

# 液膜式イオン電極法によるアンモニア態窒素濃度の測定

石井 章夫

(株)堀場製作所 液体計測開発部

## 1. はじめに

近年、下水処理の高度化が進んでおり、先進的な処理場では生物反応を利用した窒素やリンの除去が行われている。高度処理では流入下水を嫌気槽・無酸素槽・好気槽からなる生物反応槽で処理した後、沈殿地で放流水とリンを含む余剰汚泥に分離している。生物反応槽では消化菌と脱窒菌が窒素の除去を、リン蓄積性細菌がリンの除去を行っている。

窒素除去のメカニズムについて詳しく紹介する。下水中に含まれる有機性窒素は、分解の過程でアンモニア態窒素となり、酸素が豊富な好気槽で硝化菌による硝化（酸化）反応を経て硝酸態窒素となる。さらに硝酸態窒素は無酸素槽において脱窒菌による脱窒（還元）反応により窒素ガスもしくは一酸化二窒素ガスとなり空気中へと還流される。

好気槽では硝化反応に必要な酸素を送風機により送り込んでいるが、それに要する電力量は小さくない。たとえば、東京都の小菅水再生センターでは、センター全体で使用する電力の約30%を送風機が占めると報告されている<sup>1)</sup>。このような背景を受け、アンモニア態窒素濃度と溶存酸素濃度を計測し、風量を最適に制御する研究が進んでいる。

アンモニア態窒素濃度の測定手法はいくつかあるが、反応槽の風量制御を目的とした場合には、リアルタイムなオンライン計測が必要なため、現在では液膜式イオン電極法の適用が進んでいる。

本稿では、他の測定手法と比較しながら液膜式イオン電極法の原理と特徴について紹介する。

## 2. 測定手法

### (1) 測定手法の特徴

反応槽での風量制御の用途においては、リアルタイム計測ができることが望ましい。槽内のアンモニア態窒素濃度は刻々と変化しており、10分以内での応答が望まれる。また、保守の観点からも廃液が発生しない測定方法が望まれている。

表1に示すように一般的に数種類の測定方式が知られている。JIS K 0102「工場排水試験法」では、「吸光光度法」や「電位差法」が測定方式として規定されている。これらは共存物質の影響を受けにくいなどの利点がある一方で、下水反応槽から試料サンプリングが必要であること、化学反応を伴う測定手法であるためリアルタイム計測が難しいこと、加えて反応試薬の補充や廃液処理が必要であること、などの理由のため反応槽への適用は進んでいない。

液膜式イオン電極法は、反応槽に直接検出部を挿入できるため、リアルタイム測定が可能であり、反応試薬も不要でメンテナンス費用が小さいなど利点もある。一方でカリウムイオンなどの妨害を受ける、測定値が安定しにくいなどの欠点もあるが、後述するようにそれらを補うことで連続計測を可能としている。

### (2) 測定原理

イオン電極法の測定原理を図1に示す。イオン電極と比較電極の電極間に発生した起電力をネルンストの式に従い濃度に換算する。

他のイオン電極と同じように、個々の電極が持つばらつきや使用による劣化を補正するため、定期的なセ

表1 アンモニア態窒素濃度測定方法

測定方式	使用時の特徴	主な用途
吸光光度法	発色試薬（インドフェノールブルー）を使用する	ラボ計測
電位差法（隔膜式電極法）	pH12以上のアルカリ条件で使用する	ラボ計測、オンライン計測
液膜式イオン電極法	カリウム濃度補正を行う	ラボ計測、オンライン計測
電量滴定法	専用試薬を使用する	ラボ計測、オンライン計測
膜濃縮法および導電率法	アルカリ条件で使用する	オンライン計測
イオンクロマトグラフ法	陽イオン分離カラムを使用する	ラボ計測

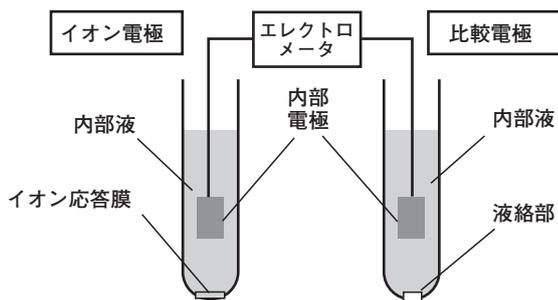


図1 イオン電極法の測定原理

ンサの洗浄や標準液校正を行う必要がある。また、サンプル特性による測定誤差を最小化するために手分析値に指示値を合わせ込み調整する方法も、運用上有効な手段となる。

### (3) 妨害影響と補正機能

多くの液膜式アンモニウムイオン電極は、カリウムイオンにも感度を持つ。カリウムイオンを同時に測定し、補正演算することで、測定誤差を小さくしている。また、アンモニウムイオンはpHがアルカリ性（塩基性）になるとアンモニアガスへと変化しイオン電極法では測定ができなくなるため、pHによる補正を行う場合がある。しかし、生物反応槽のようにpHが中性付近で安定していることが確認されているプロセスでは補正の必要はない。

### (4) 安定性

一般的に液膜式イオン電極は安定した指示を得るためには短周期での保守が求められるが、実運用を考えると管理者の負担が大きいことが欠点であった。最近では主たる要因の一つが内部液とサンプル間の浸透圧差であることが確認され、内部液組成を最適化する技術が開発されている<sup>2)</sup>。それを応用することで、従来よりも長期間の安定した測定が可能であると報告されている。

### (5) 保守性

上述のとおり、イオン電極法では定期的に求められる保守の負担は小さくない。特に標準液校正では、標準液に浸漬させてから標準液に馴染ますための時間や反応槽に戻してから馴染ますための時間が必要になるため、1回の作業に数時間が必要となる場合もある。また、センサに付着している汚れの除去が不十分な場合には校正誤差となるなど、注意点も多い。

そのような負荷を小さくするためには、指示値を手

分析値に合わせ込む機能を持った装置を使用するのが好ましい。多くの下水処理施設では日常的に手分析値が行われており、それと見比べながら適切なタイミングで指示値調整を行うだけで標準液校正の周期を延ばすことができる場合があり、日常的な保守を最小限に抑えることができる。また、槽内から引き揚げなくても調整できる場合もあり、馴染ますための時間も不要となる。

## 3. 測定事例

図2は液膜式イオン電極方式アンモニア態窒素計の特性測定を当社で行った一例である。1ppm-Nから10ppm-Nのアンモニア態窒素標準液へと漬け替えた時の応答例を示している。指示値は3分以内に応答・安定しており、風量制御に必要な応答性（10分以内）を満足している。また、小グラフは0ppm-Nから100ppm-Nまでの良好な直線性を示している。

実際の反応槽で数カ月間連続測定を行い、この間アンモニア態窒素計の指示値は手分析による電位差法の分析値とよく一致した結果が得られており、本方式のアンモニア態窒素計は徐々に反応槽に設置され、普及が進んでいくものと考えられている。

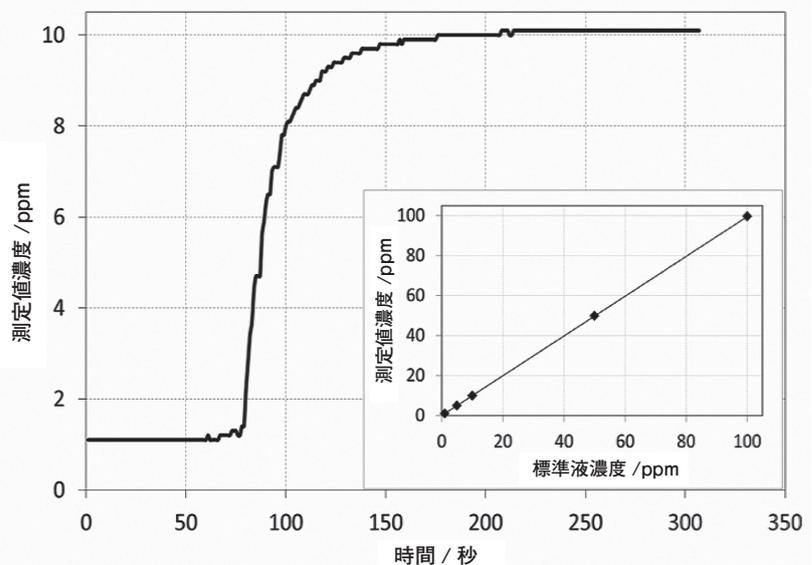


図2 標準液測定例

### 参考文献

- 1) 長塚洋行: アンモニア +DO 制御システムの開発, 環境システム計測制御学会誌, Vol.17, No.2-3, pp.31-38 (2012)
- 2) 室賀樹典: 反応槽向けアンモニア態窒素計の開発, 環境システム計測制御学会誌, Vol.19, No.2-3, pp.140-141 (2014)