

水質自動測定

矢部 禎昭 生田 慎二 柴田 富美雄

梶山 正三 永原 太郎

(水質科学研究会)

1 はじめに

現在わが国で河川水質モニターは約80台が設置され、環境測定に活用されている。しかしこのモニターが従来行なわれてきた水質測定に代わり得るものとはいえない。この原因として、①必要とする測定項目が自動化されていないこと、②測定方法が従来行なわれてきた方法と異なる場合がある。

このことから、まず、①全自動で迅速に測定結果の得られること、②なるべく薬品などは使用しないこと、③計測器の構造はできるだけ簡単なものにする、などを条件として自動測定器の試作を行なった。

2 アンモニア

アンモニアの測定法としてはネスラー試薬を用いる方法が一般的に知られているが、この方法は試薬の安定性と水質変化による呈色に問題がある。このため、必要とする試薬の安定性の高いナトリウムフェノラート法を用いた。

測定は、アンモニウムイオンが次亜塩素酸イオン共存のもとにフェノールと反応し生ずるインドフェノールの吸光度を測定する。生成するインドフェノールは、その反応温度により発色速度が異なるので、検水液温を38°Cに保ち反応速度を一定とする。また、インドフェノール検出に用いる光は620m μ とした。

この測定器の主要構成は図1のとおりである。

この比色タイプの測定器試作にあたっての主要な考えは次のとおりである。

- ① 呈色反応は鋭敏なものであり、呈色が時間的変化やpH、水温など水質の変化があっても発色に変化がない反応を選ぶこと。
- ② 呈色試薬は少量で測定ができ、かつ試薬は長期に安定であること。

- ③ 反応速度の均一化のため反応槽の恒温化を行なう。
- ④ 応答速度を早めるため、フローセルの大きさは極力小さなものとした。
- ⑤ 検出部を長期間安定して使用するため、半導体を多く使用した。
- ⑥ 対数アンプの使用により、リニア目盛の測定値指示とした。
- ⑦ 連続測定による各種要因の集合としてあらわれる指示値のずれを校正するには、自動感度補正回路を設置する。

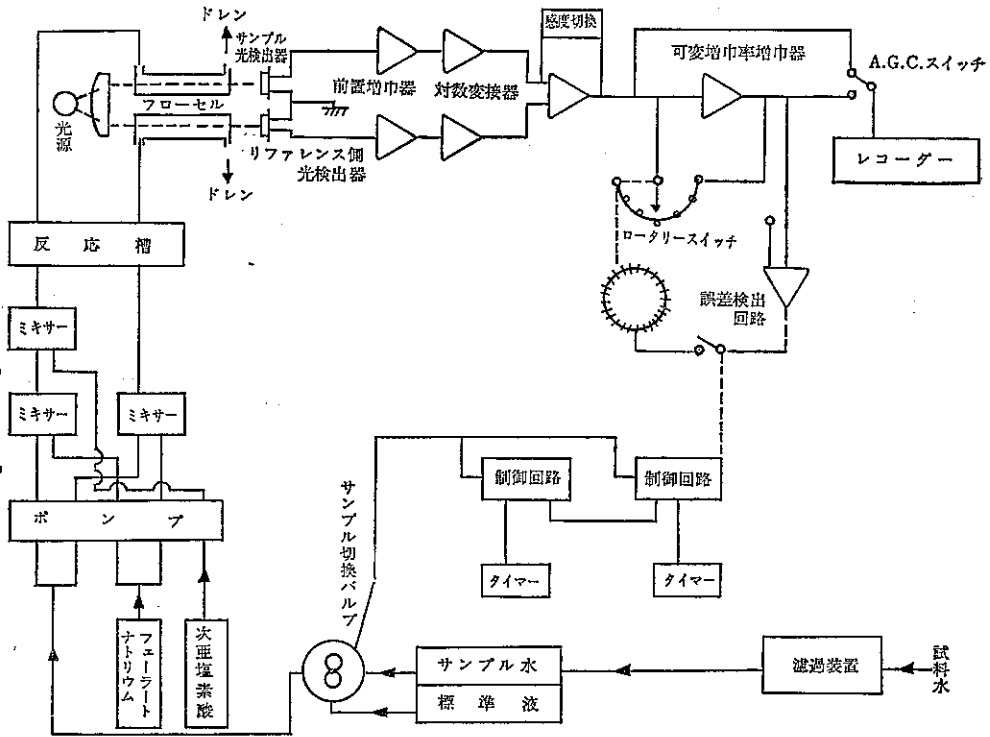
多摩川河川水について、連続運転を行なった結果、AGC作動による10ppm標準液の3時間ごとの感度補正が、有効に働いたので、3~7ppmのアンモニア性窒素を精度よく測定することができた。

計器の問題点

本測定器は、比色法の一例として試作したものであるが、薬品の補充が2週間に1回程度行なうことで安定した連続測定ができた。この問題点は次のとおりである。

- ① 連続測定によるセルなどの汚れの影響を除去するAGCの範囲を6%としたが、この範囲を大幅に増加し連続測定の持続を図る。
- ② フローセルは汚濁の激しい河川の場合、フローセル部の汚れが蒸留水による自動補正の範囲を越えてしまうためにベースラインが不安定になることがある。これを防止するため、フローセルの自動洗浄を行ない、ベースラインの安定性を向上させる。
- ③ 液層の移動、混合などのためチュービングポンプを用いているが、長期間の定量性に問題があるので、長期間、安定した定量を行なう手法の開発が必要である。

図1 アンモニア比色法自動測定器主要構成図



3 フェノール

従来用いられてきた水中の微量フェノールの測定法はギブス法と4アミノアンチピリン法である。これらの測定法は測定の手法、測定条件などから連続監視用としては適当と認められない。

このことから、簡易に測定が可能と考えられるケイ光法について基礎実験を行ない、次の結論が得られた。

- (1) 高感度(0.005ppm)の測定が可能である。
- (2) 装置が簡単である。
- (3) 試薬の供給が不要で、交流100V商用電源さえあれば測定が行なえる。
- (4) レスポンスが速い。
- (5) 連続分析が可能である。

このように、水質無人ステーションのモニターとしては秀れた点が多いので、ケイ光法によるモニターの試作を行なった。

フェノールは紫外線を照射して分子を励起すると、特定の波長のケイ光を発することを利用したものである。

(1) 励起光

水銀灯の光源からフィルターで253.7m μ を選光する。

(2) ケイ光の測定

試料から発するケイ光を分光器を用いて300m μ 前後の光を選び、これを光電子増倍管に受ける。

(3) 検出方法

水銀灯のフラツキや劣化による誤差を防止するために、光学系はダブルビーム測定方式とした。

(4) 検出セル

一般に用いられる検出用の石英セルを用いず、水面を鏡面状態にした、水面に励起光照射する方式とした。

(5) 自動校正

標準ケイ光板を用いてレンズの曇りや汚れによるケイ光感度を補正する。

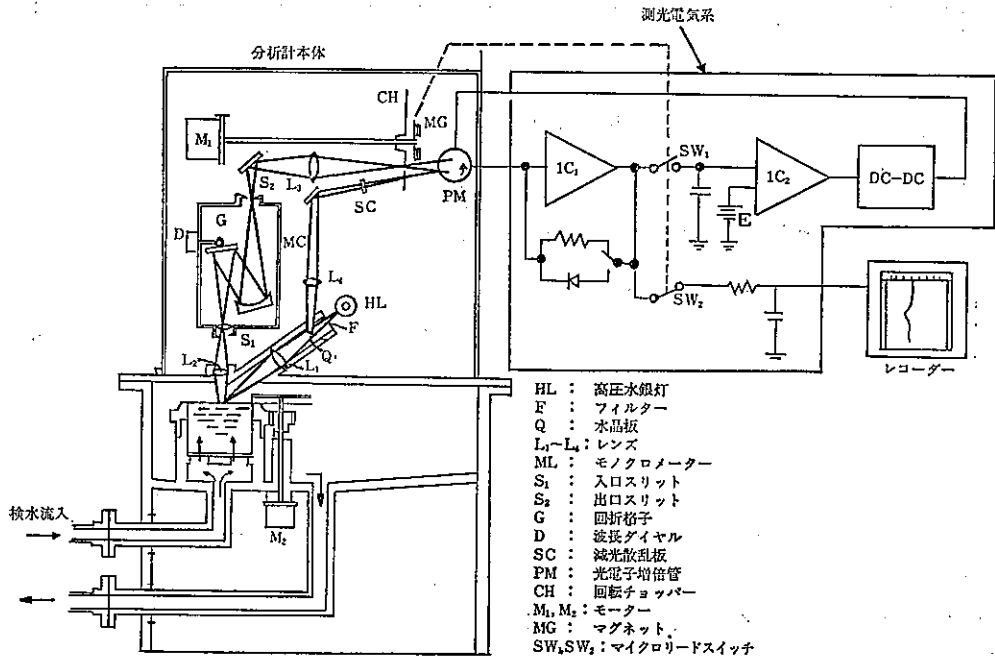
この方式によるフェノール連続測定器のフローチャートを図2に示す。

この測定器を用い多摩川丸子にて連続測定を行なったところ、一応の成果が得られた。

今後の問題点は次のとおりである。

- (1) 光源として用いた水銀灯は、励起光として用いる253.7m μ 以外に、296.7m μ 、313.2m μ 、365m μ の光が放出されており、高感度測定で濁度の高い水を測定した場合

図2 フェノール自動測定器構成図



合にフェノールのケイ光に近似の波長の散乱光を生じ、フェノール検出量に影響を与える。したがって $253.7\text{m}\mu$ の光に対する通過特性の大きい干渉フィルターを用いることにより感度の向上を計る。

(2) 励起光の吸収とケイ光消失など、水質によるケイ光強度の変動に対応できる処置を考慮する。

4 カドミウム

水中に存在するカドミウムの定量法としては、ジチゾン4塩化炭素抽出法による吸光度法と4塩化炭素抽出後、リン酸、基底液を用いるポーラログラフ法がある。これらの方法はいずれも操作が複雑で、自動測定器化することは困難と思われる。

このことから、操作の比較的簡単なイオン電極法による測定を自動化することとし、その基本的な構造は次のとおりである。

(1) カドミウムイオン電極の感応膜は、硫化銀を基体として少量の硫化カドミウム、セレンカドミウム等が添加されたものを加圧成形している。この感応膜を用いた電極は、比較電極との間にイオン濃度1桁の変化に対し

て約 30mV の起電力の変化がある。

(2) カドミウム電極は $\text{pH}5.5\sim 6.0$ にすると、低濃度における出力の直線性が向上する。

(3) この電極は銀、鉛、水銀、鉄、残留塩素などにより妨害されるが、とくに銅、水銀、銀は 0.01ppm でもカドミウムとして大きな検出値を示す。これら金属の妨害は、検出液を $\text{pH}5.5\sim 6.0$ に調整することによりある程度防止することができる。また水道水中に含まれる微量の残留塩素により、大きな起電力を生ずる。したがって洗浄用水に脱塩素処理を行なう。

このようなことから、図3のような測定器を試作した。

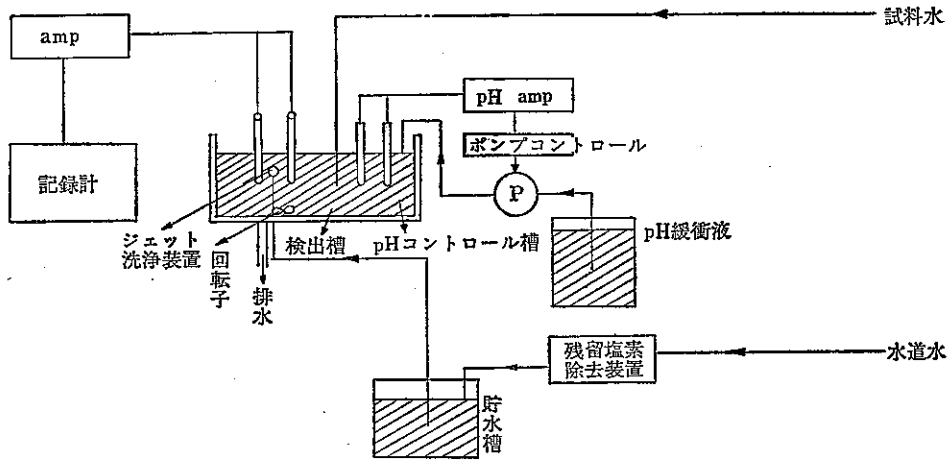
測定器を玉川水質自動測定室に設置して連続運転を行なったところ、安定した連続測定を行ない得た。

また測定値は 0.01ppm 以下であり、本器の精度以下であった。

今後の問題点としては次のことが考えられる。

(1) この検出器は、カドミウムとして $0.01\sim 100\text{ppm}$ であるが、河川水にこのように多量含まれていることは考えられず、測定イオンの濃縮法と妨害イオン除去法を

図3 カドミウム連続測定フローダイアグラム



考慮する必要がある。

(2) 緩衝液として酢酸、酢酸ナトリウムを用い、これに他金属マスキング用としてリン酸2ナトリウムなどを用いているが、これらの使用量が大きくこれを減少させる手法が必要である。

(3) 本法では、測定感度ならびに試薬注入の必要性などから、金属全般について感度よく、試薬の注入が少なく測定できる方法を検討中である。

5 フッ素

水中のフッ素イオンの定量法としてランタン、アリザリンコンプレキソン錯体とフッ素の複合錯体の青色を比色する方法がある。この方法は妨害元素との分離および濃縮を兼ねて、水蒸気蒸留法が前処理として必要とされる。

したがって簡易化のため電極法を採用した。

この主要構造は次のとおりである。

(1) フッ素イオン電極の感応検知端は LaF_3 の単結晶表面に Eu^{2+} をコーティングしたものをを用い、内部標準液として $0.1\text{N}-\text{NaCl}:\text{NaF}$ 溶液を入れてある。このフッ素イオン電極に発生する電位は濃度が1桁変化すると電位差が約 60mV 生ずる。

(2) フッ素イオン電極の出力は pH によって変化するため、測定には pH を一定にする。手分析によるフッ素値と近い値を示す pH は $5\sim 6$ の範囲であり、測定対象の河川水のフッ素値は通常 $0\sim 1\text{ppm}$ であり、これに適

する pH は 5.7 前後であった。したがって試料中の pH コントロールは 5.7 とした。

(3) 洗浄用の水道水の影響があるため、脱塩素処理を行なう。

(4) 本測定器の構造は、カドミウムの場合と同様であり、試料中の pH コントロール値と、検出電極に差があるのみである。

本器を用いて、玉川測定室で連続測定を行なったところ安定した連続測定を行なうことができ、かつ手分析値に近い自動測定値が得られた。

6 おわりに

水質自動測定器として、光学的手法のうちケイ光法の応用としてフェノール、吸光度法の応用としてアンモニア、電極法としてカドミウム・フッ素についての試作を行なった。この結果、連続測定において要求される感度と測定の検出感度に若干の差のあるものや、運転に消耗品の多いものなどがみられた。これらについて今後、改良研究を行ない、実用化を図る予定である。

最後に、本研究の試作段階で非常な協力と指導をいただいた水質科学研究会と、試作器製作各会社に深謝する。

参考文献

- 1 矢部, 柴田, 山崎 東京都公害研究所年報 3
132 1972

- 2 東京都公害研究所水質部 水質汚濁常時監視法
1972
- 3 松尾金治 東亜電波ニュース 193 1972
- 4 矢部禎昭 環境技術 1, 7, 500 1972
- 5 西川泰治 基礎分析化学講座19, ケイ光, 紫外吸
収分析19, 共立出版 1965
- 6 J. M. Symons, R. E. Mckinney, H. H. Hassis
Journal W.P.C.F. 32, 841, 1960
- 7 Louis Klein, River Pollution, Vol. 1, 33,
Buttermorth, London, 1968
- 8 D. J. Nelson, D. C. Scoll, Limnology and
Ocianography 1396, 1962
- 9 D. Menzel, R. Vaccaro, Limnology and Ocianogra-
phy 9, 138, 1964
- 10 C. E. Weber, D. R. Moore, Limnology and
Ocianography 12, 311, 1967
- 11 M. M. Ellis, Detection and Measurement of
Stream Pollution, U. S. Dept. of Commerce, Bur.
of Fisheries Bulletin 22, 1937
- 12 A. W. Beshgetoor, L. M. Greene, V. A. Stenger,
Ind. Eng. Chem. Anal. ED. 16, 694, 1944
- 13 C. E. Van Hall, V. A. Stenger, Anal. Chem.
35, 315, 1963
- 14 R. B. Scafffer, C. E. Van Hall, G. N. Dermott,
Journal W.P.C.F. 37, 1545, 1965