

# 化学発光方式による 全窒素の分析について

横浜市

○ 片山 昌子  
北谷 道則  
蓮野 智久

## 1. はじめに

環境庁は、富栄養化が進み、水質の悪化が深刻な東京湾・伊勢湾・大阪湾の三箇所に、平成5年8月、窒素・リンの環境基準及び、排水基準を設定した。このことで、横浜市でも下水処理場放流水が排水規制を受けることとなり、今後、法で定める頻度で窒素・リンを測定し、結果を保存する義務が生じた。また、下水処理場の運転管理を充実していくためにも、測定頻度を増加する必要があると考えられる。しかし、現在、公定法として認められている全窒素分析法は、総和法(JIS K0102 45.1)と、紫外線吸光光度法(JIS K0102 45.2)であり、迅速な分析方法とは言い難い。そこで今回、下水、下水汚泥、河川水、工場排水の全窒素の分析について、近年開発された操作の簡便な、熱分解法(JIS K0102 45.5)の一種である化学発光方式の全窒素計と、従来法である紫外線吸光光度法との分析値の相関を検討したところ、良好な結果が得られた。特に、紫外線吸光光度法では、鍍金業などのクロムを含む工場排水に対して、妨害を受けるので測定が不可能であるが、この全窒素計では妨害を受けずに測定できたので報告する。

## 2. 分析方法

### (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 オートサンプラー (36本セット) 測定方式: 接触熱分解・化学発光法 測定範囲: 任意選択式 (0~1, 10, 100, 1000mg/l) 試料水注入方式: 間欠注入式 50 µl 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 キャリアーガス: 流量 0.3 l/min 圧力 1.0 kgf/cm <sup>2</sup>
--

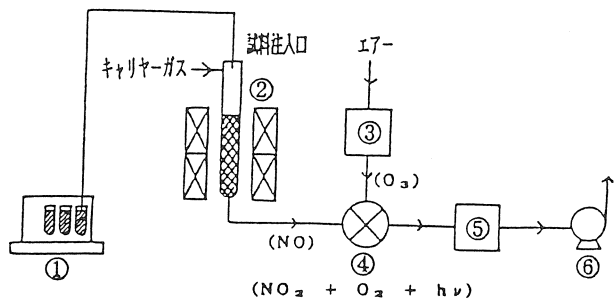
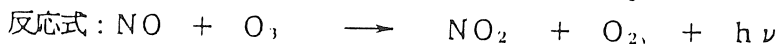


図-1: 装置概略図①オートサンプラー②酸化熱分解炉  
③オゾン発生器④NO検出器  
⑤オゾン分解槽⑥真空ポンプ

### (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ーガスとして注入し、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<sub>3</sub>)と反応させ、その反応過程で発生される光(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、その3回の平均値と変動係数(%)が計算される。この全行程に要する時間は、約15分である。

(3) 試料および試料調整方法

本検討では、下水（A下水処理場、及びB下水処理場の流入下水・最初沈殿池流出水・最終沈殿池流出水）、下水汚泥（A下水処理場の最初沈殿池汚泥・重力濃縮汚泥）、河川水、そして工場排水を使用した。ただし、この全窒素分析計は、試料中に大きな浮遊物があると、測定経路に詰まりを生じ分析ができなくなるため、下水処理場流入水・最初沈殿池流出水・下水汚泥と工場排水の一部については、次の様に浮遊物を分解して用いた。分解方法は、試料（希釈試料）10mlを分解瓶にとり、濃塩酸2mlを加え20mlまでメスアップし、密栓して混合した後、高圧蒸気滅菌器にて、約120℃、30分間加熱分解を行った。また、下水汚泥については、希釈した試料について分解を行った。

3. 結果および考察

紫外線吸光光度法と全窒素分析計の測定値の相関を次に示す。解析に用いた測定値は、両分析方法とも3回の繰り返し試験の測定値の平均値であり、繰り返し誤差は、ほぼ変動係数で5%未満であった。

(1) 下水試料

合流式下水処理場であるA下水処理場と、分流式下水処理場であるB下水処理場の、水質分析について報告する。図-2、3は、それぞれの流入下水・最初沈殿池流出水・最終沈殿池流出水における、紫外線吸光光度法と全窒素分析計の測定値の相関図である。両処理場とも、紫外線吸光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。よって、流入方式の違いを問わず、全窒素分析計は適用できると思われる。

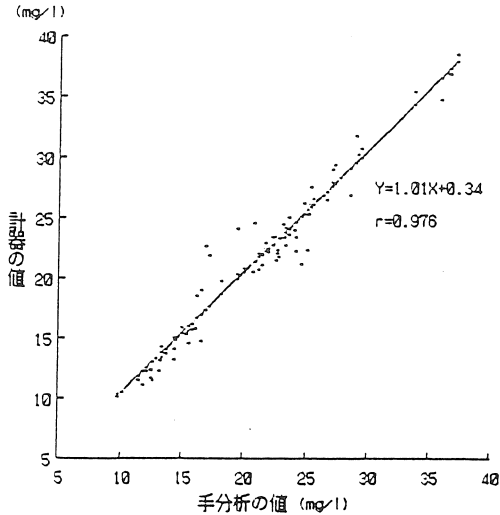


図-2：計器分析値と手分析値の相関関係 (A下水処理場)

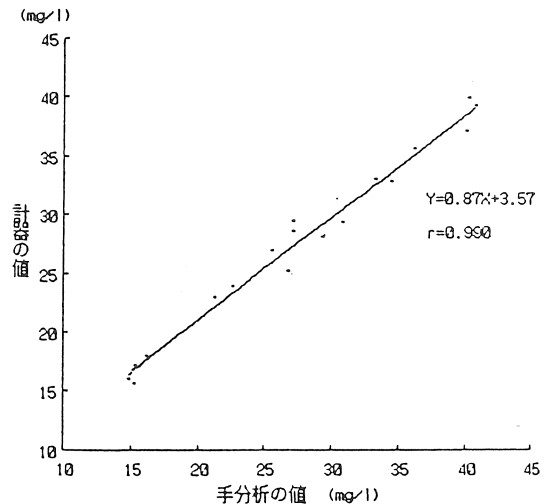


図-3：計器分析値と手分析値の相関関係 (B下水処理場)

(2) 下水汚泥試料

A下水処理場の最初沈殿池汚泥と重力濃縮汚泥について、図-4に紫外線吸光光度法と全窒素分析計の測定値の相関図を示す。この場合も、従来法と全窒素分析計との測定値のあいだにも、直線関係があり高い相関が得られた。

(3) 河川水

横浜市の下水処理場の放流先である、市内河川9か所の試料について検討した。図-5は、その紫外線吸光光度法と全窒素分析計の測定値の相関図である。この場合も、従来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。

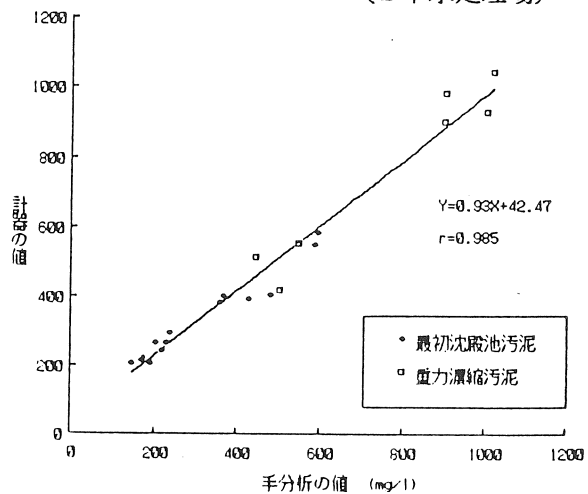


図-4：計器分析値と手分析値の相関関係 (下水汚泥)

(4) 工場排水

現在、クロムを含む試料は、クロムが紫外線吸光度法の測定波長に吸収を示し妨害するため、総和法 (JIS K0102 45.1) を用いて分析している。そこで、まず機械器具、製薬、食品、金属、鍍金、繊維、化学の業種の内、クロムを含まない試料について、検討した。図-6は、そ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。この、従来法と全窒素分析計とのあいだにも、直線関係があり高い相関が得られた。よって、下水等と同様に、工場排水のクロムを含まない試料の測定にも、全窒素分析計は適用できると思われる。

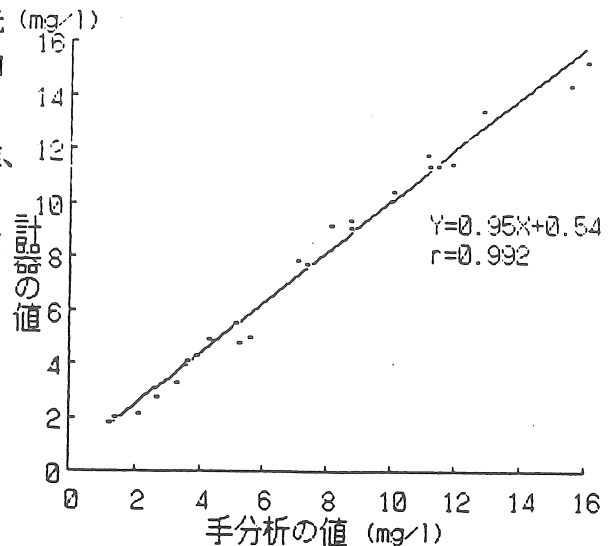


図-5 : 計器分析値と手分析値の相関関係 (河川水)

(5) クロムの影響について

次に、クロムの影響について図-7に示す。

これは、窒素標準液 (硫酸アンモニウム 10mgN/l) にクロム標準液 (二クロム酸カリウム) を段階的に

添加したサンプルを、従来法と全窒素分析計で測定した結果である。従来法では、クロムの濃度が高くなるにつれて全窒素濃度も上昇したが、全窒素分析計では、クロムの濃度にかかわらず一定であった。このことより、全窒素分析計は、クロムの影響無く測定できると考えられる。しかし、これは標準液を用いているため、今後、実際の試料についても検討していく必要がある。

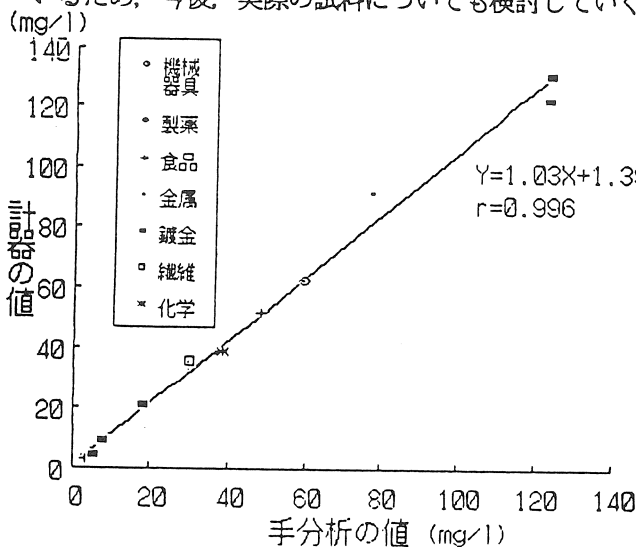


図-6 : 計器分析値と手分析値の相関関係 (クロムを含まない工場排水)

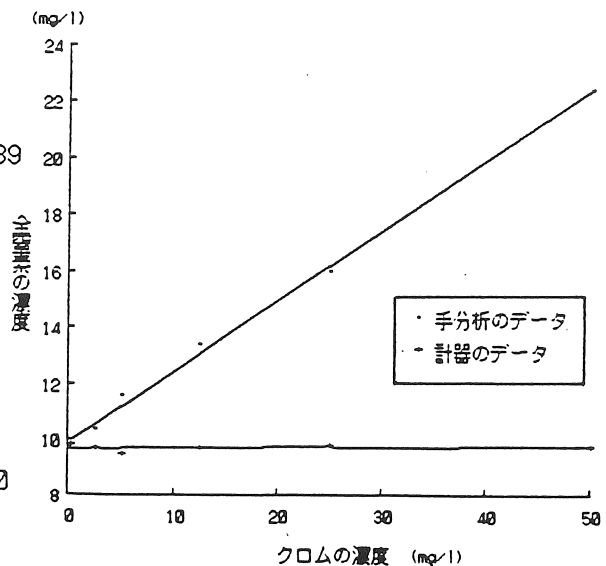


図-7 : クロムと全窒素濃度の関係

4. まとめ

今回、調査の対象とした下水、下水汚泥、河川水は、0~1200mg/lの全窒素を含む試料であったが、従来法 (JIS K0102 45.2) と全窒素分析計の測定値の間には、直線関係があり高い相関が得られた。よって、下水、下水汚泥、河川水の測定に、全窒素分析計は適用できると思われる。ただし、試料中の大きな浮遊物は、分解して測定することが必要である。

クロムを含まない工場排水についても、従来法と全窒素分析計の測定値の間には、直線関係があり高い相関もあったので、全窒素分析計は適用できると思われる。また、標準液に関しては、従来法のようなクロムの影響を受けずに測定できたが、今後、実際の試料についての検討が必要である。