

環境に配慮した自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300

山内 進

地球環境保全を目的に事業所排水中の全窒素・全りんの水質汚濁負荷量(濃度×排水流量)の計測が第5次水質総量規制で義務付けられた。この規制に向けて、HORIBAでは環境負荷を徹底的に低減した全窒素・全りん自動計測器を開発した。従来の紫外線酸化分解法を更に改良し、測定に使用するサンプル量を微量化することで、反応試薬などの維持管理費用の大幅な低減(従来の1/10以下)を実現した。また分解と測定セル一体型構造の採用など、HORIBA独自の技術を多数盛り込んでいる。このコンセプトは多くのユーザーの支持を得て、既に1000台以上がフィールドで稼働し、水質汚濁監視の一端を担っている。

はじめに

HORIBA環境グループでは従来から排水中の全窒素・全りん濃度を自動連続測定する装置として、紫外線酸化分解技術を採用したTPNA-200を発売してきた。今回、本稿で紹介する自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300は、従来製品に比べ試薬・純水・消費電力・測定廃液・設置面積を大幅に低減し、環境に配慮した環境計測用分析計である。既に多くの工場排水や下水処理場で多数採用され、全窒素・全りんの自動計測による地球環境保全の一端を担っている。今回、環境配慮のための技術改良ポイントを中心にTPNA-300の製品特長を紹介する。

第5次水質総量規制の概要

閉鎖性水域の水質汚濁改善を目的に、平成16年4月より第5次水質総量規制が施行された。第5次水質総量規制

では、従来から実施されてきた排水中のCOD(化学的酸素要求量)に加えて、全窒素(TN)・全りん(TP)の水質汚濁負荷量の規制が新たに追加された。一定以上の排水量がある事業所は、全窒素・全りん自動計測器による連続測定が必要となった。水質総量規制では、全窒素・全りん・CODの濃度に排水流量を乗じた負荷量で対象事業所ごとに規制値が定められている。

第5次水質総量規制に適合する全窒素・全りん自動計測器は、測定原理・方式に指定がなく、環境省の定める性能基準・管理基準の試験を満足することで公定法として使用できる。表1に現在市販されている全窒素・全りん自動測定装置の原理・方式の一覧を示す。

環境配慮のための技術改良点と特長

全窒素・全りん自動測定器は、測定原理上、試薬による分解・測定が必要であり、ユーザでの保守管理において大きな負担になっていた。HORIBAでは環境に優しい

表1 全窒素・全りん自動測定器の方式一覧

	120 分解法	紫外線分解法	フローインジェクション法	接触熱分解法
計測成分	TP、TN	TP、TN	TP、TN	TNのみ
分解時温度	120℃	55～95℃	約160℃	700～800℃
分解時圧力	2気圧	常圧	10気圧	(燃焼酸化)
TP計測原理	モリブデン青法	モリブデン青法	モリブデン青法 クーロメトリー法	-
TN計測原理	紫外線吸光光度法	紫外線吸光光度法	紫外線吸光光度法	化学発光法
計測時間	60分	30～60分	10～20分	5～15分
試薬	必要	必要	必要	不要
主な消耗品	耐圧容器、ヒータ	UVランプ、反応管	ポンプチューブ、ヒータ	触媒、反応管、燃焼炉

環境計測器をコンセプトにTPNA-300を開発し、保守・維持管理費用を従来製品より大幅に低減することに成功した。これには、従来の有試薬水質自動計測器の固定観念を打ち破り、測定に使用するサンプル量を1 mLと1桁以上微量化したことと、分解と測定のセルを一体化して分析部を小型化したことが大きく寄与している。以下にTPNA-300の特長を記す。

紫外線酸化分解部の小型化:当社従来比1/10

サンプル量の低減と新たな分解槽の開発により、4 Wクラスの小型低圧水銀ランプでサンプルの酸化分解を可能にした。

試薬消費量の低減:当社従来比1/15

サンプル量の低減と新たな微量試薬計量方式の開発により、試薬消費量を従来比1/15に低減した。1ヶ月間メンテナンスフリーと年間のランニングコストの大幅低減を実現した。微量計量方式には、機械的な可動部を持たない光学式非接触のレベルセンサを採用している。図1に計量器の構成図を示す。

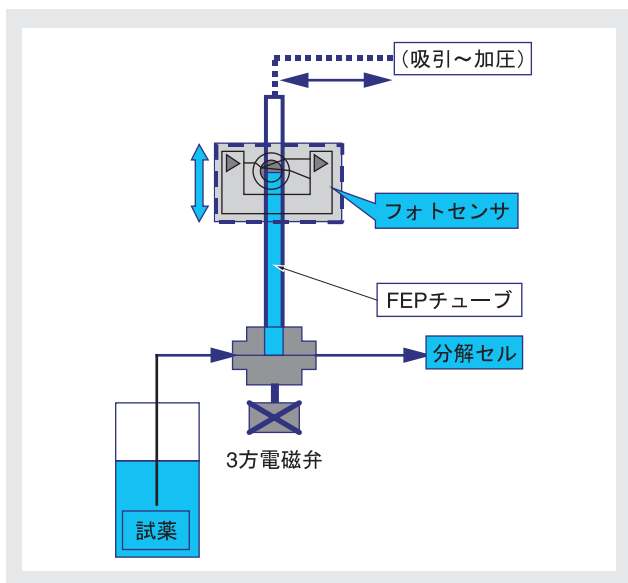


図1 微量試薬計量器の構成図

測定廃液の低減:当社従来比1/5

測定廃液は約15 L/月に低減し、1ヶ月間メンテナンスフリーを実現した。測定セルの洗浄水はすべて廃液タンクに回収することで、100%ゼロエミッションとなっている。また廃液回収タンクを装置に内蔵し、保管の安全性向上や設置面積の低減を可能にした。

純水消費量の低減:当社従来比1/10

サンプルの希釈や測定セル、フローの洗浄に用いる純水消費量を低減し、イオン交換樹脂の長寿命化と純水精製装置の内蔵による装置の小型化を実現した。

装置の小型化:分析部の当社従来比1/10

サンプル量、試薬量の低減と新たに開発した分解・測定1セル構造により、分析部の大幅な小型化を実現した。図2に分析部を示す。

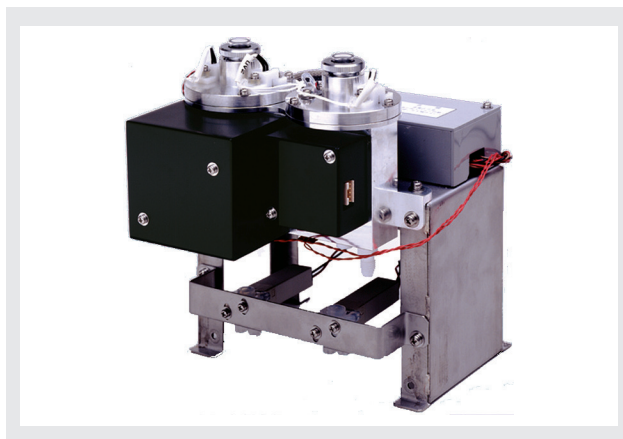


図2 分解と測定セルを一体化したTPNA-300の小型分析部

消費電力の低減:当社従来比1/2

紫外線酸化分解法の採用による常圧低温分解と分解槽の小型化により、加熱用ヒータの消費電力を大幅に低減した。

ISO14000の取り組み

HORIBAでは、ISO14000の環境マネジメントプログラムの中で、新製品開発時に環境配慮型製品を目標に掲げて活動を行っている。HORIBAでは環境適合設計評価基準を設け、一定の基準を満たすものは環境適合製品として登録するシステムがある。

TPNA-300はこの環境適合設計評価基準を満足し、環境適合製品として登録されている。図3に従来製品との比較による評価結果を示す。

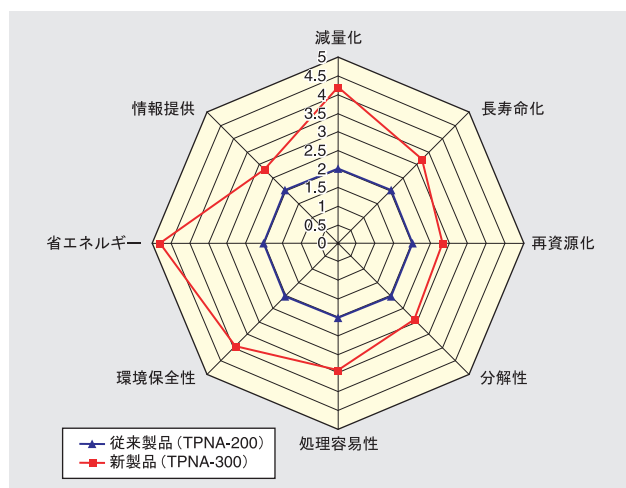


図3 環境適合設計評価結果

測定原理

測定フローを図4に示す。TPNA-300では、従来製品TPNA-200で培われたさまざまな技術が用いられているが、特にサンプル中の窒素化合物やりん化合物を分解する手法として、紫外線酸化分解法を用いている。

紫外線酸化分解法は他の手法に比べて分解条件が低温（100℃以下）、常圧下での反応であるため、部品の小型化、長寿命化が図れるメリットがある。

TPNA-300では、サンプルの微量化に加えて紫外線酸化分解の先行技術を更に改良し、紫外線ランプの大幅な小型化に成功した。

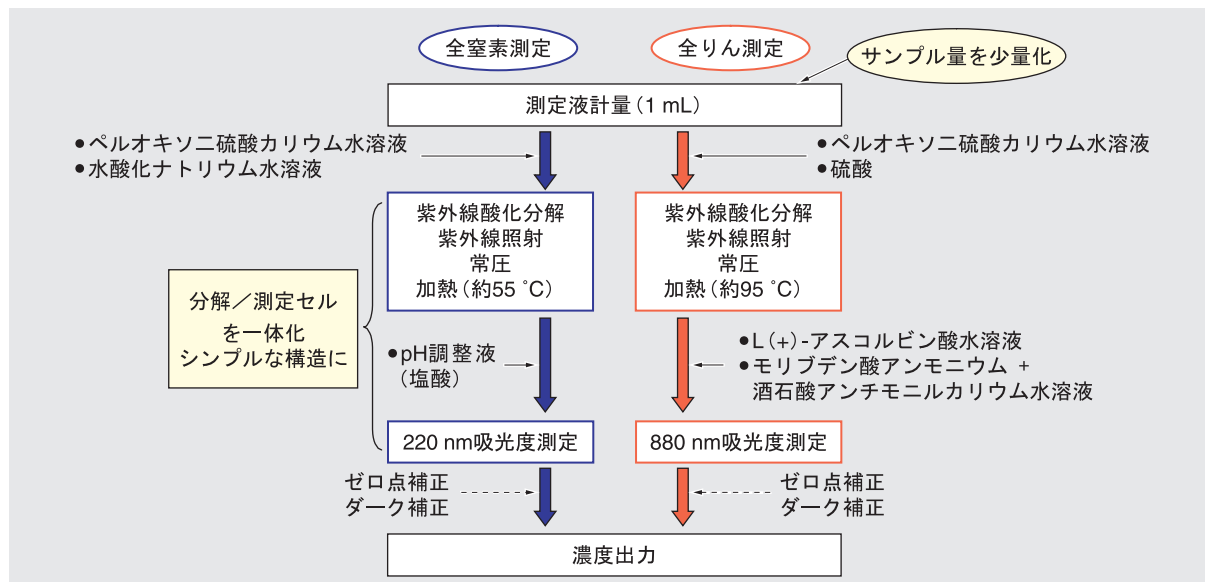


図4 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300の測定フロー

仕様

TPNA-300の概略仕様を表2に 製品概観を図5に示す。

表2 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300概略仕様

測定原理	全窒素: 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 全りん: 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 - 吸光度法
測定レンジ	(標準レンジ) 全窒素: 0 ~ 2 mg/L 全りん: 0 ~ 0.5 mg/L (1段希釈レンジ) 全窒素: 0 ~ 5/10/20/50 mg/L 全りん: 0 ~ 1/2/5/10 mg/L (2段希釈レンジ) 全窒素: 0 ~ 100/200/500/1000 mg/L 全りん: 0 ~ 20/50/100/250 mg/L
測定レンジ数	1レンジ(標準) 2レンジ(オプション)
測定点数	1点(標準) 2点(オプション)
測定時間	60分
繰り返し性	フルスケールの±3%以内(標準レンジ・1段希釈レンジ) フルスケールの±5%以内(2段希釈レンジ)
試料水条件	温度: 2 ~ 40 °C 流量: 0.5 ~ 5 L/min(オーバーフロー槽の流量)
ブランク水条件	使用量: 70 L/月(1段希釈仕様) (但し、測定レンジにより純水の使用量は増減します) 性状: 窒素・りん化合物を含まないこと (オプションにより純水装置による連続供給可能)
電源	AC 100 V ±10 V・50/60 Hz
質量	約80 kg
外形寸法	460(W) × 425(D) × 1600(H) mm



図5 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300の外観

多種多様なサンプルへの適合や、幅広いユーザの要求に対応するため、以下のような各種アプリケーションを揃えている。

- 調合済試薬のデリバリー供給
- 全窒素・全りん汚濁負荷量演算機能内蔵
- 全窒素・全りん・COD(UV)の3成分負荷量演算機能
- パーソナルコンピュータによる自動データ処理・帳票作成ソフトの提供(オプション)
- 自動希釈機能による幅広い測定レンジへの対応
- 各種サンプル性状に応じたサンプル前処理装置
- 独自の海水補正機能による海水混入サンプルへの対応
- 環境省性能基準・管理基準の検査の対応
- HORIBA分析センターによるサンプル成分調査や、JIS手分析計量証明の発行

性能

水質総量規制で運用される全窒素・全りん自動計測器は環境省が定める性能基準・管理基準に適合する必要がある。指定計測法(JIS手分析法)との高い相関性が要求される。

TPNA-300の紫外線酸化分解法は多種多様な排水サンプルにおいて、JIS手分析との高い相関性を有することが実証されている。表3、表4に標準物質による回収率を、図6、図7に実際の各種排水サンプルによるJIS手分析との相関データを示す。

表3 TN標準物質による全窒素の回収率比較

標準試料(全窒素)	回収率(%)	
	紫外線酸化分解法	JIS手分析法
硫酸アンモニウム	99.4	97.7
チオシアン	99.5	97.2
亜硝酸ナトリウム	101.5	93.2
塩化ヒドロキシルアンモニウム	97.6	88.6
尿素	101.0	93.9
p-ニトロフェノール	102.8	102.9
スルファニルアド	92.5	98.1
L-グルタミン酸	100.8	101.9

- * 試料濃度：2 mg/L, n = 3で測定。
- * JIS手分析法：JIS K 0102-1993「45.2全窒素 - 紫外線吸光度法」による。
- * 紫外線酸化分解法：自動全窒素・全りん測定装置で測定。

表4 TP標準物質による全りんの回収率比較

標準試料(全りん)	回収率(%)	
	紫外線酸化分解法	JIS手分析法
ホスフィン酸ナトリウム	100.0	101.0
ホスフィン酸水素ナトリウム	99.4	99.8
フェニルリン酸二ナトリウム	100.0	102.0
β-グリセロリン酸二ナトリウム	105.0	98.9
塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム	97.6	101.0
5'-AMP	96.8	94.3
ピロリン酸ナトリウム	96.6	99.1
トリポリリン酸ナトリウム	95.0	101.0
5'-AMP・Na2	98.5	101.0

- * 試料濃度：0.5 mg/L, n = 3で測定。
- * JIS手分析法：JIS K 0102-1993「45.3.1全りん - ペルオキシニ硫酸カリウム分解法」による。
- * 紫外線酸化分解法：自動全窒素・全りん測定装置で測定。

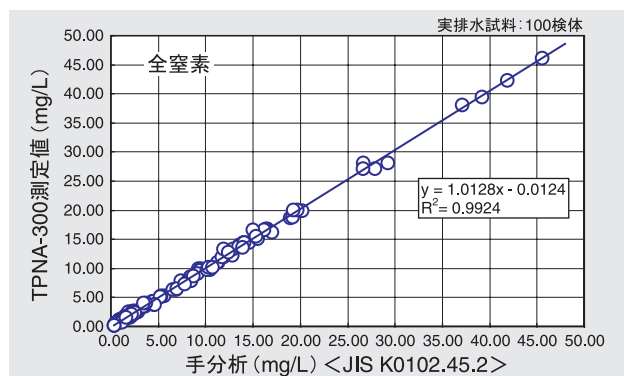


図6 実排水試料の全窒素手分析相関

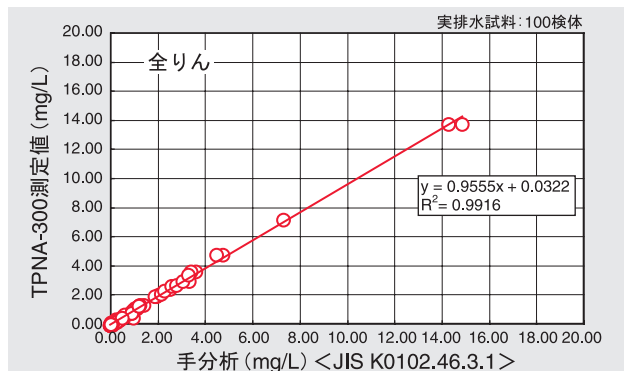


図7 実排水試料の全りん手分析相関

法規制に使用される自動連続測定器には、当然のことながら高い稼働率が要求される。図8に下水処理場での連続測定データの一例を示す。周期的な排水処理の変動と意図的な負荷変動試験において急激な水質変動にもよく追従している。

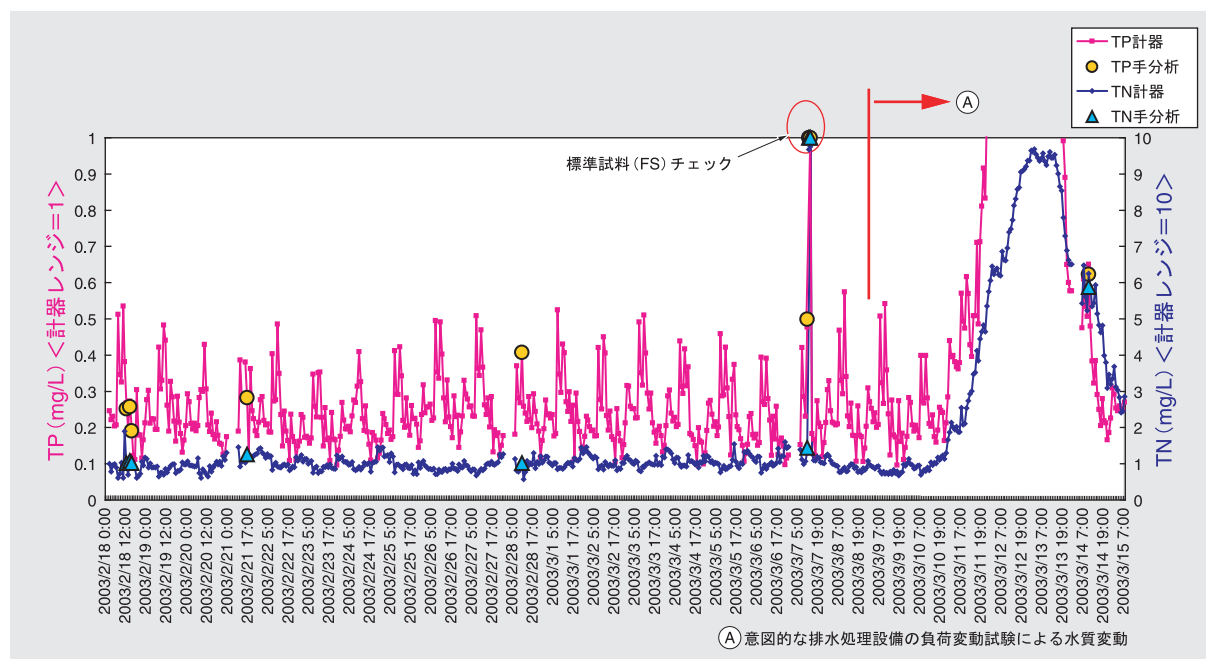


図8 自動全窒素・全りん測定装置の連続測定データ例

おわりに

HORIBAでは、今回紹介した全窒素・全りん測定装置を始め、COD計やUV計などの水質総量規制用の排水監視計器の他に、各種水質成分を自動連続分析する多くの装置を開発、販売している。水質自動計測器はJIS手分析法への準拠の必要性から、試薬を必要とする化学反応原理を使用するものが現在主流である。これは、ユーザの維持管理面で大きな負担となっている。今回紹介した環境配慮型の製品は、従来分析技術の延長での改良であるが、有試薬自動分析装置の業界で一つの方向性を示し幅広いユーザの支持を得た。近年、私たちが住む地球環境において水資源の大切さが改めて重要視されている。今後も水質汚濁の改善に貢献すべく、無試薬分析への技術革新も視野に入れ、更に使いやすく環境負荷に配慮した水質監視測定装置を目指して、改良や開発を続けていきたい。



山内 進

Susumu Yamauchi

株式会社堀場アドバンスドテクノ
設計部技術課
課長