

学位 (博士) 論文 要旨

広島大学大学院生物圏科学研究科

## 光化学変換過程を用いる窒素化合物分析法の 基礎的研究と天然水試料への応用\*

竹田 一彦\*\*

広島大学総合科学部

### Determination of Dissolved Nitrogen Compounds in Natural Waters Using the Photochemical Conversion

Kazuhiko TAKEDA

*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,  
Higashi-Hiroshima 739, Japan*

#### 第1章 序 論

天然水中に溶存する窒素は、様々な溶存状態で存在している。これらの窒素化合物の存在状態、溶存状態の解明やその分別定量することは、我々をとりまく自然界の物質循環や生物活動などを理解するうえで重要である。また、近年では生活排水や農薬に多くの窒素化合物が含まれることから、これら窒素化合物の濃度は環境汚染の指標としても重要な情報を与える。

天然水中の窒素化合物はこれまで様々な方法で分析定量されてきた。たとえば、硝酸イオンの最も普及している分析定量法は、硝酸イオンを銅-カドミウムカラムを用いて亜硝酸イオンに還元し、この亜硝酸イオンをスルファニルアミドとナフチルエチレンジアミンと反応、発色させ吸光光度法で定量する方法である。一方、溶存有機窒素はペルオキソ二硫酸や高温酸化触媒などで無機態窒素化合物である硝酸、亜硝酸、アンモニア態窒素に分解し定量する。このように直接分析定量しにくい化学種は定量しやすい化学種に変換し定量する。

しかし、これらの従来から用いられている化学変換にも多くの問題点が指摘されている。まず、硝酸イオンの銅-カドミウムカラムによる還元においては銅-カドミウムカラムからの銅やカドミウムの溶出があり、これが重金属廃液となる。またカラムの還元率の維持などの問題があり、この銅-カドミウムカラムによる硝酸イオンの還元は改良の余地が残されている。また、溶存有機窒素の定量については、酸化分解の方法が異なると結果に影響するとの指摘がなされており、この真偽をめぐって多くの研究が行われている。従って、新たな窒素化合物の分析定量法の開発と天然水への応用は重要な役割を果たす。

水溶液中の硝酸イオンは波長200 nmと300 nmに吸収極大がある。硝酸イオンの水溶液にこれら吸収帯の光を照射すると亜硝酸イオンと酸素が生じ、硝酸イオンは光還元される。また、二酸化チタン結晶はn型の伝導性を示す半導体で、この二酸化チタン微粒子を溶液中で光照射すると、酸化

---

広島大学総合科学部紀要Ⅳ理系編、第22巻 (1996)

\*広島大学審査学位論文

口頭発表日：1996年4月26日、学位取得日 1996年5月27日

\*\*現在の所属：広島大学 総合科学部

力の高いホールや活性酸素種が生成される。このホールや活性酸素種を利用して溶存物質を分解する試みがなされている。そこで本研究では従来からの化学変換法に変えて、光化学反応を利用し溶存窒素化合物を定量しやすい化学種に変換し、分析定量する方法の基礎的検討を行った。そして天然水中、特に海水中の硝酸イオンと溶存有機窒素を定量することを目的として研究を進めた。さらに、二酸化チタンによる光分解を連続的に行うために、二酸化チタンを薄膜化する手法として、近年、新規に開発された界面活性剤を用いて電気化学的に薄膜を作製するミセル電解法について検討した。

## 第2章 実験方法

本研究を遂行するにあたって以下のような実験を行った。まず、硝酸イオンの光還元を用いた硝酸イオンの定量を行うために、試料への光照射と生成した亜硝酸イオンの吸光度検出を連続的に行うフローインジェクション分析システムを作製しその最適化を行った。そして天然水、特に海水に応用し従来からの銅-カドミウムカラムによる還元法と比較検討した。

次に溶存有機窒素の定量のために、試料中に二酸化チタン微粒子を懸濁させ光照射して溶存有機窒素を分解し、生成した亜硝酸、硝酸、アンモニア態窒素を定量した。亜硝酸、硝酸態窒素は銅-カドミウムカラム還元ナフチルエチレンジアミン法、アンモニア態窒素はインドフェノール青法で定量した。そして天然水に応用し、従来法のペルオキソ二硫酸による分解法や二酸化チタン微粒子を用いない紫外線照射分解法と比較検討した。

ミセル電解法には界面活性剤に(11-Ferrocenyl)undecylpolyethyleneglycol etherを用いた。膜作製は膜材料となる物質をこの界面活性剤水溶液に分散させ、この溶液にインジウム-錫酸化膜透明電極をいれ、定電位電解し薄膜を得た。

## 第3章、第1部 光化学変換過程を用いた硝酸イオン分析

### フローインジェクションシステムの最適化と天然水試料への応用

光照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの光還元と、生成した亜硝酸イオンの吸光度検出を連続して行えるフローインジェクション分析システムを作製し、光化学変換過程を利用した硝酸イオンの分析法の確立を行った。その結果、硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元効率はフローインジェクション分析装置のキャリア水のpHに大きく依存することがわかり、キャリア水にpH8.0のリン酸緩衝溶液を用いた場合に最も高い還元効率を得ることができた。さらにキャリア水や発色試薬の流量や紫外線照射のためのUV-Coilセルの形状などを最適化したところ、硝酸イオンの定量限界 $0.05\mu\text{M}$ が得られた。この値は従来銅-カドミウムカラムを用いた分析法と同程度であった。海水中の硝酸イオンの分析の際にはキャリア水に1mMエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を加える必要があった。本方法を海水や河川水などに応用した結果、従来からの銅-カドミウムカラムを用いた方法による結果とよく一致した。以上の結果より本方法は、従来銅-カドミウムカラムを用いることなく高感度で迅速な硝酸イオンの分析定量ができることがわかった。

## 第3章、第2部 二酸化チタンの光触媒作用による

### 有機窒素化合物の分解と天然水中溶存有機窒素の定量への応用

試料溶液中に二酸化チタン微粒子を懸濁させ光照射し、溶存有機窒素を無機窒素化合物に分解し定量する方法について検討した。既知の有機窒素化合物の水溶液に二酸化チタン粒子を懸濁させ光照射したところ、アンモニア態窒素と硝酸、亜硝酸態窒素が生成し、それぞれの無機窒素化合物の生成量の時間依存性から、エチレンジアミン四酢酸やニコチンアミドなどの有機窒素化合物は、ま

ずアンモニア態窒素に分解し、そのアンモニア態窒素がさらに酸化され硝酸、亜硝酸態窒素になることが明らかになった。これらの有機化合物からアンモニア態窒素への分解は紫外線照射のみでも分解するが、アンモニア態窒素から硝酸、亜硝酸態窒素への酸化分解には二酸化チタン微粒子を加えることが不可欠であった。また、二酸化チタンの光触媒作用によってアンモニア態窒素を生成せずに直接、硝酸、亜硝酸態窒素が生成する分解経路も存在することがわかり、尿素は主にこの直接、硝酸、亜硝酸態窒素を生成する経路で分解されることがわかった。二酸化チタンを用いた分解は、それを用いない紫外線照射のみの方法にくらべ、短時間で高い無機化率を得ることができ、二酸化チタンに白金微粒子を担持することでさらに短時間で高い無機化率を得ることができた。この方法を天然水に応用したところ、河川水や池水などの陸水では白金担持した二酸化チタンを用いて約90分程度の光照射で、海水では約200分の光照射で完全に分解できた。また本方法で求めた天然水中の溶存有機窒素濃度は従来からのペルオキソ二硫酸分解法による結果と一致した。

### 第3章、第3部 ミセル電解法によるポルフィリン薄膜の作製とその基礎的物性と光電変換機能

第3章、第2部で述べた二酸化チタンによる光分解を連続的に行うために、二酸化チタンを薄膜化する手法としてのミセル電解法について検討した。ミセル電解法を二酸化チタンに応用するにあたって、まずこれまで多くの光化学特性などの研究がなされているポルフィリンを用い、得られた薄膜の光電変換機能などの諸物性を検討した。その結果、ミセル電解法を用いて作製したポルフィリン薄膜の表面は非常に粗く、多くの隙間があることがわかった。このミセル電解法で作製した亜鉛テトラフェニルポルフィリン膜を電極として光エネルギー変換特性を調べたところ、従来の真空蒸着法で作製した薄膜にくらべ1桁以上も高いエネルギー変換効率が得られた。この高いエネルギー変換効率はミセル電解法で作製した薄膜の表面の凹凸が原因であることがわかった。つまり、ミセル電解法で作製した薄膜の表面には凹凸があり、そのため溶液と膜材料との接触界面が広く、この広い固相/液相接触界面が高い光エネルギー変換特性をもたらすことがわかった。これらの結果から、このミセル電解法で作製した薄膜は不均一化学反応に応用することでその利点を発揮できると思われる。従って、二酸化チタンを薄膜化し広い固相/液相接触界面を利用して含窒素有機化合物を連続的に高効率に分解できると考えられる。

### 第4章 まとめ

本論文では天然水中の溶存窒素化合物を光エネルギーを用い、分析対象となる化学種を別の化学種に変換し分析定量する光化学変換過程を用いた天然水中溶存窒素化合物の分析定量法について述べた。溶存有機窒素は二酸化チタンの光照射によって生成する活性酸素種や紫外線照射そのものによってアンモニア態窒素または亜硝酸態窒素に酸化分解された。アンモニア態窒素は二酸化チタンの作用によって亜硝酸態窒素に変換された。生成した亜硝酸態窒素は溶存酸素が十分な時には光照射によって比較的簡単に硝酸態窒素まで酸化される。照射する光を弱くし、反応溶液のpHなどをコントロールすれば、硝酸態窒素は亜硝酸態窒素へ光還元された。これらを組み合わせることで天然水中の溶存有機窒素や硝酸態窒素を分別定量できることがわかった。

本研究の光変換過程を用いた分析定量を行う上で重要なこと、特に、硝酸イオンの光化学変換を用いた定量に関して重要なことは、フローインジェクション法を用いることであった。フローインジェクションシステムを用いることによって、反応時間や試薬混合量などを精度よくコントロールすることができ、十分な感度、精度を得ることができた。また二酸化チタンを薄膜化する方法としてミセル電解法は有力な方法であると思われる。