

紫外線分解法を用いた全窒素・全リン計および2成分計

山田 壽紀*、平田 秀一*、福嶋 良助*、長島 珍男**

* 株式会社 堀場製作所
京都市南区吉祥院宮の東町2

** 工学院大学 工学部応用化学科
東京都八王子市中野町 2265-1

概要

閉鎖性水域での水質悪化の要因とされる窒素・リンについては、今後は総量規制も検討されており、自動計測器に対する期待もますます高まっている。

全窒素・全リンの測定での前処理法としては JIS (*1) においてペルオキシ二硫酸カリウムを用いた 120°C 加熱分解法等が採用されている。しかし、より温和な条件での前処理法として演者らは紫外線分解法について検討を行い、自動計測器として製品化することに成功した。

本研究では紫外線分解法における全窒素・全リンの前処理法について、反応時の共存物質による妨害影響について検討を行い、実使用上の課題にならない知見が得られた。

また 1 時間に全窒素・全リンの 2 成分を計測できる自動計測器の製品化にも成功したことから、この自動計測器を用いた各種試料の測定結果についても併せて報告する。

キーワード

紫外線、全窒素、全リン、有機物、海水

1 紫外線分解法による全窒素分析法

1.1. 実験

全窒素の自動計測器は (株) 堀場製作所製自動全窒素測定装置 TONA-200 を用い、紫外吸収スペクトルの測定には (株) 日立製作所製分光光度計 U-3410 を用いた。

全窒素の測定フローを図 1 に示す。また、いずれの共存影響の測定に際しても、窒素標準試料は硫酸アンモニウムとした。

1.2. 有機物影響

有機物として D-グルコースを用い、それを共存させた標準試料サンプルを測定した。その結果を図 2 に示す。グルコース濃度の増加により指示値の上昇が見られたが、回収率は軽減しており、グルコースの酸化反応により酸化剤が消費され回収率が低下する一方で、紫外吸収のあるグルコースの反応中間体が生成していることが考えられる。しかし、分解時間を延ばすことにより、その影響が軽減できることも併せて見いだした。

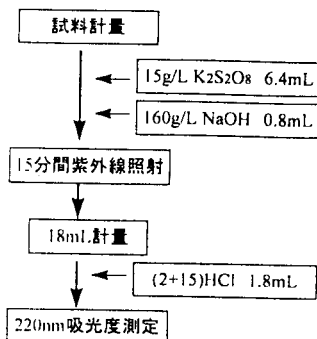


図1 紫外線分解法による全窒素測定フロー

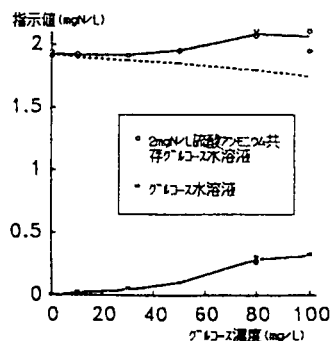


図2 グルコースの共存影響

1.3.海水影響

全窒素測定での海水影響としては臭化物イオン（およびその酸化体）の紫外吸収が挙げられる。

臭化物イオンおよびその酸化体である臭素酸イオンは紫外部に強い吸収を持つため、定量方法のうち、紫外線吸光度法では避けられない妨害となる。そこで、海水についてはサンプルの導電率を測定してサンプル中の海水濃度を算出し、予め人工海水で測定した検量線により補正を行なうという方法により手分析値とよく一致することを見いだした。（図3および図4）

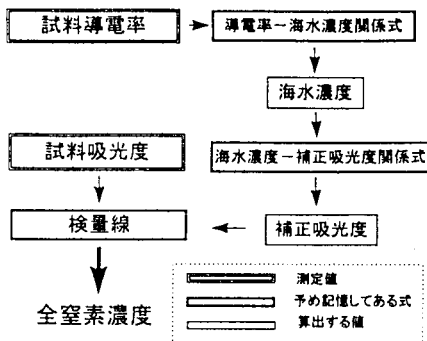


図3 海水補正機能

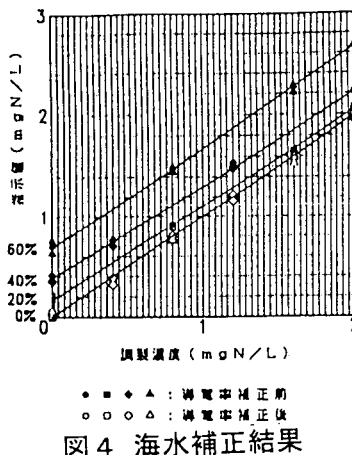


図4 海水補正結果

2 紫外線分解法による全りん分析法

2.1. 実験

全リンの自動計測器は（株）堀場製作所自動全リン測定装置 TOPA-200 を用い、吸収スペクトルの測定には（株）日立製作所製分光光度計 U-3410 を用いた。全リンの測定フローを図5に示す。また、いずれの共存影響の測定に際しても、リン標準試料はピロリン酸ナトリウムおよびAMP（アデノシン5'-リン酸二ナトリウム）とした。

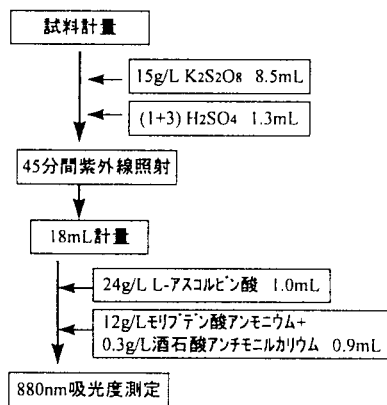


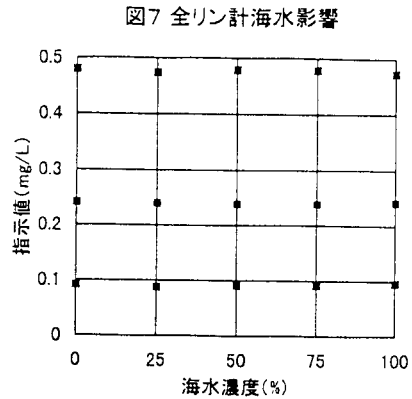
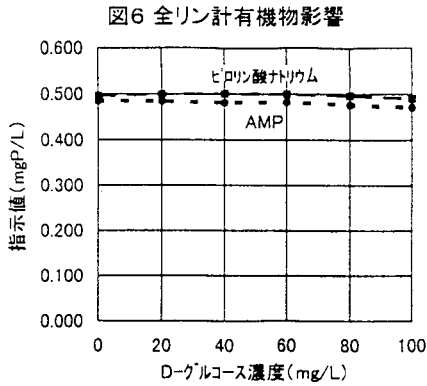
図5紫外線分解法による全リン測定フロー

2.2.有機物影響

有機物としてD-グルコースを用い、それを共存させた標準試料サンプルを測定した。その結果を図6に示す。グラフより、加水分解により分解するピロリン酸ナトリウムでは影響がほとんどないのに対し、酸化分解により分解するAMPではグルコースの酸化反応により酸化剤が消費されるため、AMPではグルコース濃度の上昇と共に回収率が漸減している。しかし、その影響度合いはリン濃度に対して200倍の濃度の有機物が共存する場合でも指示値の減少は5%FS以内であることが分かった。

2.3.海水影響

全リン測定での海水影響としては臭化物イオンの酸化による影響が考えられる。塩化物イオンは酸化反応により塩素となることから酸化剤の消費および発生した塩素による発色妨害があげられる。そこで人工海水の共存下でサンプルの回収率を求めたところ、100%人工海水のサンプルでも影響が小さいことを見出した。（図7参照）これは反応が開放系で行われているため、酸化で発生した塩素が系外に出るためと考えられる。



3 全窒素・全リン2成分計

3.1.装置概要

2成分計は全窒素計と全リン計を組み合わせたもので、1時間に全窒素と全リンの2成分を同時に測定することができる。測定フローを図8に示す。測定フローはサンプル採取後、全窒素・全リンの測定レンジに合うように希釈し、それぞれ全窒素・全リンの分解条件に合わせた反応槽で紫外線酸化分解し、全窒素は紫外線吸収、全リンは発色後の吸収測定を行い、濃度を求めるものである。

3.2.サンプル測定結果

サンプルとして、事業所排水の最終放流水を測定した結果を表1に示す。いずれも手分析値と良い一致を示している。

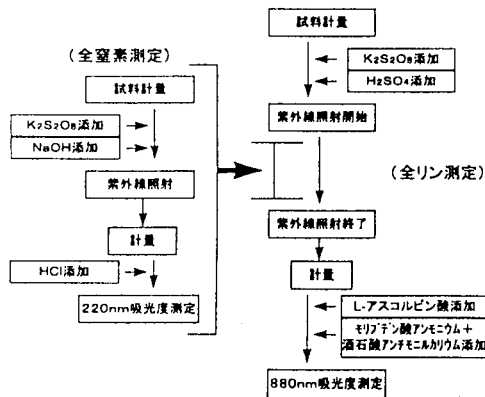


図8 全窒素全リン2成分計測定フロー

表1 紫外線分解法による実試料の全窒素・全リン測定値 (n=2)

種別	全窒素		全リン	
	測定値(mgN/L)		測定値(mgP/L)	
実試料	紫外線法	JIS法	紫外線法	JIS法
A湖沼	0.28	0.27	0.014	0.018
事業所A・一般排水	2.19	2.30	0.218	0.221
事業所B・一般排水	5.69	5.56	1.90	1.91
下水処理場・処理水	12.95	12.82	2.88	3.00

(参考文献) (*1) 日本規格協会 JIS K0102-「工場排水試験方法」167 および 179 (1998)