

## エチルバイオレット法による陰イオン界面活性剤分析における硝酸イオンの影響除去に関する検討

金井祐貴、平山雄一、宮本 廣

### 要 旨

エチルバイオレットイオン対抽出法による硝酸イオンの影響の除去について検討した。その結果、硝酸イオン濃度に比例して正の誤差が大きくなることを確認し、その抽出層を洗浄することにより、塩化物イオンと共に硝酸イオンの影響を完全に除くことができることがわかった。

### 1 はじめに

陰イオン界面活性剤の定量分析としてメチレンブルー吸光度法(MB法)とエチルバイオレットイオン対抽出法(EV法)がある。今回注目したEV法は、MB法よりも高感度、精製の必要なし、クロロホルムによる暴露がなく操作が簡便であるという利点があり、本研究ではEV法を採用した。しかし、EV法の問題点として塩化物イオン、そして硝酸イオンが共存することによって、正の誤差を与えるという問題がある(図1)。特に、千葉市の河川は典型的な都市河川であり、比較的硝酸イオン濃度が高い傾向がある。これらを解決するためにEV法による硝酸イオンの影響の除去について検討した。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査対象

本実験では、陰イオン界面活性剤(AS)の比色分析法として、JIS法に採用されているエチルバイオレットイオン対抽出法(EV法)を採用した。ASの基準物質にはドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用い、硝酸イオンを加えることで正の誤差がどの程度であるかを測定し、抽出層を洗浄したときの効果も確認した。さらに、千葉市を流れる都川及び葎川から水採取して一般河川水中のAS濃度を洗浄なしと洗浄ありで比較を行った。

#### 2.2 分析方法

分析方法はJIS法に従い、試験溶液100mLを分液漏斗にとり、これに1M硫酸ナトリウム溶液5mL、0.02M EDTAを含む酢酸緩衝液5mL、 $10^{-3}$ Mエチルバイオレット(EV)水溶液を2mLを加え、さらにトルエン10mLを加えて10分間振盪した。振盪後水相約

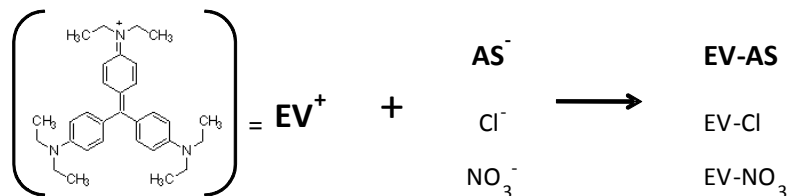


図1 エチルバイオレットと各イオンとの結合

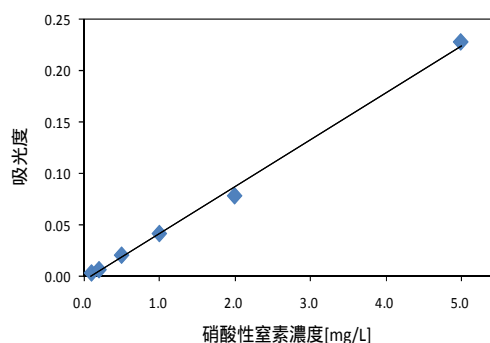


図2 EV法による硝酸イオン濃度に対する吸光度

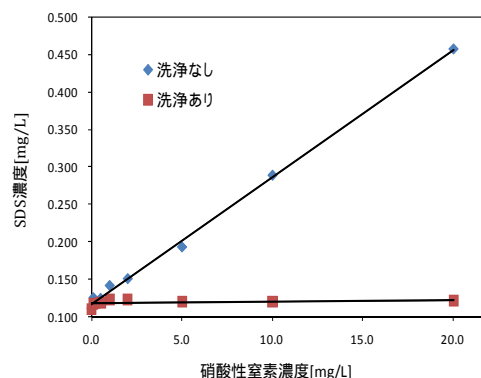


図3 SDS - 硝酸イオン混合溶液に対する洗浄効果

100mL を捨てトルエン層を遠心管にとり、遠心分離機に10分間かけた後、611nmの波長で吸光度を測定した。また、有機層の洗浄として、別の分液漏斗にトルエン抽出液約10mLをとって、EV(15μM) - 硫酸ナトリウム(10g/L)水溶液20mLを用いて洗浄した。



図4 千葉市公共用水域調査地点

### 3 結果と考察

#### 3.1 硝酸イオン濃度の影響

硝酸性窒素の濃度 0.1 - 5.0 mg/L に調製して、分液漏斗に 100 mL に採取して分析方法にしたがって、それぞれについての吸光度変化を測定した結果を図 2 に示した。この結果より、硝酸濃度が高くなるにつれ、直線的に正の誤差が大きくなる傾向があることがわかった。また、一定量の SDS をを加え、硝酸イオンを同様に調製して分析を行った。その結果、同じように直線的に正の誤差が大きくなることを確認できた。また、塩化物イオンのように EV とのイオン会合体 ( $\text{NO}_3\text{-EV}$ ) が形成しているといえる。

#### 3.2 有機層の洗浄

洗浄液には EV (15  $\mu\text{M}$ ) - 硫酸ナトリウム (10 g/L) 水溶液を用いた。これは水による AS-EV イオン会合体の分解を防ぎ、負の誤差を与えないためである。実験には、SDS 0.10 mg/L のみ及び SDS 0.10 mg/L に硝酸性窒素濃度をそれぞれ 0.1 - 20.0 mg/L に調製して、分液漏斗に 100 mL 採取した。分析方法にしたがって行い、有機層の洗浄を試みた。その結果を図 3 に示した。上記のように硝酸イオン濃度が高くなるにつれて、SDS 濃度が大きくなる誤差がみられた。しかし、図 3 で示すように洗浄を行うことで高濃度の硝酸イオンによる影響を完全に除くことができた。この結果より、EV - 硫酸ナトリウム水溶液による洗浄を行うことで、Cl-EV イオン会合体だけでなく  $\text{NO}_3\text{-EV}$  イオン会合体も除去することができた。したがって、妨害が予想されていた共存イオンの影響はこの洗浄を行うことでほぼ取り除くことができ、精度良く陰イオン界面活性剤の定量を行うことができるといえる。

#### 3.3 実試料の分析

千葉市を流れる都川及び葎川において河川水を採取した (図 4)。都川は市内中央部を流下する代表的な都市河川で、本川と支川都川、坂月川からなり、市内の流域面積は 9 河川中最大で、高田町を源とし、多部田町を

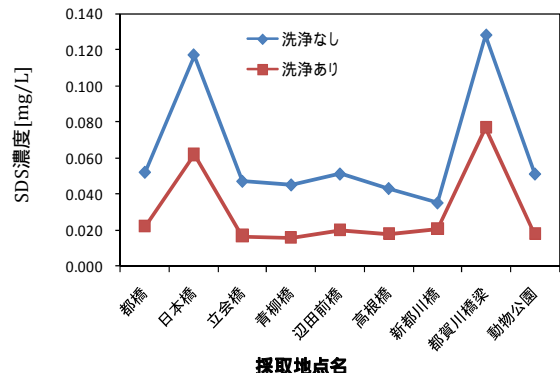


図5 都川及び葎川の各地点における洗浄なしと洗浄ありの比較

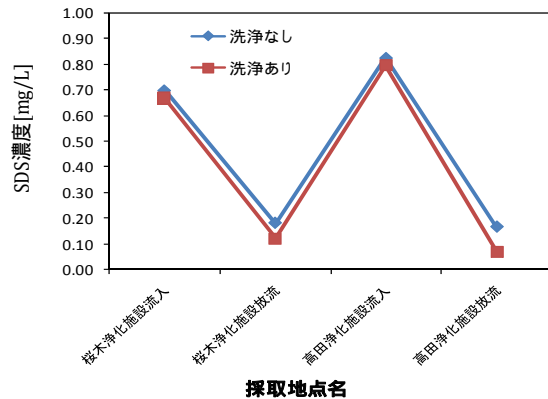


図6 各浄化施設における洗浄なしと洗浄ありの比較

経て、中心市街地で葎川と合流して東京湾に注ぐ全長約 13 km の二級河川である。この採取した河川中の AS 濃度は分析方法にしたがって行った。すなわち、河川水 100 mL を分液漏斗にとり、同様に洗浄なしと洗浄ありの両方を行った。その結果を図 5 及び表 1 に示した。

この結果より、洗浄なしと洗浄ありでは明らかな差がみられた。洗浄を行った方は SDS 濃度が小さくなっており、その効果は塩化物イオン及び硝酸性窒素濃度が高いほど大きい傾向があるのがわかった。このことから、塩化物イオン及び硝酸イオンによる影響が洗浄を行うことで除かれ、実際の AS 濃度 (SDS 相当量) を測定することができるといえる。また、都川及び葎川における AS 濃度を半年間 (月 1 回) 継続的に測定した結果、同様の結果を得ることが出来た。

次に、河川に流入する汚濁の著しい排水路等に設置してある浄化施設の流出水に対して同様の操作を行い、その結果を図 6 及び表 2 に示した。

浄化施設の流入水と放流水を比較すると、流入水に対して放流水の方がより洗浄の効果が表れている。これは浄化施設の処理によって、硝酸性窒素濃度が大きくなったためである。現時点までは、浄化施設における処理水の AS 濃度が比較的高い値であるとされてきた。しかし、今回の分析結果から、硝酸性窒素による正の誤差が大きかったため比較的高い値が出ており、洗浄により正の誤差を除くと AS 濃度がかなり小さくなり、浄化施設による界面活性剤の処理が行われていることがいえた。

表1 都川及び葎川の各地点における塩化物イオン及び硝酸性窒素濃度とその洗浄効果(H.23.10.13 採取)

採取地点名	SDS濃度[mg/L]		塩化物イオン濃度[mg/L]	硝酸性窒素濃度[mg/L]	洗浄効果[mg/L]
	洗浄なし	洗浄あり			
SDSのみ	0.111	0.110	-	-	-
都橋	0.052	0.022	2686	2.44	0.030
日本橋	0.117	0.062	2793	3.73	0.055
立会橋下	0.047	0.017	41	2.98	0.030
青柳橋	0.045	0.016	17	3.30	0.029
辺田前橋	0.051	0.020	16	3.50	0.031
高根橋	0.043	0.018	20	3.50	0.025
新都川橋	0.035	0.021	15	2.31	0.014
都賀川橋梁	0.128	0.077	2070	3.99	0.051
源町407番地	0.051	0.018	43	4.77	0.033

表2 各浄化施設における硝酸性窒素濃度とその洗浄効果(H.24.1.6 採取)

採取地点名	SDS濃度[mg/L]		硝酸性窒素濃度[mg/L]	洗浄効果[mg/L]
	洗浄なし	洗浄あり		
桜木浄化施設流入	0.698	0.666	2.66	0.032
桜木浄化施設放流	0.181	0.120	6.17	0.061
高田浄化施設流入	0.825	0.794	0.87	0.031
高田浄化施設放流	0.166	0.069	11.07	0.097

ただし、これらの結果では、期待される洗浄効果が図3で示した硝酸性窒素濃度による正の誤差よりも小さい。これらのことから河川水等に含まれているその他の物質が洗浄を阻害していることが考えられる。

#### 4 まとめ

エチルバイオレット(EV)イオン対抽出法において、妨害となる硝酸イオンはその濃度に比例して正の誤差が大きくなることを確認した。そして、抽出層を洗浄することにより、塩化物イオンだけでなく硝酸イオンの影響も完全に除くことができることがわかった。実試料においてもその効果を確認することができ、より正確な陰イオン界面活性剤(AS)濃度を求めることが可能になった。

#### 5 参考文献

- 1) 日本規格協会：詳解 工場排水試験方法 改訂4版(2008)
- 2) 山本幸市，本水昌二：分析化学(BUNSEKI KAGAKU)，Vol.36, p.335-338(1987)
- 3) 菊池洋一，田沼雄太郎，井上祥史：分析化学(BUNSEKI KAGAKU)，Vol.60, No.9, p.743-747(2011)
- 4) 佐々木ルリ子，堺敬一：仙台白百合短期大学紀要，No.20, p.59-65(1992)
- 5) 副島かおり：佐賀県環境センター所報 第11号 p.56-59(1995)