に析出したり、またしばらくしてからセルの中の液が、にごってくるものがしばしばであった。塩化ナトリウムの添加量が、10～18gで吸光度が高く、安定な状態であった。上述のことも考慮して、塩化ナトリウムの添加量は、16gとした。

3.4.1 吸収曲線

塩化ナトリウムの共存下において、*n*-ブチルアルコールで抽出した場合の吸収曲線を求める実験を行なった。3.2の操作の抽出の時、塩化ナトリウムを添加して振り混ぜ、得られた抽出液の吸収を、波長550～750nmで*n*-ブチルアルコールを対照にして測定した。その結果を図6の曲線2に示す。吸収極大は、650nm付近にあり、塩化ナトリウムを添加しても吸収極大は、変わらなかった。

また、アンモニアを含まない試薬ブランクについても



- 1 試薬ブランク
- 2 塩化ナトリウム添加抽出液

図6 吸収曲線

同時に測定し、図6の曲線1に示した。

3.4.2 定量操作と検量線

3.2の操作にしたがってインドフェノール青を発色させ、*n*-ブチルアルコール10mlと塩化ナトリウム16gを加えて、100ml分液ロートで3分間振り混ぜる。溶媒層を分離し、乾燥ろ過した後、抽出液の吸光度を*n*-ブチルアルコールを対照液にして、波長650nmで測定する。

既知濃度の標準アンモニア溶液を用いて操作し、図7に示す検量線を得た。図7は、ブランク値を差し引いてプロットとしてある。0.01～0.9ppmの範囲でベールの法則にしたがい、濃度と吸光度とは、図7に示されるように直線関係を示した。*n*-ブチルアルコールで抽出した時は、アンモニア濃度0.3ppmで吸光度は0.180、*n*-ブチルアルコールと塩化ナトリウムの塩析剤を添加して抽出した時には、アンモニア濃度0.2ppmで吸光度は0.321となり約80%の感度を高めることができた。

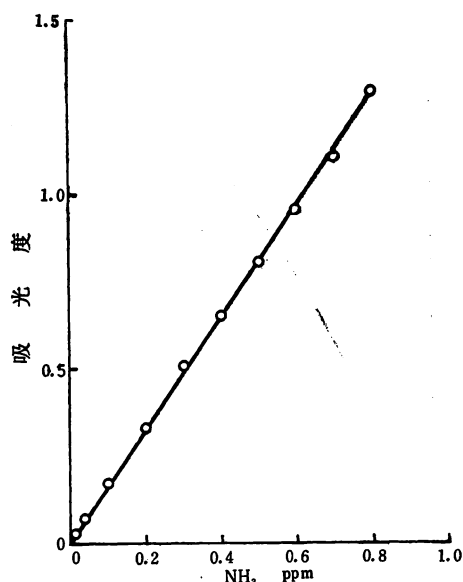


図7 検量線（塩化ナトリウム添加抽出法）

4 結 言

塩素水とフェノールを用いたアンモニアのインドフェノール光度法について検討し、溶媒抽出を併用して感度を、高めることができた。高濃度のアンモニアについては、抽出をしないで発色溶液を光度定量すれば NH_3 としては、0.1～4ppmまで吸光度と濃度とは直線関係にあった。さらに、*n*-ブチルアルコール抽出を併用すると、

NH_3 として、0.1~1.6 ppm まで吸光度と濃度は直線関係にあった。また、抽出の際塩化ナトリウムを塩析剤として添加して実験すれば、約80%感度を高めることができた。このことから、アンモニアの微量定量が可能であった。発色溶液は、水溶液でも n-ブチルアルコール溶液でも安定で吸光度は一夜放置で数%減少したにすぎなかった。なお、極微量のアンモニアの定量についても検討しているがこれについては、報文アンモニアの光度法(その2)に報告する。

終りに臨み、本実験については、小林保浩および相馬幸則両君の援助を得た。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 柿田八千代：金属誌, 13, 39 (1949)
- 2) W. T. Bolléter, C. T. Bushman, P. W. Tidwell : *Anal. Chem.*, 33, 592 (1961)
- 3) 町田喜弘：日化, 68, 35 (1947)
- 4) W. Kh. Klibus, T. N. Nazarchuk : *J. Anal. Chem. USSR*, 16, 80 (1961)
- 5)) 町田喜弘：日化, 68, 84 (1947)
- 6) M. Namiki, Y. Kakita, H. Gotō : *Talanta*, 11, 813 (1964)
- 7) P. J. Rommers, J. Visser : *Analyst*, 94, 653 (1969)
- 8) B. S. Newell : *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 47, 271 (1967)
- 9) 後藤秀弘, 柿田八千代, 厚谷郁夫：分化, 12, 727 (1963)
- 10) 藤沼 弘, 嶋田好孝, 平野四蔵：同上, 20, 131 (1971)
- 11) G. H. Morrison, H. Freiser (田中元治, 金森悟訳), "溶媒抽出分析法" 丸善 (1960) p.99