

水質の自動測定に関する研究

—総クロムの自動連続測定—

梶山 正三 矢部 禎昭 柴田 富美雄
長谷川 猛

1 はじめに

水中の重金属の自動測定は今まで比色法、イオン電極法、フレイムレス原子吸光法などで試みられてきたが、自動連続測定器としては、いずれも多くの問題をかかえているように思われる。

一般に水質自動連続測定器は次のような条件を満たすべきものとする。

- 1) 共存物質の影響が少なく、測定値にある程度の精度があること。
- 2) 必要な測定感度を満たしていること。
- 3) 相当の期間、自動連続運転をしても故障がないこと。

4) 取扱いが容易で特に専門知識を要しないこと。

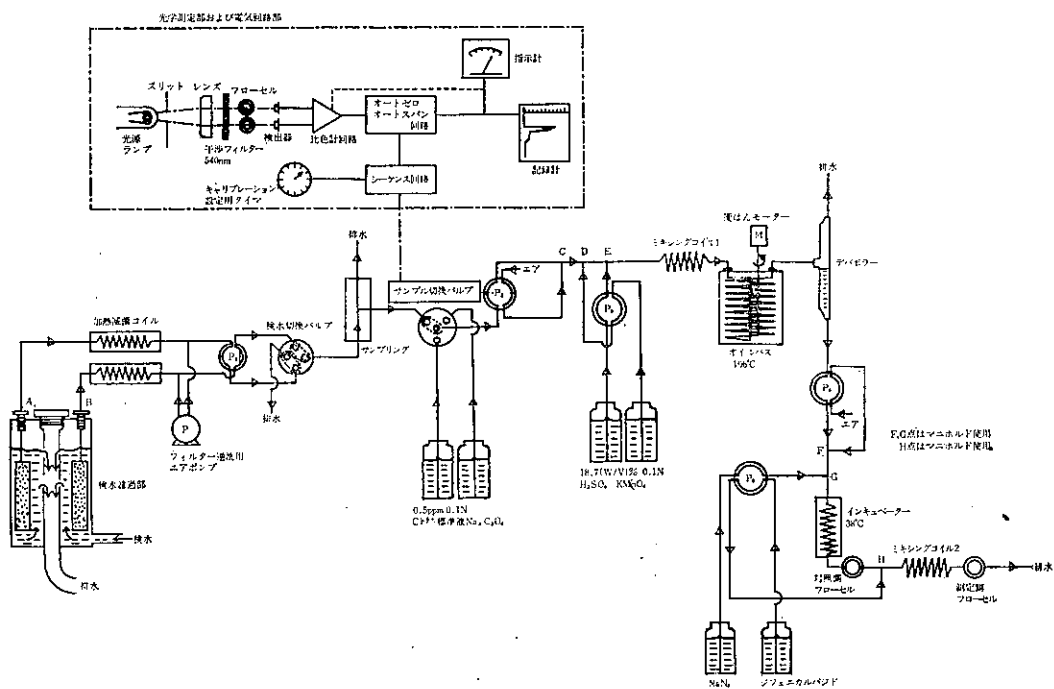
5) 保守が簡単で、1～2週間に1度程度の保守で良いこと。

6) 試薬等の消耗品はなるべく使用しないこと、やむを得ず使用する場合には1～2週間に1度の補給で済むこと。

比色法で水質測定の自動化を考えた場合、次のようなことがまず問題になる。

- 1) 試薬の調整がめんどうであり、ある程度の化学知識を必要とする。
- 2) 微量定量ポンプなど、比色法でもっとも良く使われる部品に連続運転性を考えると技術的な欠点が多

図1 総クロム自動連続測定器のフローシート



く、故障が起りやすい。

- 3) 共存物質の妨害をうけやすく、それを除くための前処理を考えると操作が複雑になる。
- 4) 試薬使用量を少なくし、感度をあげるために各部の配管が細くなり、そのため配管各部のつまりを起しやすい。

総クロムの自動測定を比色法で試みる場合、上記のような問題に加えて、3個クロムの6個クロムへの酸化、過剰の配化剤の除去等の処理が加わり、現在まで実用に耐えうる総クロム自動測定器は開発されていない。

筆者らは公害研究所が昭和48年度委託して試作した総クロム自動連続測定器について、水質モニターとしての適合性を種々の点から詳細に検討した。その結果、装置の問題点や改善すべき点がほぼ明らかになった。以下順を追って報告する。

2 総クロム自動連続測定器の概要

クロムの測定法には多くの方法が考えられるが、この総クロム自動測定器では自動化に最も適した方法としてジフェニルカルバジドによる比色法を採用し、また、3個クロムを6個クロムにする酸化処理過程はほぼJIS, KO102の方法に準じている。

1) フローシートおよび光学測定部

図1に総クロム測定器のフローシートを示した。測定順序は以下に述べるように進行する。

①検水はP₁によって約230ml/時の流量で検水濾過部の孔径15μまたは30μの濾過エレメントを通過して連続的に採取される。

②検水は加熱滅菌コイルを通過する間に加熱され(90℃, 50秒), 検水切換バルブを通過して、一方は排水され、一方はサンプリングセルに送られる。

①と②を行う部分が検水濾過部であり、一つの架体に組込まれている。AとBの2連になっている濾過エレメントは、交互にエアポンプによって逆洗され(タイマーにより設定)、同時に検水の切換バルブの回転によってサンプリングセルへ送られる検水がAとBの間で入れかわる。

③サンプリングセルで一部オーバーフローした検水はサンプル切換バルブを通過してポンプP₂によって約55ml/時の流速でC点に達し(図1); ここでエアによって1カプセルずつにわかれ、ポンプP₃(流量約4.0ml/時)

によりD点で硫酸、E点で過マンガン酸カリウムが加えられる。

④硫酸と過マンガン酸カリウムの加えられた検水はミキシングコイル1で混合され、106℃のオイルバスを通過する間に酸化処理され、デバポラーで冷却される。

③、④の過程が酸化処理過程であり、ここでCr³⁺はCr⁶⁺に酸化され、有機物も一部を残して酸化分解される。サンプル切換バルブは、シーケンス回路によってキャリブレーションが行われる時を除いて検水側である。

⑤デバポラーで冷却された試料はポンプP₄(流量、約41ml/時)によって送られ、F点で再びエアで切られG点でP₅(約3.9ml/時)によって窒化ナトリウムが加えられたのちインキュベータ(38℃)に入る。インキュベーターでは窒化ナトリウムによって過剰の過マンガン酸カリウムがまず分解され、つぎに窒化ナトリウムが分解される。

⑥インキュベーター通過後の試料は対照側フローセルに入り、つづいてP₆によってH点でジフェニルカルバジドが加えられたのちミキシングコイル中で発色し、測定側フローセルを通過したのち排出される。

以上①～⑥の過程で検水中の総クロムが測定される。検水濾過部から検水流入後、測定までの所要時間は約22～23分であり、測定感度は0～1ppmフルスケールで、検出限界は0.02ppmである。

光学測定部は図1に示すようにタングステンランプを光源とし、540nmの干渉フィルターによって単色光をとり出し、測定側と対照側フローセルを通過する光量の差を対数変換したのち50秒間積分する比色計回路によって構成されている。この比色計回路によってフローセルを通過する気泡による光量の変化がノイズにならずに打消される。

2) オートゼロ、オートスパン回路

比色法による水質自動測定器では微量定量ポンプの流量変動、試薬の変化、増幅器や検出器の温度特性などによって、零点や測定感度の変動が避けられない。このため零点を示す標準液や、0.5ppm程度の標準液によって零点やスパンの補正を行う必要がある。オートゼロ回路(AZC)、オートスパン回路(AGC)はこの補正を自動的に行う回路であり、キャリブレーションタイム設定用タイマーによって作動する。まずサンプル切換バルブによって零点補正用の標準液である0.1Nの硝酸ナトリ

ウムが30分流される。このとき流路中のマンガン酸化物などの汚れが落とされる。30分後、AZCによって零点が補正され、つづいてサンプル切換バルブによって0.5ppmのCr⁶⁺標準液が流され、同様に30分後にAGCによって0.5ppmのスパンが補正される。このAZC、AGCの作動は通常は1日3回行われるようにタイマーを設定した。

3) 使用する試薬

この総クロム測定器に使用する試薬は次の6種類であり、毎回、約15日分の使用量を調整する。

①0.1N 硫酸ナトリウム水溶液

②0.5ppmCr⁶⁺(K₂Cr₂O₇)標準溶液

③18.7%(W/V)%硫酸

④0.1N過マンガン酸カリウム

⑤2%アジ化ナトリウム溶液

溶液1ℓ中には20%ブリッジ35水溶液を100ml含む

⑥0.4%ジフェニルカルバジド溶液

溶液1ℓ中には20%ブリッジ35水溶液290ml, アセトン500ml, を含み、水で1ℓに定容する。

3 多摩川調布測定室におけるフィールドテスト

総クロム測定器の水質モニターとしての適合性を調べるため昭和49年1月26日から9月末日にかけて多摩川中流にある調布水質測定室において、種々の角度からフィールドテストを行った。

1) フィールドテストの内容と方法

① AZC, AGC回路の作動状況

AZC, AGC回路を通常は1日に3回タイマーによって作動させ、その動作が正確に行われるかを調べた。

② ポンプの性能とチューブの寿命

図1に示すP₁~P₅のしごきポンプ、および他のしごきポンプについて、流量変動、チューブの寿命、液モレの原因などについて検討した。

③ 配管各部の汚れとつまり、その他のトラブル

配管各部、サンプリングセル、サンプル切換バルブ等が生じる生物皮膜やマンガン酸化物による流路の汚れとつまり、F、G点およびH点(図1参照)で使用しているマニホールドのつまり、その他測定に支障をあたえる種々のトラブルの原因を検討した。

④ Cr³⁺, Cr⁶⁺標準溶液の測定

3価クロムおよび6価クロム標準液を検水戸過部から流した場合、あるいはサンプル切換バルブの直前から流した場合について、検量線の直線性や測定値の変動を調べた。

⑤ 河川水への添加実験

河川水に既知濃度のCr³⁺, Cr⁶⁺を添加し、予想される測定値と実測値との相違によって河川水中の共存物質の影響を調べた。

⑥ 濾過エレメントの使用による測定値への影響

河川水にCr³⁺またはCr⁶⁺を添加し、一定時間放置した後、検水濾過部より、15μエレメントを使用した場合、30μエレメントを使用した場合、または濾過エレメントをはずして流した場合の3通りについて測定値の変化を調べた。

⑦ 試薬濃度の検討

アジ化ナトリウム、ブリッジ35、硫酸濃度、さらにジフェニルカルバジドを溶解するときのアセトンの比率について検討した。

⑧ 3価クロムの測定条件

3価クロムは中性付近では生物皮膜や浮遊物質に良く吸着される。そのため検水中の3価クロムは配管各部に生じた生物皮膜に吸着されて測定されないことがある。この吸着を防止するための条件を検討した。

2) フィールドテストの結果と考察

① AZC, AGC回路

昭和49年1月26日から9月20日までの実働期間、約160日間のAZC, AGC回路の作動状況はAZCについてはテスト回数450回のうち18%にあたる81回の誤動作があり、AGCについてはテスト回数450回のうち42%にあたる189回の誤動作があった。サンプル切換バルブは正常に動作しており、この誤動作の原因はAGC, AZCの電気回路の欠陥によるものと思われる。

② ポンプについて

ポンプについてのテスト結果を図2と表1に示した。図2はチューブ交換後の流量変動を示したものである。この図に見られるようにポンプ流量の変動は最初の1週間ぐらいは比較的大きく、1~2週間経過すると安定してくるようである。また、表1にポンプのトラブル回数を示した。稼働日数をトラブル回数で割った値(D/T)

図2 ポンプの流量変化

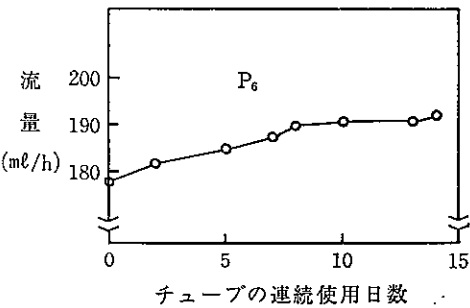
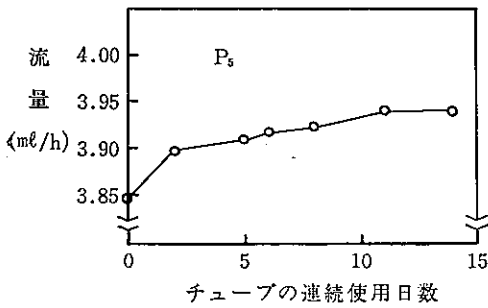
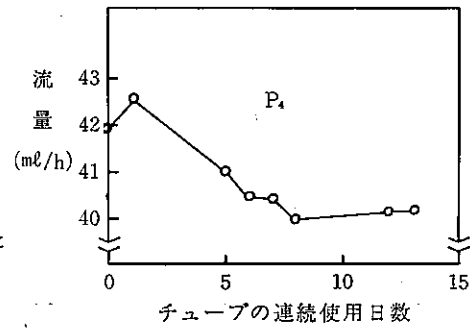
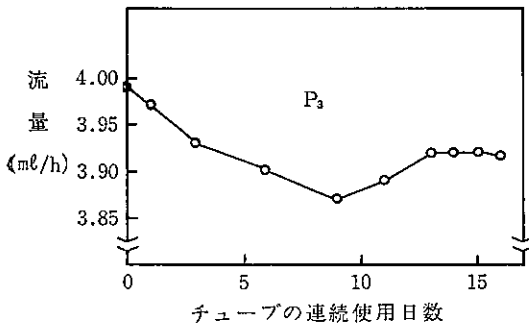
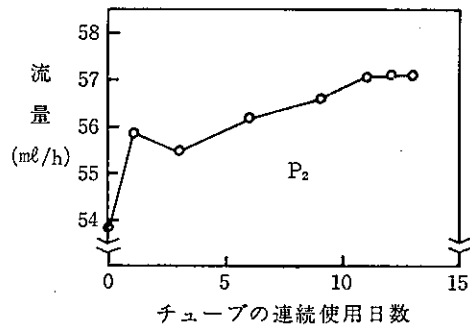
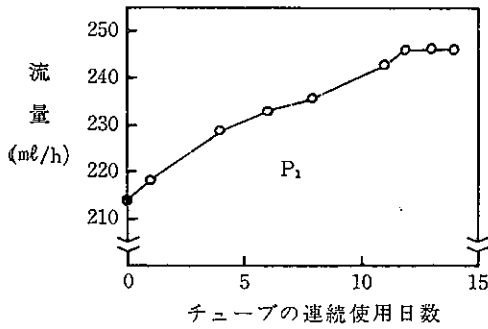
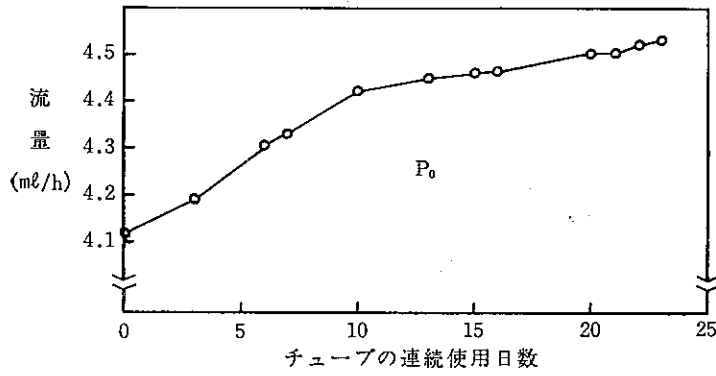


表1 ポンプの性能

ポンプ	メーカー	チューブ	流量変動* (ml/h)	稼働日数 (D)	トラブル回数** (T)	D/T
P ₀	A社	タイゴン	4.12~4.46	62日	0	∞
P ₁	B社	シリコン	214~246	139	26	5.3
P ₂	B社	タイゴン	53.9~57.1	139	10	13.9
P ₃	B社	タイゴン	3.89~3.99	139	7	19.9
P ₄	B社	タイゴン	40.0~42.5	139	5	26.8
P ₅	B社	タイゴン	3.85~3.99	139	5	26.8
P ₆ ***	C社	シリコン	178~192	18	1	18.0

* チューブ交換後 0~15日間の流量変動である (図2参照).

** ポンプ本体に関するトラブルのみをあげた.

*** このポンプは1連のしごきポンプであり, 他のポンプは2連のしごきポンプである.

表2 主なトラブルと原因 (ポンプのトラブルは除く)

トラブルの原因	現象	回数 (稼働日数) (139日間)
デバポラー用チューブの腐蝕	液もれ	2回
濾過エレメントのつまり	検水送られず	3回
マニホールドのつまり	データの乱れ	9回
配管各部のすっぽ抜け	液もれ	4回
サンプル切換バルブのつまり	検水送られず	5回
サンプリングセルのつまり	検水送られず	6回
合計		29回

がポンプの平均連続稼働日数であり, トラブルの起きたときのみチューブ交換を行っているので, チューブの平均連続使用日数にも相当する.

総クロム自動測定器に使用したP₁~P₅のポンプのトラブルは139日間に合計で53回であり, 2.6日に1度の割合でポンプによるトラブルを起していることになる. したがって, そのたびに測定器は一時測定不能になる. これらのトラブルの原因は約70%がチューブの破裂であり他はチューブの引きこみによる液もれや送液不能などで

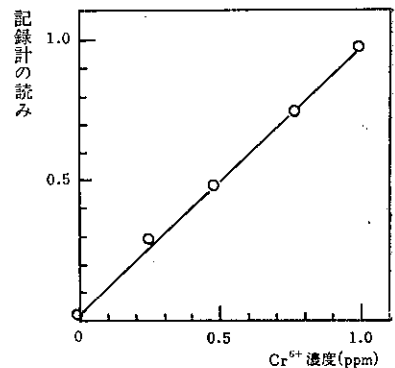
ある.

③ 種々のトラブルとその原因

前述のポンプによるトラブルを除いて測定不能または測定値に著しい誤差をあたえるトラブルを表2に示した. この表に見られるようにトラブルの回数は139日間で合計29回であり, ポンプのトラブルと合計すると82回にも達し, 平均1.7日間に1度の割合で重要な事故が発生していることになる.

④ 標準溶液の測定

図3 6価クロム検量線
(検水濾過部より)



6価クロム標準液(重クロム酸カリウム)を検水濾過部より送った場合の検量線を図3に示した。サンプル切換バルブの直前から送った場合でもほぼ同様の結果であり、いずれも検量線の直線性は良い。3価クロム標準液(硝酸クロム、またはクロム明ばん)はサンプル切換バルブの直前から送った場合は一定値に達するまで200~300分を要し、検水濾過部より送った場合は測定不能である。この現象の原因と対策については後述する。

⑤ 河川水への添加実験

河川水へ6価クロム標準液を添加して河川水中の共存物質の影響を調べた結果を表3に示した。これに見られるように河川水に添加した場合の指示値は標準溶液にく

表3 河川水への添加実験

試料	時間*	指示値A**	指示値B***
0.5ppmCr ⁶⁺ 標準液	1時間	0.52	0.50
丸子堰原水	—	0.00	0.01
丸子堰原水+0.5ppmCr ⁶⁺	4	0.55	0.55
富士見橋原水	—	0.03	0.05
富士見橋原水+0.5ppmCr ⁶⁺	2	0.57	0.66
"	26	0.55	0.65
"	50	0.50	0.62
"	96	0.48	0.66
"	140	0.45	0.64
太鼓橋原水	—	0.06	0.06
太鼓橋原水+0.5ppmCr ⁶⁺	5	0.56	0.64
"	20	0.52	0.62
"	96	0.48	0.64
小台橋原水	—	0.04	0.04
小台橋原水+0.5ppmCr ⁶⁺	5	0.60	0.69
金杉橋原水	—	0.01	0.04
金杉橋原水+0.5ppmCr ⁶⁺	3	0.14	0.58
Na ₂ C ₂ O ₄ 50ppm(COD換算)	4	0.01	0.00
Na ₂ C ₂ O ₄ 50ppm+0.5ppmCr ⁶⁺	2	0.61	0.63

* 試料調整後測定するまでの室温での放置時間

** 検水濾過部で15μのフィルターエレメントを使用した場合の指示値

*** フィルターエレメントを使用せずに途液した場合の指示値

らべ10~30%ほど高い値を示し、河川水中の物質による正の影響が見られる。また、15μのフィルターエレメントを使用すると指示値は濾過をしない場合に比べて低くなり、特に金杉橋原水の場合に顕著である。これは水中の浮遊物質への6価クロムのとりこみによるものと考えられる。

⑥ 試薬濃度について

本測定器で窒化ナトリウムの濃度を変えると標準液の測定値が変動する傾向が見られ、窒化ナトリウムの濃度が高くなると測定値が高くなる。前項⑤で述べた河川水中の共存物質による測定値への正の影響は窒化ナトリウムの残留濃度による影響とも考えられる。そこで窒化ナトリウムの濃度をかえて検討した結果、4%の濃度で共存物質の影響は5~15%に減少したが同時に測定値のクイズが多くなった。さらにマニホールドにジフェニルカルバジドの結晶がつまるので、ジフェニルカルバジドを溶解するときのアセトンの比率を検討したが結局 JIS-KO102 による50%の比率が適当であり、マニホールドのつまりについては別の対策が必要と思われる。界面活性剤であるブリッジ35については使用する必要はあるが

表4 3価クロムの測定実験

試料	30分後の指示値	最終指示値	到達時間
0.5ppmCr ³⁺ 標準液(硝酸クロム)	0.02	0.32*	380分
0.5ppmCr ³⁺ +0.5ml/l H ₂ SO ₄	0.39	0.51	57分
0.5ppmCr ³⁺ +1.0ml/l H ₂ SO ₄	0.50	0.50	24分
0.5ppmCr ³⁺ +2.0ml/l H ₂ SO ₄	0.52	0.52	24分
0.5ppmCr ³⁺ +4.0ml/l H ₂ SO ₄	0.52	0.52	24分
0.5ppmCr ³⁺ +0.1M NaCl	0.14	0.49	305分
0.5ppmCr ³⁺ +1.0M NaCl	0.47	0.50	35分
0.5ppmCr ³⁺ +1.0ml/l H ₂ SO ₄ +Na ₂ C ₂ O ₄ 50ppm(COD換算)	0.61	0.61	24分

* 380分後の指示値であり、一定の値に達していない。

濃度は現在の約1/2で良いようである。

⑦ 3価クロムの測定条件

前に述べたように3価クロム標準液を検水濾過部から送った場合、300分以上経過しても測定器の指示値は一定値に達せず事実上測定不能である。この原因を種々に検討した結果、これは3価クロムが検水濾過部から硫酸注入部に至るまでの流路中に生じた生物皮膜に極めて良く吸着されるために起る現象であることが明らかになった。この吸着を防ぐために酸の添加が有効であることを見出し、表4に示すような結果を得た。表4は硫酸または塩化ナトリウムの共存下で3価クロム標準液を検水濾過部から濾過エレメントを使用せずに送液したときの30分後の指示値、最終的な一定値に達したときの指示値、および最終指示値に達するまでの時間を示したものである。これによると3価クロムの吸着を防ぐ硫酸濃度の下限は1.0ml/lであり、塩化ナトリウムの場合は約1Mである。また、硝酸ナトリウムのような還元性有機物の共存下でも3価クロムの6価クロムへの酸化はほぼ100%進行しているようである。さらに検水濾過部で濾過エレメントを使用した場合、3価クロムは濾過エレメントの表面に生じた生物皮膜にも良く吸着されることが明らかになった。

4 総クロム自動測定器の問題点と対策

フィールドテストの結果から、本測定器の水質モニターとしての問題点をまとめると次のようである。

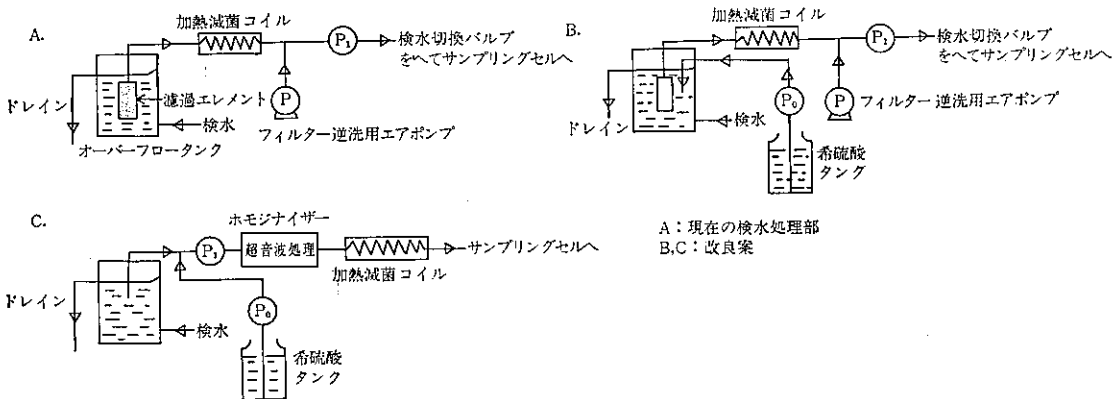
1) A Z C, A G C回路の誤動作が多い。

- 2) 3価クロムが事実上測定できない。
- 3) サンプリングセル, サンプル切換バルブなどがつまりやすい。
- 4) ポンプのトラブルが多い。
- 5) マニホールドがつまりやすい。
- 6) 配管各部がぬげやすい。
- 7) 河川水中の共存物質によって正の影響をうける。
- 8) デバポラー部分で試料の濃縮が起りノイズの原因になる。
- 9) 記録計が長時間にわたってふり切れると故障する。
- 10) 試薬の調整がめんどうである。

このような問題点を解決する方法として次のような改良案が考えられる。

- 1) A Z C, A G C回路を改良し誤動作のないものにする。
 - 2) 3価クロムの測定については、
 - (イ) 濾過エレメントを使用しないで濾過エレメント表面での3価クロムの吸着を防ぐ。
 - (ロ) 濾過エレメントにかわる方法として検水のオーバーフロータンクから吸入した試料にただちに硫酸を加え、ホモジナイザー(超音波など)にかけたのち加熱滅菌し測定器本体へ送る(図4のC参照)。
 - (ハ) 上記の処理によって配管各部を耐酸性の材質にする必要が生じるので現在使用している金属部分の材質を変更する。
- (イ)(ロ)(ハ)の対策により、濾過エレメントおよび配管各

図4 検水処理部



部に生じた生物皮膜による3価クロムの吸着は防げる。

- 3) 生物皮膜の発生および脱落によるサンプリングセル、サンプル切換バルブのつまりについては、(2)で述べた対策、すなわち硫酸注入→超音波処理→加熱滅菌の処理によって滅菌効果はほぼ完全であり、生物皮膜は発生しないと考えられる。
- 4) ポンプのトラブルについては、現在使用中のB社のしごきポンプは技術的に欠点が多いので改良するかまたは他のポンプを使用する。
- 5) マニホールドはつまりやすいのでガラスの枝管にかえ、結晶等のつまりやすい部分は若干太くする。
- 6) 配管各部をぬげにくい構造にする。
- 7) デバポラーの前に冷却コイルを設置する。
- 8) 記録計を長時間ふり切れても故障のないものに変更する。
- 9) 試薬のキット化を進め、化学知識のない人でも容易に試薬の調整ができるようにする。

5 今後の課題

この総クロム自動測定器を水質モニターとして実用化するためには、前述した改良案の技術的な見通しを早急に検討する必要がある。すでにAGC、AZC回路の改良、ポンプの改良、検水前処理部の改良、配管各部の連

結法、デバポラー前の冷却コイルの設置等の対策は一部はすでに実験中であり技術的にも相当の見通しがある。他の諸点についてもそれほど技術的に困難な問題はないように思われる。

近い将来、水質モニターとして有害物質をはじめ多くの項目が測定項目として取り上げられた場合、各項目ごとに新たな測定器を開発することは実用上、現実的ではない。したがって、この総クロム測定器をもとにして、ごく簡単な部品の交換によって比色法で測定可能な他の項目（鉄、亜鉛、アンモニア性窒素、無機リン、有機リン等）にも適用できるような万能比色型測定器にする必要がある。そのためには次の2点をまず行うべきであろう。

- 1) 各ポンプをギヤの交換またはスライダック使用による流量変更の可能なポンプにする。
- 2) 各測定項目に適した干渉フィルターを用意し、フィルターの変更が容易に行えるようにする。

これらの検討は、前述の種々の改良点とあわせて同時に進めるべき性質のものである。

今まで述べた技術的な面とは別に、使いやすさという点も水質モニターとしては大切なことである。その意味で試薬のキット化は一つの重要課題であり、現在その方法を検討中である。