

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

紫外線酸化分解法を用いた全窒素、 全りん測定装置

Total Nitrogen Monitor and Total
Phosphorous Monitor

福嶋良助・平田秀一

Ryousuke FUKUSHIMA, Syuichi HIRATA

(Pages 33-40)

株式会社 堀場製作所

紫外線酸化分解法を用いた全窒素, 全りん測定装置

Total Nitrogen Monitor and Total Phosphorous Monitor

福嶋 良助, 平田 秀一
Ryousuke FUKUSHIMA, Syuichi HIRATA

【要旨】

富栄養化による赤潮や青潮の原因物質の一つとして窒素やりんが取り上げられており、その規制が本格的に検討されている。すでに実施されている有機汚濁負荷量と同様、いずれは総量規制への移行も見込まれている。

環境保全を推進するには高性能で信頼性の高い計測器が不可欠であり、特に、広く一般に使用されるためには、使い易くコストの低い測定器の提供が大切になってくる。

ホリバでは、このようなニーズをもとに、新しく紫外線酸化分解法を用いた全窒素計, 全りん計を開発した。標準物質や実試料の測定、フィールドでの実装試験の結果から、日本工業規格 (JIS K 0102) による測定結果とよく一致することが確認できた。本稿では、測定原理、装置の構成、特長、仕様ならびに性能評価の結果を紹介する。

Abstract

In recent years, substantial restrictions have come to be placed on nitrogen and phosphorus as causative substances of red and blue tides arising from eutrophication. In either case, the movement towards the restriction on total volumes is in sight just like the restrictions currently being implemented on organic contamination loads.

High-performance, highly reliable analyzers are indispensable for promoting environmental safety. In particular, the supply of an easy-to-use, low-cost analyzer is important for wider and more general application.

HORIBA has developed the total nitrogen and total phosphorus monitors in response to these needs. These monitors apply the new methodology of ultraviolet oxidization decomposition. From the measurement and field testing results of standard substances and actual samples, we have been able to prove that results satisfactorily match measurement results compliant with JIS standard K 0102. This paper introduces the measurement principles, configurations, features, specifications and results of evaluating the performance of these two monitors.

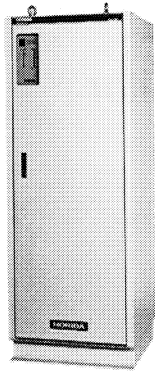


図1A 全窒素計 (TONA-200)
External view of total nitrogen monitor
TONA-200

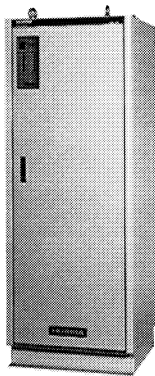


図1B 全りん測定装置 (TOPA-200)
External view of total phosphorous monitor
TOPA-200

1. はじめに

閉鎖性水域では、富栄養化によってプランクトンや藻類が異常に増殖して赤潮や青潮の原因となっている。その原因物質の一つとして窒素やりんが取り上げられているが、それらの主な排出源が第一次産業や生活排水であることが、汚濁防止を難しくしている。また、閉鎖性水域において一旦汚濁が進行すると、水質の回復には時間がかかる。そこで、湖沼に対して、昭和57年に環境基準が改正され、2年後には湖沼水質保全特別措置法が制定されて具体的に規制が始まった。まず、琵琶湖を始めとしていくつかの湖沼が指定され、関係自治体は全窒素計、全りん計を導入して水質の監視を始めた。さらに平成5年には、海域にも規制対象が広がられた。

全窒素計や全りん計は、すでに一部の自治体で導入されているが、今後、民間企業も含めて広く普及していくためには、安価で使い易い計測器が必要となる。しかし、現在市販されているものの多くは、このニーズに対応できていない。そこで当社では、紫外線酸化分解法を使った、保守性が高く、ランニングコストの低い自動全窒素測定装置 (TONA-200) (図1A)、自動全りん測定装置 (TOPA-200) (図1B)を開発した

2. 全窒素・全りんの測定法

水中では、窒素やりんは種々の形態で存在している。窒素やりんの全量を測定するためには、窒素化合物やりん化合物に前処理を行って、ある一つの形態に変換した後定量する方法が採られている。このことから、全窒素や全りんを測定するには、(1)前処理の方法、(2)定量法の二点が重要な技術的ポイントになる。

2.1 全窒素の測定法

(1)前処理方法

全窒素測定における前処理方法は、「湿式酸化法」と「熱分解法」の二つに大別される。

「湿式酸化法」は、試料に酸化剤を添加して酸化分解を行い、窒素化合物を全て硝酸イオンに変換する方法で、JISには、酸化剤であるペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を試料に加え、120℃で30分間加熱する酸化分解法が記載されている¹⁾。また、これをフローインジェクション分析法に適用した例も報告されている²⁾。そのほか、試料に酸化剤などの試薬を添加して紫外線を照射し、酸化分解させる方法も提案されている³⁾。

一方、「熱分解法」は、試料を高温で触媒分解して一酸化窒素などを生成させる方法で、熱分解法としてJISに採用されている¹⁾。

(2)定量法

湿式酸化で前処理を行ったときは、生じた硝酸イオンの220nm付近の紫外吸収の測定¹⁾、または、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元してナフチルエチレンジアミン吸光度法¹⁾で定量する。

熱分解で窒素化合物を一酸化窒素に変換したときは、これをオゾンと反応させて生じる化学発光の強度を測定して定量することができる¹⁾。

2.2 全りんの測定法

(1) 前処理方法

全りん測定では、前処理によってりん化合物をオルトリン酸イオンとする。

ペルオキシ二硫酸カリウムを酸化剤に用い、試料を120℃で30分間加熱する酸化分解法がJISで採用されており⁴⁾、これもフローインジェクション法への適用が検討されている²⁾。

そのほか、オゾン⁵⁾、マイクロ波⁶⁾、紫外線⁷⁾を利用して前処理を行う方法も、それぞれ報告されている。

(2) 定量法

オルトリン酸イオンがモリブデン(VI)との間につくる黄色の錯体(モリブデン黄)を還元剤と反応させて得られるモリブデン青の吸光度を測定してりんを定量する方法⁴⁾が一般的である。マラカイトグリーンと呼ばれる色素との間にさらに錯体を形成させて高感度化する方法も知られている⁸⁾。

また、モリブデン黄を電解還元し、その還元電流から濃度を求める方法も報告されている⁹⁾。

3. TONA-200, TOPA-200の概要

3.1 普及型装置の必要性

自動計測器が普及するためには、以下に示すニーズに応える必要がある。

(1) 行政面からの要望

- ・測定結果が公定法とよく一致すること。
- ・高い稼働率が維持できる装置であること。
- ・広く普及するために、価格的な負荷が小さい装置であること。

(2) ユーザからの要望

- ・価格的な負荷が小さく、ランニングコストも低減された装置であること。
- ・維持管理が容易であること。
- ・稼働率が高いこと。
- ・排水系に対応できる性能を有する装置であること。

	TONA-200	TOPA-200
測定原理	アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解-紫外線吸光度法	ペルオキシ二硫酸カリウム・紫外線酸化分解-モリブデンブルー法
測定時間	30分間	←
測定レンジ	0～ 2mgN/L 標準測定レンジ 0～ 50mgN/L 1段希釈仕様 0～100mgN/L 2段希釈仕様	0～ 0.5mgP/L 標準測定レンジ 0～ 10 mgP/L 1段希釈仕様 0～250 mgP/L 2段希釈仕様
測定レンジ数	1レンジ	←
測定ポイント	1点 2～3点 (オプション)	←
再現性	±3%/FS以内(標準測定レンジ) ±4%/FS以内(1段希釈仕様) ±5%/FS以内(2段希釈仕様)	←
外部出力	測定値アナログ出力 (DC4～20/0～16mA 切替可) 装置状態接点出力 各種警報接点出力	←
外部入力	測定開始 校正開始 強制スタート 時刻修正	←
外形寸法	600×590×1600	←
重量	約150kg	←
電源	AC100V±10V 600VA 50/60Hz	←

表1 TONA-200, TOPA-200の主な仕様
TONA-200/TOPA-200 abridged specifications

3.2 測定原理

前項のニーズを満たすことができる装置とするため、TONA-200, TOPA-200では、前処理方法を紫外線酸化分解法とした。紫外線による酸化分解は比較的低温(100℃以下)・常圧下で行うため、分解容器の耐熱性や耐圧性の負担が軽減される。これまで、分解容器は高価なうえ劣化が激しく、維持コストや保守性の面で障害になっていたが、紫外線酸化分解法の採用により、それらの問題点は大幅に改善される。

それぞれの概略仕様を表1に示す。

(1) TONA-200

TONA-200の測定フローを図2に示す。

まず一定量の試料を採取する。ただし、濃度の高い試料の場合は希釈を行う。次に、ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を試料に加え、紫外線を15分間照射する。この過程で、窒素化合物は硝酸イオンへと酸化される。

分解後の溶液を一定量計量し、そこに塩酸を注入してpHを2~3に調整した後、220nmの紫外吸収を測定して全窒素濃度を算出する。

(2) TOPA-200

TOPA-200の測定フローを図3に示す。

計量した試料にペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を加えて紫外線を照射し、りん化合物をオルトリン酸イオンに変える。ここにモリブデン酸アンモニウム・酒石酸アンチモニルカリウムの硫酸溶液とL-アスコルビン酸水溶液を加えてモリブデン青を発色させ、880nmの吸光度を測定して全りん濃度を算出する。

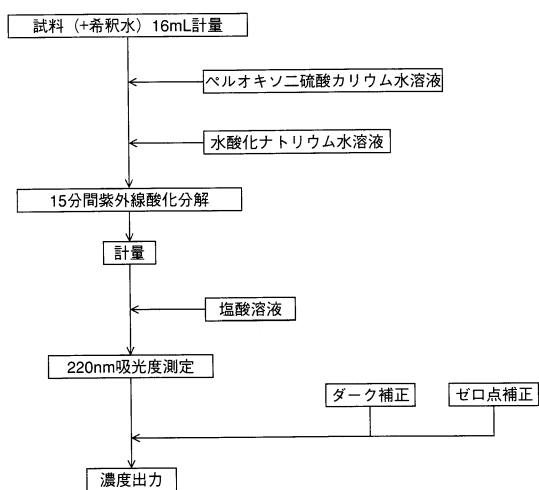


図2 TONA-200の測定フロー
TONA-200 Measurement flow chart

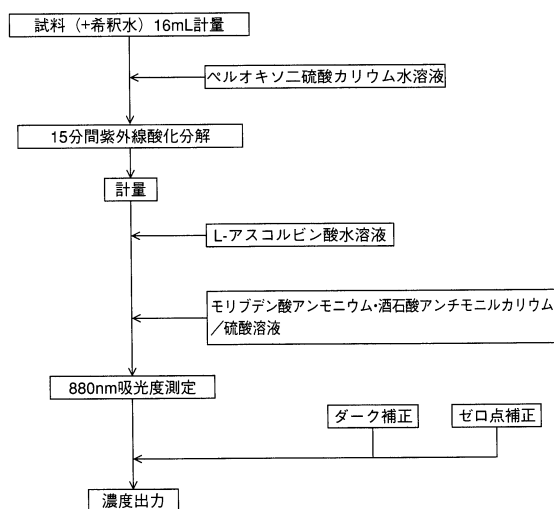


図3 TOPA-200の測定フロー
TOPA-200 Measurement flow chart

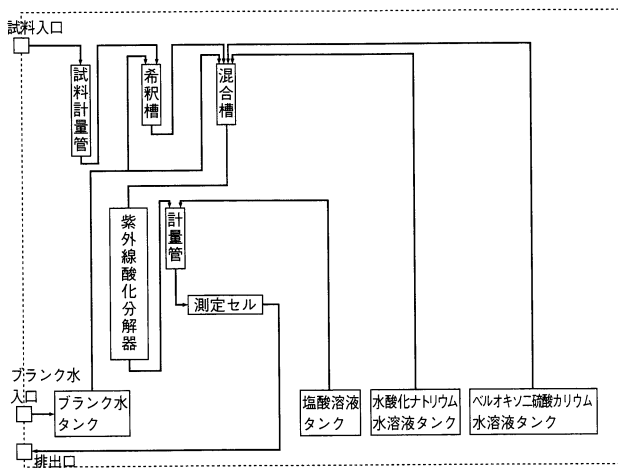


図4 TONA-200の装置ブロック
TONA-200 Analyzer block diagram

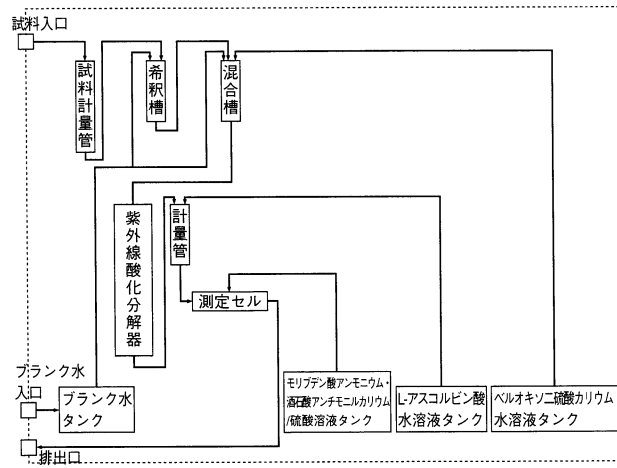


図5 TOPA-200の装置ブロック
TOPA-200 Analyzer block diagram

3.3 装置の構成

TONA-200とTOPA-200のブロック図をそれぞれ図4、図5に示す。両装置の構成要素は共通部分が多い。

これらの構成要素のうち技術的なポイントについて、簡単に説明する。

(1) 試料計量

試料の計量には、当社の自動COD測定装置(CODA-200)で実績のあるサイフォン方式を採用した。この方式は、シンプルな系で精度よく計量できることが長所である。

(2) 酸化分解用紫外線ランプ

酸化分解を起こすための紫外線源には、冷陰極型低圧水銀ランプを用いた。これは、熱陰極型の低圧水銀ランプなど他のランプに比べて低コストで長寿命であり、また、形状を自由に設計できることから、コンパクトな酸化分解ユニットの中で効率よく紫外線を照射する構造にできる利点を持つ。

(3) 吸収測定用光源

TONA-200の吸収測定用光源には、パルス点灯型のキセノンランプを使用し、干渉フィルタと組み合わせて220nmの波長を取り出している。

TOPA-200の吸収測定用光源には中心波長が880nmの発光ダイオード(LED)を採用し、長寿命化と信頼性の向上を図った。

3.4 機能と特長

本装置には次のような機能とそれに伴う利点がある。

- ①自動ゼロ点補正……測定値の安定化
- ②測定周期や校正回数の任意設定……省力化
- ③自動ゼロ・スパン校正……任意の時間に無人で校正可能
- ④計器異常の自己診断……保守性の向上
- ⑤装置の動作の外部制御……遠隔地操作可能
- ⑥標準装備のプリンタによる測定値、日報、各種設定内容の印字
- ⑦過去2週間分の測定データの記憶……プリンタのバックアップ
- ⑧1次式による手分析換算

また、本装置は次のような特長を有している。

- ①1回の測定時間を30分間に短縮
- ②試薬消費量を削減し、ランニングコストを低減
- ③工場排水など濃度の高い試料は、装置内で最大500倍までの希釈で測定可能
- ④紫外線酸化分解法による保守性の向上

4. 性能評価

4.1 TONA-200の性能評価

(1) 標準物質による評価

TONA-200による標準物質の測定結果とJIS法手分析値(JIS K 0102「45.2 紫外線吸光光度法」)との比較を表2に示す。用いた標準物質は、「窒素・りん測定方法技術指針」⁹⁾の「窒素化合物の回収率」表を参考にして選択した。

TONA-200による測定値は手分析値とよく一致している。

表2に示した中で、アンチピリンは、低い回収率ながら計器値と手分析値が極めて近い値となっている。照射している紫外線は、化合物を直接分解するよりはむしろ、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解の促進に寄与しているものと考えられる。

(2) 実試料による測定評価

河川や事業所排水など数種類の実試料をTONA-200とJIS法(JIS K 0102)で測定した結果を表3に示す。いずれの実試料も良好な結果が得られた。

試料	TONA-200		JIS法手分析	
	回収率(%)	再現性(%FS)	回収率(%)	再現性(%FS)
1000mgN/L 硫酸アンモニウム	99.4	0.4	97.7	1.4
1000mgN/L チオシアン酸ナトリウム	95.1	1.1	97.2	2.3
1000mgN/L 亜硝酸ナトリウム	97.8	2.9	93.2	3.6
1000mgN/L 塩化ヒドロキシルアンモニウム	97.6	2.2	88.6	3.8
500mgN/L P-ニトロフェノール	102.8	0.7	102.9	0.2
500mgN/L L-グルタミン酸	100.8	0.4	101.9	0.8
500mgN/L スルファニルアミド	92.5	0.9	98.1	0.8
500mgN/L トリプファン	83.2	2.8	96.5	5.5
500mgN/L 尿素	95.4	0.7	93.9	1.6
500mgN/L アンチピリン	41.4	1.1	43.3	1.0

表2 標準物質による全窒素の測定結果 (n=3)
TONA-200:1000mgN/L計, JIS法手分析: 500倍に希釈して測定
Results of measuring standard substance using TONA-200 (n=3)
TONA-200: 1000 mgN/L meter
JIS analysis method: Measurement after diluting by 500:1

試料	TONA-200		JIS法手分析	
	測定値 (mgN/L)	再現性(%FS)	測定値 (mgN/L)	再現性(%FS)
桂川・桂大橋西詰	3.04	2.6	3.02	1.3
事業所・一般排水	2.10	1.1	2.22	2.2
発電所・ブロー水 (1)	1390	0.6	1406	1.4
A下水処理場・処理水 (2)	8.44	0.9	8.05	0.5
B下水処理場・処理水 (2)	14.8	1.2	15.1	2.4
し尿処理場・原水 (3)	971	0.3	987.5	0.3
し尿処理場・一次処理水 (4)	19.3	0.3	21.6	0.5

(1) 1000倍に希釈して測定 (3) 500倍に希釈して測定
(2) 10倍に希釈して測定 (4) 20倍に希釈して測定

表3 実試料中の全窒素の測定結果 (n=3) TONA-200:2mgN/L計
Results of measuring actual sample using TONA-200 (n=3)
TONA-200: 2 mgN/L meter

(3) 実装試験

TONA-200を下水処理場に実装し、連続測定したときの結果を図6に示す。また、その中のある一日について、JIS法(JIS K 0102)との相関を図7に示す。試験期間中、ほとんどの測定値が8 mgN/L付近に集中してはいるが、相関係数(r)は0.942が得られた。

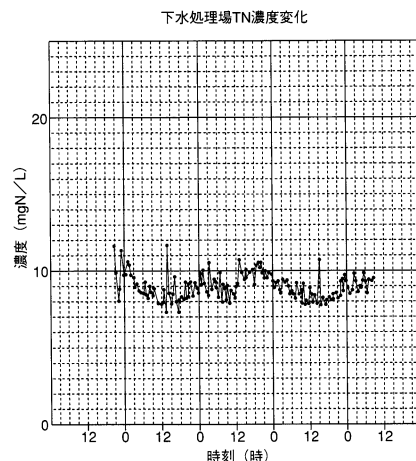


図6 TONA-200の実装試験結果
TONA-200 Mounted test results

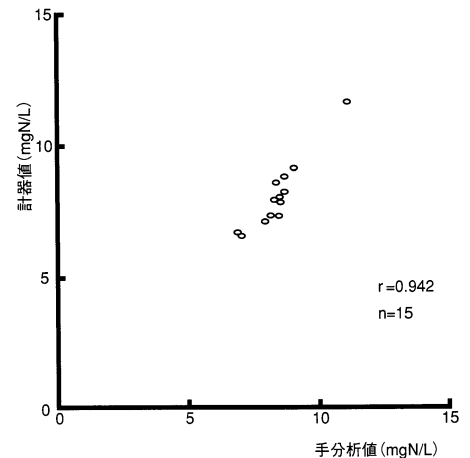


図7 TONA-200の実装試験結果
TONA-200 Mounted test results

4.2 TOPA-200の性能評価

(1) 標準物質による評価

「窒素・りん測定方法技術指針」⁹⁾を参考に標準物質を選択した。

TOPA-200による標準物質の測定結果とJIS法手分析値(JIS K 0102「46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」)との比較を表4に示す。

全りんの測定においても公定法とよく一致した結果が得られた。また、再現性についてもほぼ同程度であった。

(2) 実試料による測定評価

全りんの実試料測定は、現在試験中で、良好な結果(表5)が得られつつある。

試料	TOPA-200		JIS法手分析	
	回収率(%)	再現性(%FS)	回収率(%)	再現性(%FS)
0.200mgP/L ホスフィン酸ナトリウム	99.1	0.4	100.8	0.5
0.200mgP/L ホスホン酸二水素ナトリウム	99.1	0.3	99.8	0.5
0.200mgP/L 塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム	99.7	0.5	100.8	0.5
0.200mgP/L フェニルリン酸二ナトリウム	100.7	0.5	101.7	0.5
0.200mgP/L β-グリセロリン酸二ナトリウム	98.0	0.5	98.9	1.0
0.200mgP/L 5'-AMP	92.1	0.7	94.3	0.5

表4 標準物質による全りんの測定結果 (n=3) TOPA-200:0.5mgP/L計
Results of measuring standard substance using TOPA-200 (n=3)
TOPA-200: 0.5 mgP/L meter

試料	TOPA-200		JIS法手分析	
	測定値 (mgP/L)	再現性(%FS)	測定値 (mgP/L)	再現性(%FS)
桂川・桂大橋西詰	0.06	0.2	0.08	1.0
事業所・一般排水	0.21	0.6	0.22	1.0
下水処理場・処理水	0.28	0.5	0.28	1.5

表5 実試料中の全りんの測定結果 (n=3) TOPA-200:0.5mgP/L計
Results of measuring actual sample using TOPA-200 (n=3)
TOPA-200: 0.5 mgP/L meter

5. おわりに

閉鎖性水域の水質悪化は現在も進みつつあり、汚濁した水質を再び元に戻すには、長大な時間を必要とする。より早い対策が環境保全上重要である。

本稿で紹介した紫外線酸化分解法を利用した全窒素計、全りん計は、使い易さと保守性の良さできつと満足いただけるものと確信している。普及型として一台でも多くお使い頂くことにより、環境保全の推進のお役に立つことができれば幸いである。

参考文献

- 1) 日本規格協会, JIS K 0102 “工場排水試験方法”, 169-177 (1993).
- 2) 黒石忠文, “フローインジェクション法による全窒素, 全リンおよびフェノール類の分析”, HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 36 (2), 8-11 (1994).
- 3) Hennie Kroon, “Determination of nitrogen in water: comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method”, Anal.Chim.Acta, 276, 287-293 (1993).
- 4) 日本規格協会, JIS K 0102 “工場排水試験方法”, 178-187 (1993).
- 5) 篠原泰三, 松永岩夫, “下水処理水の全燐濃度の自動測定”, 第24回下水道研究発表会講演集, 508-510.
- 6) S.Hinkamp, G.Schwedt, “Determination of total phosphorus in waters with amperometric detection by coupling of flow-injection analysis with continuous microwave oven digestion”, Anal.Chim.Acta, 236, 345-350 (1990).
- 7) J.T.H.Goosen, J.G.kloosterboer, “Determination of Phosphates in Natural and Waters after Photochemical Decomposition and Acid Hydrolysis of Organic Phosphorus Compounds”, Anal.Chem., 50 (6), 707-711 (1978).
- 8) M.Aoyagi, Y.Yasumasa, A.Nishida, “Rapid Spectrophotometric Determination of Total Phosphorus in Industrial Wastewaters by Flow Injection Analysis Including a Capillary Digester”, Anal.Chim.Acta, 214, 229-237 (1988).
- 9) 環境庁水質保全局, “窒素・りん測定方法技術指針”, 1-55 (1983).



福嶋 良助
Ryosuke FUKUSHIMA

環境・工業計測開発部 課長
1972年入社
環境・工業用水質分析装置の研究・
開発



平田 秀一
Syuichi HIRATA

環境・工業計測開発部 主任
1989年入社
環境・工業用水質分析装置の研究・
開発

