

紫外吸光度法を用いる全窒素測定における濁度影響について

秋山重之[†] 筒井龍秀[†] 船橋真規子[†]

[†] 株式会社 堀場製作所
京都市南区吉祥院宮ノ東町2番地

概 要

湖沼、河川水等に含まれる全窒素成分は、環境水域の富栄養化の制限要因として注目されており、汚染分布を把握するためには、信頼性の高い計測技術の確立が重要な課題となっている。全窒素分析を自動的に行なう方法として、アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウムを用いて酸化分解後、220 nmにおける吸光度を測定するUV法を採用した。測定の全操作を1時間以内に完了させるためには、吸光度測定時の試料中の濁度成分による妨害影響の除去技術が不完全では高い精度は望めない。

本研究では、濁度影響を低減する方法として2波長分光光度法を採用し、環境水特有の濁度成分を含む試料について、濁度補正を行なうための基礎検討を行なった。湖沼水、河川水など濁度を含む各種試料水の酸化分解後の懸濁溶液について、分光学的特性の調査を行ない最適な補正波長を決定した。基礎検討で得られた測定条件を全窒素自動計測器に設定した後、JIS

K0102に規定するアルカリアルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光度法との比較試験を行ない濁度補正の効果について評価を行なった。

キーワード

全窒素分析法 紫外吸光度法 二波長吸光度法 濁度補正 懸濁粒子 粒度分布 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

1. はじめに

環境水的全窒素の検定方法として、JIS K0102「アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光度法」(以下「JIS-UV法」と略称する)が採用されている。本方法の 操作の簡便さ、精度面などの有利性を生かした自動計測器(以下T-N計という)が開発され実用化されている。

T-N計は、1時間以内に一回の試料測定を行なうことができ、迅速性と利便性を有しているが、JIS-UV法に比べて加熱分解後の静置時間が短く、濁度成分の沈降が不完全のため妨害影響を受けやすい。T-N分を測定する場合、濁度補正の方法によっては⊕又は⊖誤差を与えて測定精度を著しく低下させることになる。

一般に湖沼水は風波による湖岸での汚濁水の発生、河川水では降雨時や農業用水が頻繁に利用される田植時には、濁度最大50~100 ppmを発生することがある。T-N計は、濁度影響を低減するため光学系に2波長方式を採用しているが、環境水特有の濁度成分の懸濁粒子組成が種々異なることから濁度補正のための基礎検討が必要となった。

2. 実験方法

濁度成分を含む各種の環境水を採取し、JIS-UV法における酸化分解後の濁度成分を含む懸濁溶液の分光学的特性を調べる。

2. 1 装置及び器具

試料水のオートクレーブ分解は、ヤマトラボテック製高圧蒸気滅菌器 Model SM-51及び分解びん100mlを使用した。

可視～紫外域での吸光度特性の測定は、島津製分光光度計UV-240形を、吸光度測定用セルは100mmを用いた。

粒度分布測定は、弊社製レーザ回折式粒子分布測定装置LA-500形を用いた。

酸化分解後試料水のpHの確認は、弊社製F-15形pH計を用いた。

T-N計は、弊社製2波長吸光式全素素自動計測器TONA-100形を使用した。

濁度測定は、少量の試料水の取扱いが容易である日本精密光学製積分球式濁度計SEPT-501D形を用いた。

校正は、カオリンを用いてppmで表示する。本方式は、透過散乱式濁度計の一種である。

2. 2 試薬

NO₃-N標準液、試薬特級市販品を純水で希釈して調整する。

ペルオキシ二硫酸カリウム；通産省 窒素・りん測定用認証品、苛性ソーダ；通産省 窒素・りん測定用認証品、塩酸；試薬特級、無機ダストとして、カオリン（粒度分布0.1～4μm）及びTiO₂を使用した。

純水は、脱イオン水を使用した。

2. 3 試料水

濁度を含む試料水として、湖水①、②、③、河川水①、②をそれぞれ場所を変えて採取したもので、T-Nは0.2～

2.0mg/l、濁度は0～50ppmであった。

2. 4 試料の調整と測定方法

T-N測定は、JIS-UV法を用いて4回測定の平均値を採用した。

濁度測定は、前処理前後の懸濁粒子を含む状態で測定する。濁度の測定値はppmで表示する。

T-N計による測定は、2lの三角フラスコに試料水の約1lを取り、マグネチックスターラーで攪拌しながら4回の自動測定を行ない平均値を採用する。

粒度分布測定、透過率約60%の試料を用意し、フローセルにて測定する。

3. 結果と考察

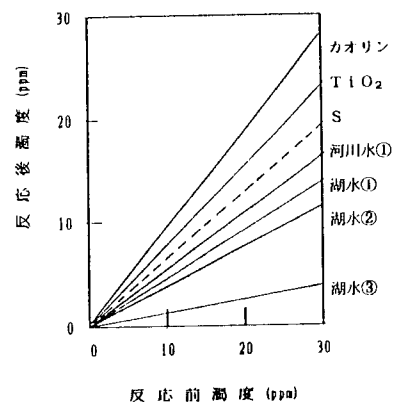
3. 1 濁度成分の挙動

環境水として、湖水及び河川水をそれぞれ場所を替えて採水したもの及び無機ダストとしてカオリン及びTiO₂を純水に希釈した懸濁液をそれぞれ実験に供する。

各試料について、JIS-UV法の酸化分解前後における濁度の関係を測定した結果をFig. 1に示す。曲線Sは、試料水に添加した試薬類による希釈率を補正したもので前処理により濁度が全く変化しないと仮定した場合の基準曲線を示す

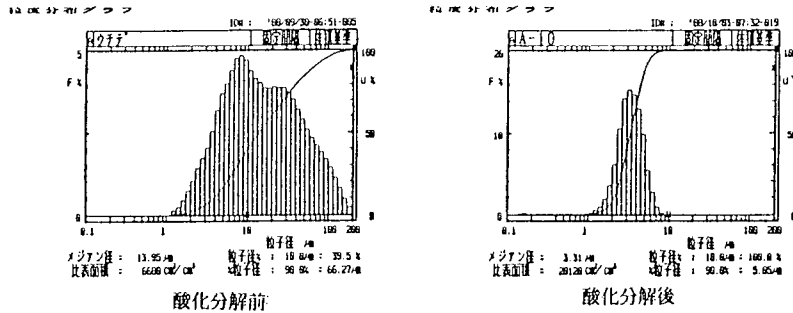
Sを境界にして無機ダスト懸濁液の濁度は増加し、逆に環境水試料はいずれも減少する傾向を示す。

Fig. 1 酸化分解前後の濁度の変化



同じ試料について、レーザ回折法により、懸濁溶液の粒度分布の測定結果の例を Fig. 2 に示す。環境水は、いずれも前処理以前に存在した粗大粒子 10~200 μm に分布したものが酸化分解処理により減少し、1~10 μm の粒度分布を形成する。これは、水に難溶性の水酸化物や有機性のコロイド粒子が酸化分解により、消滅したものである。酸化分解により、粒子分布が 1~10 μm の範囲に画一的に形成されることで、濁度測定に有利な条件が得られることを示している。

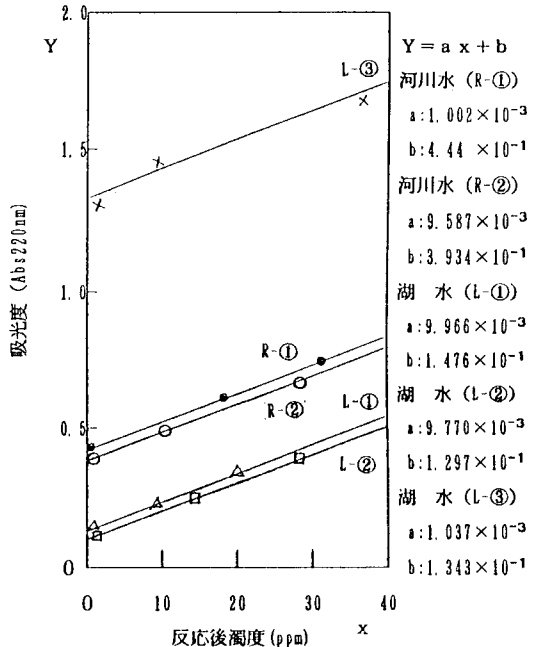
Fig. 2 酸化分解前後の粒度分布変化



3. 2 T-N測定に及ぼす濁度成分の影響

各種試料水について、JIS-UV法の酸化分解後の同一試料から、濁度濃度の異なる溶液を3種類調整する。酸化分解後約12時間静置した試料から試料を上層、下層及び上層と下層の混合物の各試料を用意し、220nmに於ける吸光度 (Abs 220nm) 及び濁度を測定する。同一試料について Abs 220nm 対濁度の関係をプロットした結果を Fig. 3 に示す。各試料について $Y = a \times X + b$ の関係を求める。ここで b は、T-N 分に相当する吸光度を示し、a は、濁度の影響の大きさを示すもので各種の試料水について、平均値を求め、T-N 測定に及ぼす影響値を算出すると、濁度 1 ppm は、T-N 濃度に対して、0.047 mg/l に相当することが判った。Fig. 3 の各種サンプルについて、a のバラツキは予想以上に少ないことも判った。各試料水は、時間及び場所の異なる湖水及び河川水について調査した結果であるが濁度 (ppm) の T-N 測定の吸光度 Abs 220nm に及ぼす影響値 a は各試料について近似した値を示している。つまり、濁度補正の係数を設定する場合は、各試料水の濁度成分を含む懸濁溶液の特性に無関係であることを示唆している。

Fig. 3 酸化分解後の濁度と吸光度の関係



3. 3 濁度検出波長の検討

さらに Fig. 3 に示すグラフと同様に他の波長 ($\lambda = 260 \text{ nm}$, 330 nm , 400 nm , 500 nm 及び 600 nm) についても吸光度 (Abs) 対濁度 (ppm) をプロットし、その関係を $Y = aX + b$ で表わし各波長ごとに a 及び b を求める。ここで $b = 0$ であるが、 a は各波長における濁度成分による吸光度の大きさを意味する。濁度感度 a 値の波長依存性を Fig. 4 に示す。吸光度の大きさ a は波長が 400 nm から 330 nm 及び 260 nm と短波長へ移行するにつれ、値は大きくなる。又、バラツキの程度を相関係数で表わすと、Fig. 5 のグラフに示す結果が得られた。逆に a のバラツキは大きくなっている。

濁度測定のための最適の波長として、 a 値がより大きくかつ相関係数が 1.0 に近い波長として、 400 nm を選定した。又、 a の 220 nm の外挿値 $a_{220 \text{ nm}} = 0.0095$ と 400 nm の a 値、 $a_{400 \text{ nm}} = 0.0048$ の比は濁度補正係数 $\alpha = 2.0$ を実験的に得ることができる。

3. 4 T-N計での確認実験

全窒素自動計測器 TONA-100 形を用いて、上記基礎検討より得られた 2 波長吸光度測定のための条件を適用し、河川水 R-③ の種々の濁度を含む試料水について、T-N 測定を行ない、JIS-UV 法との比較を行なった。結果を Table. 1 に示すように JIS-UV 法と T-N 計の測定結果の間には、良い相関性が得られた。

4. まとめ

JIS-UV 法による T-N 測定方法の自動化において、環境水を測定する場合には、最適な濁度補正方法を考慮する必要がある。湖沼水や河川水は、河川流域特有の汚濁水質の流入により、T-N 分、濁度及び懸濁物質の性状が異なるからである本研究では、2 波長吸光度全窒素自動計測器の測定条件の最適値を設定するための基礎検討を行なった。

又、濁度補正のため、2 波長吸光度測定方法は、2 信号の検出及び信号の増幅演算を行なうことから、光学設計、電気設計及び装置設計についての詳細な技術検討が必要である。日常の点検においても、T-N 計の NO_3^- -N 標準液による校正のほか、濁度検出セルも半透明板フィルタにより定期的にチェックを行なうなど装置の長期安定性を確認するなどの工夫が必要である。

Fig. 4 濁度感度 a 値の波長特性

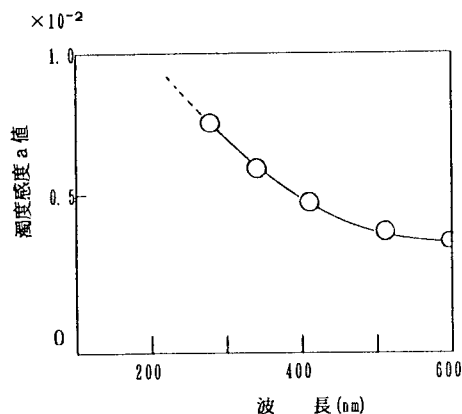


Fig. 5 a 値相関係数の波長依存性

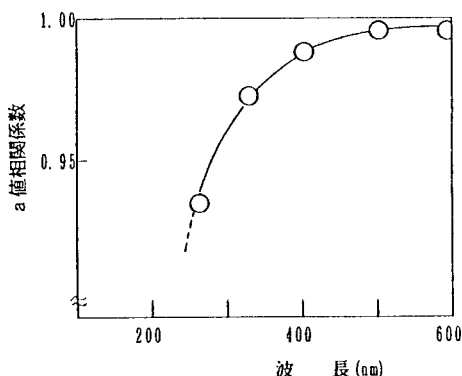


Table 1. T-N 計と JIS-UV 法の相関性

河川水 (R-③)		JIS-UV 法	T-N 計
No.	濁度 (ppm)		
1	28.9	1.842	1.727
2	6.8	1.689	1.649
3	5.6	1.569	1.680
4	11.3	1.751	1.747
5	23.7	1.675	1.699
6	30.1	1.569	1.445
7	23.0	1.967	1.995
8	1.8	1.110	1.239
相関係数 (n=8) : 0.989			