

フローインジェクション分析法を適用した全窒素・全りん自動測定装置の開発

安江知明* 北奥清行* 青山佳司** 駒沢健司***

* 横河電機(株) 環境システム営業本部 技術部
** 横河電機(株) 環境機器事業部 営業部
*** 横河電機(株) 環境機器事業部 技術部
東京都武蔵野市中町2-9-32

概要

キャピラリ加熱加圧フローインジェクション法(FIA: Flow Injection Analysis)を適用した全窒素・全りん自動測定装置を開発した。全窒素については、前処理でサンプルに水酸化ナトリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を添加して加熱分解させ、生成した硝酸イオンを紫外線吸光光度法で測定する方法を用いた。全りんについては、前処理に硫酸-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を添加し加熱分解させ、生成したりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する方法を用いた。これらの測定法を組み合わせ、幅広いレンジに渡りサンプルを希釈すること無く、全窒素・全りんを短時間で一挙に測定する事が可能となった。計器の概要及び下水処理水での試験について紹介する。

キーワード

全窒素 全りん フローインジェクション 下水処理水

1. はじめに

工場排水や生活排水等に含まれる窒素やりんを含む化合物は、富栄養化による赤潮等の発生を引き起こし、自然環境破壊の原因の一つとなっている。また、排水基準の強化に伴い、総量規制項目として全窒素・全りんが、新たに追加される可能性が高い。これに伴い、下水道プラントにも高度処理設備を導入する必要性が増し、現状よりきめ細かいプロセス・排水管理が必要不可欠になると想定される。

現状の全窒素と全りんの測定は JIS K0102 工場排水試験法(手分析)によるため、現場でサンプルを採取してから分析室へ運ぶ手間、さらに分析操作自体に1時間程度かかる。このような理由から、プロセス制御に用いることも困難であった。

今回、開発の計器は、全窒素と全りんを15分で一挙に測定するオンライン自動測定装置であり、先に挙げた問題点を解消し得るものである。

本計器は、測定原理として JIS K0102 工場排水試験法の中の紫外吸光光度法、及びペルオキシ二硫酸カリウム分解法とモリブデン青吸光光度法を用いており、JIS法に準拠している。

2. 測定原理

キャピラリ加熱加圧フローインジェクション分析を適用した、測定フローを図1に示す。

サンプルは、最初に粗大な濁質分を砂ろ過(前処理装置)によって除去され、試料注入バルブへ送られる。サンプルループ内に採取された、数十 μ lのサンプルは、分析周期毎にキャリア液の流れに乗せられる。

A点で、反応液1の水酸化ナトリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液と合流し、160℃に加熱されたキャピラリチューブへ送られる。窒素化合物は、ここで加熱分解され、硝酸イオンに変わる。その後、紫外吸光検出器（波長220nm）で硝酸イオンのピークとして検出され、全窒素濃度に換算される。

引き続き、サンプルは、全窒素測定後に、B点において反応液2の硫酸-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液と合流し、180℃に加熱されたキャピラリチューブへと送らる。りん化合物はここで加熱分解され、オルトリン酸イオンとなる。次に、生成したこのりん酸イオンに、C点において反応液3のモリブデン酸アンモニウム溶液、D点において反応液4のアスコルビン酸溶液を合流させ、発色させた後、可視吸光検出器（波長880nm）でモリブドリン錯体のピークとして検出され、全りん濃度に換算される。

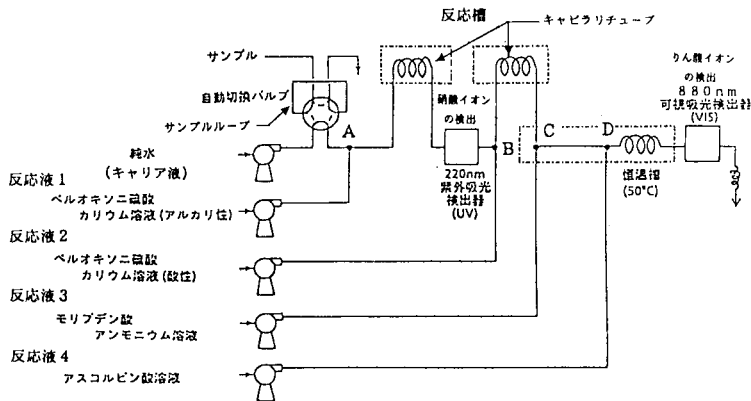


図1 全窒素・全りん自動測定装置の測定フロー

3. 装置構成

図2に装置構成の概略を示す。

本計器は、次の3つのユニットから構成される。

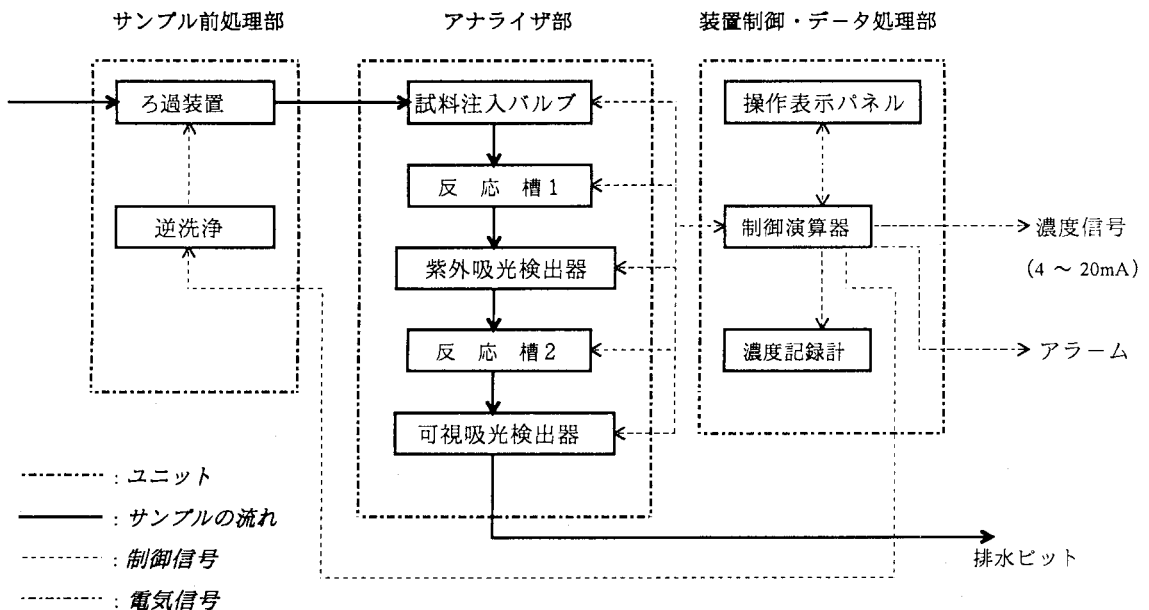


図2 装置構成ブロック図

1) サンプル前処理部

サンプルを砂ろ過装置にてろ過し、ろ液をアナライザ部へ供給する。

また、砂ろ過装置は、分析周期毎に浄水で逆洗浄される。

2) アナライザ部

キャピラリ加熱加圧フローインジェクション法により、サンプルを加熱分解、発色反応させ、吸光検出器により、ピーク信号として出力する。

3) 装置の制御とデータ処理部

検出器から得られた、ピーク信号を演算し、全窒素濃度、全りん濃度への換算を行う。

また装置全体の制御と状態表示も行う。

4. 計器の性能

4.1 直線性

全窒素0から20 mg/lと全りん0から2 mg/lを含む標準液を測定した。

なお、全窒素の標準液は、硝酸カリウムより、全りんの標準液は、りん酸二水素カリウムより調製した。使用した標準液を、表1に示す。

また、標準液No.5を測定した時のピーク信号を

図3に示す。

標準液No	全窒素濃度(mg/l)	全りん濃度(mg/l)
1	0	0
2	1	0.5
3	5	1
4	10	1.5
5	16	2
6	20	0

表1 使用した標準液

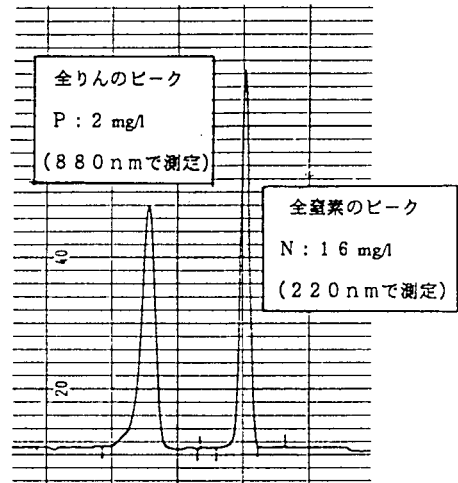


図3 標準液No.5のピーク信号

標準液の測定結果を図4に示す。

これらの図より、全窒素、全りん共に測定範囲内で良好な直線性が得られていることが確認された。

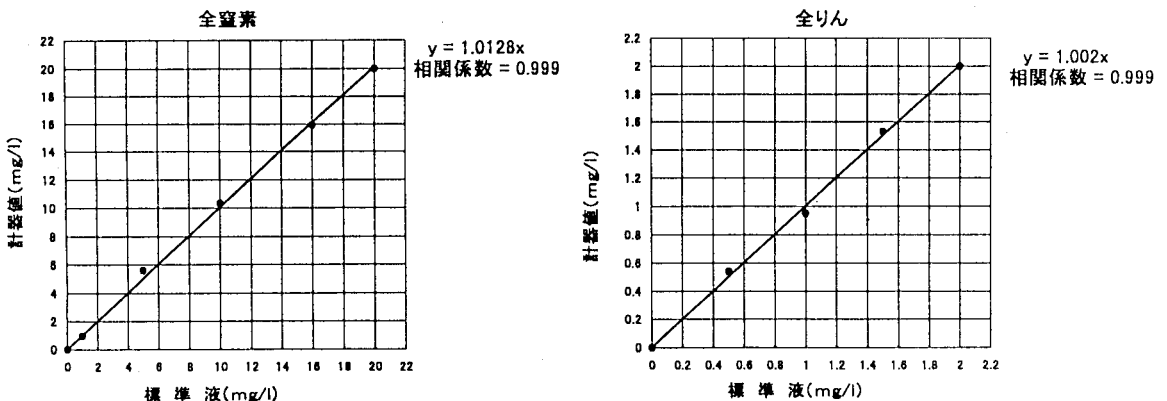


図4 直線性試験結果

4.2 繰り返し性

全窒素として16 mg/l 相当の硝酸カリウム、全りんとして1.6 mg/l 相当のりん酸二水素カリウムを含む標準液を10回繰り返し測定した。

この結果、変動係数にして、全窒素で0.56%、全りんでは1.37%と良好であった。

4.3 回収率

全窒素、全りん共に10 mg/l 相当含まれる各種化合物の水溶液を測定し、標準液に対する各種化合物の回収率を求めた。結果を表2と表3に示す。

全窒素においては、87.6%から99.5%の回収率が得られ、全りんにおいては、84.8%から96.1%が得られ、共に良好な回収率を示した。

全窒素		
化合物	測定値 mg/l	回収率 %
硝酸ナトリウム	10.00	100.0
亜硝酸ナトリウム	9.95	99.5
硫酸アンモニウム	9.33	93.3
L-グルタミン酸ナトリウム	9.64	96.4
尿素	9.01	90.1
スルファニルアミド	8.76	87.6

表2 窒素化合物の回収率

全りんP		
化合物	測定値 mg/l	回収率 %
りん酸二水素ナトリウム	10.00	100.0
ピロりん酸ナトリウム	9.29	92.9
トリポリりん酸ナトリウム	8.94	89.4
グリセロりん酸ナトリウム	8.48	84.8
フェニルりん酸	9.59	95.9
AMP	9.59	95.9
7-デオキシ-5'-リン酸二ナトリウム	10.00	100.0
ADP	10.00	100.0
7-デオキシ-5'-リン酸二ナトリウム	9.61	96.1
りん酸ジエチル	9.61	96.1

表3 りん化合物の回収率

5. フィールド試験

本計器をA市B下水処理場に設置し、下水処理水をオンラインで測定した結果を紹介する。

5.1 JIS法との相関

本計器のオンライン測定中に、計器によるサンプル採取のタイミングに合わせて、手分析用のサンプルを採取し、JIS法で測定した。この時の手分析値との相関を図5に示す。

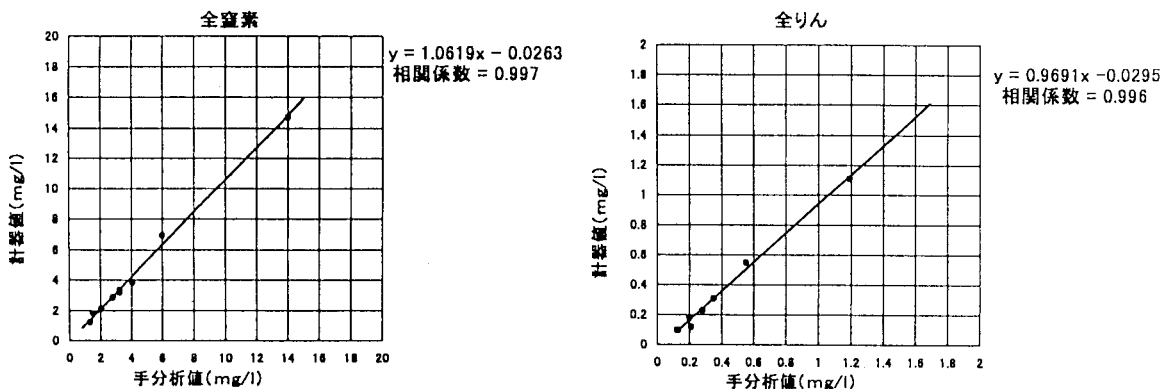


図5 手分析値との相関

相関係数 (r) は、全窒素で $r = 0.997$ 、全りんでは $r = 0.996$ となり、共にJIS法との間に高い相関が認められた。

5. 2 長期安定性

図6は、計器による実サンプル連続測定期間中、同一濃度の標準液を測定し、計器の指示値の安定性を確認したものである。

全窒素、全りん測定共に、計器値スパン感度の変化は、測定レンジの±5%以内に収まっており、4ヶ月以上に渡って計器の校正は不要であった。

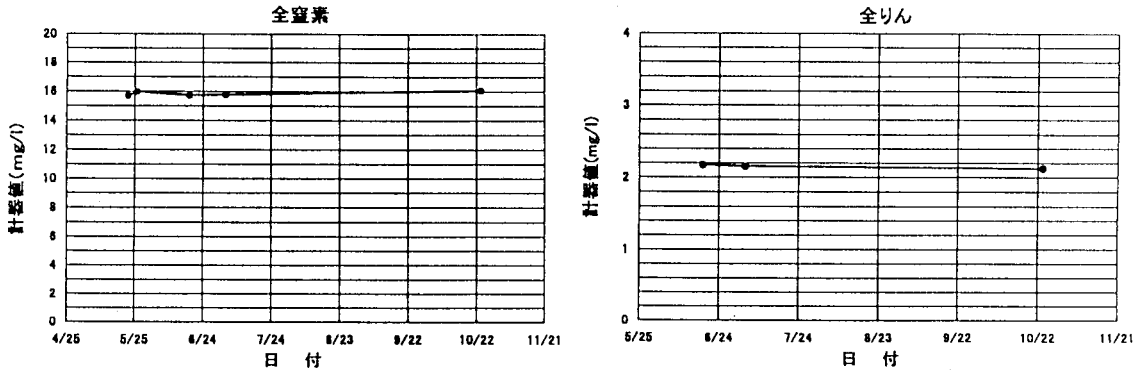


図6 計器の長期安定性

5. 3 高度処理水の連続測定結果

本計器のB下水処理場における、オンライン連続測定の結果を図7と図8に示した。

図7は、高度処理水の全窒素の濃度変動を見たものである。

全窒素濃度は、一日を周期として、濃度が変動していることが分かる。

また、日ごとに、最高濃度又は、最低濃度自体に差はあるものの、その日の最高濃度に達する時間帯と、その日の最低濃度に達する時間帯は、どの日をとってもほぼ一致している。

図8は、全窒素と同じサンプリングポイントにおいて、全りんの濃度変動を見たものである。

全りんの測定結果は、全窒素測定時のような、周期的な濃度変動は見られなかった。

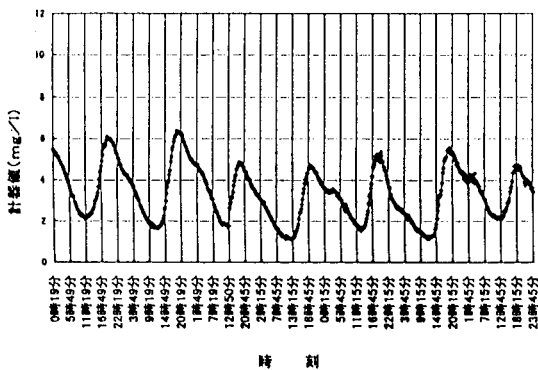


図7 全窒素の濃度変動

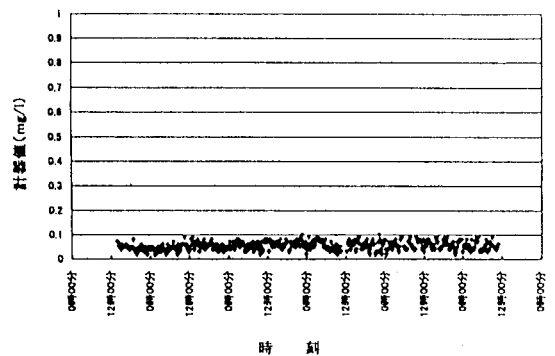


図8 全りんの濃度変動

6. まとめ

キャピラリ加熱加圧フローインジェクション法を適用した、全窒素・全りん自動測定装置の開発を行った。

本計器は、標準的な化合物の測定及び、フィールド試験での実サンプル測定共に、実用に十分な結果が得られた。

長期のフィールド試験においても、感度ドリフトが見られず、安定稼動する事が実証された。

また、この間、吸光検出器のランプ、試料注入バルブ及び試薬ポンプのシール材等の保守部品の交換は無く、メンテナンス性が高いことも確認された。

実サンプルを用いた、JIS法との相関性試験においても、計器値とJIS法とに高い相関が得られ、本計器は、手分析の代替として使用可能である事が確認できた。

今回、フィールドでは下水処理水のみでの測定であったが、本計器は2流路測定も可能であり、今後は、流入水と下水処理水とを、自動的に切換ながら測定を行い、必要量に応じた曝気風量等を制御するなど、オンラインプロセス制御への適用も期待される。