

全窒素・全りん自動計測器の測定原理

山内 進

(株)堀場アドバンステクノ 製品企画部

1. はじめに

全窒素 (TN)、全りん (TP) は閉鎖性水域の富栄養化対策として、環境基準及び排水基準の生活環境項目に規定されている。また、2004年の第5次水質総量規制から従来のCOD(化学的酸素要求量)に加えて、全窒素、全りんの排水総量規制が適用され、その内1日当たりの排水量が400m³以上の事業所については、自動計測器による測定が義務付けられた。この時期に分析計メーカー各社から、数種類の方式の全窒素・全りん自動計測器が開発され、現在も総量規制基準の計測及び管理に広く使用されている。第5次水質総量規制開始から7年が経過し、計測器の更新時期になりつつある。そこで今回は、現在市販されている自動計測器の各測定原理・方式の概要と、当社が採用している紫外線酸化分解法の原理について解説する。

2. 指定計測法 (公定法)

全窒素、全りんの指定計測法は、環境基準の測定方法及び排水基準の検定方法として規定されている。表1に排水基準の検定方法を示す。

3. 自動計測器の測定原理・方式

水質総量規制の測定に用いる全窒素、全りん全自動計測器については、測定原理・方式についての規定は無い。「窒素・りん自動計測器による水質汚濁負荷量測定方法マニュアル (環境省発行)」に規定される性能基準・管理基準・保守基準を満足する計測器は全て使用することができる。現在市販されている全窒素、

表1 全窒素・全りんの排水の検定方法

全窒素 (TN) の指定計測法	全りん (TP) の指定計測法
総和法 (JIS K 0102 45.1) 又は 紫外吸光度法 (JIS K 0102 45.2)	ペルオキシニ硫酸カリウム分解法 (JIS K 0102 46.3.1) 硝酸・過塩素酸分解法 (JIS K 0102 46.3.2) 硝酸・硫酸分解法 (JIS K 0102 46.3.3)

全りん自動計測器の測定原理・方式の概要をまとめると、表2のようになる。各原理・方式には、試薬の要否、測定時間、消耗品の種類など、それぞれ特徴があり、ユーザーのニーズに応じて選択されている。

4. 紫外線酸化分解法

紫外線酸化分解法を採用した全窒素・全りん自動計測器は、1996年に堀場製作所がTPNA-200として国内で初めて商品化した。その後、分解用UVランプの小型化、分解・測定試薬の少量化などの改良を行い、2002年からTPNA-300(堀場製作所)、PN-100(堀場アドバンステクノ)としてモデルチェンジを行い現在に至っている。紫外線酸化分解法は、分解時の温度及び圧力が100℃以下の常圧で行えるため、耐圧反応容器や大型の加熱器が不要になることが特長である。測定フローを図1に示す。また、分析部の概観を図2に示す。

5. 指定計測法との相関性

開発当初、紫外線酸化分解法は、分解原理が新しいことから、指定計測法との相関性に不安を抱かれる

表2 全窒素・全りん自動計測器の原理・方式

	120℃分解法	紫外線分解法	フローインジェクション法	接触熱分解法
測定成分	全窒素、全りん	全窒素、全りん	全窒素、全りん	全窒素のみ
試料分解時温度	120℃	100℃以下	150～160℃	700～850℃
試料分解時圧力	約2気圧	常圧	約10気圧	—
全りん測定原理	モリブデン青法	モリブデン青法	モリブデン青法 クーロメトリー法	—
全窒素測定原理	紫外線吸光度法	紫外線吸光度法	紫外線吸光度法	化学発光法
測定時間	60分	30～60分	10～20分	5～15分
試薬	必要	必要	必要	不要
主な消耗品	ヒータ 反応管	UVランプ 反応管	ポンプチューブ ヒータ	触媒、反応管、燃焼炉

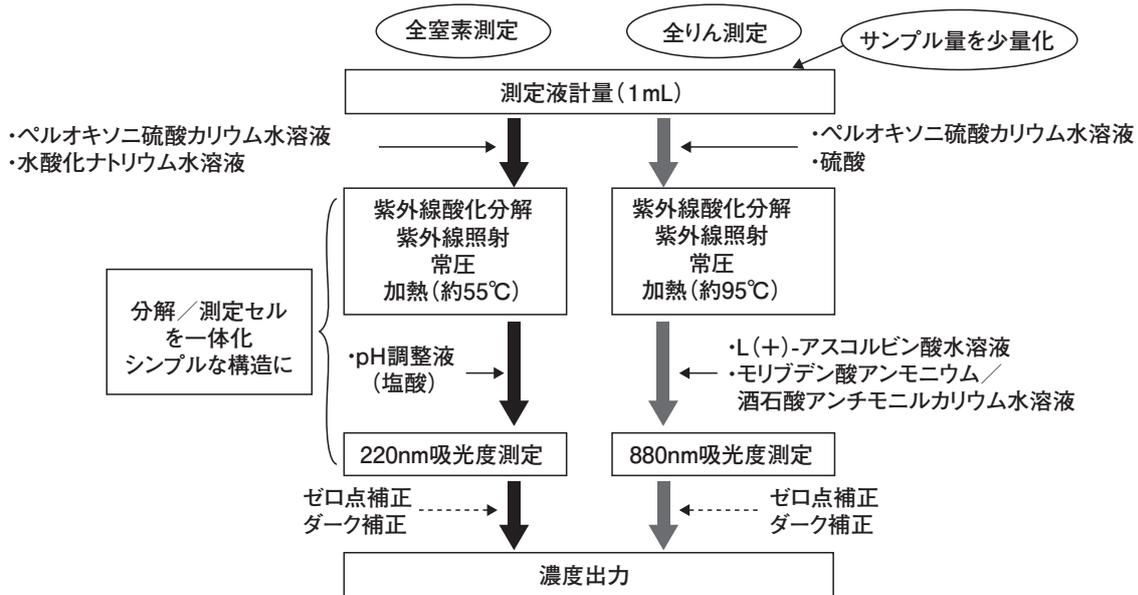


図1 紫外線酸化分解法を採用した全窒素・全りん自動計測器の測定フロー

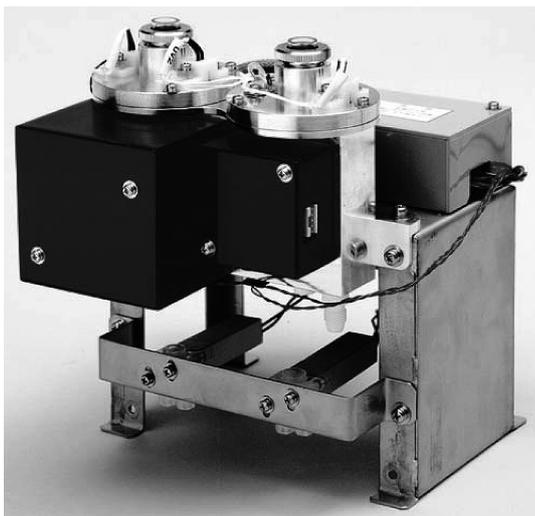


図2 紫外線酸化分解法を採用した全窒素・全りん自動計測器の分析部

ケースも多かった。現在では、過去15年間の様々な事業所排水の測定実績の積み重ねにより、測定性能面でも高い信頼が得られている。実試料を用いた指定計測法と自動計測器との相関データの一例を図3、図4に示す。

6. おわりに

今回紹介した全窒素、全りん自動計測器は、水質分析計の中でも構成が複雑な計測器の分類に入る。今後、構成がシンプルで、環境負荷への影響が小さく、信頼性が高い分析計へ更に改良し、ユーザーズへ応えていくことが、分析計メーカーの課題であると考えます。

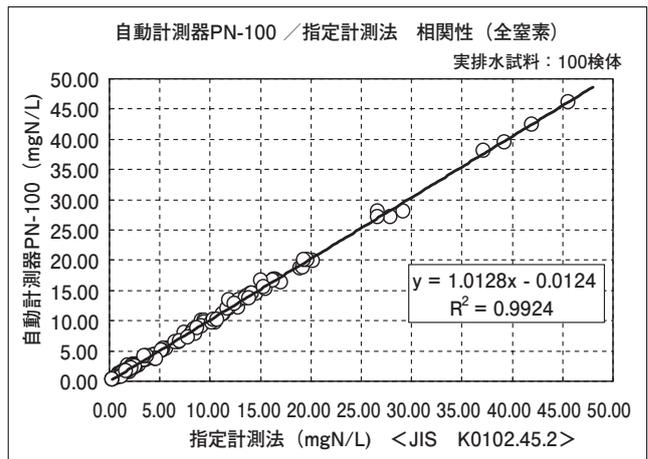


図3 全窒素の指定計測法との相関性

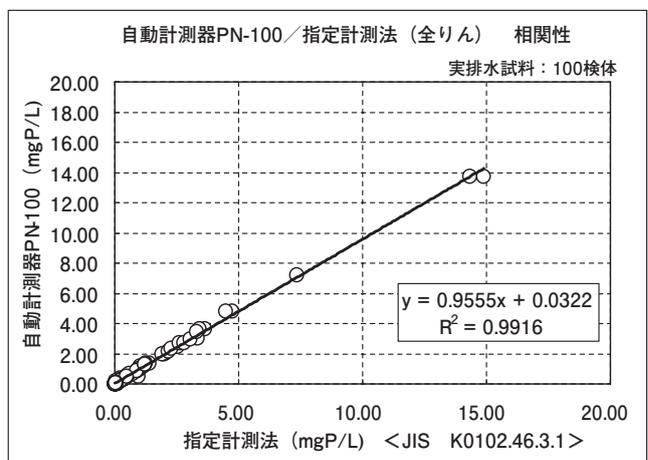


図4 全りんの指定計測法との相関性