

# 排水中の窒素分連続自動計測器の評価

(財)電力中央研究所    〇小泉道夫    小野達雄    田中隆    横山隆寿  
 中部電力(株)    木山昭文

## 1. まえがき

湖沼および瀬戸内海などの閉鎖性水域における富栄養化防止対策は緊急の課題とされている。環境庁は富栄養化の主要因物質である窒素、りんについて湖沼の環境基準を告示し、また海域の環境および排水基準についても検討している。

火力発電所では公害防止の一環として脱硝、ばいじんおよび煙道の腐食対策で煙道中にアンモニア注入を行っており、このため一部排水に窒素分が含まれる。排水中の窒素分の低減対策の実施や研究が行われ、排水中の窒素分のモニタリングおよび脱窒素装置の自動制御用計器の開発が望まれている。

本報告は中部電力(株)で実験中の生物学的脱窒素装置に市販または試作した連続自動計器3機種を組み込み、サンプリング系を含む測定および保守上の問題点を18ヶ月にわたって検討したものである。

## 2. 供試自動計測器の原理と仕様

供試自動計測器は市販のアンモニア計(略称NH<sub>4</sub>-N計)、試作した硝酸・亜硝酸計(略称NO<sub>x</sub>-N計)および市販の全窒素計(略称T-N計)に試作したサンプリング装置を付属させたものである。その測定方法および仕様概要を表1に示す。

①NH<sub>4</sub>-N計はイオン電極方式によるもので測定方式などは表1の通りである。②NO<sub>x</sub>-N計の原理は表1に示した通りで日色<sup>1,2)</sup>の開発した方法を用い、吸光光度計は山口<sup>3)</sup>の方式を採取した。本方式は、測定

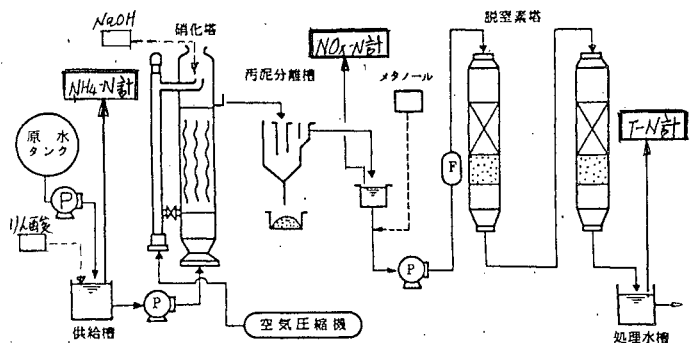
範囲が10mmセルで0~10ppmであるため排水濃度に適用できるようにアスピレーター方式による希釈装置<sup>4)</sup>を取付け、連続・継続のいずれでも測定できる。③T-N計の測定方法は試料中の窒素を水素存在下、触媒上でアンモニアに転換させ、これを電解液に吸収させ、電量滴定する。表1に示した装置構成より成り、間欠連続自動測定できる。

## 3. 自動計測器の据付

中部電力(株)で実験中の生物学的脱窒素実験装置に3機種の自動計測器をそれぞれ組込んだ。生物学的脱窒素実験装置のフローと計器の位置を図1に示す。NH<sub>4</sub>-N計は、火力発電所排水中の窒素分の大半はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nで

表1 各計測器の仕様概要

計測器名	アンモニア計(NH <sub>4</sub> -N計)	硝酸・亜硝酸計(NO <sub>x</sub> -N計)	全窒素計(T-N計)
測定方式	イオン電極方式 試料水とpH調整液を20:1容量で連続混合したのちアンモニア電極で測定する。周期的な自動洗浄と自動校正を行なう。	二波長吸光度比較方式 223nmと232nmの吸光度の差はNO <sub>3</sub> -NとNO <sub>2</sub> -Nの含有比に関係なくその含量に比例する原理にもとづく。 10ppm以上は希釈により測定する。	電量滴定方式 自動試料採取および導入システムにより試料水を間欠的に自動注入し電量滴定により測定する。
測定対象	排水中のNH <sub>4</sub>	排水中のNO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N	排水中のT-N
測定範囲	10~1000ppm (0.1~10, 1~100ppmに変更可能)	0~1000ppm (0~10, 0~100ppmに変更可能)	1~1000ppm (0.03~30μgN)
再現性精度	フルスケールの±5%以内	フルスケールの±5%以内 (0~1000ppm) フルスケールの±2%以内 (0~10, 0~100ppm)	10%以下(CV値)
測定周期	連続	連続または1~10分毎	20分毎以上
装置構成	①本体 検出部、操作部、記録部 試薬タンク	①本体 分光器、電子回路部、希釈装置、記録計、変換器	①全窒素分析装置 TN-02 ②自動試料採取装置 TN-02P ③自動試料導入装置 TN-02A ④水素発生器
メーカー名	自動アンモニアモニタ	硝酸・亜硝酸体窒素連続自動分析装置	排水中の全窒素連続自動分析装置
メーカー	H社	O社	M社



第1図 脱N実験装置(固定床方式)のフロー

あることから供給槽に設置し、公害監視計器として評価するためである。NOx-N計は硝化受水槽に設置し、将来生物処理を実用化するに当たってメタノール注入するための自動制御用計器として評価するためである。さらにT-N計は処理水槽に設置し、水質規制が全窒素として実施される可能性が強いため公害監視用計器として評価しようとするものである。

表2 アンモニア電極の問題点と対策(その1)

No.	問題点	原因	対策
1	室温変動(空調機による)に従って指示値が変動する。	①ガス透過用隔膜が周囲温度変化にしたがって伸び縮みし、隔膜附近の内部液の気液平衡がずれる。その結果内部液のpH値は変動し、指示変化を生じる。	①ガス透過用隔膜を丈夫にして、周囲温度変化に対して急激な伸び縮みが生じ難くした。 ②隔膜に常に一定の張力が加わるようにし、隔膜の伸び縮みを吸収できるようにした。
2	指示が外部誘導を受けやすい(指示応答が遅い)。	②長時間測定をおこなうと、ガラス応答膜が隔膜に食い込み、ガラス応答膜と比較電極間の液絡抵抗が大きくなる。その結果外部誘導を受けやすくなり、pH電極として鈍感になり、指示応答は遅くなる。	③隔膜とガラス応答膜間にスベータを挿入し、ガラス応答膜附近には常に一定の内部液が存在するようにした。
3	指示が時々ハンチングやジャンピングする。	③長時間測定をおこなうと電極内部の隔膜附近に気泡が発生し、生長する。この結果、内部液の気液平衡のずれや、ガラス応答膜と比較電極間の液絡抵抗の変化を生じ、指示が不安定になる。	④電極内部の隔膜附近の気泡が抜けやすいように、pH電極の構造を改良した。
4	隔膜の寿命が一定しない。	④長時間測定をおこなうと、隔膜接着部より、アルカリ性の試料水が電極内部へ浸入し、指示が高濃度側へドリフトする。このドリフトに到るまでの時間は一定しない。	⑤隔膜の固定を、O-リングと接着剤を併用することによって完全におこなった。その結果、安定した隔膜寿命が得られた。

4. アンモニア計

4.1 検定方法

NH<sub>4</sub>-N計の指示値の検定は化学分析によって行った。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの定量はJISに規定されているインドフェノール青吸光光度法が一般的であるが森田ら<sup>5)</sup>はα-ナフトールを用いる方法でJIS法に比べて測定時間、感度の点ですぐれており、筆者らはさらに排水に適用できるように森田らの方法を改良した方法<sup>6)</sup>で測定し、NH<sub>4</sub>-N計を検定した。

4.2 連続自動測定

当初、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度一定のものを用い、NH<sub>4</sub>-N計を連続運転した。運転開始直後から指示値が、夜間は高く、昼間は低い現象が生じた。また、冬期、生物処理実験のため室内を保温したところ指示値が空調温度と同期する現象が見られた。これらの対策後、濃度変化に対する応答おくれなどさまざまな現象が生じ、そのつど対策を行った。

4.3 問題点と対策

(1) 電極以外の改良、改造

- ①洗浄液とpH調整液用のチュービングポンプのチューブが再三破損するため、チューブの固定方法およびローラ軸の改造をした。
- ②試料水とpH調整液と混合をよくするため測定槽下部にスターラを付けた。
- ③試料水温度を一定にするため測定槽前に恒温装置を新設した。
- ④③の対策によって気泡が発生し、電極隔膜に付着して指示値が不安定となるため測定槽前に気泡抜きを設けた。

(2) 電極の改良

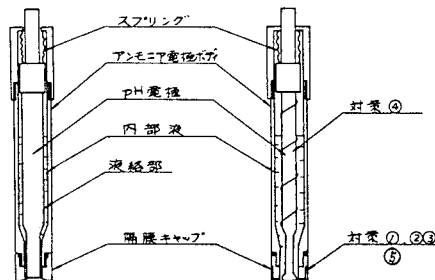
電極は実験室用に市販されているものを使用しており、構造的に温度の影響を受けやすいため表2のNo.1の改良をした。その結果、指示値変動率はフルスケール長で8%が約1%に減少した。しかし、その対策後、表2のNo.2、3と次々と問題が生じ、表2のNo.4の対策を行った。なお電極の改良箇所を図2に示す。図中の番号は表2の対策番号に対応する。以上の結果、安定した指示値が得られた。

4.4 測定精度

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度50, 120, 135および265ppmにおける分析値と指示値とは良く一致し、変動係数は分析値で1.5~2.3%, 指示値で0.7~3.9%の範囲内で良好であった。

4.5 NH<sub>4</sub>-N計のまとめ

54年11月から18ヶ月間にわたってNH<sub>4</sub>-N計の連続自動測定を行った。周囲温度による指示値へ影響、応答速度がおそいことなどすべて電極に起因することが判明した。このため表2の改良を行って最後の3ヶ月間異常



改良前の電極 改良後の電極

図2 アンモニア電極の改良点

なく連続運転ができた。指示値は分析値とよい一致を示し、指示値の変動係数は3.9%以内であり、洗浄、校正を12時間に一度実施することでNH<sub>4</sub>-N計は十分に実用に供することが確認された。

## 5. 硝酸・亜硝酸計

### 5.1 検定方法

NO<sub>x</sub>-N計の指示値の検定は化学分析によりNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NとNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの定量して行った。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの定量はJISでブルシン吸光光度法が採用されているが、感度が低く、操作が複雑である。筆者らは、操作が簡単かつ感度が比較的良い五十嵐ら<sup>7)</sup>のチモール法を用いて定量した。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの定量はJISでナフチルアミン吸光光度法を採用されているがその試薬が特定化学物質に指定されているのでN-(1-ナフチル)エチレンジアミン法<sup>8)</sup>で定量した。

### 5.2 連続自動測定

#### (1) 化学分析値との比較

フルスケール1000ppmで連続運転を行い、NO<sub>x</sub>-N計の指示値と分析値との比較をした。その結果、指示値と分析値の間では約500ppmで30~70ppmの差が生じた。その後同様な試験をしたが結果は同じであった。

#### (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の比の影響

NO<sub>x</sub>-N計の測定原理は吸光度223nm

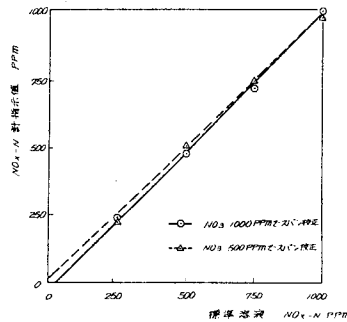


図3 NO<sub>3</sub>-N 100%の場合の標準溶液値と指示値の関係

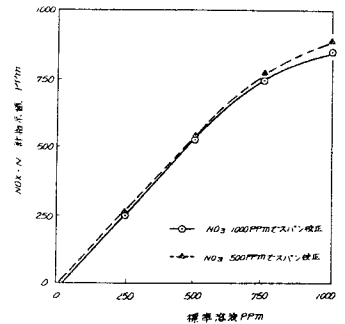


図4 NO<sub>2</sub>-N 100%の場合の標準溶液値と指示値の関係

と232nmの差はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の含有比に関係なく、その含量に比例することに基づいている。試作計測器がこの原理どおりかを確認するための実験を行った。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 100%、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 100% およびそれぞれ50%に混合し、その夫々を250ppm段階に10000ppmまでの標準溶液値と比較した。その際校正はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 1000ppmで行った。その結果を図3、4に示す。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 100% およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NとNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nそれぞれ50%は濃度を変えてもほぼ原点を通る直線が得られた。しかし、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 100%の場合は濃度500ppm以上より指示が低くなる現象を示した。これは分光器の波長合せが原因と思われる。

#### (3) ゼロ・スパンの変動

ゼロ点は水道水を通して調整したが日数の経過と共に変動し、その変動巾は正の側で最大25ppm程度でフルスケールに対して2.5%であった。これはセルの汚れが原因とみられた。

スパン校正は標準溶液200ppmと500ppmで行った。スパン校正濃度と大きく異なると指示値の変動が大きくなるのがわかり、実際に使用する濃度付近でスパン校正する必要がある。

### 5.3 測定精度

NO<sub>x</sub>-N濃度185および205ppmにおける分析値と指示値の差はなく、変動係数はそれぞれ1.0%および1.5~1.8%であった。

### 5.4 問題点と対策

NO<sub>x</sub>-N計の問題点と対策およびその原因をまとめて表3に示す。対策の中でも光源ランプの寿命は2ヶ月と云われ、かつ高価であり、寿命を延ばすためにセル洗浄を2回/月程度おこなえば5ヶ月程度もつことがわかった。

### 5.5 NO<sub>x</sub>-N計のまとめ

NO<sub>x</sub>-N計は初期トラブルがあったが順調に連続運転ができた。問題点として指示値と分析値とのずれは定期

表3 NO<sub>x</sub>-N計の問題点と対策

問題点	原因	対策
1. 配管よりの水もれ	○フィルタの目が細かい ○シリコンチューブで配管が入り組む	○フィルタの材質を焼結金属からガラスフィルタ(100メッシュ)に交換 ○網入りホースにし装置に固定する。
2. 指示値の低下	○水道水の水压低下	○水压計取付け ○水压が1.5kg/cm <sup>2</sup> 以上あることの監視
3. 指示値と分析値とのずれ	○スパン変動 ○ゼロ変動 ○波長223nm, 232nmのずれ	○スパン校正(1回/月)を行う。標準液の注入が容易に出来るようににする。 ○ゼロ校正(1回/週)を行う。 ○標準溶液による微調節を要す。波長調節用ネジの取付け。
4. 精度向上	○現在の0~1000ppmのレンジだと特に低濃度の時の精度がわるくなる。	○レンジ切換希釈倍率の変更
5. 光源ランプ	○寿命, セルの汚れ	○セルの取外しを容易にする。印加電圧の監視

的にゼロ・スパン校正および分光器の波長合せを行えばよいことがわかった。連続自動測定器として水道水を必要とする外は試薬の補給も無く保守点検も容易であり、実用に供することが確認できた。

## 6. 全窒素計

### 6.1 検定方法

全窒素分析装置(TN-02型)の分析値によりT-N計の検定をおこなった。

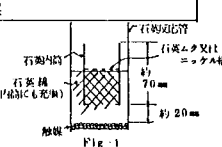
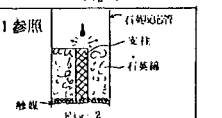
### 6.2 自動連続測定

実験室用の全窒素分析装置を連続自動測定用としたT-N計を約6ヶ月間運転した。T-N計は約2700時間稼働し、約8200点の試料測定を行った。分析値と指示値は1~180ppmの範囲で測定したが両者の値はほぼ一致し、指示値の測定精度を変動係数で示すと1.1~1.6%の範囲であった。

### 6.3 問題点と対策

問題点として反応部、滴定部などに分類し表4に示した。これらに対してさまざまな対策の実施および対策案を示して来た。

表4 全窒素計の問題点と対策案一覧表

分類	問題点	対策案
反応部	1) 石英反応管 (1)失透 寿命 約1000点(2週間)→要交換 範囲 触媒上部約70mm	(1)石英内筒管を挿入する→Fig.1参照 (2)アルミナ管に変更する→高価@30万円/本 
	2) 石英綿 (1)失透による穴空き 約800~1000点で穴空き(同一場所に試料を滴下する為)	(1)石英ムク又はニッケル網を挿入する→Fig.1参照 (2)滴下場所を分散させる→Fig.2参照 (3)アルミナ粒を使用する→価格up 
	3) 触媒 (1)活性劣化 2週間で回収率低下 (2)寿命 (3)硝酸・亜硝酸体回収率が低い	(1)触媒容量増加→反応管径変更 (2)触媒の寿命を長くする→長期検討要 (3)金属Ni触媒の使用→寿命不明、固着する
	4) 固体アルカリ (1)上部の約1/3が薄灰色に着色する 約1000点では測定に問題なし→寿命不明	(1)充填量増量→反応管、電気炉形状変更
滴定部	1) 電解液、対極液 (1)1日1回交換要	(1)自動交換→ベース安定検出要 →セル仕様変更要
	2) 寒天橋 (1)寿命 4週間	(1)対策無
	3) pH複合ガラス電極 (1)電極のpH校正 0.1pHスレ/2週間 (2)内部液	(1)pH校正は1回/月でOK (2)3mol Kcl 1回/5ヶ月 補充
サンプリング部	1) スライダー弁 (1)汚染 (2)摩擦による容量変化	(1)洗浄工具による定期洗浄を行なり 1回/月→装置停止要 (2)標準液にて、定期的校正を行なり
	2) 注入管 (1)汚染	(1)定期洗浄を行なり 1回/月→装置停止要 (2)交換
水素ガス	1) 水素発生器 (1)水の消費 7~8l/2週	(1)補水タンク 10l 容量→ポンプの並列使用が適 →始動停止に手がかかる
その他	1) インジェクションガス (1)水素を使用→危険度大 (2)ガス中の水分凝縮→滴下不良	(1)アルゴン(DRY)ガスを使用する→検射要 (2)ヒーターで加温→(1)にすればヒーター不要

### 6.4 T-N計のまとめ

連続自動測定用に試作したT-N計は測定精度はよいが実験室用TN-02型を基本としていただけのプロセス用として使用するには保守点検項目が多く、問題点と改良すべき点が多い。また危険な水素ガスを使用するなど無人化するには保安上からも問題となる。この様に実験室用TN-02型のプロセス化はかなり困難と考える。

## 7. 文献

- 1) 日色和夫； 特許出願公開 昭53-30379
- 2) 日色和夫ら； 大工誌季報 31 (1) 32 (1980)
- 3) 山口直治ら； 特許出願公開 昭54-39184
- 4) 山口直治ら； 特許出願公報 昭54-32597
- 5) 森田弥左エ門ら； 日化誌 84 816 (1963)
- 6) 横山隆寿ら； 電中研報告 279071 (昭55)
- 7) 五十嵐繁； 分析化学 25 62 (1976)
- 8) 富田伴一ら； 水道協会誌 (531) 26 (昭53)