

下水処理水用全リン分析計の開発

篠原泰三^{*1}、中村裕介^{*2}、青木隆^{*3}

*1富士電機(株)総合研究所応用装置研究所
横須賀市長坂2-2-1

*2富士電機(株)東京工場計測情報機器部
日野市富士町1番地

*3富士電機(株)公共事業本部技術第一統括部水処理技術第一部
東京都千代田区有楽町1-12-1

概要

富栄養化の要因物質であるリンの除去及び自動計測は、その重要性を増している。今回、環境庁告示の窒素・リン公定測定法技術指針（以後公定法と称す）とは異なる新しい測定原理で、下水処理水を測定するのに適した全リン分析計を開発し、某市下水処理場で一年間に亘るフィールドテストを実施し、良好な結果を得たので報告する。

本分析計の測定原理には、前処理はオゾンによる酸化と硫酸酸性化での加熱による加水分解を、定量は還元試薬を必要とせず、かつ5 mg/lの高濃度まで希釈なしに測定できるフロークロメトリー法を用いた。

フィールドテストの概要は、全リン分析計を最終沈澱池の脇に屋外設置し、二次処理水を対象として、適宜公定法と比較しながら自動計測を行なった。公定法との相関は、相関係数 $\gamma=0.96$ 、回帰式 $Y=1.01X$ で良好な結果であった。また、妨害成分としては処理水中に含まれるイオン状シリカの影響が見られたが、試薬を調整することによりこの影響を除くことができた。

キーワード

全リン 自動計測 全リン分析計 オゾン酸化 加水分解 フロークロメトリー 定電位電解
富栄養化 イオン状シリカ

1. まえがき

湖沼や内湾などの閉鎖性水域の富栄養化はますます進み、今や大きな社会問題となっている。これに伴い、富栄養化の要因物質であるリンの除去及び自動計測は、その重要性を増している。すでに、公定法に基づく自動計測器も実用化されているが、下水処理場の現場に設置して処理水中の全リン濃度をモニタリングする装置としては、不安定な酸化・還元薬品を必要とする点や、測定に当たっては希釈操作が必要な点などいくつかの問題がある。

そこで、筆者らは酸化力が強力でかつ装置内で安定して作ることのできるオゾンを用いた前処理と、還元試薬がいらずかつ下水処理水を無希釈で測定できるフロークロメトリー法を定量に用いた全リン分析計を開発し、一年間に亘るフィールドテストを行ってきた。今回、良好な結果を得たので報告する。

2. 測定原理

全リンの測定方法は、図-1 に示すように前処理と定量からなる。

(1) 前処理

公定法では、適宜希釈された試料にペルオキシ二硫酸カリウムを添加後、オートクレーブ(120℃、1kg/cm²G)で加熱を行なう。一方、本装置では常圧でオゾンによる酸化と硫酸酸性下での加熱による加水分解を併用して前処理を行なう。オゾンによる酸化は主として有機態リンの分解に作用し、硫酸酸性下での加熱は縮合リンの分解に作用する¹⁾。

(2) 定量

公定法では、前処理後の試料にモリブデン酸アンモニウム並びに還元試薬であるアスコルビン酸を添加し比色により定量を行なう。一方、本装置では還元試薬を必要とせず高濃度まで測定できるフロークロメトリー法を用いた。このフロークロメトリー法は、前処理後の試料に酸性モリブデン酸液を混合し、生じたリンモリブデン錯体を図-2の電解セル²⁾を用いて定電位電解を行ない、その時測定される還元電流から全リンの定量を行なう方法である¹⁾。

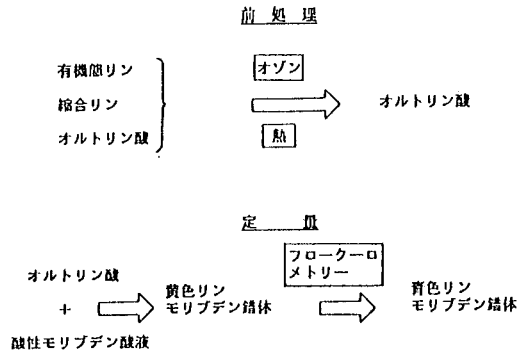


図-1 測定原理

3. 実験装置の概要

実験装置の構成を図-3 に示した。本装置は、フィールドテストに備え屋外仕様分析ロッカー(W570×D665×H1800)にまとめられている。

主な測定フローを説明すると、まず、分解槽で試料の計量を行なう。次に試料を95℃に加熱するとともにオゾンを提供する。一定時間後、硫酸を添加してpH1に調整し、続けて95℃に保つ。50分の分解時間で前処理は終了する。前処理後の試料は、分解液受器に移された後、室温近くに冷やされ、次の定量工程に送られる。定量工程では、前述のようにフロークロメトリーが行なわれ電流値が検出される。定量に際しては、

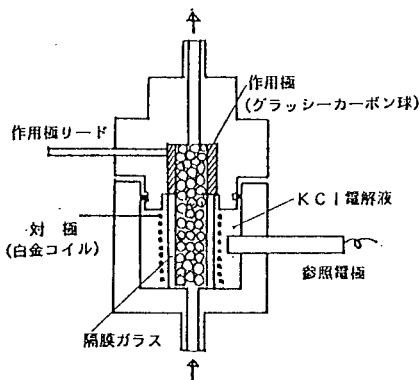


図-2 電解セル

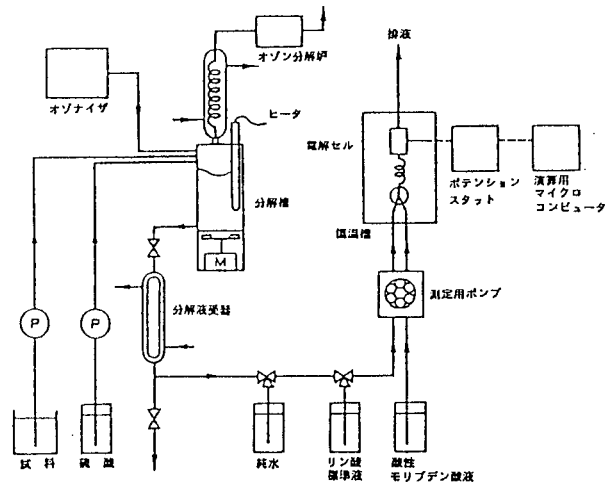


図-3 全リン分析計の構成

標準液を用いて検量線を作成し全リン濃度を求める。

また、これら一連の処理及び演算はマイコンにより自動化されている。測定周期は約1時間である。

本装置に用いる薬品は、定量試薬である酸性モリブデン酸液(組成は、モリブデン酸ナトリウム0.05M 硫酸1.2N)、pH調整用の(2+1)硫酸、検量線作成用のリン酸標準液である。オゾンは、酸素濃縮器と組み合わせられたオゾナイザより30mg-O₃/lのオゾン化酸素が供給される。

4. 標準サンプルにおける試験

フィールドテストに先立ち、標準サンプルを用いて本装置の性能検討を行なった。

まず、定量操作における測定範囲を検討した。図-4にオルトリン酸で作成した検量線を示した。本法は、公定法で用いられる比色法に比べ5mg/lと高濃度まで直線性があつた。このため、希釈操作を用いずに下水処理水を測定することができる。また、定量の下限は、0.1mg/lまで測定できることを確認した。''

次に、リン化合物の標準サンプルを用いて繰り返し測定を行ない、再現性及び公定法との相関を調べた。標準サンプルとしては、有機態リンを代表するものとしてアデノシン1リン酸(AMP)を、縮合リンを代表するものとしてピロリン酸をそれぞれ0.5~3mg/l及び0.5~2mg/lの3段階の濃度で用いた。また、公定法の測定においては、全リン濃度が1mg/l以下になるように希釈して行なった。結果を表1に示した。再現性は変動係数で示したが0.15~3%と良好で、測定結果も公定法と良く一致した。

5. フィールドテスト

フィールドテストは、合流式の某市下水処理場の最終沈澱池脇に本装置を設置し、二次処理水を対象として行なった。実験期間は、1988.4~1989.3の一年間であつた。

実験期間中に適宜二次処理水を採水し、公定法によりオルトリン酸及び全リンの手分析を行ない本装置の測定値と比較した。二次処理水中のリンの形態は、オルトリン酸及び全リンの手分析から1年間を通じて90%以上がオルトリン酸であることが判つた。

図-5にフィールドテスト開始から9月までの本装置の測定値と手分析値の相関を示した。相関係数 $\gamma = 0.95$ と良い相関を示したが、本装置の測定値が手分析値と比べて、10~15%高く出る傾向が見られた。この原因を検討したところ、処理水中に20~40mg/l存在するイオン状シリカが影響していることが明らかになった。イオン状シリカは、モリブデン酸と

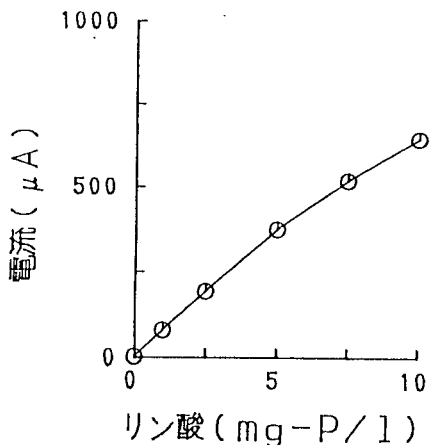


図-4 検量線

表-1 再現性及び公定法との相関
—標準サンプル—

試料	測定値(mg-p/l)		変動係数	回数
	本法	公定法		
AMP	0.52	0.49	—	1
AMP	0.96	0.98	0.15%	8
AMP	2.84	2.94	—	1
ピロリン酸	0.51	0.50	3%	12
ピロリン酸	1.02	1.00	1.4%	52
ピロリン酸	2.01	2.00	2.4%	53

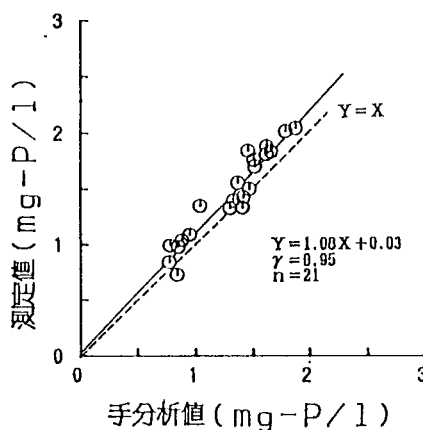


図-5 手分析との相関1

反応して珪モリブデン錯体を形成し、クーロメトリー時に還元されて+の妨害成分として検出された。この対策として、リンとシリカがモリブデン酸と錯体を形成するときの酸濃度に違いがあることを利用した。図-6は、イオン状シリカのみを43mg/l含む試料について硫酸濃度を変えた酸性モリブデン酸液を用いてクーロメトリーした時に、硫酸濃度に対してイオン状シリカがどの程度検出されるかをリン濃度に換算して示した。当初用いた酸性モリブデン酸液の硫酸濃度は1.2Nであったが、これを1.58Nまで上げることでイオン状シリカの影響を無くすことができた。

図-7に硫酸濃度を1.58Nに変えた酸性モリブデン酸液を用いて行なった、9月以降のフィールドテストにおける本装置の測定値と手分析値の相関を示した。相関係数 $\gamma = 0.96$ と良い相関を示し、回帰式も $Y = 1.01X$ で測定値と手分析値は良く一致した。

次に、本装置を用いて連続測定したデータの一部を図-8に示した。二次処理水中の全リン濃度は、合流式であるため天候と密接な関係があり、好天が続いている時はその濃度は安定しているが、降雨時には急激に濃度が低下し、降雨の終了後は徐々に上昇する傾向が見られた。

最後に、温度の影響であるが、フィールドテスト中の分析計ロッカー内の温度は、夏場の最高が47℃、冬場の最低が12℃であった。本装置では、電解セルの部分が予め50℃に設定した恒温槽に収納してあり温度の影響は受けなかった。また、本装置で用いた試薬に変性は認められなかった。

6. まとめ

公定法とは異なる新しい原理で下水処理水用の全リン分析計の開発を行なった。本装置は、

- 1) 酸化・還元薬品を必要としない。
 - 2) 高濃度まで希釈なしで測定できる。
- などの特徴を持ち、フィールドテストにおいても公定法と良好な関係が得られた。

(参考文献)

- 1) 篠原泰三, 松永岩夫 (1987). 下水処理水の全リン濃度の自動測定, 第24回下水道研究発表会講演集, 508~510
- 2) 藤永太郎, 岡崎 敏, 堀 智孝 (1980). フロークーロメトリーによるリン酸の迅速定置法, 分析化学, Vol. 29, No. 6, 367~372

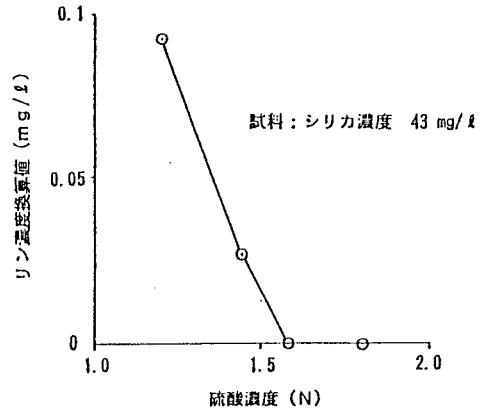


図-6 酸性モリブデン酸液の硫酸濃度とクーロメトリーにおけるイオン状シリカの検出の関係

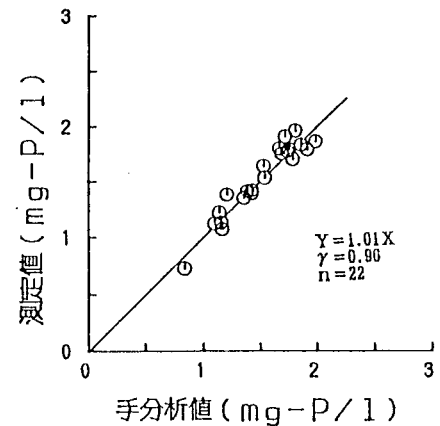


図-7 手分析との相関

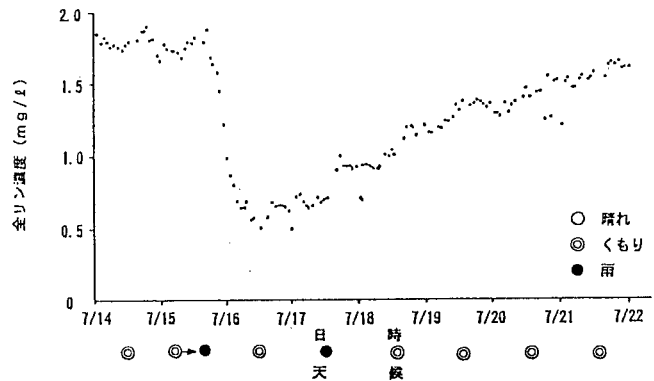


図-8 全リンの連続測定