

7 機器分析による下水試料中の窒素の分析について

水質管理課 ○ 片山 昌子
北谷 道則
蓮野 智久

1. はじめに

現在、下水中の全窒素の分析は、JIS K0102 45.2 に示す紫外線吸光光度法、亜硝酸性窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）、硝酸性窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、アンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）の分析は、それぞれ中和滴定法、N-（1-ナフチル）エチレンジアミン吸光光度法、ブルシン法を用いている。しかし、紫外線吸光光度法は他法と比べ簡便であるものの、繰り返し分析精度にやや問題があり、また、中和滴定法、N-（1-ナフチル）エチレンジアミン吸光光度法、ブルシン法は、操作が繁雑であるなどの問題がある。近年、全窒素の分析に化学発光方式の全窒素計が開発され、また、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、アンモニア性窒素は、JISにおいて「イオンクロマトグラフ分析方法通則」が制定され、これらのイオンも適用されるなど、一層の操作の簡便性が図れる分析方法が用いられるようになってきた。今回、これらの機器について、従来法の分析値との相関およびサンプルの保存性について検討した。

2. 機器による分析方法

(1) 全窒素分析計

1) 装置

本実験で用いた装置概略図を図-1、測定条件を表-1にそれぞれ示す。

表-1：測定条件

装置名：全窒素自動測定装置	TN-301P 株式会社・ナカ
マルチサンプリング装置	MASS-5型
測定方式：接触熱分解・化学発光法	
測定範囲：0-1.10.100.1000	mg/l 任意選択式
試料水注入方式：間欠注入式	50μl
熱分解炉：乾式熱分解炉（設定 約850℃）	
化学発光検出器：減圧形化学発光検出器	
キャリアガス：流量0.3 l/min, 圧力1.0 kgf/cm ²	

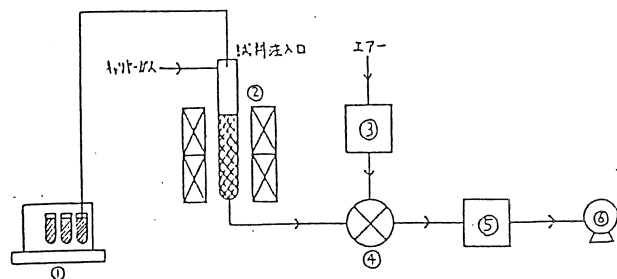


図-1：装置概略図①マルチサンプリング装置②酸化熱分解炉③オゾン発生器
④NO検出器⑤オゾン分解⑥真空ポンプ

2) 測定原理

全窒素分析計は、試料を約850℃に加熱した酸化熱分解炉に、精製空気をキャリアガスとして注入し、試料中の窒素を無機態・有機態を問わず一酸化窒素（NO）に酸化熱分解する。そして、その生成ガス（NO）を分析計に導入し、大気より発生させたオゾン（ O_3 ）と反応させ、その反応過程で発せられる光（590～2500nm）の強度より定量するものである。



試料の測定には、測定工程と演算工程、そして洗浄工程がある。測定工程では、1回の共洗いと、3回の測定が行われ、演算工程では、平均値と変動係数（%）が計算される。この全行程に要する時間は約15分である。

(2) 亜硝酸性窒素・硝酸性窒素・アンモニア性窒素

1) 装置・測定原理

イオンクロマトグラフ（IC）は、分離カラムにイオン交換体を、移動相に溶離液を用

いた、無機イオンを一斉に分離分析する手法である。本実験では、検出器が電気伝導度検出器であるものを用いており、かつ陰イオン（亜硝酸性窒素・硝酸性窒素）の分析にはサプレッサ型を、陽イオン（アンモニア性窒素）の分析にはノンサプレッサ型を用いている。

サプレッサ型 I C は、図-2 の流路図からも分かるように、分離カラムと電気伝導度検出器の間にサプレッサを接続することの特徴としている。このサプレッサにより、溶離液のバックグラウンドを大幅に減少させ、試料イオンが高感度で検出できる。測定の対象イオンは汎用（主に陰イオン）である。

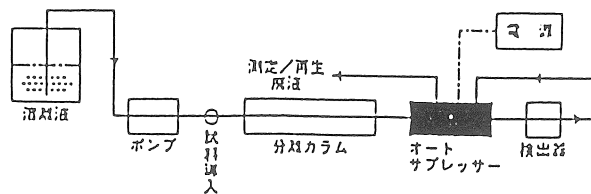


図-2：サプレッサ型 I C 流路図

ノンサプレッサ型 I C（図-3）は、サプレッサを用いずに分析するものである。溶離液のバックグラウンドが若干高くなるので、溶離液を工夫する必要がある。測定の対象イオンは汎用である。

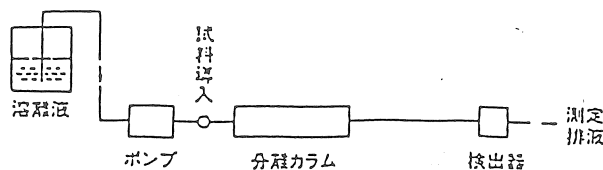


図-3：ノンサプレッサ型 I C 流路図

3. 結果および考察

試料は、中部下水処理場 B 系生下水、沈後水、処理水を使用した。

(1) 全窒素

まず、沈後水と処理水について報告する。図-4、5 はそれぞれの紫外線吸光度法と全窒素分析計の測定値の相関図である。用いた全窒素分析計の測定値は、3 回の繰り返し試験の平均値である。沈後水、処理水における、紫外線吸光度法と全窒素分析計との測定値のあいだには、直線関係があり高い相関が得られた。

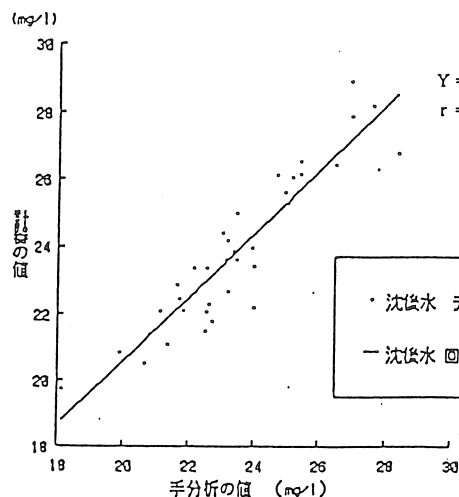


図-4 計器分析値と手分析値の相関関係（沈後水）

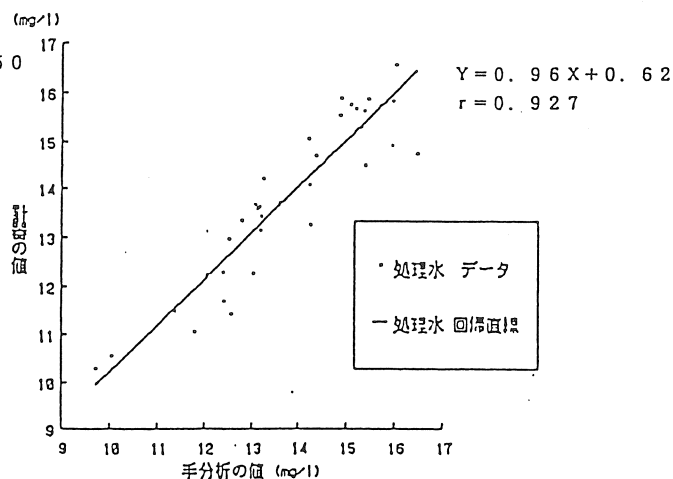


図-5 計器分析値と手分析値の相関関係（処理水）

次に生下水についてであるが、そのままのサンプルでは含まれている大きな S S 分が測定経路に詰まってしまい、全窒素分析計で分析ができなかった。そこで、希釈したサンプルに濃塩酸を加え、オートクレーブで S S 分を分解し、測定することが可能であったので、現在従来法の分析値と比較検討中である。

(2) 亜硝酸性窒素・硝酸性窒素

亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の、機器分析値と手分析値の相関関係を図-6、7 にそれぞれ示す。双方とも、機器と従来法の分析値の間には、高い相関が得られた。よって、亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の分析には、イオンクロマトグラフの導入は有効であると考えられる。

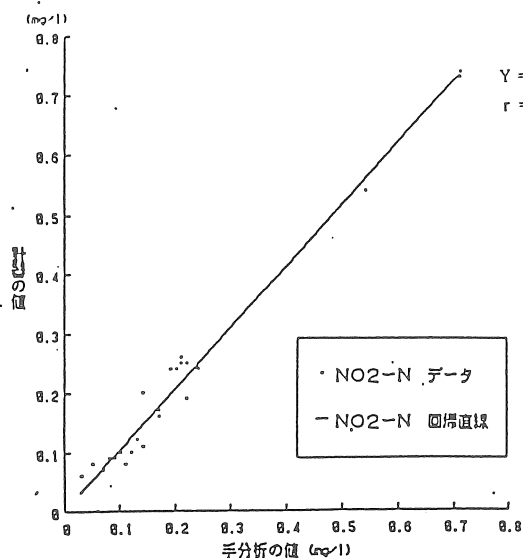


図-6 計器分析値と手分析値の相関関係 (NO₂-N)

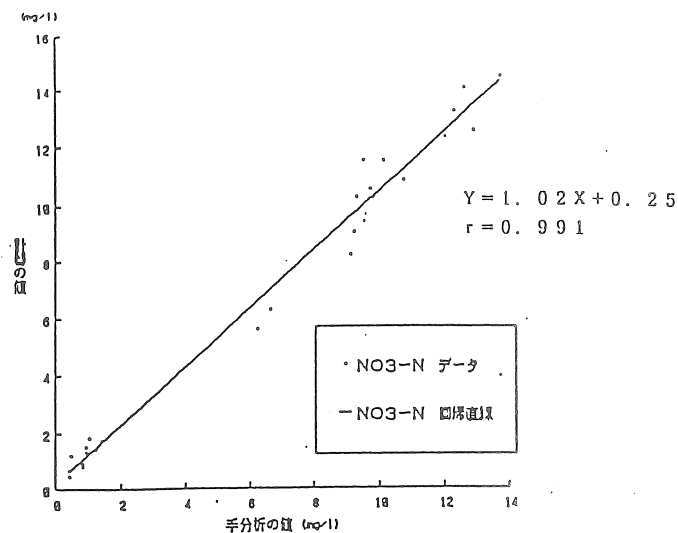


図-7 計器分析値と手分析値の相関関係 (NO₃-N)

(3) アンモニア性窒素

計器分析値と手分析値の相関関係を図-8に示す。陰イオンと同様に、機器と従来法の分析値の間には、高い相関が得られた。よって、アンモニア性窒素の分析にも、イオンクロマトグラフの導入は有効であると考えられる。

次に、サンプルの低温での保存性についてであるが、図-9に示す沈後水の場合では、無固定のサンプルは濃度の上昇が見られ、酸固定の方はほとんど変化がなかった。このことより、アンモニア性窒素の測定では、サンプルの固定をしておけば、かなりの時間は保存可能であると思われる。

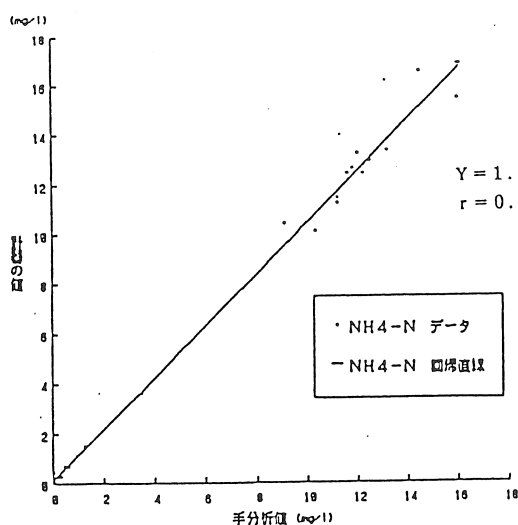


図-8 計器分析値と手分析値の相関関係 (NH₄-N)

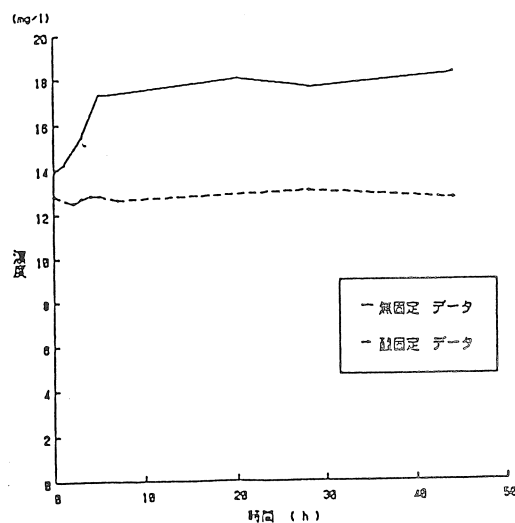


図-9 サンプルの保存性について (NH₄-N)

4. まとめ

全窒素の分析

①下水については、全窒素分析計の導入は有効である。

亜硝酸性窒素・硝酸性窒素・アンモニア性窒素の分析

①イオンクロマトグラフの導入は有効である。

②アンモニア性窒素の分析は、サンプルの酸固定が必要で、また酸固定をすれば、長時間の低温保存も可能である。