

〈研究発表〉

電気化学測定法による溶解性のりん酸イオン態りん測定装置

福岡 正芳, 萬屋 康

北斗電工株式会社 研究開発部 (〒243-0801 神奈川県厚木市上依知上の原 3028)

E-mail:fukuoka@hokuto-denko.co.jp, yorozuya@hokuto-denko.co.jp)

概要

溶解性のりん酸イオン態りんを電気化学測定法を検出系としたフローインジェクション分析法で連続的に、精度良く、自動測定できるりん酸計を開発した。電気化学測定法は、一般的に高感度測定が可能である反面、電極表面の汚染等により再現性が低下する問題があるが、りん酸計はクーロメトリックタイプのフローセルを用いて、試料中のりん酸イオン態りんを全量検出するため、再現性が低下する問題点が改善されている。また、不安定なアスコルビン酸やアンチモニルカリウムとアミド硫酸アンモニウムを使用せずに測定できる利点がある。

キーワード:りん酸, 電気化学法, クーロメトリック, フローインジェクション分析法 (FIA)

1. はじめに

りんは生物の増殖活動に重要な役割を果たしており、下水の生物処理において必須の元素であるが、湖沼、海域等の富栄養化を促進する一因とされており、下水中のりん化合物の増加は好ましくない。

りんの形態を分析法によって分類すると、りん酸イオン態りん、加水分解性りん及び全りんの3種類に分けられ、さらに溶解性と不溶解性に分けられる。

りん酸イオン態りんの測定法として、下水試験方法(社団法人 日本下水道協会 1997 年版 p191)にはモリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光度法が記載されている。

この方法は、りん酸イオンがモリブデン酸アンモニウム及び酒石酸アンチモニルカリウムと反応して生成するヘテロポリ化合物をアスコルビン酸で還元し、生成したモリブデン青の吸光度を測定して、りん酸イオン態りん(P)を定量する方法である。

りん酸イオン態りんを吸光度法で測定する場合、アスコルビン酸が不安定であるため、着色ガラス瓶に入れて冷暗所に保存する等、試薬の品質を保持するための維持管理が厄介である。また、試料水(りん)とモリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸の混合液との反応に15分間程度の反応時間が必要であるため、15分間以上の測定間隔がないと測定できない。さらに、硝酸や亜硝酸の影響をうけるため、毒性の強い酒石酸アンチモニルカリウムやアミド硫酸アンモニウムの試薬が必要である等の問題がある。

電気化学測定法による溶解性のりん酸イオン態りんを測

定する方法は、アスコルビン酸、アンチモニルカリウム及びアミド硫酸アンモニウムの試薬を使用せずに測定することができる。

本報では、溶解性のりん酸イオン態りんをクーロメトリックタイプのフローセルを用いた電気化学測定法を検出系としたフローインジェクション分析法で連続的に、精度良く、自動測定するりん酸計について報告する。

2. りん酸の測定方法

測定方法はフローインジェクション分析法である。フローインジェクション分析法は、試薬溶液とキャリアー溶液を一定方向に流し、この流れの中に測定対象物の試料水を導入して測定する方法である。測定法の構成をFig.1に示す。本測定法では、試薬溶液としてモリブデン酸アンモニウムと硫酸の混合液を用い、キャリアー溶液として蒸留水を用いている。

試薬溶液、キャリアー溶液及び試料水はそれぞれ別々の送液ポンプにより、一定速度でドレイン部まで送液されるようになっている。インジェクションバルブで定量された試料水がキャリアー溶液の流れにのって、キャリアー溶液の流路と試薬溶液の流路との交点に設けられた混合容器で、試料中のりんと試薬溶液のモリブデン酸アンモニウムが反応してモリブドリル酸が生成し、生成したモリブドリル酸がフローセルに到達した時に、生成したモリブドリル酸の還元反応に伴う電流変化をグラッシーカーボンを用いた電極として測定するようになっている。フローセルを経由した試薬溶液、キャリアー溶液及び試料水はドレイン部まで導かれ廃液処理される。

3. りん酸計

自立形りん酸計の外観写真を Photo 1 に示す。装置は上下セパレートできるようになっており、上部は測定部で、下部は試薬溶液、キャリアー溶液及び廃液用のポリタンクの設置スペースとなっている。

活性汚泥や放流水を測定する場合は、試料水を調整槽に導水した後、除濁装置を経由してりん酸計に送液する。

試薬溶液とキャリアー溶液の流速、印加電圧、積分領域、測定間隔等は装置正面のパネル面から設定できるようになっている。

また、計測終了後、一旦、試薬溶液とキャリアー溶液のポンプを停止させたり、流速を落として試薬溶液とキャリアー溶液の消費を抑えることができるようになっている。

自立形りん酸計の仕様を Table 1 に示す。

4. 試験結果

4.1 測定範囲

試薬溶液とキャリアー溶液の流速を 0.45mL/分の条件に設定して、0~70mgP/L のりん標準液(りん酸二水素カリウム)の電気量を測定した結果を Fig.2 に示す。

りん標準液濃度が 70mg/L まで測定可能であることを示している。

4.2 測定精度

試薬溶液とキャリアー溶液の流速を 0.45mL/分の条件に設定して、下水処理場の曝気槽下水のろ過水を 8 分間隔で 150 回連続測定した結果を Fig.3 に示す。

150 回の測定値の変動係数(CV)は、6.2%で精度良く測定できることを示している。

4.3 公定法との相関性

試薬溶液とキャリアー溶液の流速を 0.45mL/分の条件に設定して、下水処理場の曝気槽下水のろ過水を公定法(吸光度法)と本測定法で測定した値の相関関係を Fig.4 に示す。

R^2 は、0.9992、回帰直線の傾きが 0.9964 で 1 に近い値を示しており、十分な測定精度を有していることを示している。

5. むすび

現在、下水処理場に装置を設置して実試料の測定を行い、装置の安定性、維持管理の容易性、測定値の信頼性について実証試験中である。今後、経済的で、メンテナンスが容易な実用性の高い装置の確立を目指して行く予定である。

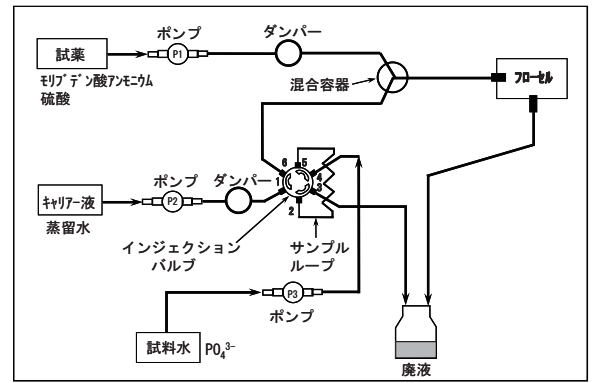


Fig.1 : Schematic diagram of FIA



Photo 1: Phosphorus instrument

Table 1 : Specifications of instrument

項目	仕様
測定方法	Flow Injection Analysis (FIA) 法
測定時間	3~9分 (流速により異なる) 3分 <0.5mL/分>、9分 <0.1mL/分>
測定範囲	0~70 mgP/L
測定精度	CV ≤ 10%
ゲージ出力	DC4~20 mA
表示方法	LCDデジタル表示
電源	AC100V±10%、50/60Hz、1A
形状	(W)550 x (D)390 x (H)1,300 [mm]
周囲環境	温度：5~40℃ 湿度：45~85%RH

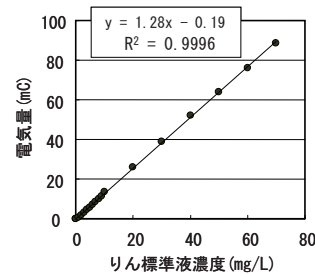


Fig.2: The relation between coulomb and KH_2PO_4 concentration

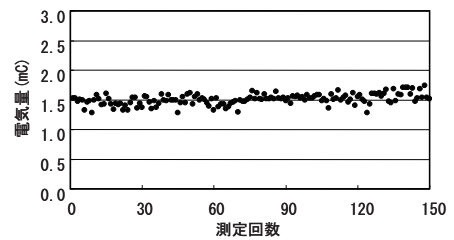


Fig.3: The repetition measurement of the activated sludge filtrate

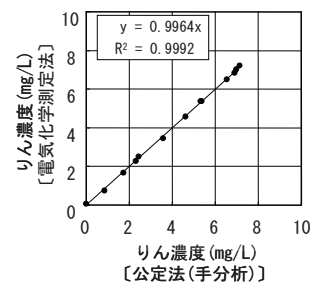


Fig.4: The comparison with the phosphorus concentration measured by the official method