

内湾に発生する貧酸素水中のリンのヘテロポリブルー法による吸光光度定量

一瀬典夫^{①*}, 清水千秋, 黒倉 寿^{**}

乾 拓雄^{***}, 門畑一久^{*}

(1982 年 2 月 5 日受理)

1 緒 言

海水中のリンは、リン酸態リン (Phosphate-P, 以下 PhP と略記), 可溶性有機態リン (DOP) 又は不溶性懸濁態リン (PP) として存在する. 全リン (TP) ^{****} はこれらの全濃度である. この TP 定量の問題点の一つは, 海水の DOP を主な対象とする 酸化分解である. これには硝酸過塩素酸法^{1)~3)}, 硫硝酸法^{1)~3)}, 過硫酸法⁴⁾ などがあり, 酸化力はこの順に弱くなる. 過硫酸法は簡便で多数の試水を一度に処理するのに適しており, 一般の河川, 湖水及び海水を対象とする DOP 及び PP の酸化分解に広く採用されている⁵⁾. ところで, 著者らが目下リンの動態について研究中の浜名湖の深部に夏季に発生する貧酸素水中の DOP 分解にこの 過硫酸法を適用して得た可溶性全リン酸 (DTP) ^{*****} は PhP より低値を示した. この DOP の負の値は, 夏季の数か月間にわたり嫌気性状態の貧酸素水についてのみ観測された. そこで, 著者らはさきの試水を鉄鋼分析指針⁶⁾ に準じて硝酸過塩素酸分解した後, アスコルビン酸-ヘテロポリブルー法⁷⁾⁸⁾ に多少改良を加えた分析方法により DTP 定量を試みた. これより得た DOP 値は, 添加実験の結果とよく一致し, 再現性も良かった. 本文では, 上述の貧酸素水中の主として DOP の分析について著者らの得た知見を明らかにし, それに基づいて検討した結果を報告する.

2 実験方法

2.1 装 置

日立ダブルビーム分光光度計 100-50 形, 5cm セル.

* 浜松医科大学医学部化学教室: 静岡県浜松市半田町3600

** 東京大学農学部付属水産実験所: 静岡県浜名郡舞阪町舞阪 2971-4

*** 静岡県工業試験場: 静岡県静岡市駒形通 5-9-3

**** TP=PhP+DOP+PP

***** DTP=PhP+DOP

2.2 試 薬

(1) リン標準溶液 (0.1 µgP/ml): 110 °C で1時間乾燥し, デシケーター中で放冷したリン酸二水素カリウム (KH₂PO₄) 0.4394 g を水に溶かして 1 l とし, リン標準原液 (100 µgP/ml) を調製した. これを適宜水でうすめてリン標準溶液とする.

(2) 発色試薬 A: 5 N 硫酸 62.5 ml と 4% モリブデン酸アンモニウム {(NH₄)₆Mo₇O₂₄} 溶液 18.75 ml を混合し, これにアスコルビン酸溶液 (L-アスコルビン酸 0.66 g を 37.5 ml の水に溶解し, 安定剤として EDTA 12.5 mg とギ酸 0.25 ml を加えて混合) の全容と酒石酸アンチモニルカリウム溶液 (酒石酸アンチモニルカリウム 0.2743 g をひょう取し, 水に溶かして正しく 100 ml とする) 6.25 ml を加えてよく混合する (約 31 回分の使用量).

(3) 発色試薬 B: 発色試薬 A の場合の硫酸濃度のみを 1/2 とした試薬を調製し, B とする. 発色試薬 A 及び B は実験の都度調製する.

3 定量方法

3.1 汙 過

試水をあらかじめプランクトンネット用の布で汙過して肉眼で観測できる浮遊物質を除去した後, その 1 l をミリポアフィルター (filter type: HA, pore size: 0.45 µm) を用いて吸引汙過する. フィルター上の沈殿物はフィルターごと 110 °C で1時間乾燥し, デシケーター中に放冷後ひょう量し, フィルター重量を空試験値として差し引き, 浮遊物質質量, SS (mg/l 又は ppm) とする.

3.2 DOP 及び PP の酸化分解

3.2.1 DOP 3.1 で汙過した試水 20.00 ml を 50 ml ガラスビーカーに採取し, これに濃硝酸及び過塩素酸 (60%) 各 5 ml を加えて熱板上で過塩素酸の白煙を発生させ, 更に生じなくなるまで加熱する. 放冷後, これに水 10 ml 及び 5 N 硫酸 1 ml を加えて塩類を加熱溶解した後, 直ちに (冷却すると再び塩類析出) 25 ml メスフラスコに水ですすぎ移す (液量約 20 ml).

3.2.2 PP 3.1 で SS としてひょう量をおえたフィルター上の不溶性懸濁物をフィルターごと 50 ml ガラスビーカーに入れ, 濃硝酸 5 ml を加えて熱板上で加熱する. ミリポアフィルターが分解したら過塩素酸 (60%) 5 ml を添加して引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させる. このとき溶液が黄色を呈している場合は濃硝酸数 ml を適宜追加して白煙処理を続ける. 溶液が透明になったら白煙が発生しなくなるまで加熱する. 以下 3.2.1 と同様に操作する.

3.3 定量操作

3.3.1 検量線 リン標準溶液 (P: 0~1 µg) を段階的に数個の 25 ml メスフラスコに採り, 水を加えて液量を約 20 ml とする. これに発色試薬 A 4 ml を加え, 水で標線までうすめてよく振り混ぜる. 10 分間放置後, その一部を 5 cm セルに採り, 水を対照として 867 nm における吸光度を測定 (発色後 60 分間以内) する. リン量 (P) と吸光度との関係線を描き検量線とする (検量線は実験の都度作成する).

3.3.2 PhP の定量 3.1 で汙過した試水 20.00 ml を 25 ml メスフラスコに採り, 発色試薬 A 4 ml を加え, 水で標線までうすめてよく振り混ぜる. 3.1 で汙過した透明度の高い外洋海水の一部を発色溶液の塩分含有率まで水でうすめ, これを対照液として 3.3.1 に準じて吸光度を測定する. 得られた吸光度より空試験値を差し引き, 3.3.1 の検量線より試水中の PhP 含有率 (P, ppm) を求める (検出限界: $P \geq 1$ ppb).

3.3.3 DTP, DOP 及び PP の定量 3.2.1 又は 3.2.2 で分解した試水約 20 ml に発色試薬 B 4 ml を加えて水で標線までうすめて以下 3.3.2 に準じて操作し, DTP 又は PP の含有率 (P, ppm) を求める. ただし, PP の対照液は水を用いる. DOP は次式より求める. $DOP = DTP - PhP$

4 結果と考察

1981 年 7 月から 10 月にかけて数個所の定点を設けて採取した浜名湖の試水をあらかじめ過硫酸法⁴⁾⁵⁾で分解して 3.3.3 で DOP を求めてみた. その結果の一部を Table 1 に示した. これによると浜名湖の中心部よりやや東に位置する St. 2 の表層水 (St. 2-0) 及び外

洋に近い St. 4 の水深 2 m の試水 (St. 4-2) 中の DOP 値は正を示すのに対し, 貧酸素水の発生している St. 2 の水深 8 m (St. 2-8) の DOP は 4 回とも負の値を観測した. そして, 試水の溶存酸素 (DO) が少なく貧酸素状態が進んだときに DOP の負の値が大きいことから, この現象は DO と相関関係にあるとみてよい. ところで, Table 1 の最後の行に St. 2-0, St. 2-8 及び St. 4-2 の試水 (No. 10~12) を 3.2.1 の硝酸-過塩素酸法で同時に分解して求めた DOP 値 (†) を示した. これにより, St. 2-8 の貧酸素水中の DOP は過硫酸法によれば負の値を示すのに対し, 硝酸-過塩素酸分解では正の値を得ている. この分解法を貧酸素水に適用した場合の分析値の信頼性は Table 2 の添加回収実験により確かめられていることから, 先の硝酸-過塩素酸法より得た DOP 値は真値に最も近いとみてよい.

これらの実験事実によれば, 過硫酸分解法を一般海水分析に準じて表題の貧酸素水中の DOP 分析にそのまま適用することは, その信頼性に問題があり, 分析に当たって十分な検討を要すると考える.

浜名湖の St. 2 付近の湖底は海盆状 (水深約 12 m) になっており, このため夏季はほとんど潮流による交換が行われず一種の貧酸素水圏が発生する. この水圏は還元性雰囲気にあるため底質に沈積していたリンが DOP 又は PhP として Fe^{2+} , Ca^{2+} , H_2S などとともに比較的多量に溶出していることが確認されている. このような貧酸素水 (pH 約 8) に過硫酸カリウムを加えて加熱すると DOP の分解過程で Fe^{2+} が Fe^{3+} に同時酸化され, その際に $FePO_4$ 又は $Ca_3(PO_4)_2$ の沈殿⁶⁾ (分解過程で黄褐色沈殿が確認された) が生成して DOP 値に負を与えるものと推定される. 更に, 今夏の St. 2 の深

Table 1 Analyses of phosphorus in the anoxic waters at the lake Hamana by the potassium persulfate oxidizing method

Sampling date	Sampling station number and depth in the lake Hamana (St. No.—depth, m)	Sample No.	Temp. (°C)	DO (ppm)	Salinity (‰)	Sample taken (ml)	Phosphorus		
							DTP (P, ppm)	PhP (P, ppm)	DOP (P, ppm)
24. Jul. '81	{ 2-0 2-8 4-2	1	29.4	140	28.1	20.00	0.020	0.012	0.008
		2	22.0	3	30.0	20.00	0.042	0.085	-0.043
		3	26.0	140	31.9	20.00	0.024	0.018	0.006
24. Aug. '81	{ 2-0 2-8 4-2	4	27.5	140	27.3	20.00	0.025	0.015	0.010
		5	26.3	40	30.3	20.00	0.029	0.039	-0.010
		6	24.7	112	32.9	20.00	0.018	0.013	0.005
24. Sept. '81	{ 2-0 2-8 4-2	7	25.5	154	26.6	20.00	0.010	0.003	0.007
		8	23.8	2	30.9	20.00	0.030	0.075	-0.045
		9	23.9	120	31.6	20.00	0.009	0.006	0.003
26. Oct. '81	{ 2-0 2-8 4-2	10	18.2	108	27.5	20.00	0.010	0.007	0.003
		11	18.2	86	28.7	20.00	0.012	0.014	-0.002
		12	19.7	112	17.9	20.00	0.019	0.015	0.004
26. Oct. '81	{ 2-0 2-8 4-2	10	18.2	108	27.5	20.00	0.011	0.007	0.004†
		11	18.2	86	28.7	20.00	0.029	0.014	0.015†
		12	19.7	112	17.9	20.00	0.018	0.015	0.003†

† By HNO_3-HClO_4 oxidizing method

Table 2 Analyses of phosphorus in the anoxic waters at the lake Hamana in the case of the addition of potassium phosphate and organic phosphorus compounds by $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ oxidizing method

Sample taken† (ml)	Phosphorus added		DTP found P (μg)	DTP in the sample solution P (ppm)
	Chemical form	P (μg)		
20.00	—	—	0.58	0.029
20.00	KH_2PO_4	0.25	0.79	0.027
20.00	KH_2PO_4	0.50	1.10	0.030
20.00	KH_2PO_4	0.75	1.31	0.028
20.00	KH_2PO_4	1.00	1.64	0.029
20.00	Sodium hexaphosphate	0.5	1.04	0.027
20.00	Sodium tripolyphosphate	0.5	1.12	0.031
20.00	Disodium phenyl phosphate	0.5	1.14	0.029
20.00	—	—	0.24	0.012††

† A sample solution is No. 11 of the same as in Table 1; †† By potassium persulfate method

部の貧酸素水圏の発生を待ってこれについて検討したい。

終りに、御支援を賜りました浜松医科大学医学部衛生学講座桜井信夫教授に深謝致します。

文 献

- 1) APHA AWWA WACF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", p. 466 (1975).
- 2) 日本下水道協会: "下水試験方法": p.132(1974).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法, p. 145 (1979).
- 4) D. W. Mentzel, N. Corwin: *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 280 (1965).
- 5) 気象庁: "海洋観測指針", p. 191 (1970), (日本気象協会).
- 6) 日本学術振興会製鋼第19委員会: "新版鉄鋼化学分析全書, 4", p. 179 (1963), (日刊工業新聞社).
- 7) J. Murphy, J. P. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31 (1962).
- 8) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇: "湖水・海水の分析", p. 49 (1972), (講談社).
- 9) 分析化学辞典編集委員会編: "分析化学辞典", p. 1992 (1972), (共立出版).

☆

Spectrophotometric determination of phosphorus in anoxic waters occurring in bay by heteropoly-blue method. Norio ICHINOSE*, Chiaki SHIMIZU**, Hisashi KUROKURA**, Takuo INUI***, and Kazuhisa KADOHATA* (*Department of Chemistry, Hamamatsu University School of Medicine, 3600 Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; **Fisheries Laboratory, Faculty of Agriculture, the University of Tokyo, Bentsujima, Hamana-gun, Shizuoka; ***Shizuoka Prefectural Industrial Research Institute, 5-9-3, Komagatadouri, Shizuoka-shi, Shizuoka)

In the spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in sea water by the heteropoly-blue method, the dissolved organic phosphorus is usually

oxidised into inorganic phosphate by potassium persulfate prior to the determination. However, for the oxidation of the dissolved organic phosphorus in anoxic waters occurring in the lake Hamana, it was confirmed in our experiments that the potassium persulfate method was not effective because of a reducing atmosphere in the anoxic waters. In the present work, following procedure by the use of a mixture of conc. HNO_3 and HClO_4 which is a stronger oxidising reagent than the above was established for the preliminary oxidation and the determination of the dissolved organic phosphorus under such conditions was made as follows. Twenty ml of a sample solution is heated with each five ml of conc. nitric and conc. perchloric acid on a hot plate until dryness. After cooling to room temperature, ten ml of water and one ml of 5 N sulfuric acid is added and residue is dissolved. The solution is transferred into a 25 ml volumetric flask with water, and the blue color of phosphorus-heteropoly blue is developed by addition of 4 ml the color-producing solution containing ammonium molybdate, ascorbic acid, and some others. The absorbance is measured at 867 nm using a 5 cm cell. The proposed method is particularly applied for to determination of microamounts of phosphorus ($\text{P} \geq 1$ ppb) in the anoxic waters occurring in bay.

(Received Feb. 5, 1982)

Keyword phrases

determination of phosphorus in the anoxic waters; oxidation of dissolved organic phosphorus; the anoxic waters occurring in bay.

テルルの水素化物生成-非分散原子蛍光分析にけおるテルル化水素発生方法の比較

中原 武利*

(1982 年 4 月 7 日受理)

1 緒 言

著者らは先に水素化物生成-非分散原子蛍光分析による微量テルルの定量について報告した¹⁾。その際、テルルの水素化物(テルル化水素, H_2Te)の生成には還元剤として金属亜鉛の粉末を錠剤にして添加する方法(以下 Zn 法と略記)とテトラヒドロホウ酸ナトリウム粉末をオブラートに包んで添加する方法(以下 NaBH_4 粉末法

* 大阪府立大学工学部応用化学教室: 大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804