

技術論文\*

## 簡易捕集濃縮/吸光光度法による大気中微量 アンモニアの定量

末包 高史<sup>1</sup>, 大島 光子<sup>1</sup>, 本水 昌二<sup>®1</sup>

### Determination of Trace Amounts of Ammonia in Air Using a Batchwise Collection/Concentration Method by Spectrophotometry

Takashi SUEKANE<sup>1</sup>, Mitsuko OSHIMA<sup>1</sup> and Shoji MOTOMIZU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsuishimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 15 April 2005, Accepted 22 August 2005)

Ammonia in the atmosphere can be determined by an improved indophenol method with 1-naphthol. Ammonia dissolved in water reacts with sodium hypochlorite in the presence of sodium hydroxide and 1-naphthol to form an indophenol blue dye, which can be measured at 720 nm (maximum absorbance). Since ammonia in the atmosphere can be absorbed in purified water almost completely, a calibration graph using standard aqueous ammonium chloride solutions can be used. The calibration graph showed a good linearity ( $y = 0.37 \times 10^5 x + 0.027$ ,  $R^2 = 0.9992$ ) and the detection limit was  $0.9 \times 10^{-6}$  M. For practical samples, the air was collected into a 50 ml plastic syringe with an air-tight cap containing 3.0 ml of purified water as the absorbing solution, followed by shaking it by hand. The method was successfully applied to the determination of ammonia in indoor and outdoor air samples.

**Keywords :** ammonia; 1-naphthol; air sample; spectrophotometry.

## 1 緒 言

大気中には通常、アンモニアが微量に存在している。アンモニアは悪臭を持つ毒性の強い塩基性物質であり、工業過程、天然・合成肥料、動物の排泄物、有機物の腐食などが発生源となり大気中へ放出される。雨水中に溶解したアンモニアは土壌に沈着した後、土壌微生物の活動で硝酸となり土壌酸性化の原因となる。アンモニアは大気汚染防止法では特定物質に、悪臭防止法では特定悪臭物質（基準値：1～5 ppm）にそれぞれ指定されており、大気中微量アンモニアの定量は重要な測定項目のひとつである。

アンモニア定量法としてはインドフェノール法やネスラ

ー法が一般的であるが、使用する水銀や廃液処理、蒸留の必要性などの問題がある。ピリジン-ピラゾロン法では特に試薬が不安定なため、測定精度に問題がある<sup>1)2)</sup>。フェノールと次亜塩素酸塩による定量法も知られているが、感度不足で再現性に乏しい<sup>3)</sup>。更に大気中のアンモニアを定量する場合には、大量の大気試料を用いて捕集濃縮する必要があるため、測定に長時間、高コストがかかる。排ガス中のアンモニア定量の公定法<sup>4)</sup>としてはアンモニアを捕集した後に吸光光度法やイオン電極法が用いられているが、これらは反応条件の影響を受けやすく、分析精度を維持するのが困難である。環境水分析ではサリチル酸を用いるインドフェノール誘導体吸光光度法がある<sup>5)</sup>。しかしこの方法では毒物のニトロプロシドナトリウムを触媒として用いる必要があり、好ましくない。森田らは、1-ナフトールを用いるアンモニアの吸光光度定量法として水溶液法と溶媒

\* 若手研究者の初論文特集

<sup>1</sup> 岡山大学大学院自然科学研究科理学系：700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1

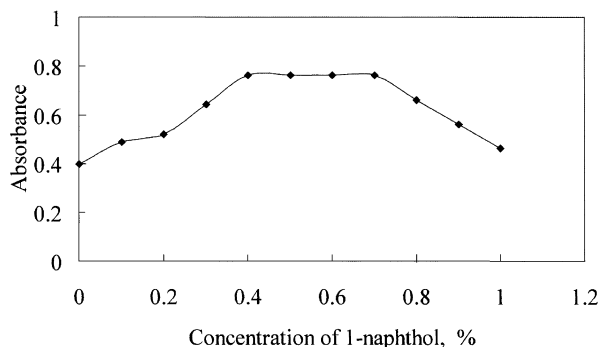


Fig. 1 Effect of 1-naphthol concentration

[NH<sub>4</sub>Cl]:  $2.0 \times 10^{-5}$  M; [NaOCl]:  $1.2 \times 10^{-3}$  M;  
[NaOH]:  $4.0 \times 10^{-2}$  M; wavelength: 720 nm

抽出法を報告している<sup>6)</sup>。薦田らはこのうちの水溶液法を呈色反応として用い、ガス拡散膜分離/フローインジェクション分析法により鉄鋼中の窒素を定量している<sup>7)</sup>。

本研究では特別な触媒を必要としない1-ナフトールを用いるインドフェノール反応と、アンモニアと次亜塩素酸塩によるクロラミン生成反応<sup>8)~10)</sup>を利用し、森田らの方法<sup>6)</sup>の有機溶媒の挙動に着目し、均一水溶液での反応条件の再検討を行った。その結果、アセトンの増感効果を見だし、最適化した条件下で、簡便なシリンジでの大気試料捕集法と組み合わせて、大気中の微量アンモニアの定量を行った。

## 2 実験

### 2.1 試薬と装置

反応試薬として次亜塩素酸ナトリウム溶液（和光純薬製）、水酸化ナトリウム（関東化学製）、1-ナフトール（和光純薬製）を用いた。検量線作成用の標準溶液として、塩化アンモニウム（和光純薬製）を用いた。1-ナフトールの溶液調製にはアセトン（和光純薬製）を用い、それ以外の試薬溶液の調製にはELIX 3/MiliQ Element（Millipore製）により精製した超純水を用いた。

吸光度測定には島津製UV-2400PC型分光光度計を用い、光路長10 mmのセルを用いた。

### 2.2 操作法

標準的操作としては、まず塩化アンモニウム標準溶液を適量25 mlメスフラスコにとり、これに0.03 M次亜塩素酸ナトリウム溶液1.0 ml、0.2 M水酸化ナトリウム溶液5.0 ml、及び5% 1-ナフトールアセトン溶液2.5 mlを加えて超純水を標線まで加え、 $0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$  Mの濃度範囲の検量線を作成した。このとき試薬添加の都度フラスコをよく振り混ぜ試薬を反応させた。これを室温（25℃）で5分間放置した後、吸光度を720 nmで測定した。

大気中のアンモニアは超純水にほぼ定量的に捕集濃縮できる（ $\sim 100\%$ ）ので、超純水3.0 mlを入れた50 ml（実体積： $69.1 \pm 0.3$  ml）のプラスチック製シリンジに大気試料を吸引採取後、シリンジにキャップをして4分間振り混ぜ、アンモニアを吸収液に吸収させたものを測定に用いた。

### 2.3 呈色反応

フェノールを用いるインドフェノール型呈色反応については総説があり<sup>11)</sup>数件の反応機構が紹介されている。1-ナフトールを用いる場合については、森田ら<sup>6)</sup>が試薬添加順序から次のように提案している。まずアンモニアと次亜塩素酸からモノクロロアミンが生成する。これと、1-ナフトール又は酸化されたナフトキノンとが反応しナフトキノクロロイミンになる。あるいは1-ナフトールとクロラミンから4-アミノ-1-ナフトールを生じ次亜塩素酸と反応してナフトキノクロロイミンになる。これが更に1-ナフトールと縮合して、インドフェノール型色素（ $\lambda_{\max} = 720$  nm）を生成する。

## 3 結果及び考察

### 3.1 試薬濃度の最適化

以後の最適条件検討においては、すべて $2.0 \times 10^{-5}$  M標準溶液（NH<sub>4</sub>Cl水溶液）を用いた。

反応試薬として用いる次亜塩素酸ナトリウム濃度が吸光度に及ぼす影響を $0.3 \sim 2.4 \times 10^{-3}$  Mの範囲で検討した。 $1.0 \times 10^{-3}$  Mまで吸光度は徐々に増加し、これ以上ではほぼ一定の吸光度を示した。よって以下の実験では $1.2 \times 10^{-3}$  Mを最適条件として用いることとした。

水酸化ナトリウム濃度について $0.8 \sim 6.4 \times 10^{-2}$  Mの範囲で吸光度に及ぼす影響を検討した。 $3.0 \times 10^{-2}$  Mまでは直線的に吸光度は増加し、これ以上ではほぼ一定の値を示した。よって以下の実験では $4.0 \times 10^{-2}$  Mを最適条件として用いることとした。

また、1-ナフトール濃度について、最終濃度として0.1～1.0%の範囲で吸光度に及ぼす影響を検討した。結果をFig. 1に示す。これより、1-ナフトール濃度が0.4%から0.8%まではほぼ一定の値を示し、0.8%以上になると吸光度は減少を示した。よって以下の実験では0.5%を最適条件として用いることとした。

### 3.2 発色強度に及ぼす有機溶媒の影響

森田らはアセトンを1-ナフトール溶解のためにのみ用い、発色に及ぼすアセトンの効果については検討していない。しかし、抽出溶媒として検討している有機溶媒が吸収曲線に及ぼす傾向を見ると、アルコール類では長波長シフトと深色効果が見られる。そこで均一水溶液系での発色を

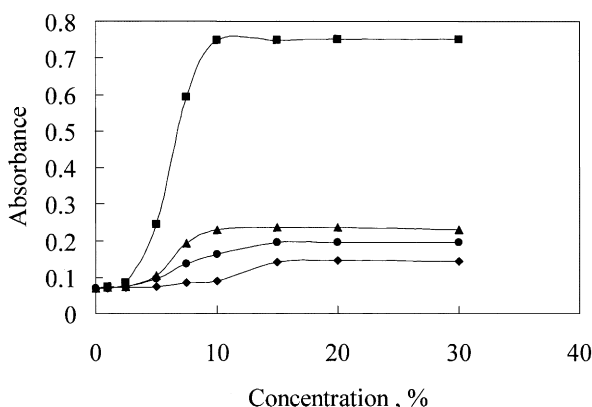


Fig. 2 Effect of organic solvents

[ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ]:  $2.0 \times 10^{-5}$  M; [1-naphthol]: 0.5%; [ $\text{NaOCl}$ ]:  $1.2 \times 10^{-3}$  M; [ $\text{NaOH}$ ]:  $4.0 \times 10^{-2}$  M; wavelength: 720 nm. ■: Acetone; ▲: methanol; ●: ethanol; ◆: 1-propanol

目的として, 水に可溶な有機溶媒を用いて増感効果を検討した. また, 1-ナフトールは水への溶解度が小さいため, これら有機溶媒を溶剤としても用いることとした. 有機溶媒として, アセトン, メタノール, エタノール, 1-プロパノールについて0~30%の範囲で検討した (Fig. 2). アセトンとエタノールは10%を超えるとほぼ一定の吸光度を示し, メタノールと1-プロパノールは15%を超えるとほぼ一定の吸光度を示した. 検討した有機溶媒ではアセトンを用いた場合に最も高い吸光度が得られた. よって以下の実験ではアセトン10%溶液を用いることとした. なお, 森田らはアセトン6%溶液を用いており, 約5倍の感度向上となった.

アセトン中には微量ながらアルデヒドが含まれており, アルデヒド基が呈色反応に影響を及ぼす可能性が考えられたため, アセトアルデヒド, ホルムアルデヒドを用いてアルデヒド基による影響を検討した. いずれも  $1.0 \sim 4.0 \times 10^{-4}$  Mの濃度範囲において, 吸光度に変化は見られなかった. この結果より, 本呈色反応ではアルデヒドの影響はないと考えられる.

### 3.3 反応試薬と検出波長の検討

呈色反応に用いる反応試薬として, 1-ナフトール, 2-ナフトール, 水溶性の1-ナフトール-8-スルホン酸について検討した. ナフトール類の濃度を0.5%として得られた吸光度, モル吸光係数, 吸収極大波長をTable 1にまとめた. 1-ナフトールでは生成物の極大吸収波長は720 nm, 2-ナフトールを用いた場合は500 nmに極大吸収波長が表れた. 1-ナフトール-8-スルホン酸を用いた場合はナフタレン環の吸収しか見られず, インドフェノール類は生成していないと考えられる. 2-ナフトールと1-ナフトール-8-スル

Table 1 Comparison of naphthols

| Reagent                    | Absorbance | $\epsilon$<br>/ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | Wavelength<br>/nm |
|----------------------------|------------|----------------------------------------------------|-------------------|
| 1-naphthol                 | 0.763      | $3.51 \times 10^4$                                 | 720               |
| 2-naphthol                 | 0.062      | reagent blank                                      | 720               |
|                            | 0.095      | 450                                                | 500               |
| 1-naphthol-8-sulfonic acid | 0.071      | reagent blank                                      | 720               |

[naphthol]: 0.5%; other conditions were optimized conditions.

ホン酸の720 nmにおける吸収は試薬空試験であり, 1-ナフトールを用いて720 nmで検出を行うとき最も高い感度 (モル吸光係数) が得られたため, 1-ナフトールを用いることとし, 720 nmを測定波長とした.

### 3.4 反応時間の影響

試薬混合後の放置時間が呈色に及ぼす影響について, 調製直後から60分間まで検討した. 約5分後には完全に呈色し, その後約20分まで吸光度はほぼ一定であった. 30分後から徐々に吸光度が減少し, 60分後には最大吸光度より約0.05減少したが, 比較的安定な呈色反応であると言える. 本研究では放置時間5分を最適条件として用いた.

### 3.5 反応温度の影響

反応温度による影響を10~40℃の範囲で検討した. 大きな影響はないが, 20~30℃で最大一定の吸光度が得られたので, 本研究では室温である25℃を用いた.

### 3.6 検量線の作成

最適化した条件で塩化アンモニウム溶液  $0 \sim 2.0 \times 10^{-5}$  Mを用いて検量線を作成した. 測定波長720 nmにおいて, 検量線は良好な直線性 ( $y = 0.37 \times 10^5 x + 0.027$ ,  $R^2 = 0.9992$ )を示した.  $2.0 \times 10^{-5}$  M塩化アンモニウム溶液を用いたときの相対標準偏差は3.5%であった. また, 検出限界 (試薬空試験の標準偏差の3倍に相当) は  $0.9 \times 10^{-6}$  Mであった. これは森田らの結果<sup>6)</sup>より約5倍高感度である.

### 3.7 大気中の微量アンモニア定量への応用

**3.7.1 大気中のアンモニアの捕集濃縮** 大気中のアンモニアの吸収溶液として用いた超純水への捕集率について検討した. 2.2の操作に従い, 1回目の吸収溶液に吸収させた後, 大気のみを別のシリンジに取り出し, 新たに3.0 mlの超純水を加え, 吸収されずに残っているアンモニアの量を調べた. 結果をFig. 3に示す. これより, 1回目の振り混ぜでほぼ100%アンモニアが捕集できているこ

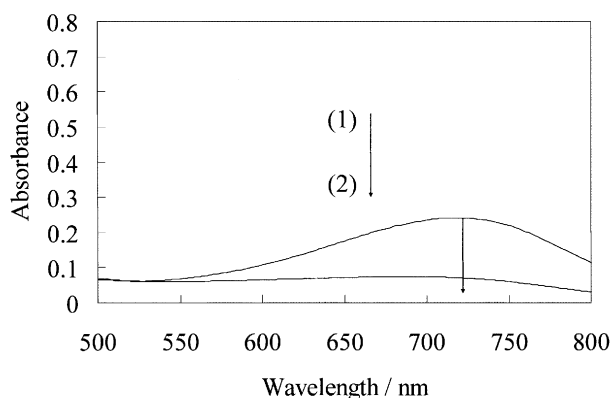


Fig. 3 Efficiency of  $\text{NH}_3$  absorption from air into purified water

(1): 1 st absorption; (2): 2 nd absorption with the same sample air

Table 2 Analytical results of ammonia in indoor and outdoor air

| Sampling location | $\text{NH}_3$                  | Found                    |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------|
|                   | $10^{-6} \text{ M}^{\text{a)}$ | $\text{ppbv}^{\text{b)}$ |
| Indoor A          | $1.70 \pm 0.01$                | $1.35 \pm 0.01$          |
| Indoor B          | $1.78 \pm 0.02$                | $1.41 \pm 0.02$          |
| Indoor C          | $1.63 \pm 0.02$                | $1.29 \pm 0.01$          |
| Indoor D          | $1.70 \pm 0.01$                | $1.35 \pm 0.01$          |
| Indoor E          | $1.67 \pm 0.01$                | $1.32 \pm 0.01$          |
| Indoor F          | $1.70 \pm 0.02$                | $1.35 \pm 0.01$          |
| Indoor G          | $1.68 \pm 0.02$                | $1.33 \pm 0.01$          |
| Indoor H          | $1.57 \pm 0.01$                | $1.24 \pm 0.01$          |
| Indoor I          | $1.69 \pm 0.01$                | $1.34 \pm 0.01$          |
| Indoor J          | $1.68 \pm 0.01$                | $1.33 \pm 0.01$          |
| Outdoor A         | $7.10 \pm 0.02$                | $5.61 \pm 0.02$          |
| Outdoor B         | $6.89 \pm 0.01$                | $5.45 \pm 0.01$          |
| Outdoor C         | $6.93 \pm 0.02$                | $5.48 \pm 0.02$          |
| Outdoor D         | $7.08 \pm 0.02$                | $5.60 \pm 0.02$          |
| Outdoor E         | $7.02 \pm 0.01$                | $5.55 \pm 0.01$          |
| Outdoor F         | $7.00 \pm 0.01$                | $5.53 \pm 0.01$          |
| Outdoor G         | $6.82 \pm 0.01$                | $5.39 \pm 0.01$          |
| Outdoor H         | $7.08 \pm 0.01$                | $5.60 \pm 0.01$          |
| Outdoor I         | $6.75 \pm 0.01$                | $5.34 \pm 0.01$          |
| Outdoor J         | $6.88 \pm 0.02$                | $5.44 \pm 0.02$          |

a) Concentrations in absorbing solutions; b) Air sample volume: 69.1 ml; absorbing solution: 3.00 ml of purified water

とが分かった。

**3・7・2 大気試料中アンモニア捕集のための振り混ぜ時間の影響** 大気試料を吸収溶液に捕集濃縮する場合の振り混ぜ時間について0～6分の間で検討した結果、3分以上振り混ぜるとほぼ完全に捕集できることが分かった。本研究では4分間、振り混ぜることとした。

**3・7・3 室内、屋外大気中アンモニアの定量** 測定に用いる大気試料は室内、屋外それぞれ10箇所ずつ同時刻に採取した。大気試料の採取に用いたシリンジの全容量は平均69.1 mlであり、吸収溶液として3.0 mlを用いたので、大気試料中アンモニアの濃縮倍率は23倍である。大気中微量アンモニアの定量結果をTable 2に示す。アンモニア濃度は室内平均1.3 ppbv ( $10^{-9} \text{ g/cm}^3$ )、屋外平均5.5 ppbvであった。大気中微量アンモニア定量に十分な精度と感度が得られた。本法は大型の捕集装置や面倒な前処理操作を必要としない簡便かつ高精度、高感度な定量法である。

本研究では簡便で高感度なアンモニア定量法として、1-ナフトール法を最適化した。発色強度を増す有機溶媒としてアセトンを見だし、既報の約5倍の高感度法とすることができた。水-アセトン均一溶液で反応が起こるので操作が簡便で、ニトロプロシドナトリウムなどの有害な試薬を必要としない。大気試料の捕集濃縮操作も簡便であり、少量の試料で大気中微量アンモニアの定量が可能である。本法における測定法は、フローインジェクション分析(FIA)への応用も可能であり、より迅速、高感度定量が期待できる。

## 文 献

- 1) J. M. Kruse, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **25**, 1188 (1953).
- 2) J. B. Leer: *Anal. Chem.*, **29**, 293 (1957).
- 3) P. Thomas: *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 796 (1912).
- 4) JIS K 0099, 排ガス中のアンモニアの分析方法 (1997).
- 5) H. Murai, K. Higuchi, M. Sakai, T. Korenaga, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 345 (1993).
- 6) 森田弥左衛門, 小暮幸全: 日本化学雑誌, **84**, 816 (1963).
- 7) 薦田光徳, 小野昭紘, 金子真也, 山根 兵: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 725 (1995).
- 8) F. Raschig: *Ber.*, **40**, 4586 (1907).
- 9) W. Marckwald, M. Will: *Ber.*, **56**, 1319 (1923).
- 10) C. R. Hauser: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1108 (1930).
- 11) P. L. Searle: *Analyst*, **109**, 549 (1984).

## 要 旨

大気中のアンモニア定量法として1-ナフトールを用いるインドフェノール法を検討した。水溶液中のアンモニアは水酸化ナトリウム存在下で次亜塩素酸ナトリウム, 1-ナフトールと反応し, インドフェノール型色素を生成する。この生成物の極大吸収波長である 720 nm で吸光度を測定すること (1-ナフトール法) により, 大気中のアンモニアを定量した。塩化アンモニウム標準溶液を用いる検量線は良好な直線性を示し ( $y = 0.37 \times 10^5 x + 0.027$ ,  $R^2 = 0.9992$ ), 検出限界は  $0.9 \times 10^{-6}$  M であった。アセトンを 10% 加えることにより, 均一溶液中で既報の約 5 倍の感度が得られた。 $2.0 \times 10^{-5}$  M 塩化アンモニウム標準溶液を用いた場合の相対標準偏差は 3.5% と良好であった。実試料への応用として, 超純水 3.0 ml を入れた 50 ml プラスチック製シリンジ (実体積:  $69.1 \pm 0.3$  ml) に大気試料を捕集し, シリンジにキャップをして 4 分間振り混ぜた。大気中のアンモニアは吸収溶液として用いた超純水にほぼ完全に捕集濃縮できた。吸収したアンモニアを 1-ナフトール法で測定した。本法は室内, 屋外の大気中微量アンモニア定量に十分な精度と感度を示した。