HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	下水・排水のためのアンモニア性窒素メーターの開発
Author(s)	荒川, 豊; 北田, 茂
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 157-162
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/7341
Type	bulletin (article)
Note	第6回衛生工学シンポジウム（平成10年11月5日（木）-6日（金） 北海道大学学術交流会館）. 5 測定・解析. 5-3
File Information	6-5-3_p157-162.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

5－3

下水・排水のためのアンモニア性窒素メーターの開発

○荒川　豊、北田　茂（セントラル科学株式会社）

1．はじめに

アンモニア性窒素とは、水中に含まれるアンモニウム塩、あるいはアンモニア中の窒素のことを言う。その由来は、屎尿、生活排水、工場排水、肥料、腐敗動物、硝酸性窒素の還元であり、水質汚染、富栄養化現象の原因物質の一つである。また、水質の浄化に際して塩素添加量の指標となる物質でもあり、上・下水道の水質管理には勿論、用・排水の管理、養魚場の水質管理にも欠くことの出来ない測定項目である[1)]。

今日、アンモニア性窒素の主な測定法は、以下の通りである。

(1)　中和滴定法[2),4)]

(2)　イオン電極法[2)~4)]

(3)　イオンクロマトグラフ法[2)]

(4)　吸光光度法[2)~5)]

何れの方法も精度・正確さの認められた一般的に用いられている方法であるが、(1)は測定に熟練を要すること、(3)は装置が高価なこと、(2)、(3)、(4)は何れも検量線の作成が必要であり、測定準備に手間がかかる方法であると考えられる。

一方、クーロメトリーを応用した電量滴定法は、原理的に検量線の作成が不要であり、かつアンモニアと高い選択性、および反応性を有する臭素を滴定剤に用いることができるという点から、より迅速な定量法として確立できる可能性が開けている[6)~8)]。さらに、かつて報告のあるアンモニアの電量滴定法[9)~12)]において、継続的に用いられてきた電解セルの構造を単純化することにより、測定操作を一層簡易化できるものと考えられる。

本報においては、下水、工場排水等、日常的な水質管理のための分析法として、クーロメトリーを応用したアンモニア性窒素の新たなる測定法を紹介する。

2．試作装置概要

アンモニア性窒素を電量滴定するための装置を試作した。本装置は、大きく電解セル(Electrolytic Cell)と計器部(Instrument Unit)から成る。その概要をFig.1に示す。

電解セルは、電解電極(Electrolytic Electrode)、指示電極(Indicator Electrode)、および攪拌器(Stirrer)から成り、それぞれの相対的位置が変わらないように固定されている。さらにこれらが30 mℓの電解液(Electrolyte)の入ったプラスチックビーカー

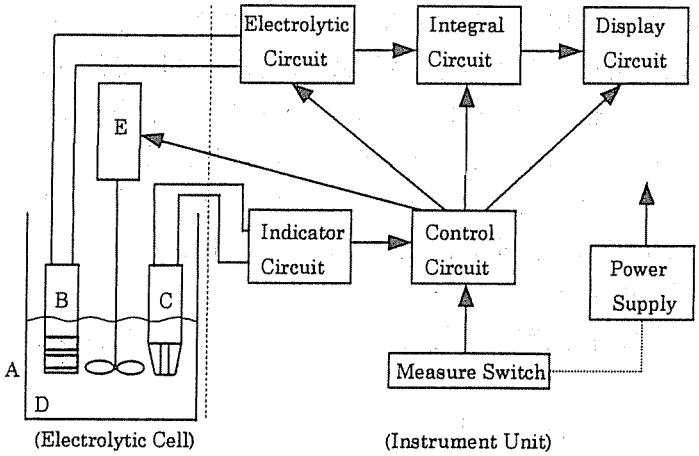

Fig.1 Schematic diagram of ammonia nitrogen meter.
A: Plastics Beaker　B: Electrolytic Electrode　C: Indicator Electrode
D: Electrolyte　E: Stirrer

(Plastics Beaker)に浸漬される。電解電極は、陽極・陰極ともに白金であり、それぞれリング状に成形されている。表面積は、各々1.6 cm^2 であり、この形状、および表面積は、電解液の組成とともに電流効率 100 %に保たれるように設計されている(特許出願中)。指示電極は、金と銀から成る微小電極で、各々の表面積は、0.25 mm^2 である。この電極は滴定終点を検出する役割を持つ。

計器部は、その大半が電気回路から成る。終点検出回路(Indicator Circuit)は、電解が開始されると、常時指示電極の指示電流を監視し、滴定の終点に相当する電流変化が生じた時、これを終点信号として制御回路(Control Circuit)に送る。この時の終点検出法は、定電位電流検出法[13]とした。即ち、指示電極の銀(陽極)に対して-0.6 V の一定電位における金（陰極）上での臭素の還元電流をモニターし、これが 0.1 μA 流れた時点を滴定終点とした。電解回路(Electrolytic Circuit)は、電解電極に送る電流を制御回路の指示によって開閉する回路である。電解電流は、電解液内で約 30 mA 流れるよう設定してある。積分回路(Integral Circuit)は、電解電流を電解時間で積分することによって電気量を計測し、これをアンモニア性窒素濃度に換算し、表示回路(Display Circuit)によりデジタル表示(4 桁 2999) する回路である。

3. 原理

弱アルカリ性に緩衝された臭化物イオンを含む水溶液を電気分解(以下電解と略記する)すると、次のように陽極に臭素が生成される。

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad (A)$$

この臭素は、次のようにアンモニアを酸化し、再び臭化物イオンに戻る。

$$3Br_2 + 2NH_3 + 6OH^- \rightarrow N_2 + 6Br^- + 6H_2O \qquad (B)$$

つまりアンモニアを含む弱アルカリ性水溶液に臭化物イオンを加え電解すると、陽極で発生した臭素によりアンモニアは酸化されて行き、いよいよ酸化され尽くすと、その時始めて溶液内に臭素が出現することになる。この出現の瞬間を何らかの方法で検出し電解を停止させれば、そこまで要した電気量（電解電流を電解時間で積分した値）からファラデーの法則により、アンモニア性窒素濃度が求まるというのが、本法の原理である。

この原理に基づき、アンモニアの定量に始めて電量滴定法を応用したのは、G.M.Arcand と E.H.Swift[9]である。続いて、A.F.Krivis ら[10]と G.D.Christian ら[11]、A.Hiroki ら[12]は、相次いで同じ電量滴定を直接法で行った。しかし何れも電解セルは、隔膜で隔てられた二室セル法を用いている。

この電量滴定を簡易測定の目的で一室セルで行うようにしたのは、著者らが初めてである。

4. 電解セルの改良

上述のようにかつて報告のあるアンモニアの電量滴定法においては、Fig.2-a に示すように電解極の陽極と陰極とが、隔膜で隔てられた構造となっている。さらに滴定終点の検出法においては定電圧分極電流法を用い、指示電極としては、陽極・陰極ともに白金を使用している[14]。Fig.2-a のような二室セル法をとった根拠は、電解陰極より発生する水素が、指示極の白金に吸着し、滴定終点の検出に妨害を与えることを考慮したためである。

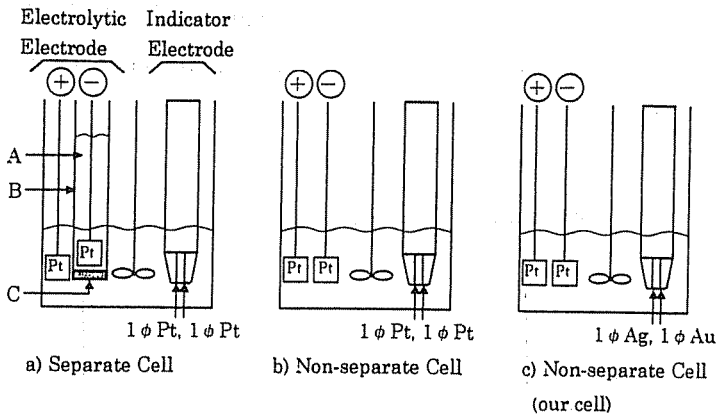

Fig.2 Schematic diagram of various electrolytic cells.
A: Cathode Electrolyte ((ex.) 0.3M $HClO_3$)
B: Acrylic Pipe
C: Diaphragm ((ex.)ion exchange membrane)

一方、この二室セル法は、下記のように実際の試料（下水、工場排水等）を測定するに当たっては、いくつかの問題点が見受けられる。

(1) 試料中の浮遊物質等により隔膜の目詰まりが生じ、測定が困難になることから、隔膜の状態管理が必要である。

(2) 電解陰極室内の電解液の補給、交換等の手間が生じる。

(3) 電解陰極（白金面）をメンテナンス（洗浄等）する際、都度隔膜室から取り外し、さらに再度組み立てるという手間が生じる。

よって、本測定技術においては、Fig.2-c に示すように、一室セル法に単純化し、これらの問題を解決するとともに、より取り扱い易い電解セルとして開発した。

Fig.2-c の改良点は、電解陰極の隔膜を外し、かつ指示電極の陰極材料として吸着水素の妨害を受けない金[15]を採用した点にある。

Table 1 Measurement volumes of standard solution (500 mg/ℓ NH_3−N) for each electrolytic cells.

No.	500 mg/ℓ NH_3−N standard solution		
	a) Separate Cell	b) Non-separate Cell	c) Non-separate Cell (our cell)
1	510	550	512
2	508	473	511
3	512	522	514
4	513	450	507
5	510	580	512
Mean	510.6	515.0	511.2
Rel. STD dev.	0.43	9.31	0.45

従来の二室セル法（Fig.2-a）、従来の二室セル法の隔膜のみ外した方法（Fig.2-b）、隔膜を外すとともに指示陰極に金を用いた本法（Fig.2-c）を示すとともに、各々のセルで 500 mg/ℓ のアンモニア性窒素標準液を測定した際の測定値、および滴定曲線をそれぞれ Table 1、および Fig.3 に示す。

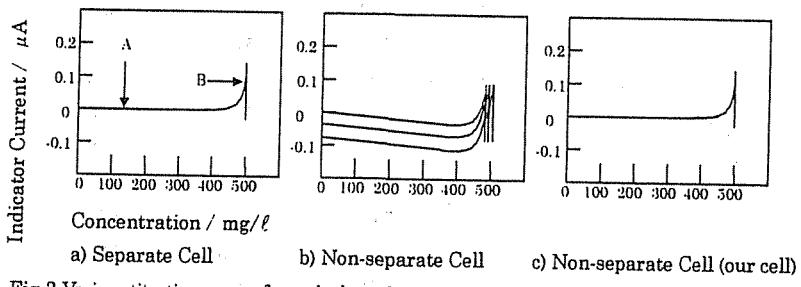

Fig.3 Various titration-curves for each electrolytic cells with STD solution(NH_3−N 500 mg/ℓ).
A: Base Line B: Ending Peak

Fig.3-b より、従来の二室セル法から隔膜を外すと滴定曲線が乱れ（ベースラインが一定せず、終点ピークの位置がずれる）、測定値もばらつくことが分かる。

一方、隔膜を外しても、指示電極の陰極に金を用いれば、従来の二室セル法と同様の滴定曲線、および精度が得られるこ

とが分かった(特許出願中)。なお、従来の方法では終点検出法として白金－白金による定電圧分極電流検出法を用いているが、著者らは、経験的により精度の高かった定電位電流検出法を採用した。

5. pHの影響

本測定法における、pH の影響を調査した。電解液の pH（電解液 5 mℓに水を加えて 30 mℓとした水溶液の pH）は、8.80±0.03(25 ℃)であった。この pH を基準として、臭化水素酸、および水酸化ナトリウムを用いて種々の pH の電解液を調製し、500 mg/ℓのアンモニア性窒素標準液を測定してみた。結果を Fig.4 に示す。Fig.4 より pH が 9.1 を超えると測定値は大きくなり、pH 8.5 以下では、逆に小さくなることが分かった。よって本測定系における最適な pH 領域は、8.5～9.0 とした。

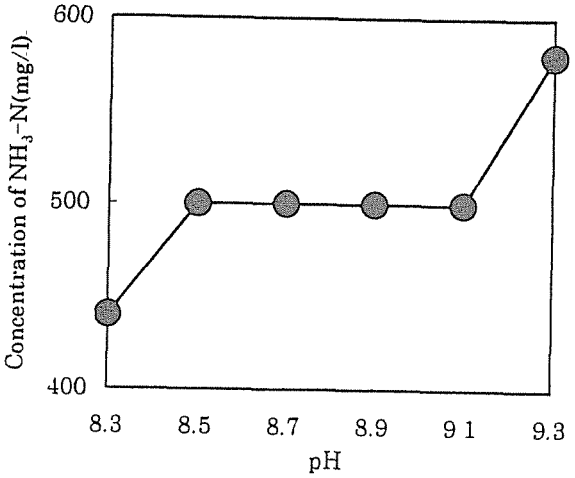

Fig.4 Effect of pH measurement value of 500 mg/l standard solution.

6. 測定手順

本法測定手順は、以下の通りである。

(1) 100 mℓプラスチックビーカーに電解液 5 mℓを加え、水を 25 mℓ加える。

(2) アンモニア性窒素標準液(100 mg/ℓ以上の任意の濃度)0.1 mℓを(1)のビーカーに加え電極ブロックをビーカー内に浸漬する。

(3) 装置の電源を入れ一度電解電極の活性化(後述)を行い、次いでこの状態で一回メジャースイッチを押す。

(4) (3)の値は、予備滴定値(ブランク値を含む試料濃度値)として捨て、さらに同一のビーカーに標準液を 0.1 mℓづつ注ぎ足しては、メジャースイッチを押して測定を行う。ここで得られた値を測定値とする。

(5) 電極ブロックを持ち上げ、電極、攪拌器を軽く水洗いする。ビーカー内残液を廃棄し、よく水洗いして、次の測定に備えた。

Table 2 Reproducibility of measurement value for various NH_3－N standard solution.

No.	Concentration of NH_3－N / mg/ℓ		
	5.00	50.0	500
1	5.07	51.2	508
2	5.13	50.9	505
3	5.11	50.3	505
4	5.05	51.3	508
5	5.11	50.4	505
6	5.06	50.6	510
7	5.06	50.8	502
8	5.05	50.7	509
9	5.07	50.3	501
10	5.01	50 9	504
11	5.12	51.1	506
12	4.99	50.9	509
13	5.02	50.8	512
14	5.00	50.7	503
15	5.11	50.3	505
Mean	5.06	50.8	506.1
Rel. STD dev.	0.88	0.61	0.59

7. 測定精度

本法の大きな特徴の一つに「注ぎ足し測定法」がある。この方法は、一回 5 mℓの電解液使用で、試料を注ぎ足しながら測定を繰返し測定を行えるというもので、他法には無い迅速で簡易な方

法である。これは、絶対量定量法の本法ならではのものであり、かつ**3**で述べた(B)式の反応が、測定の都度完結することによるものである。この注ぎ足し測定は、500 mg/ℓの試料 0.1 mℓ (絶対量 50 μg)に対し約 30 回行うことができる。いくつかの標準液に対し、この注ぎ足し測定を行った結果を Table 2 に示す。

精度、即ち繰返し再現性の指標となる相対標準偏差で、1 %以下という結果を得た。

一方、正確さについては、何れも 2～3 %程度高めの値となった。この原因は明らかではないが、既報においても同様な報告がある。しかしながら、上述のような高い精度を持つことにより、十分に補正可能と思われる。

8. 定量範囲

本法の定量範囲は、計器部(Fig.1)の設計仕様で異なるが、アンモニア性窒素の絶対量で 5～300 μg まで測定できる。よって試料量を 0.1 mℓ とした場合には、50～3000 mg/ℓ、10 mℓとした場合には、0.5～30 mg/ℓというように、試料量で定量範囲が定まる。但し、試料量 10 mℓの場合は測定ビーカーの容量等の制約から、**6**で述べた注ぎ足し測定は、ブランク測定を含めて二回までである。

Table 3 Comparison of present method with absorptiometry for determination of NH_3−N in sewerage.

No.	Concentration of NH_3−N / mg/ℓ		
	Present method	Absorptiometry	
	(coulometry)	Salicylate method	Nessler's method
1	2.82	2.9	2.6
2	2.90	2.9	2.5
3	2.75	2.7	2.5
4	2.85	2.7	2.5
5	2.80	2.7	2.8
Mean	2.82	2.78	2.58
Rel. STD dev.	1.8	3.5	4.6

9. 下水試料への適用

本測定技術の応用例として、下水試料に対する測定結果を示す。

Table 3 は、名古屋市 A 下水道局の放流水に対し、本法と二種類の吸光光度法で測定した結果である。両法とも前処理(蒸留等)せずに行ったものであるが、本法は、これら吸光光度法による値にほぼ一致した。測定操作の面では、希釈が必要で、また水銀やシアヌール酸等、毒・劇物を用いる吸光光度法よりも簡便であった。

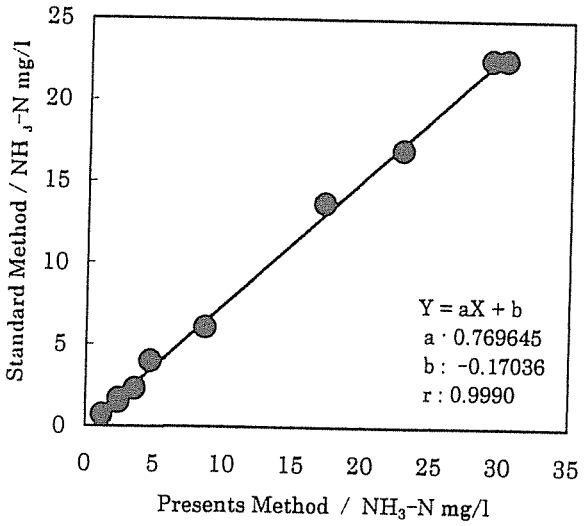

Fig.5 Correlation between presents method※1 and standard method※2.

※1) Method of measurement without pretreatment of sample.

※2) Method of measurement with distilled sample

Fig.5 は、埼玉県 B 下水処理場の下水流入水、および放流水に対し、試料を蒸留した後、中和滴定によりアンモニア性窒素濃度を求めるという公定法(JIS 法[2]、下水試験方法[4])と、試料未処理のまま本法を適用した場合の結果である。試料を蒸留処理した場合に比べ、や

や高目の値となるが、両者の間には、一次相関係数が 0.999 という高い相関性が認められた。

１０．おわりに

アンモニア性窒素濃度の測定は、下水、上水、工場排水、研究分野、土壌分析等幅広く行われており、今後の活用が期待される。なお、本測定技術は、セントラル科学株式会社より、アンモニア性窒素メーターMT-1 型として商品化される予定である。

１１．謝辞

本論文を作成するに当たり、終始御指導賜った元平沼産業株式会社 技師長 三宅信午博士、セントラル科学株式会社 前社長 故貝塚俊雄氏、並びに貝塚和江 現社長に深く感謝申し上げます。

引用文献)

1)真柄,赤澤,橋本,森田,大澤,"水道水質ハンドブック",日本水道新聞社,135(1983).
2)"日本工業規格",JIS K 0102,工場排水試験方法,(1993).
3)"上水試験方法",日本水道協会,184(1993).
4)"下水試験方法",日本下水道協会,145(1984).
5)"衛生試験方法・注解",日本薬学会,1071(1990).
6)I.M.Kolthoff,W.Stricks,L.Morren,*Analyst*,78,405(1953).
7)H.A.Laitinen,D.E.Woernor,*Anal.Chem.*,27,215(1955).
8)A.H.B.Wu,H.V.Malmstadt,*Anal.Chem.*,53,1725(1981).
9)G.M.Arcand,E.H.Swift,*Anal.Chem.*,28,443(1956).
10)A.F.Krivis,G.R.Supp,E.S.Gazda,*Anal.Chem.*,35,2216(1963).
11)G.D.Christian,E.C.Knoblock,W.C.Purdy,*Anal.Chem.*,35,2217(1963).
12)A.Hioki,M.Kubota,A.Kawase,*Talanta*,38,397(1991).
13)鈴木,吉森,"電気分析法",共立出版,108(1987).
14)藤永,伊豆津,高橋,水池,"微量電気化学測定法:(新分析化学講座 2)", 共立出版,190(1960).
15)佐藤,高村,"基礎電気化学測定法",電気化学協会,22(1984).