

# Product Introduction

新製品紹介

## 自動全窒素・全りん測定装置TPNA-500

— 試薬組成および計量方式の改良による保守負荷の低減 —

Automatic Total Nitrogen/Phosphorus Monitor TPNA-500

— Reduction of maintenance time result

from improvements of reagent formulas and a gauging method —

石井 章夫

Akio ISHII

河野 忠司

Tadashi KAWANO

日本の水質総量規制では、閉鎖性水域への一定以上の排水を行う事業所に対して全窒素および全りんを測定を義務付けている。2002年に販売開始した従来機種TPNA-300は、その高い信頼性と環境負荷の小ささから広く市場に受け入れられ、水質汚濁監視の一端を担ってきた。TPNA-500ではこの強みを生かしながら、試薬交換周期の延長や誤検知の少ない計量方法の開発などを実現することで保守性を向上させた。ある食品工場排水の測定事例では、従来機種と比較して配管の洗浄など保守時間を1/6以下に削減できることが確認された。保守時間が削減されたことでライフサイクルコスト<sup>\*1</sup>低減に貢献できる。

Automatic Total Nitrogen/Phosphorus Monitor TPNA-300 is widely accepted by the market because of its high reliability and low environmental load. TPNA-500 inherits its advantage and is enhanced its maintainability. Main improvement points are two; one is an extension of reagents exchange term and another is a gauge method less detection error due to line stain. In a case of waste water measurement of foods plant, maintenance time could be reduced to less than 1/6 compared with TPNA-300. This reduction of maintenance time will contribute to lowering of Life Cycle Costs<sup>\*2</sup>.

\*1: ライフサイクルコスト: 製品を購入してから廃棄するまでに必要な費用

\*2: Life Cycle Cost: Total operating costs from purchase to disposal.

### はじめに

「水の惑星」という言葉でも表されるように、地球上にはおよそ13億5000万km<sup>3</sup>という豊富な水が存在しているといわれている。しかしながら、その99%以上は海水であり、淡水においても多くの割合が氷河や地下水という形で存在する。したがって、河川・湖沼水など人類が利用しやすい水の量は、約0.01%の10万km<sup>3</sup>に過ぎないといわれている<sup>[1]</sup>。これまでも先進国を中心に、限られた水資源を安全かつ効率的に、さらに持続的に利用するために、適切な水質管理を目的とした計測が行われてきた。また、発展途上国の人口の増加や環境汚染、全世界的な気候変動などを鑑みると、その重要性はますます高くなると推測される。

日本に目を向けると、戦後の産業復興期に水質汚濁問題の顕在化を受けて本格的な対策が開始された。1958年に旧水質二法、1967年に公害対策基本法、1970年に水質汚濁防止法、そして1978年には内海や湖沼などの閉鎖的水域の汚染を受けて水質総量規制が制定された<sup>[2]</sup>。水質総量規制は2013年現在までに6次にわたり実施されており、2004年に実施された第5次では、化学的酸素要求量(COD)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。

HORIBAグループでは総量規制に先行して、2002年に自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300の発売を開始した。TPNA-300はそれまでの製品に比べて、測定に使用する

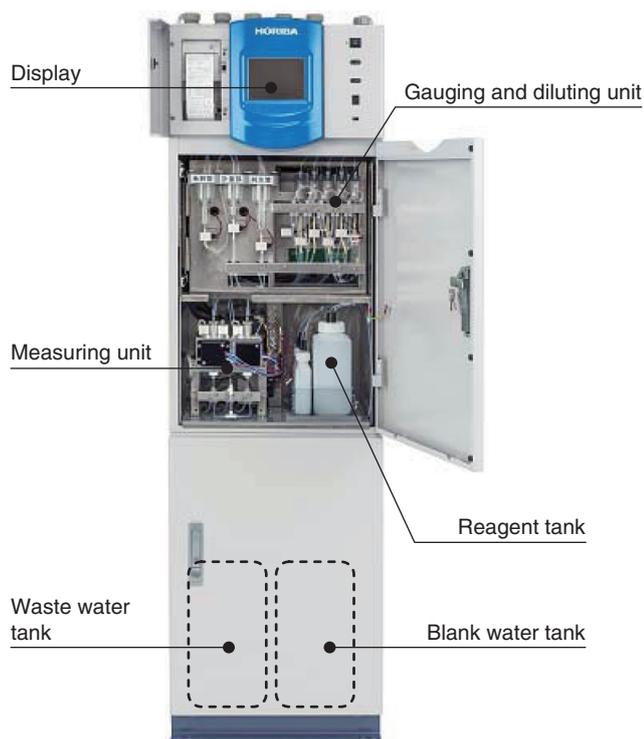


Figure 1 Outlook of TPNA-500

サンプルの微量化や、反応試薬の大幅な削減(従来の1/10)など環境負荷を低減し、工場排水や下水処理場に多数採用され、地域環境保全の一端を担ってきた<sup>[3]</sup>。2013年にはTPNA-300の後継機種として、これまでに培われた高い信頼性を有する技術を基礎にしながらも、より保守負荷を低減したTPNA-500の発売を開始した(Figure 1)。従来は短周期での試薬交換、廃液処理、配管および計量管洗浄など各種保守が必要であり、製品費に比べてランニングコストが大きいものであった。

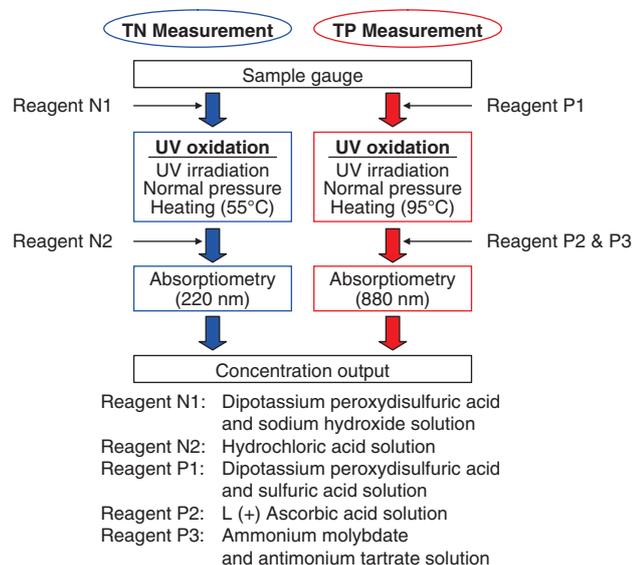


Figure 2 Measurement flow of TPNA-500

Table 1 Principles and methods of TN and TP commercial monitors

Items	Decomposition with 120°C	UV Oxidation	Flow Injection	Contact Thermal Decomposition
Measurement items	Total Phosphorus Total Nitrogen	Total Phosphorus Total Nitrogen	Total Phosphorus Total Nitrogen	Total Nitrogen
Degradation temperature	120°C	55°C ~95°C	approx. 160°C	700°C ~800°C
Degradation pressure	2 atoms.	Normal pressure	20 atoms.	
Measurement method	Total Phosphorus	Molybdenum blue	Molybdenum blue - coulometry	—
	Total Nitrogen	UV absorbance	UV absorbance	Chemiluminescence
Measurement time	60 min.	30 min. ~60 min.	10 min. ~20 min.	5 min. ~15 min.
Reagents	Need	Need	Need	Not need
Representative Consumables	pressure tight case heater	UV lamp Reaction cell	Pump tube, heater	Catalyst Reaction cell Combustion furnace

TPNA-500は保守にかかる手間を小さくし、製品を購入してから廃棄するまでに必要な費用(Life cycle costs: LCC)を低減させることに成功した。本稿ではTPNA-300との比較を行いながら、TPNA-500での技術改良点とLCC低減について紹介する。

## TPNA-500の特長

### 原理・測定方式

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。市販されている全窒素・全りん自動測定装置の原理・測定方式をTable 1に示した。TPNA-500では従来製品と同様に紫外線酸化分解法を採用した。紫外線酸化分解法の測定フローをFigure 2に示す。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°C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。これまでに培った技術を活かし、引き続き本測定方法を採用した。

### 保守性

近年では、計測器に対して正確に測定するだけでなく、より保守にかかる負荷を小さくすることが求められている<sup>[4]</sup>。HORIBAグループが2011年に発売開始した自動

COD計測装置CODA-500は従来の測定装置に比べて、測定精度はそのままに試薬使用量を1/10に削減することに成功した。同時に水道水使用量や電力使用量、廃液量などの削減によって、ランニングコストを従来装置の1/2に削減、しいてはLCCの低減を提案してきた。

TPNA-500でも同様の方針を引き継ぎ、保守性を向上させることでLCCを低減した。保守性向上の主な技術開発のポイントを以下に列挙するが、本稿ではその中でも「試薬組成の改良による交換周期の延長」と「計量管および配管の汚れによる誤検知のない液計量方法」について詳細を紹介する。

- ・ 試薬組成の改良による交換周期の延長
- ・ 計量管および配管の汚れによる誤検知のない液計量方法
- ・ 薬液によるサンプル計量管および配管の自動洗浄機能(オプション)
- ・ 薬液による試薬計量配管の自動洗浄機能
- ・ 試薬交換シーケンスによる交換作業効率化
- ・ 洗浄用純水消費量の削減
- ・ 廃液量の削減と廃液タンク交換周期の延長
- ・ タッチパネルディスプレイによる操作性向上
- ・ USBメモリによるデータ活用の利便性向上
- ・ 前面からの保守
- ・ 密閉性向上による基板の腐食防止

試薬組成の改良による交換周期の延長

Figure 2の測定フローでも図示したように全窒素・全リ

ん測定では多くの試薬を使用するが、その中でもペルオキソ二硫酸カリウムは紫外線酸化分解法において重要な試薬である。ペルオキソ二硫酸イオンは標準酸化還元電位が+1.96 V<sup>[5]</sup>と水溶液系で使用される汎用試薬としては有数の酸化力を有している。しかし逆に言えば、反応性に富んだ酸化剤であると言える。つまり水溶液中では溶媒である水と反応し、ペルオキソ二硫酸イオンと過酸化水素へと分解される<sup>[6]</sup>。この分解反応は常温常圧下で進行する反応であるため、保管しているだけでペルオキソ二硫酸イオンの濃度低下が生じる。濃度低下は酸化力低下であり、酸化分解効率低下、測定精度低下を意味する。これを避けるため、従来機種では常温で1ヶ月以内に使い切ることを推奨していた。

TPNA-500では試薬に適切な添加剤を用いることで分解を遅延できることを見出した。また、最適な添加剤を検討する中で、分解反応速度と保管温度の間に明確な関係があることを見出した。ペルオキソ二硫酸カリウムの分解は溶媒である水との反応であるが、水は過剰量存在するため、ペルオキソ二硫酸カリウムの分解反応を一分子反応とみなしてEquation 1より反応速度定数を算出することが可能である。さらに保管温度を変えた試験にて、アレニウスのEquation 2と明確な関係があることを確認した(データ省略)。なお実験での濃度の確認はJIS K 8253<sup>[7]</sup>に従って酸化還元滴定にて測定した。

$$\frac{[P]}{[P]^0} = e^{-kt} \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln k = \frac{-E}{RT} + \ln A \dots\dots\dots (2)$$

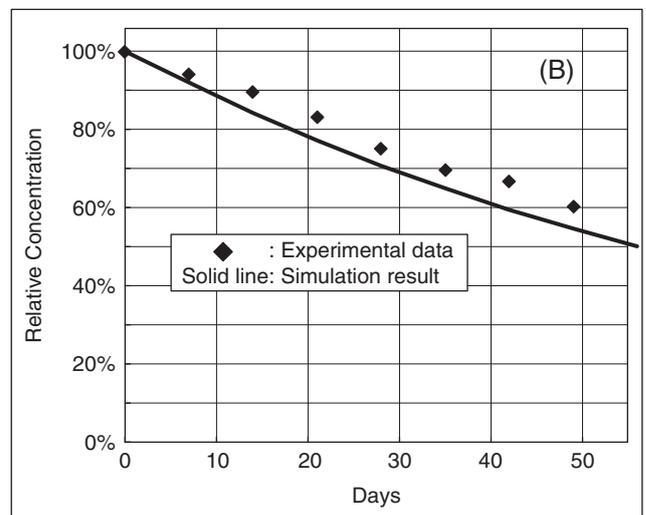
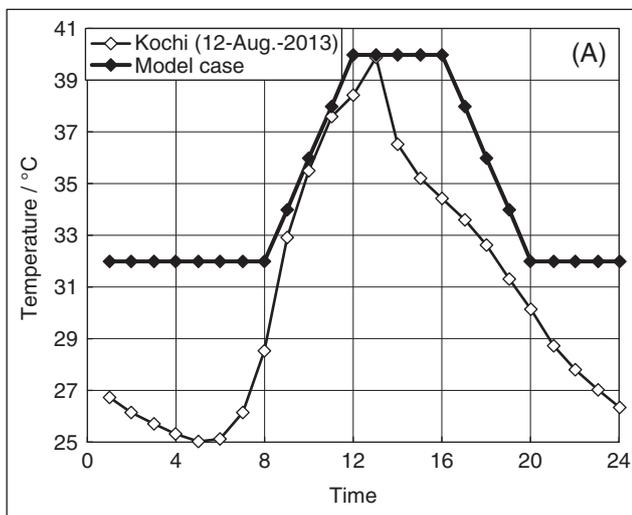


Figure 3 Simulation and experimental results of degradation of peroxydisulfuric acid ion ((A) is a model case of temperature. (B) is results of a simulation (solid line) and an experiment (◆))

ここでEquation 1での[P]はある時点での濃度を、 $[P]^0$ は初期濃度を、 $k$ は反応速度定数を $t$ は経過時間を表す。またEquation 2での $E$ は活性化エネルギーを、 $R$ は気体定数を、 $T$ は絶対温度を、 $A$ は頻度因子を表す。実験により各種パラメータを決定し、Equation 1および2を用いることで、保管温度ごとの交換目安を見積もることが可能となる。例えば35°C保管環境であれば、従来の試薬組成の場合、交換周期の目安は34日と算出され1ヶ月での交換が必要となる。一方で添加を行った場合は60日と算出され交換目安が2ヶ月まで延長される。温度変化が起こる場合についてもこれまでの議論から交換の目安を見積もることが可能である。

例として日中気温変化がFigure 3Aの◆をモデルケースとして、実験的に温度変化を与え続けた場合の試薬濃度の変化と上記の関係式から導かれる計算値を比較した。なおFigure 3A中の◇は2013年度の最高気温を記録した8月12日の高知県江川崎の日間気温変化である。モデルケースは同日の気温よりも高い推移を示すよう設定しており、現実的にはモデルケースのような温度変化が継続的に与えられることは稀であると考えられる。Figure 3Bに結果を示す。図より分かる通り、モデルケースにおいても実験値(◆)と計算値(実線)が類似の傾向を示し、大まかには交換周期の予測が可能であることが確認された。以上の様に気温変化を想定することで試薬濃度低下

を予想することが可能であり、試薬交換周期を最適化することが可能である。(特許申請済み)

### 計量管および配管の汚れによる誤検知のない 液計量方法

Figure 2の測定フローに示した通り、測定ではサンプル計量や複数の試薬の計量が必要となる。従来は光学センサによる液面検知方式を採用していたが、サンプル由来の汚れによる光学センサの誤検知を防止するため、サンプル条件によっては短周期での洗浄を実施する必要があった。TPNA-500では汚れによる影響を出来る限り軽減させるためセンサによる液面検知ではなく、時間制御による計量方式を採用した。

時間制御による計量方式の模式図をFigure 4に示した。本方式では計量値を決定しているのはガラス製のサンプル計量管と計量用配管の位置関係である。最初に計量管内部を陰圧にして、サンプルオーバーフロー槽(OF槽)から1 mL以上の量を吸引する。この段階での吸引量は正確である必要はない。そのため液面センサを使用せずに吸引時間のみで制御している。その後、逆に計量管内部を陽圧にして必要量を除いてサンプルをOF槽へと吐き戻す。必要量はFigure 3に示されている通り、サンプル計量管と計量用配管によって決められた空間によって決定される。さらに汚れの影響を軽減するために電磁弁の使

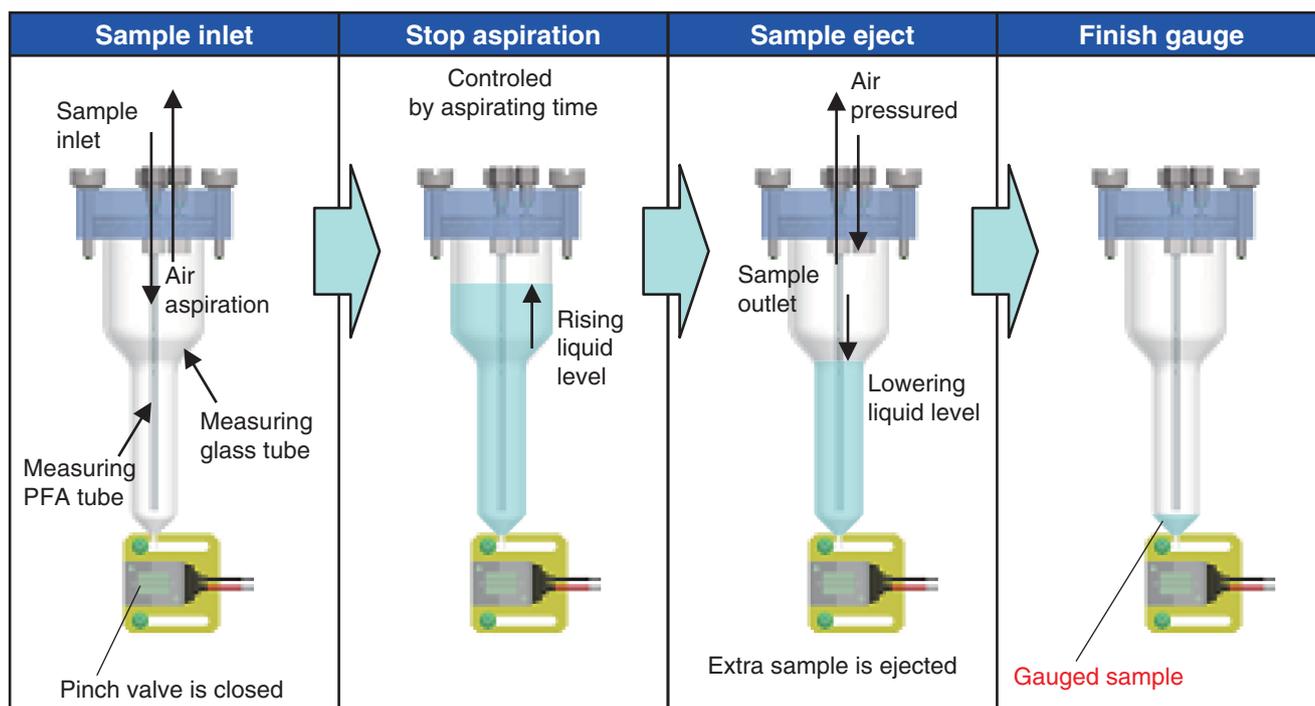


Figure 4 Sample gauge method of TPNA-500

用箇所を削減し詰まりが発生しにくい配管設計とした。またOF槽への逆洗浄を行うことでメッシュフィルタの詰まりを防止している。それでも汚れの付着が目立つ場合には薬液洗浄機能を用意しており(オプション)、総合的

に配管の汚れによる影響を軽減させている。(特許申請済み)

### 性能と測定事例

#### 手分析相関

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)との相関性が要求される。TPNA-500の紫外線酸化分解法はこれまでの実績から多種多様な排水サンプルにおいて、JIS手分析との相関性を有する事が実証されている<sup>[3]</sup>。TPNA-500においてもTable 2に示すとおり各種標準物質にて、手分析と遜色ない回収率が得られることが確認された。

#### 測定事例

Figure 5に一例として食品工場の排水サンプルに対する連続測定データを示す。

同現場には従来機種(TPNA-300)が設置されており、保守性の比較が可能である。2ヶ月間に実施した保守項目および費やした時間について従来機種とTPNA-500の比較を行った(Table 3)。同現場は非常にサンプル由来の汚れの付着が起りやすく、従来機種では週に1回以上の配管洗浄が実施されている。一方でTPNA-500では自動洗浄機能による洗浄のみで人の手による配管洗浄は1回も実施しなかった。その結果、同現場の同期間に関しては従来と比較して保守にかかる時間を2ヶ月で400分程度削減できることが確認された。単純に計算すれば1年で2400分の保守時間削減が期待される。同装置は10年程度使用される場合が多く、LCCの観点から考えて有用であると言える。

Table 2 Degradation efficiency of standard substances

Standard substance of TP	Degradation efficiency	
	TPNA-500	Manual measurement
Potassium dihydrogenphosphate	100.4%	100.0%
Sodium diphosphate decahydrate	98.7%	100.8%
Sodium phosphinate	101.8%	103.8%
Disodium hydrogenphosphonate	99.8%	99.2%
Disodium phenyl phosphate	101.9%	101.8%
Disodium β-Glycerophosphate	97.6%	98.8%
Benzyltriphenylphosphonium chloride	95.7%	99.8%
Sodium tripolyphosphate	99.5%	98.6%
5' -AMP	93.4%	94.2%
5' -ATPNa2	94.8%	96.2%

Sample concentration is 0.5 mg/L(n=3).  
Manual measurement is according to JIS K 0102-45.3.1.

Standard substance of TN	Degradation efficiency	
	TPNA-500	Manual measurement
Potassium nitrate	98.5%	100.0%
Ammonium sulfate	95.7%	94.8%
Sodium thiocyanate	94.9%	97.7%
Sodium nitrite	99.3%	94.1%
Hydroxylammonium chloride.	95.5%	95.5%
Urea	95.9%	97.5%
4-Nitrophenol	98.6%	94.8%
Sulfonamide	88.3%	84.4%

Sample concentration is 2 mg/L(n=3).  
Manual measurement is according to JIS K 0102-45.2.

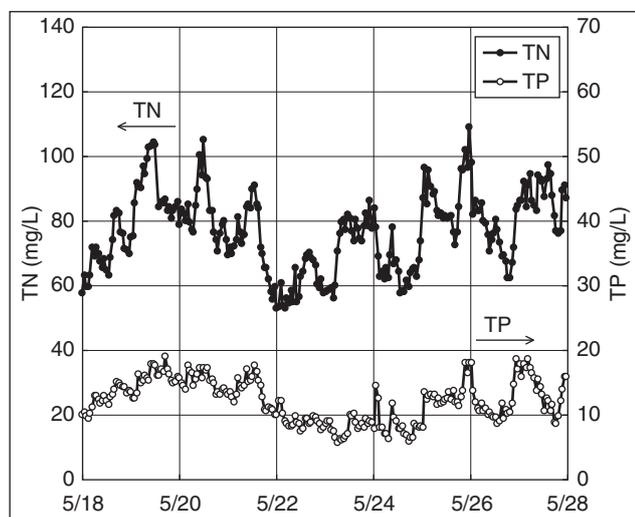


Figure 5 Continuous measurement of industrial waste water

Table 3 Comparison of spent maintenance time for two months with TPNA-300 and TPNA-500

Maintenance items	TPNA-300	TPNA-500
Waste liquid disposal	20 min.	10 min.
Pipes Cleaning	360 min.	0 min.
OF tank cleaning	30 min.	30 min.
Reagents exchange	60 min.	30 min.
Total	470 min.	70 min.

## おわりに

この度, HORIBAグループでは全窒素・全りん計TPNA-500の開発を完了した。同機は信頼性の高い紫外線酸化分解法など従来機の技術を継承しながらも保守性を向上させることでLCC低減に貢献するものである。水質資源の重要性は今後も高まるものと考えられる。HORIBAグループは水質総量規制用の排水監視計器のみならず, 各種の自動水質計測機器の開発および販売を通じて限りある水質資源の保全に貢献していきたい。

## 参考文献

- [1] I. A. Shiklomanov, J. C. Rodda, World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century, Cambridge University Press, 13(2004)
- [2] 実用水の処理・活用大辞典第1版, 産業調査会辞典出版センター, 65 (2012)
- [3] 山内進, 環境に配慮した自動全窒素・全りん測定装置TPNA-300, *Readout(HORIBA Technical Reports)*, 31, 56 (2005)
- [4] 江原克信, 欠くことのできない水資源とHORIBAの水計測技術のあゆみ, *Readout 増刊号 2013*, 26 (2013)
- [5] 化学便覧基礎編第4版, 日本化学会, II-468(1993)
- [6] 新実験科学講座, 日本化学会, 8-338(1976)
- [7] ペルオキソ二硫酸カリウム(試薬), 日本工業標準調査会, JIS K 8253 (2006)



**石井 章夫**

Akio ISHII

株式会社 堀場製作所  
開発本部 アプリケーション開発センター  
液体計測開発部



**河野 忠司**

Tadashi KAWANO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ  
開発部 開発2課