

オゾン処理水中の有機物量(紫外線吸光度)を自動計測できる溶存オゾン濃度計

渡辺哲文*、後藤浩之*、津倉洋*、島崎弘志*、鮫島正一*

*株式会社 明電舎 製品開発研究所 開発第五部
141 東京都品川区大崎 2-1-17

概要

吸光光度法による溶存オゾン濃度測定方法¹⁾において、オゾン処理水中の残留オゾン除去にチオ硫酸ナトリウムを用いた溶存オゾン濃度、紫外線吸光度演算方法を考案した。

チオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン機能付き紫外線吸収式溶存オゾン濃度計を試作開発し、上記演算方法の検証を行った結果、オゾン処理水の紫外線吸光度と溶存オゾン濃度を精度よく自動測定することが可能であることがわかった。

キーワード

オゾン処理、溶存オゾン濃度、紫外線吸光度、自動計測

1. はじめに

高度浄水処理のオゾン処理において、変動する水質に対応した制御を行うためには、処理水中の溶存オゾン濃度(以下、DO₃と称す)以外に難分解性有機物量を直接表す水質指標である紫外線吸光度(以下、有機物による紫外線吸光度: UV_{org}と称す)を制御指標とすることが望まれる。

オゾン処理水中のDO₃、UV_{org}を測定する場合、双方とも溶存オゾンを除去する必要がある。精度よい測定を行うには、溶存オゾン除去(以下脱オゾンと称す)を完全に行うこと、脱オゾン時にUV_{org}を減少させないことが重要となる。また精度よい脱オゾンが可能となれば、DO₃、UV_{org}の同時計測が可能になる。

筆者らは、オゾン処理水中のDO₃とUV_{org}の同時測定を目的に、チオ硫酸ナトリウムを脱オゾンに用いる紫外線吸収式溶存オゾン濃度計を試作した。本稿では、本試作機を用いて行ったチオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン法を用いたDO₃、UV_{org}測定方法の検討について報告する。

2. チオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン法

現在一般に用いられているエアレーションによる脱オゾン法には、以下のような問題点がある。

- ・残留オゾンが完全に除去される条件(ガス吹き込み率、曝気時間)設定が難しい。
- ・攪拌効果により残留有機物がオゾンで酸化され、UV_{org}が減少する可能性がある。

紫外線吸収式溶存オゾン濃度計による自動測定を考える場合、エアレーションに代わる脱オゾン法が必要となる。そこで、排オゾン処理などに用いられる還元剤のチオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン方法について実験検討し、以下の結果を得た。なお実験には、純水、当社水道水の脱塩水をオゾン処理したものを使用した。溶存オゾン濃度はインジゴ法²⁾で測定した。

- ①溶存オゾン1gを除去するのに必要なチオ硫酸ナトリウムは2.26gであった。
- ②過剰のチオ硫酸ナトリウム添加で溶存オゾン濃度は0.00mg/Lとなった。
- ③溶存オゾン除去は直後の採水点(注入点からの滞留時間3.3秒)で完了した。
- ④チオ硫酸ナトリウムは波長253.7nmを吸収する。濃度範囲0~50mg/L、水温23.0°Cにおける吸光度と濃度の相関係数 $r=1.000$ と非常に高く、モル吸光係数は $210.3(\text{L}/\text{mol}/\text{cm})$ であった。
- ⑤チオ硫酸ナトリウム添加により、UV_{org}は減少しなかった。
- ⑥過剰のチオ硫酸ナトリウム添加後の試料の波長253.7nmの吸光度は、残留チオ硫酸ナトリウムの吸光度(以下、UV_{NaS}と称す)とUV_{org}の和に等しく、反応による生成物は253.7nmを吸収しなかった。

以上の結果から、過剰のチオ硫酸ナトリウム添加により、溶存オゾンがすばやく、完全に除去でき、かつUV_{org}を減少させずに対照水をつくることが可能となった。逆にチオ硫酸ナトリウムは紫外線領域を吸収し、また脱オゾン後の試料の吸光度は、残留有機物による吸光度と残留チオ硫酸ナトリウムによる吸光度の総和になることがわかった。オゾン処理水を脱オゾンした時の波長253.7nmの吸光度(以下E253.7と称す)の概念図を図1に示す。

3. 溶存オゾン濃度/紫外線吸光度演算方法

チオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン法を用いて対照水を作成し、連続流通型の紫外線吸収法で溶存オゾン濃度を測定する方法を説明する。

溶存オゾンを含む試料(試料水とする)のE253.7をα(abs)とする。試料中の溶存オゾン除去できる過剰のチオ硫酸ナトリウムを添加した試料(対照水とする)のE253.7をβ(abs)とする。

αは試料水中の溶存オゾンの吸光度(以下、UV_{do3}と称す)とUV_{org}の総和となり、βはUV_{org}とUV_{NaS}の総和となる(図1参照)。

また、残留チオ硫酸ナトリウムは、添加したチオ硫酸ナトリウムと試料水中の溶存オゾン濃度の式で表すことができる。よってαとβよりUV_{org}を消去し、溶存オゾン濃度でまとめると以下の式(1)が得られる。また、UV_{org}も式(2)として得られる。

以上より、α、βを交互に測定、Qを連続測定し、残りのパラメータは予め設定値として上記の式(1)、(2)に代入することで、試料水中のDO₃とUV_{org}を間欠的に同時測定できる。

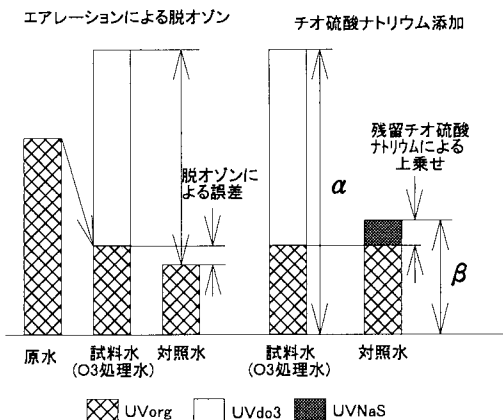


図1 オゾン処理水を脱オゾンしたときの波長253.7nmの吸光度の概念図

$$C_{do3} = \frac{Q \cdot \alpha - (Q + q)\beta + k_{NaS} \cdot C_{NaS} \cdot q}{k_{do3} \cdot Q + k_{NaS} \cdot k_{NaS / do3} \cdot Q} \quad \dots\dots(1)$$

$$UV_{org} = \frac{(k_{NaS} \cdot k_{NaS / do3} \cdot Q) \cdot \alpha + (Q + q) \cdot k_{do3} \cdot \beta - k_{do3} \cdot k_{NaS} \cdot C_{NaS} \cdot q}{k_{do3} \cdot Q + k_{NaS} \cdot k_{NaS / do3} \cdot Q} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、

- C_{do3} : 試料中の溶存オゾン濃度(mg/L)
- Q : 試料流量(mL/分)
- k_{NaS} : チオ硫酸ナトリウムの吸光度換算係数(abs・L/mg)
- C_{NaS} : チオ硫酸ナトリウム溶液濃度(mg/L)
- UV_{org} : 試料中の残留有機物の紫外線吸光度(abs)
- q : チオ硫酸ナトリウム溶液添加流量(mL/分)
- k_{do3} : 溶存オゾン濃度の吸光度換算係数(abs・L/mg)
- k_{NaS/do3} : オゾン1(mg)除去に必要なチオ硫酸ナトリウム量(mg)

4. 実験装置および方法

(1) 実験装置の構成

今回試作したチオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン機能付き紫外線吸収式溶存オゾン濃度計の測定フローを図2に示す。溶存オゾン濃度計は、検出部、交換部、制御・演算部、表示部、薬液タンク、薬液ポンプ、排液タンクから構成される。

検出部は長さ50mm(または100mm)の連続流通型のセルで、吸光度測定範囲は0.000~1.000(abs)である。光源はペンタイプ低圧水銀ランプで、波長253.7nmと546nmの輝線を用いて2波長の吸光度を測定する。また、検出部はマンガン等の付着対策として、薬液(約2%塩酸)を封入したワイパーによる洗浄機構を備えている。試料はポンプを用いて装置に導入される。試料はミキサーで薬液と混合された後、検出部で波長253.7nm、546nmの吸光度と水温を連続測定され、流量計を経て排出される。

チオ硫酸ナトリウム溶液はプランジャーポンプを用いてミキサー部に間欠注入される。演算部では、交互

に測定された α と β 、 Q 、そして予め設定しておいたパラメータを用いて、溶存オゾン濃度と紫外線吸光度が同時に算出され、表示部に表示される。測定値以外のパラメータは表示部のタッチパネルで予め設定しておく。測定、機器異常の検出は自動で行われる。また設定に応じて配管洗浄、セル洗浄、オートゼロ補正などの保守動作も自動で行うことが出来るようになっている。

(2) 実験方法

溶存オゾン含有試料は、有効容量約 50 L (220W × 220L × 1040H) の反応槽を用いた連続オゾン処理により調製した。原水には、純水、当社水道水の脱塩素処理水、および脱塩素処理水に濃度を 1 mg/L になるようにフミン酸を添加した水を用いた。溶存オゾン濃度計への試料の採水は、オゾン処理が定常状態になってからおこなった。脱オゾン用薬液濃度は 5 (g/L) で、無水チオ硫酸ナトリウムを純水溶かして調製した。UV 計としての性能試験は JIS K 0807 試験方法に従った。溶存オゾン濃度(手分析)はインジゴ法、紫外線吸光度は 50mm セルを用い分光光度計で測定した。

5. 実験結果と考察

(1) 本演算方法の検証

セル長 100mm の検出部を用いて、水温 23.5°C、濃度 0.00~1.28mg/L における純水中の溶存オゾン濃度と UV do3 の関係を図 3 に示す。回帰直線 $Y = 0.605 X$ 、相関係数 $r = 0.997$ の良好な直線関係が得られた。この結果より、100mm セルでの溶存オゾン濃度の吸光度換算値 k_{do3} は、0.605 (abs・L/mg) であった。セル長 50mm の検出部の場合、Lambert-Beer の法則より、0.00~2.56mg/L において同様の直線関係が得られ、50mm セルでの k_{do3} は 100mm の場合の 1/2、つまり 0.303 (abs・L/mg) とする。

上記の k_{do3} を用いて演算した本装置(セル長 50mm)指示値とインジゴ法による手分析値との関係を図 3 に示す。溶存オゾン濃度 0.00~1.76(mg/L) において、回帰直線 $Y = 0.974 X + 0.009$ 、相関係数 $r = 0.998$ ($n = 8$) が得られ、溶存オゾン濃度計指示値と手分析値はよく一致した。

オゾン処理水中の UV org は、0.047~0.119 (abs) と小さい濃度範囲であったが、手分析値と指示値はよく一致した。脱オゾン法を変えて UV org を測定した結果を表 1 に示す。表 1 からわかるように、エアレーション、放置による脱オゾン法で測定した場合、UV org は手分析値の約 10% 程度減少した。

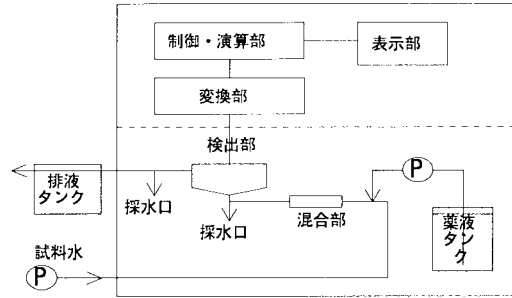


図2 溶存オゾン濃度計測定フロー

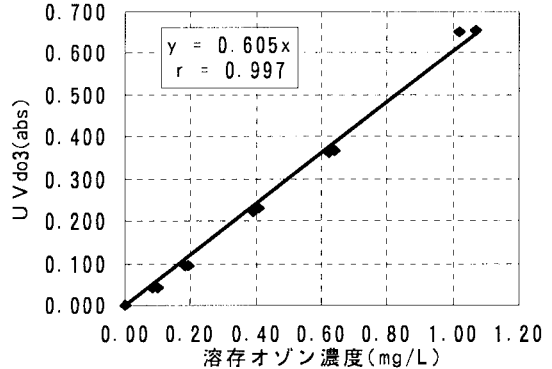


図3 溶存オゾン濃度と UV do3 の関係

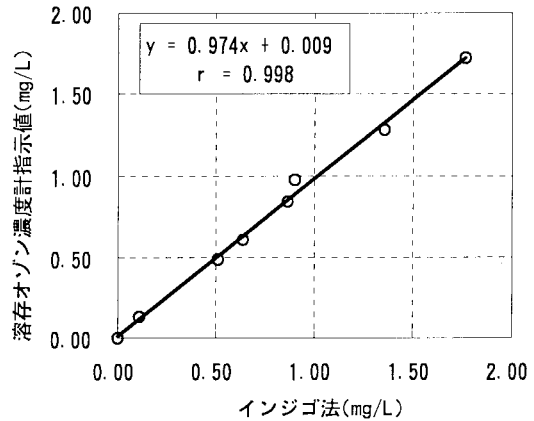


図4 溶存オゾン濃度計指示値とインジゴ法との関係

表1 各脱オゾン法により測定した UV org の比較

手分析値	チオ硫酸ナトリウム	放置	エアレーション
0.118	0.115 (2.5%)	0.101 (14.4%)	—
0.119	0.117 (1.7%)	—	0.106 (10.9%)

() 内は、各測定値と手分析値の誤差%を表す。

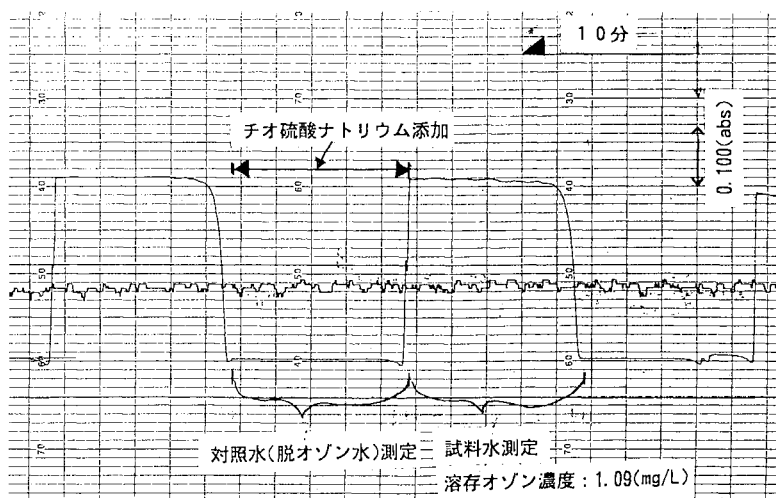


図5 本装置(50mmセル)でのオゾン処理水のE253.7測定チャート

以上より脱塩素水の連続オゾン処理水において、チオ硫酸ナトリウムによる脱オゾン法を用いた溶存オゾン濃度、紫外線吸光度演算方法により、溶存オゾン濃度と紫外線吸光度が精度よく測定できることがわかった。

(2) 性能試験

JIS K 0807 試験方法による本装置の繰り返し性は0.0%、直線性は-0.4%であった。

100mmセルの場合、 k_{do3} が0.605(abs・L/mg)であることより、溶存オゾン濃度0.01(mg/L)は0.006(abs)に相当し、連続測定において0.01(mg/L)の測定は可能であると考えられる。溶存オゾン濃度測定上限値に関しては、試料水のE253.7がUV_{org}とUV_{do3}の和であるため、オゾン処理水中のUV_{org}に左右される。

本装置(50mmセル)でのオゾン処理水のE253.7測定チャートを図5に示す。試料から対照水への切換時の安定化時間は約1分程度であったが、対照水から試料水への測定切換時は、セル内の残留チオ硫酸ナトリウムの影響で約2分程度を要した。本装置は単一検出部のため、試料と対照水の測定を交互に行うこととなるため、現状の測定間隔は4分程度となる。

6. まとめ

今回チオ硫酸ナトリウム添加機能を有した紫外線吸収式溶存オゾン濃度計を試作し、オゾン処理水中の溶存オゾン濃度と紫外線吸光度の同時測定について実験検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 溶存オゾン濃度指示値は、0.00~1.76(mg/L)の濃度範囲でインジゴ法による手分析値とよく一致した。
- (2) 紫外線吸光度はエアレーションに見られる脱オゾン時の減少はなく、手分析値とよく一致した。
- (3) オゾン処理水の溶存オゾン濃度と紫外線吸光度の同時測定が可能になった。

紫外線吸光度はトリハロメタン生成能と相関が高い水質指標であり、オゾン処理の処理性の評価手段となる。今回開発した紫外線吸光度を自動計測できる溶存オゾン濃度計を用いることで、溶存オゾン濃度だけでなく紫外線吸光度もオゾン処理制御指標として用いることができ、オゾン処理制御方法の選択肢が広がると考える。

今後は、測定データの蓄積、測定間隔の短縮化、妨害因子の検討、長期連続運転における安定性などについてさらに実験検討を重ねていき、完成度の向上に努めていきたい。

<参考文献>

- 1)、2) 日本水道協会：「上水試験方法1993年版」、p.221~227、1993