

FIA (フローインジェクション) 法・化学発光法を用いた アンモニア計の開発

久住 美代子、四元 浩、藤生 昌男、花輪 剛

(株)明電舎 研究開発センター 総合研究所 環境研究部
東京都品川区大崎 2-1-17

概要

浄水場の原水や工程水などに溶存するアンモニア性窒素を高感度、短時間で測定できるアンモニア計を開発した。測定方式はFIA (フローインジェクション) 法と化学発光法を使用している。試料水中のアンモニアと試薬の反応より生成されたクロラミンが気相へ分離され、加熱酸化により一酸化窒素ガスに変化する。この一酸化窒素ガスとオゾンガスの反応より生じる光を測定する。この装置の特長は、FIA法を採用しているため短時間測定が可能である(最短5分間)、検出器は気相中で測定するため試料水の汚れの影響を受けない、などが挙げられる。

キーワード

アンモニア、FIA (フローインジェクション) 法、化学発光法

1. はじめに

近年、浄水場の水源である湖沼や河川には、流域の人口の増加や産業の高度化により、生活排水や種々の化学物質などが流入し、水質が年々悪化している。特に都市河川では、流域の生活排水や下水処理水の流入により、有機物やアンモニア性窒素の濃度が高く、季節変動も大きい。このような水源から取水する場合、有機物やアンモニア性窒素の変動に伴う適切な運転が浄水管理に求められる。浄水場施設では、原水中のアンモニア性窒素を除去するために、塩素注入制御を行っている。塩素注入量は主にアンモニア性窒素の影響を受けるため、その濃度を直接測定していることが適切な塩素注入制御に必要な。そこで筆者らは、浄水場の原水や工程水に溶存するアンモニア性窒素を迅速に精度良く測定できるアンモニア計の開発を行った。以下にその概要を報告する。

2. 測定原理

浄水場の原水や工程水中のアンモニアを迅速に測定するために、フローインジェクション法(FIA法)と化学発光法を組み合わせる測定方式を採用した。FIA法は、細管中を一定の流量で流れている試料へ一定量の試薬を注入し、下流側に設けた検出器で目的成分を分析する方式で、簡便および迅速性と精度の良さが特長である。一方、化学発光法は目的成分と試薬を反応させ、その際生じる化学発光を光電子増倍管で受光し測定を行う方法で、高い感度と選択性が特長である。また上水試験方法ではアンモニア性窒素の測定法として、感度、精度ともに良好であることから1-ナフトール法が採用されている。この方法はアルカリ条件下で、アンモニウムイオンと次亜塩素酸イオンとの反応によりクロラミンを生成させ、その生成物質を検出する方法である。本計測器ではこの方法に準じて、試薬にアルカリ性の次亜塩素酸ナトリウムを使用した。

アンモニア計の測定フローを図1に示す。測定フローは水中のアンモニアと試薬との反応（液相反応部）と、その反応で生成したガスの測定（気相反応部）に分かれる。

試料定量ポンプで試料水を常時連続的に定量供給する。アンモニア濃度測定時には、試薬定量ポンプとインジェクションバルブを組み合わせ動作させて試薬をパルス的に試料水中へ微量注入する。その後内径数ミリのテフロンチューブからなる混合コイルで試薬と試料水を混合反応させる。次にガラス管を傾斜させた気液分離管（20φ程度）で、試料水中のアンモニアと試薬の反応生成物であるクロラミンを気相中に拡散させて分離し、これを清浄空気により気相反応部へ送り込む。一方、気液分離管に入った液は、廃液として廃液定量ポンプで排出される。

気相反応部では、クロラミンを加熱酸化炉（600℃）で一酸化窒素（NO）ガスへ変換させる。その後、化学発光部においてNOガスとオゾンが反応した際生ずる微弱な光を光電子増倍管で測定信号として検出する。この時、化学発光部へ送られるガス中の水分は、測定に影響を及ぼすため、水分除去チューブで予め除去しておく。

一酸化窒素濃度と光電子増倍管測定信号出力は比例関係にあり、さらに、試料水中のアンモニア性窒素濃度も比例関係にある。したがって、予めアンモニア標準液濃度と測定信号出力との関係を計測器内蔵の制御演算部で設定しておくことにより、試料水中のアンモニア性窒素濃度を演算出力できる。

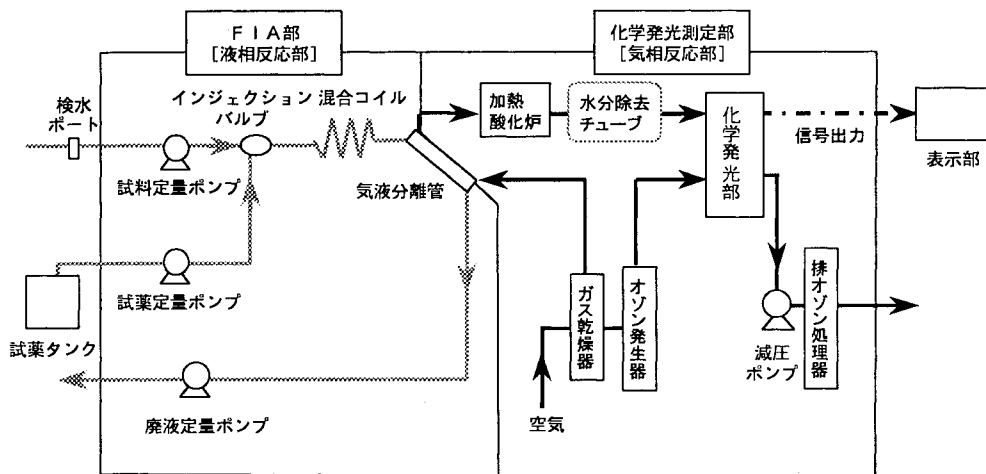


図1 測定フロー

3. アンモニア計の構成

図2に本計測器の構成の概略を示す。本計器は次の3つのユニットから構成される。

- ① FIA部（液相反応部）：FIAを用いて試料水と試薬を混合反応させ、反応物質を気相中に拡散分離する。
- ② 化学発光測定部（気相反応部）：FIA部で分離した生成ガスを加熱酸化、化学発光させ、光電子増倍管により測定信号として検出する。
- ③ 表示操作部及び電気制御部：測定信号を演算し、アンモニア性窒素として換算し表示する。また装置全体の制御、状態表示、計測値表示を行う。

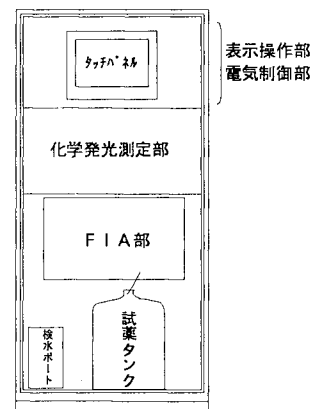


図2 本計測器の構成

4. 計測器の性能

4. 1 アンモニア計の出力特性

アンモニア性窒素標準液 (NH₄Cl) を用いてアンモニア計の出力特性を確認した。アンモニア性窒素濃度は、0.02、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/Lとした。図3に測定結果を示す。図3の横軸に標準液濃度、縦軸に化学発光測定部から出された応答強度を示した。図3より、0.02 mg/Lから2 mg/Lの測定範囲内で良好な直線性を得られることが確認された。

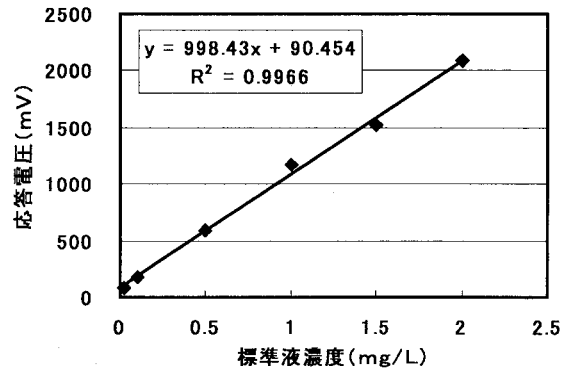


図3 計測器の出力特性

4. 2 試料水での相関

本計測器の測定精度を調べるために、試料水を用いて手分析値との比較を行った。試料水は浄水場の原水となる河川、井戸、湖沼から採水した。試料水中のアンモニア性窒素濃度が低かったので、濃度にばらつきをもたせるため試料水にアンモニア性窒素標準液を添加し、0.05 mg/Lと1.0 mg/L付近の濃度になるよう調製した。手分析は、上水試験方法の1-ナフトールによる吸光度法に準じた。

結果を図4に示す。図4の横軸に手分析値、縦軸に本計測器の計測値を示した。計測器値と手分析値の誤差は±0.1 mg/L以内であり、相関係数もR²=0.992と良好な結果を示した。

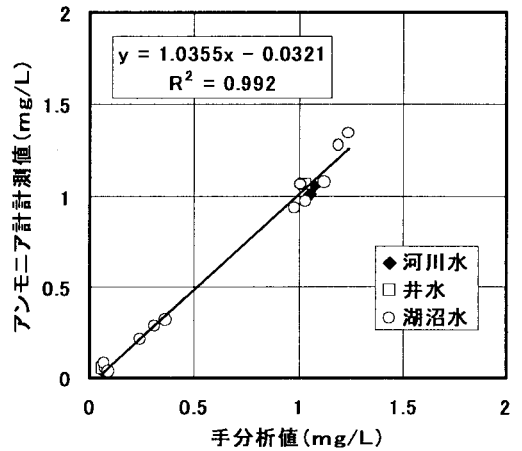


図4 試料水での相関

4. 3 試薬の安定性試験

本計測器はオンライン計測を目的としているため、使用試薬(次亜塩素酸ナトリウム)も長期に安定していることが望ましい。そこで試薬の安定性を確認する試験を行った。試験開始日(経過日数0日)に調製した試薬(試薬0とする)を用いて定期的に測定し、その測定出力の評価を実施した。試薬0は、遮光ビンに入れ、室温保存した。定期試験日には、試薬0と試験日当日に調製した試薬(基準試薬とする)を用いて、アンモニア性窒素標準液(濃度2 mg/L)と調製水(河川、湖沼より採水した試料水にアンモニア性窒素標準液を添加して濃度調製した)を測定し、その応答電圧、繰り返し測定精度(CV値)の比較を行った。経過日数150日まで試験を行い、その間の室温は15~26℃であった。

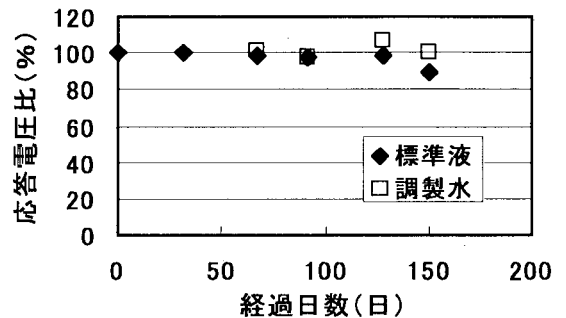


図5 応答電圧比の推移

図5に応答電圧比の結果を示す。図5の縦軸の応答電圧比は、基準試薬による応答電圧を100%とし

図5に応答電圧比の結果を示す。図5の縦軸の応答電圧比は、基準試薬による応答電圧を100%とし

た時の試薬0による応答電圧の比である。その結果、調製水の応答電圧比は経過日数150日までほぼ100%であった。しかし標準液の応答電圧比は経過日数128日目まではほぼ100%であったが、経過日数150日では89.1%に低下した。また試薬0を用いた測定値の繰り返し精度は、経過日数150日まで10%以内であった。以上より試薬は遮光保存、室温放置で4ヶ月間は使用することが可能であることが確認された。

4.4 試料水温の影響

試料水温が測定値に与える影響の調査を行った。標準液の水温を10、20、30、40℃に調整し、各々の応答電圧を測定した。図6の「温度調整なし」に水温30℃の応答電圧を100%とした時の応答電圧比の結果を示す。30℃を基準とすると40℃ではほぼ同じであったが、20℃では10%、10℃では20%、応答電圧が減少した。このことは反応系の温度調整の必要性を意味する。そこで反応系上重要である気液分離管を30℃に温度調整し、水温の変化に対する効果をみた。標準液を5、30℃に調整した結果を

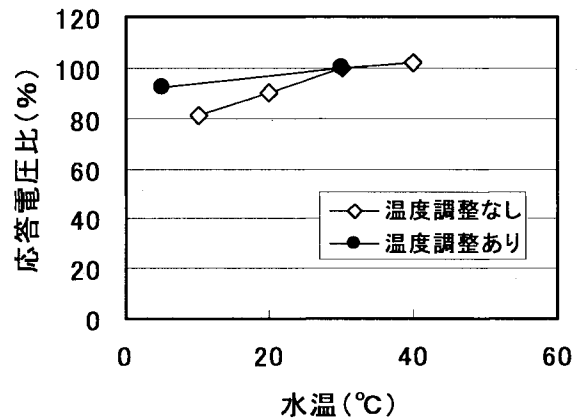


図6 水温の影響

図6の「温度調整あり」に示す。水温5℃の応答電圧は30℃の約8%減少となった。以上より気液分離管を30℃に温度調整することにより、水温による測定値への影響は改善された。

5. まとめ

FIA法と化学発光法を使用したアンモニア計の開発を行った。その結果、

- 0.02~2 mg/Lの測定範囲内で良好な直線性を得られた。
- 試料水での相関性試験の結果、計測器値と手分析値に高い相関性が得られた。
- 試薬の安定性試験の結果、4ヶ月間は室温保存で使用可能であることが確認された。
- 気液分離管を30℃に温度調整することにより水温による測定値への影響は改善された。

また本計測器の主な仕様を表1に示す。

表1 主な仕様

測定対象	浄水工程水（原水、沈殿水、ろ過水など）
測定項目	水中のアンモニア性窒素
測定方式	FIA、化学発光法
測定範囲	0~2 mg/L (有効測定範囲 0.02~2 mg/L)
繰り返し精度	±5% F S以内
使用試薬	次亜塩素酸ナトリウム溶液 (試薬注入量 50 μL / 1検体)
測定間隔	最短測定周期 5分
試料採水量	5 mL / 分 (連続通水)
外形寸法	W600×H1700×D700(mm)
使用電源	AC100V、単相、50/60Hz、600VA 以下

6. おわりに

本計測器は、浄水場の原水や工程水中のアンモニア性窒素のモニターや、塩素注入量制御への適用に有効と考えられる。またFIA部の構成や試薬の種類を追加することにより、同様の測定原理で硝酸や亜硝酸性窒素を測定可能な三態窒素計として適用することができる。