

## &lt;論文&gt;

FIA法と化学発光法を組み合わせた  
アンモニア計の開発DEVELOPMENT OF AMMONIUM MONITOR USING FLOW INJECTION  
ANALYSIS METHOD AND CHEMILUMINESCENCE METHOD久住 美代子<sup>1</sup>, 四元 浩<sup>1</sup>, 藤生 昌男<sup>1</sup>, 花輪 剛<sup>1</sup><sup>1</sup> (株)明電舎 研究開発センター 総合研究所 環境研究部 / 東京都品川区大崎 2-1-17MIYOKO KUSUMI<sup>1</sup>, HIROSHI SHIMOTO<sup>1</sup>, MASAO FUJIIU<sup>1</sup>, TSUYOSHI HANAWA<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Eco-field Research Department, Central Research Laboratory, R&D Center, Meidensha Corporation  
/ 1-17, Ohsaki 2-Chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8565, Japan

## Abstract

We have developed the ammonium monitor which can measure for low-range ammonium in raw water very quickly. The flow injection analysis (FIA) method and the chemiluminescence method are combined for the continuous monitor of ammonium. In FIA part, ammonium in water and reagent (sodium hypochlorite) react in liquid-phase system. In chemiluminescence part, the gas which is generated by that reaction, is measured in gas-phase system.

Features of the ammonium monitor are as follows :

- (1) High sensitivity measurements can be performed in a short time (effective measure range from 0.02 to 2 mg/L, every 5 minute).
- (2) The gas, which is generated by the reaction of ammonium with the reagent, is detected by the sensor, so this monitor has no influence of soil by the specimen water.
- (3) Since injection of the reagent in the specimen water flow path is performed in the pulse mode, the amount of reagent consumption can be kept small.

**Key Words :** Ammonium, Flow Injection Analysis, Chemiluminescence Method

## 1 はじめに

近年、浄水場の水源である湖沼や河川には、流域の人口の増加や産業の高度化により、生活排水や種々の化学物質などが流入し、水質が年々悪化している。特に都市河川では、流域の生活排水や下水処理水の流入により、有機物やアンモニア性窒素の濃度が高く、季節変動も大きい。このような水源から取水す

る場合、浄水場には、有機物やアンモニア性窒素の変動に伴う適切な運転が求められる。

アンモニアは塩素と結合してクロラミンを生成し遊離塩素を減少させるため、浄水場施設において塩素注入制御に大きな影響を及ぼす因子である。適切な塩素注入制御を行なうためには、アンモニア濃度を精度良く迅速に測定できる水質計器が必要となる。

水質計器の選定に当たっての留意事項をまとめる

と、以下のようになる<sup>1)~3)</sup>。

- ① 他の計装機器と比較してメンテナンス周期が短いので校正、保守が容易であるものが望ましい。その対策として、汚れに強い計測原理の適用、洗浄機能の強化、自動校正の採用などがあげられる。
- ② 試薬は使用しないことが望ましが、必要とするものはなるべく試薬消費量が少ないものを選定する。

また、アンモニア性窒素の測定法にはイオン電極法、吸光度法、イオンクロマトグラフ法などがある。これらの測定法には、反応に時間がかかる、低濃度の測定が難しい、などの課題がある。

以上の点より、浄水場に適したアンモニア計の要求項目をまとめると、

- ① 低濃度を精度良く測定できること。
- ② 急激な濃度変動にも適応できること。すなわち、測定時間が短いこと。
- ③ 校正、保守を容易にするとともに長期間安定して精度よく測定できるように、試料水で測定部（検出面）が汚れにくいこと。
- ④ 必要試薬量が少ないこと。

などが挙げられる。

そこで、筆者らはこれらの点に留意したアンモニア計の開発を行った。以下にその概要を報告する。

## 2 測定原理

浄水場の工程水中のアンモニアを精度良く迅速に測定するために、フローインジェクション法（FIA法）と化学発光法を組み合わせる測定方式を採用した。

FIA法は、細管中を一定の流量で流れている試料へ一定量の試薬を注入し、下流側に設けた検出器で目的成分を分析する方式で、簡便および迅速性と精度の良さが特長である。

化学発光法は目的成分と試薬を反応させ、その際生じる化学発光を光電子増倍管で受光し測定を行う方法で、高い感度と選択性が特長である。

また、上水試験方法ではアンモニア性窒素の測定法として、感度、精度ともに良好であることから1

ナフトール法が採用されている<sup>4)</sup>。この方法はアルカリ条件下で、アンモニウムイオンと次亜塩素酸イオンとの反応によりクロラミンを生成させ、その生成物質を比色測定する。本計測器ではこの方法に準じて、試薬にアルカリ性の次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素0.2W/V%、1.5%水酸化ナトリウム含む）を使用した。

アンモニア計の測定フローをFig.1に示す。測定フローは、水中のアンモニアと試薬との反応（FIA部（液相反応部））と、その反応で生成したガスの測定（化学発光測定部（気相反応部））に分かれる。試料水は、定量ポンプで常時連続的に供給する（流速5mL/分）。ただし、測定は間欠的で、アンモニア濃度測定時には試薬定量ポンプとインジェクションバルブを組み合わせ動作させて、試薬をパルス的に試料水中へ微量注入（50 $\mu$ L/1検体）する。その後、内径数ミリのチューブからなる混合コイルで、試薬と試料水を混合反応させる。次に、この混合液はFig.2に示す気液分離管（20 $\phi$ 程度のガラス管を傾斜させたもの）に入り、自然流下の過程で反応生成物（クロラミン）を気相中に拡散する。気液分離

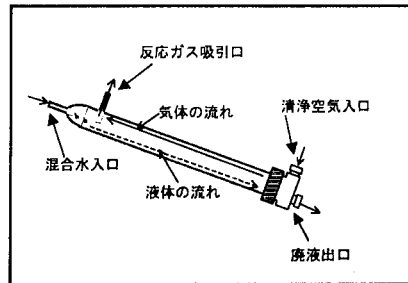


Fig.2 Schematic illustration of the separator

管での滞留時間は約5秒である。この反応ガス（クロラミン）を、気液分離管の液の下流方向から流速500cm<sup>3</sup>/分で注入する清浄空気により、気相反応部へ送り込む。一方、気液分離管に入った混合液は、廃液として廃液出口より排出される。

気相反応部では、クロラミンを加熱酸化炉（600 $^{\circ}$ C）で一酸化窒素（NO）ガスへ変換させる。その後、化学発光部においてNOガスとオゾンが反応した際生ずる微弱な光を、光電子増倍管で測定信号として検出する。この時、化学発光部へ送られる

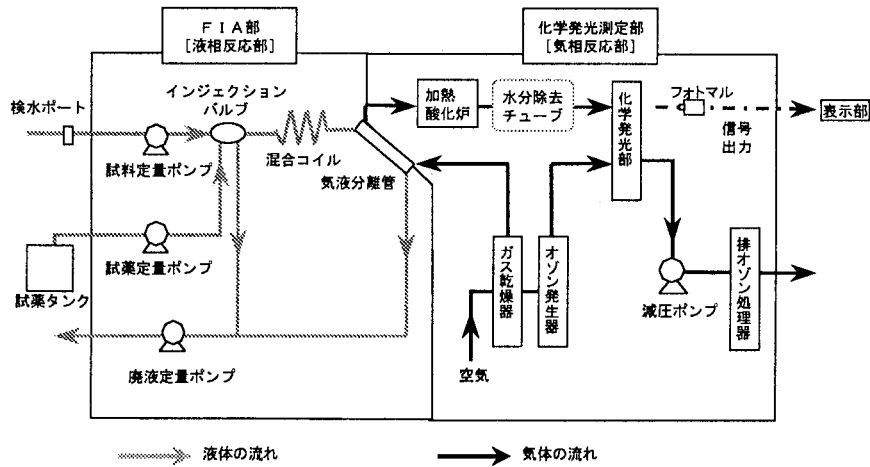


Fig.1 Flow diagram of the ammonium monitor

ガス中の水分は測定に影響を及ぼすため、水分除去チューブで予め除去しておく。このように、反応により生成したガスを測定するため、試料水中に懸濁物質などの不純物が含まれている場合でも、検出部が直接汚れの影響を受けることが少ない。

一酸化窒素濃度と光電子増倍管測定信号出力は比例関係にあり、さらに、試料水中のアンモニア性窒素濃度も比例関係にある。したがって、予めアンモニア標準液濃度と測定信号出力との関係を計測器内蔵の制御演算部で設定しておくことにより、試料水中のアンモニア性窒素濃度を演算出力できる。

また、装置の外形写真を photo.1 に示す。

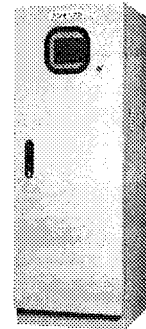


Photo.1 Ammonium Monitor

### 3 アンモニア計の構成

本計器は次の3つのユニットから構成される。

- ① FIA 部（液相反応部）：FIA を用いて試料水と試薬を混合反応させ、反応物質を気相中に拡散分離する。
- ② 化学発光測定部（気相反応部）：FIA 部で分離した生成ガスを加熱酸化、化学発光させ、光電子増倍管により測定信号として検出する。
- ③ 表示操作部及び電気制御部：測定信号を演算し、アンモニア性窒素として換算し表示する。また装置全体の制御、状態表示、計測値表示を行う。

### 4 計測器の性能

#### 4.1 アンモニア計の出力特性

アンモニア性窒素標準液 (NH<sub>4</sub>Cl) を用いてアンモニア計の出力特性を確認した。アンモニア性窒素濃度は、0.02、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0mg/L とした。Fig.3 に測定結果を示す。Fig.3 の横軸に標準液濃度、縦軸に化学発光測定部から出力された応答電圧 (mV) を示した。Fig.3 より、0.02mg/L から 2mg/L の測定範囲内では良好な直線性を得られた。各濃度の繰り返し

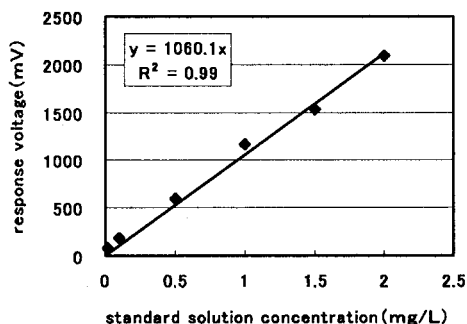


Fig.3 Calibration curve of the monitor

測定精度 (CV 値) は、1.0~7.7%であった ( $n = 6$ )。しかし、0.02mg/L未満の濃度では、CV 値は10%以上であったため、本計測器の定量下限値を0.02mg/Lとした。

また、5分毎にアンモニア性窒素標準液 (濃度 0.2mg/L) に反応試薬を注入し、測定した時の応答電圧の例を Fig.4 に示す。試薬注入後、約3分で反

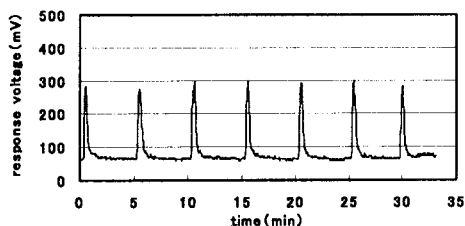


Fig.4 Example of response curve

応が完了した。この結果および廃液排出にかかる時間などを考慮して、本計測器の最短測定時間を5分と設定した。

## 4.2 実試料水での相関

本計測器の測定精度を調べるために、実試料水を用いて手分析値との比較を行った。実試料水は浄水場の原水となる河川、地下水、湖沼から採水した。各々の試料水の水質を Table.1 に示す。実試料水中のアンモニア性窒素濃度が低かったため、試料水にアンモニア性窒素標準液を添加し、0.05mg/Lと1.0mg/L付近の濃度に調製した。手分析は、上水試験方法の1-ナフトールによる吸光度法に準

じた。

結果を Fig.5 に示す。Fig.5の横軸に手分析値、縦軸に本計測器の計測値を示した。計測器値と手分析

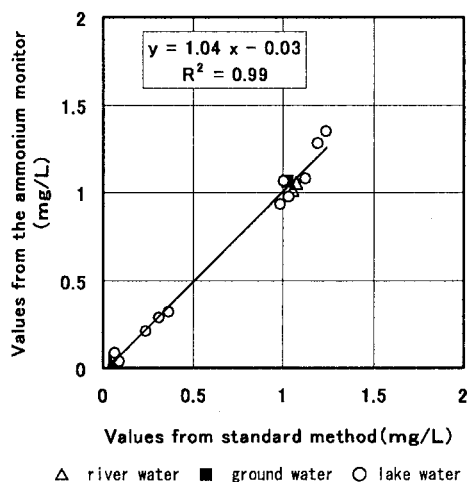


Fig.5 Relationship between standard method and FIA-Chemiluminescence method

値の誤差は  $\pm 0.1$ mg/L 以内と良好な結果を示した。

## 4.3 試薬の安定性試験

本計測器はオンライン計測を目的としているため、使用試薬 (次亜塩素酸ナトリウム) も長期に安定していることが望ましい。そこで、試薬の安定性を確認する試験を行った。試薬安定試験開始日 (経過日数0日とする) に調製した試薬 (試薬0とする) を、遮光ビンに入れ、室温保存した。試験実施日には、試薬0と試験日当日に調製した試薬 (基準試薬とする) を用いて、アンモニア性窒素標準液 (濃度 2mg/L) を測定し、各々の応答電圧、繰り返し測定精度 (CV 値) の比較を行った。経過日数 150 日まで試験を行い、その間の室温変動は  $15 \sim 26^\circ\text{C}$  の範囲内であった。

Fig.6 に結果を示す。Fig.6の縦軸の応答電圧比は、基準試薬の応答電圧を100%とした時の試薬0の応答電圧の比である。その結果、応答電圧比は経過日数 128 日まではほぼ 100%であったが、経過日数 150 日では 89.1%に低下した。試薬0を用いた測定値の繰

Tab.1 Water quality of samples

		River water	Lake water	Ground water
Na <sup>+</sup>	mg/L	9.4	26.1	28.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	0.0	0.0	0.0
K <sup>+</sup>	mg/L	1.1	7.4	6.4
Cl <sup>-</sup>	mg/L	3.3	35.2	38.5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0.0	0.3	0.0
Br <sup>-</sup>	mg/L	0.0	0.3	0.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	6.4	4.5	7.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	8.2	35.5	36.7
Absorbance(260nm)	Abs	0.076	0.129	0.001
Chlorine demand	mg/L	1.4	5.4	0.0
pH	-	7.3	7.7	7.3

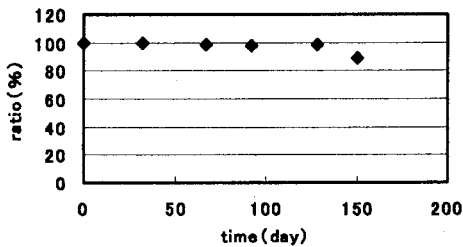
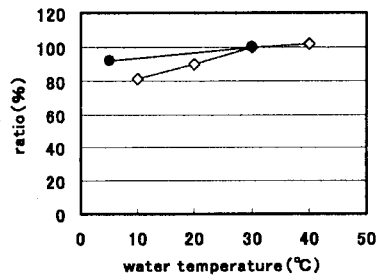


Fig.6 Stability of reagent property



◇ without temperature control ● with temperature control

Fig.7 Influence of water temperature

り返し精度は、経過日数 150 日まで 10% 以内であった。また、次亜塩素酸ナトリウムは空気に接触すると結晶化する。この結晶が試薬チューブを詰まらせ、装置の故障原因となる。しかし、経過日数 150 日まで試薬 0 に結晶は見られなかった。以上より試薬は遮光保存、室温放置で 4ヶ月間は使用することが可能であることが確認された。

#### 4.4 試料水温の影響

本計測器の測定原理である化学発光法は、温度などの影響を受けやすい。そこで、試料水の水温が測定値に与える影響の調査を行った。アンモニア性窒素標準液(濃度 2mg/L)の水温を 10、20、30、40°C に調整し、各々の標準液を測定した。Fig.7 の「温度調整なし」に水温 30°C の応答電圧を 100% とした時の、各標準液の応答電圧比の結果を示す。水温

30°C を基準とすると水温 40°C ではほぼ同じであったが、水温 20°C では 10%、水温 10°C では 20%、応答電圧比が減少した。このことは反応系の温度調整の必要性を意味する。そこで反応系上重要である気液分離管を 30°C に温度調整し、水温の変化に対する効果をみた。気液分離管の温度調整は、気液分離管にリボン状のヒーターを巻き付けて行った。5°C と 30°C に調整したアンモニア性窒素標準液を測定した結果を、Fig.7 の「温度調整あり」に示す。水温 5°C の応答電圧比は水温 30°C の約 8% 減少となった。以上より気液分離管を 30°C に温度調整することにより、水温による測定値への影響は改善された。

## 5 窒素化合物の影響

浄水場の原水となる河川などには様々な有機窒素化合物が含まれている。河川中のアミノ酸類は  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$ M 程度であるといわれている<sup>5)</sup>。また、水中の塩素はアンモニアよりもアミノ酸と速く反応するとの報告もある<sup>6)</sup>。そこで、浄水場の原水に含まれていると考えられる窒素化合物（アミノ酸、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素）が、本計測器の測定値に与える影響を調べた。

実験では、アミノ酸としてアラニンとグリシン、亜硝酸性窒素として亜硝酸ナトリウム、硝酸性窒素として硝酸ナトリウムを使用した。各々の試薬をアンモニア性窒素標準液（濃度 1mg/L）に添加し、試料水とした。各試薬の添加濃度は、河川などに存在していると考えられる濃度を基準として設定した。

試料水の測定値とアンモニア性窒素 1mg/L の差（誤差）を、本計測器のフルスケール（2mg/L）に対して表したものが、Fig.8 の (1) ~ (3) である。Fig.8 の横軸は、試薬の添加濃度（窒素換算として）である。グリシンの添加濃度 0.2mg/L 以外は、誤差はフルスケールの  $\pm 5\%$  以内（濃度として 0.1mg/L 以内）に入っていた。これより、各々の物質に本計測器の測定値は影響されないことが確認された。

## 6 まとめ

浄水場工程水中のアンモニア性窒素の測定のために、測定原理として FIA 法と化学発光法を使用したアンモニア計の開発を行い、以下の結論を得た。

- ① 低濃度域である 0.02~2mg/L の測定範囲内で良好な直線性を得られた。測定時間は 1 検体あたり 5 分であった。
- ② 試料水での相関性試験の結果、計測器値と手分析値に高い相関性が得られた。
- ③ 試薬の安定性試験の結果、4ヶ月間は室温保存で使用可能であることが確認された。
- ④ 気液分離管を 30°C に温度調整することにより水温による測定値への影響は改善された。
- ⑤ アミノ酸、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素による測定への影響はなかった。

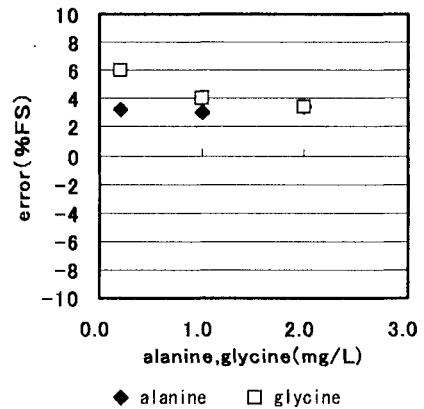


Fig.8 (1) Influence of alanine and glycine

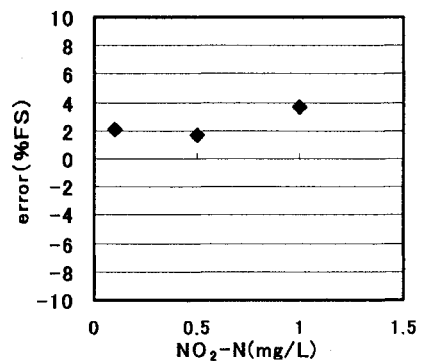


Fig.8 (2) Influence of NO<sub>2</sub>-N

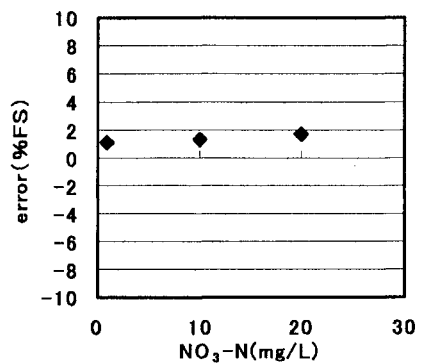


Fig.8 (3) Influence of NO<sub>3</sub>-N

Tab.2 Specifications of the Ammonium monitor

Sample water	Purification plant water (raw water, settled water, etc)
Measuring object	Ammonium in water
Measuring method	F I A, Chemiluminescence
Measurement range	0 ~ 2 mg/L (effective measure range from 0.02 to 2 mg/L)
Linearity	± 5 % F S
Reagent	Sodium hypochlorite solution (50 $\mu$ L / 1 sample)
Measuring intervals	5 minutes / 1 sample (minimum)
Minimum sample Flow requirement	5 mL / minute
Dimensions	W600 $\times$ H1700 $\times$ D700 (mm)
Converter power supply	AC100V, Single phase, 50/60Hz, 600VA

以上の点をまとめ、本計測器の主な仕様を Table.2 に示す。また、本計測器の測定原理 (FIA 法—化学発光法) を用い、試薬の種類を変更することによって、水中の亜硝酸性窒素や硝酸性窒素を測定することが可能である。FIA 部の構成や試薬を追加することにより、三態窒素計として適用することができる。

本計測器は、浄水場の原水や工程水中のアンモニア性窒素の監視や、塩素注入量制御への適用に有効と考えられる。

## 参考文献

- 1) 水道産業新聞社：水道年鑑 2000 年度版
- 2) 水道技術研究センター：水道の計装入門 (1997)
- 3) 日本水道協会：水道施設設計指針 (2000)
- 4) 日本水道協会：上水試験方法 1993 年版
- 5) 奥村 学：有機窒素化合物のクロロミン、第 46 回全国水道研究発表会 (1995)
- 6) 安原 昭夫：廃水の塩素処理による N-クロロアルドイミン類の生成、環境化学、3 (3)、581-582、(1993)

(受付 2001. 1. 26)

(受理 2001. 2. 26)