全窒素・全有機炭素同時分析装置の自動化

宮城 宏行，川副 重義，加茂 友一，
高田 芳矩，中島 史登*，有川喜次郎**

(1977 年 12 月 14 日受理)

複数の汚濁指標を連続的に測定する装置として、既報¹⁾で述べた燃焼-ガスクロマトグラフ法に基づく全窒素 (TN と略記) と全有機炭素 (TOC) の同時分析装置を自動化した。自動化に当たり、試料に溶存する窒素 (N_2) と無機炭素の除去法や試料中の汚濁物質を連続的に燃焼させる方法などを工夫した。燃焼生成ガスはその一部を間欠的にガスクロマトグラフに導入して、窒素と二酸化炭素を定量した。

この装置の検出下限は 0.6 ppm TN 及び 0.2 ppm TOC であり、50 ppm における再現性は TN, TOC ともに変動係数で 1% 以内であった。又、95% 応答時間は約 10 分であり、排水処理工程の管理などに有効であることを明らかにした。

1 緒 言

水質汚濁の指標として、従来から BOD や COD が採用されており¹⁾、これらの自動分析装置も幾つか開発されている²⁾。近年、より迅速に測定することのできる全酸素要求量 (TOD) についても検討されている³⁾が、水質汚濁を正確には把握するには、これらの総括的指標に加えて、全有機炭素 (TOC)、全窒素 (TN) 及び全リン (TP) などの元素別指標を採用する必要があると言われている⁴⁾。

ところで、TOC 分析装置としては燃焼-赤外吸光度法によるものや⁵⁾、紫外吸光度法⁶⁾によるものなどが開発されている。一方、TN 分析装置としては窒素化合物をアンモニアとし、クーロメトリー法⁷⁾や導電率法⁸⁾により検出するものと、窒素 (N_2) に変換して熱伝導度検出器で検出するもの⁹⁾などが知られている。

ガスクロマトグラフ法による CHN 元素分析計は Miki らによって食物や土壌中の全窒素と全炭素の分析に応用された¹⁰⁾。一方、著者らは複数の水質汚濁指標を同時に測定するために、この方法を水中の全窒素と全有機炭素の分析に応用した¹¹⁾。

既報で述べた装置では、燃焼管内に試料を注入する際、セプタム用シリコンゴムの碎片が混入して誤差の原

因となることがあった。又、試料水が気化する際にベースラインが変動し、これが窒素ピーク (TN) の検出限界を高くする原因となっていた。そこで、試料注入方法を自動化し、これらの欠点を補うことを試みた。

自動化装置は試料中の溶存窒素 (N_2) と無機炭素を連続的に除去する装置、汚濁成分の燃焼装置及びガスクロマトグラフなどから成り、熱伝導型検出器で検出された燃焼生成ガス中の窒素 (N_2) と二酸化炭素のピークから全窒素 (TN) と全有機炭素 (TOC) を求めるよう構成されている。この装置では試料注入誤差などが小さくなり、窒素の検出限界や再現性が既報の場合より改善できる。試作した装置を用いて有機物の外幾つかの無機窒素化合物の定量性についても検討し、この方法が活性汚水処理の分析などに有効であることなどを明らかにしたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

2.1.1 前処理部 装置の概略を Fig. 1 に示した。溶存ガス除去管と燃焼装置に供給するキャリアーガスのヘリウム及び酸素は流量調節弁 (a) とガスクロマトグラフ用担体を充てんした抵抗体 (b) を通し、流量の安定化を計った。

溶存ガス除去管 (c) の詳細を Fig. 2 に示したが、これはぬれ壁塔形式¹²⁾のもので、ガラス製連結球の内壁 (最大径 13 mm, 長さ 100 mm) はフッ化水素酸で処理し、壁面をぬれやすくした。壁面に沿って試料を流下させ、キャリアーガスは下方より上方に流した。溶存ガス

* (株)日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町 4026

** バブロック日立(株)呉研究所：広島県呉市宝町3136

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

(a) Flow control valve; (b) Restrictor; (c) Deaeration tube; (d) Peristaltic pump; (e) Combustion tube; (f) Combustion furnace; (g) Cooler; (h) Drying tube; (i) Gas sampler; (j) Solenoid valve; (k) Volume loop; (l) Reduction furnace; (m) Reaction tube; (n) Gas chromatograph; (o) TCD; (p) Recorder

Fig. 2 Deaeration tube

(a) Sample; (b) Roughed surface; (c) Jacket; (d) Hot water; (e) He; (f) Drain; (g) To combustion tube

はフィルム状の液面からガス中に拡散して除去される。

燃焼器 (e) は高純度アルミナ製で、内径 12 mm の内管と内径 40 mm の外管とからなり、これらの中にはアルミナウールと白金網を充てんした。この燃焼管は電気炉 (1.3 kW) (f) で加熱した。溶存ガス除去管の下部にたまった試料はペリスタポンプ (ミツミ科学製 SJ-1201 L) で燃焼管に送られ、内管上部より滴下される。

燃焼管から流出するガスは電子式除湿器 (小松電子製) (g) で冷却され、凝縮水はマイクロチューブポンプ (東京理科製) で排出される。燃焼生成ガスは更に過塩素酸マグネシウム粒を充てんした乾燥管 (h) を通してサンプリング装置 (i) に導かれる。このサンプリング装置

は電磁弁 (j) と内容量 5 ml の計量管 (k) からなり、タイマーを用いてサンプリング時のみ通電した。サンプリング周期は約 3 分とした。

反応管 (l) は元素分析用針状銅と粒状銀が充てんされており、管状電気炉で (550~600) °C に加熱した。この針状銅はあらかじめ水素で還元して用いた。

2.1.2 分離検出部 ガスクロマトグラフ (n) とその使用条件は既報¹⁰⁾と同様である。

2.1.3 試薬

アラニン標準溶液：キシダ化学製元素分析用標準試薬を用いて調製した。

その他、無機窒素化合物などの試料はいずれも市販特級試薬により調製した。なお、標準試料や試薬の調製に用いた蒸留水は水道水をガラス製蒸留器を用いて蒸留したものである。

2.3 方法

試料はあらかじめ 6N 塩酸を添加して pH を 3 以下とした。試料容器をペリスタポンプ (d) 吸引口にセットし、周期的に記録されるクロマトグラムより窒素と二酸化炭素のピーク高さを読み取った。

3 実験結果と考察

3.1 溶存ガスの除去率

溶存ガス除去管にキャリアガスを通気した場合と、通気しない場合との出力信号の差から窒素と二酸化炭素の除去率を求めた。

蒸留水を用いて溶存窒素の除去率を測定した結果を Table 1 に示した。キャリアガスを流さないで測定したときには蒸留水中に約 10 ppm の窒素が検出された。一方、キャリアガスを 20 ml/min とすると試料供給速度を 1.5 ml/min まで高くしても除去率は 90% と高

Table 1 Removal efficiency of dissolved nitrogen

Gas flow rate (ml/min)	Sample feed rate (ml/min)	Removal efficiency (%)
20	0.34	90
20	0.75	90
20	1.50	90
70	0.34	90

い値を示した。又、キャリアーガス流量を 70 ml/min まで増しても除去率は変わらなかった。ゆえに、試料中に残った窒素は可溶性窒素化合物と考えられた。

蒸留水中に二酸化炭素を通気吸収させて得た試料について測定した無機炭素の除去率を Table 2 に示した。試料原液中の二酸化炭素濃度は TOC に換算すると 37 ppm であった。試料の pH が比較的高いと除去率は低い。試料に 6N 塩酸を添加し、pH を 3 とすると 86% まで向上した。ここで検出された TOC 成分の多くは試料調製時に混入した有機物によるものとも考えられた。しかし、溶存窒素の除去率に比べ、二酸化炭素の除去率のほうが低くなっていることから、残存する二酸化炭素の寄与もあるものと考えられた。

Table 2 Removal efficiency of inorganic carbon (CO₂)

Gas flow rate (ml/min)	pH	Removal efficiency (%)
20	4.4	67
50	4.4	73
50	3.0	86

従って、溶存ガス除去管にキャリアーガスを流した場合と流さなかった場合の TOC ピーク高さの差が大きい場合には、TOC の測定誤差が大きい恐れがある。

3.2 燃焼条件の検討

燃焼管に試料水を連続的に送入して、汚濁成分を完全に燃焼させるに必要なキャリアーガス中の酸素濃度、燃焼管加熱温度及び試料供給速度について検討した。

まず、汚濁成分のモデルとしてアラニン (C₃H₇NO₂) を例にとると、TOC 1000 ppm に相当する溶液を毎分 1 ml の速度で燃焼管に供給するとすれば、毎分 0.26 ml の酸素を必要とすることとなる。それゆえ、キャリアーガス流量を毎分 50 ml とすれば、キャリアーガス中の酸素濃度は約 0.2% 以上にすればよいことになる。ところが、当量に近い酸素濃度で試料水を燃焼させると微量のメタンが発生することが明らかになった。従って、汚濁成分の酸化を完全に進行させるため、ここでは酸素濃度は約 2% と高めた。

燃焼管加熱温度と TOC 出力の変動係数の関係を Table 3 に示した。変動係数の値は 900°C 以上で約 1% と良好であった。800°C 及び 850°C では試料水の気化、汚濁成分の燃焼が円滑に進まず、燃焼管出口ではガスに脈流を生ずることが確かめられた。

Table 3 Effect of furnace temperature on reproducibility of TOC

Furnace temperature (°C)	n	C. V. (%)
800	8	3.9
850	8	1.2
900	7	0.9
950	8	0.9
1000	10	0.9

Sample feed rate : 0.5 ml/min; n : Number of analysis

試料供給速度と TOC 出力及びその変動係数の関係を Fig. 3 に示した。試料供給速度と TOC 出力とは良い直線関係を示したが、燃焼管加熱温度が 950°C の場合には試料供給速度が毎分 0.8 ml 以上で再現性が低下した。この結果、試料供給速度の上限は 950°C では 0.75 ml/min、1000°C では 1 ml/min とすることがよいと考えられた。

Fig. 3 Effect of sample injection rate

Sample : DL- α -Alanine; Carrier : 2% O₂ in He, 50 ml/min; Furnace temperature : —○— 950°C, —●— 1000°C

3.3 定量性

アラニン水溶液を測定した際の出力信号を Fig. 4 に示した。燃焼系からガスクロマトグラフ系へのサンプリ

Fig. 4 Output signal of a standard solution
Sample: DL- α -Alanine

ング周期は3分としたが、TNを示す窒素ピークとTOCを示す二酸化炭素のピークはサンプリング周期内に完全に溶出した。それぞれのピーク高さから蒸留水の空試験信号を差し引き、これを出力とすると、TNの出力感度は0.05 mV/ppm、TOCは0.016 mV/ppmであった。又空試験信号の変動係数をノイズレベルとし、 $S/N=2$ から求めた検出限界は0.6 ppm TN及び0.2 ppm TOCであった。

アラニン水溶液を用いて検量線を作成したところ TNは400 ppmまで、TOCは1000 ppmまで良好な直線性が得られた。TN 48.5 ppm及びTOC 50 ppmの試料を10回測定した際の出力はそれぞれ (0.323 ± 0.003) mV、 (0.848 ± 0.004) mVであり、変動係数はTN: 0.8%、TOC: 0.5%であった。又、TOC 50 ppmの試料を1週間にわたり測定した結果、ピーク高さの変動係数は1.3%と良好であった。

試料水を交換した後のTOC出力信号の経時変化をFig. 5に示した。Fig. 5より、試作した装置の待ち時間は約3分、95%応答時間は約10分であることが分かったが、これらの時間は溶存ガス除去管前後の送液速度や燃焼系でのキャリアガス流量を増すことにより更に短くすることができると考えられた。

3.4 無機窒素化合物の測定

有機化合物については良好な定量性が得られたので、幾つかの無機窒素化合物について定量性を検討した。その結果はFig. 6に示した。硝酸アンモニウムとフェロ

Fig. 5 Response curve

Sample feed rate: 0.45 ml/min; Carrier gas: 50 ml/min; Sample: DL- α -Alanine; TOC: 50 ppm

Fig. 6 Relation between nitrogen concentration and the output signals

—○— NH_4NO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; —●— NH_4Cl ;
—△— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; —□— KNO_3

シアン化カリウムでは150 ppmまで良い直線性が得られたが、塩化アンモニウム、硝酸第一銅、硝酸カリウムなどでは直線範囲が狭かった。硝酸カリウムやフェロシアン化カリウムは高温では窒素を放出して熱分解する¹³⁾ので、定量性が良いものと考えられる。しかし、硝酸カリウムのように、700°C以上でも熱分解反応の遅い¹⁴⁾成分は定量性が低いのであろう。

そこで、定量性を改善する目的から、硝酸カリウム溶液にTOC 100 ppmに相当するアラニンを添加して測定した。その結果、Fig. 7に示したように、直線範囲は100 ppmまで広がることが明らかとなった。これはアラ

Fig. 7 Effect of addition of alanine

—○— KNO₃ + Alanine (150 ppm TOC); —●— KNO₃

ニンの熱分解過程で生成する炭素が硝酸カリウムの熱分解反応を促進すると考えられた。この結果から、硝酸塩などを多量に含むが、有機物濃度が低いという場合を除いては TN の定量性も Fig. 6 に示した結果より良くなる と推察された。

3.5 測定例

試作した装置で活性汚い処理水の分析を行った結果を Fig. 8 に示した。Fig. 8 には同時に測定した COD

Fig. 8 COD, TN and TOC concentrations in the water treated by activated sludge

—○— COD; —●— TN; —◐— TOC

の値も比較して示した。COD と TN 及び TOC との相関性がうかがえ、又、処理水中の TN と TOC の濃度はこの装置で十分分析できる範囲であることが分かる。従って、本研究で試作した装置は処理水の分析、あるいは処理工程の管理に有効であると考えられる。

4 結 言

以上、燃焼-ガスクロマトグラフ法による TN-TOC 同時分析装置は自動化することで感度と再現性が改善され、処理水の管理などに使用できることを明らかにした。このように、複数の汚濁指標を同時に測定する方法は汚染源を知るうえで有効であり、今後排水や処理水の監視に広く応用されることが期待される。

終わりに、本研究を進めるに当たり御指導いただいた宇都宮大学工学部酒井 馨教授、並びに有益な御助言をいただいた広島大学工学部砂原広志教授、名古屋工業試験所中嶋邦雄氏に感謝致します。

(1975 年 10 月, 日本化学会第 31 秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102 (1971).
- 2) 岡正太郎, 森田洋治: ケミカル・エンジニアリング, **17**, 98 (1972).
- 3) 喜多 明, 千葉周治: オートメーション, **21**, 40 (1976).
- 4) 砂原広志, 中嶋邦雄: PPM, **1975/9**, 52.
- 5) C. E. Van Hall, J. Safranko, V. A. Stenger: *Anal. Chem.*, **35**, 315 (1963).
- 6) 角田昭喜: オートメーション, **21**, 47 (1976).
- 7) 滝川幸雄, 服部莊寛, 大桐弘士, 西郡理量, 飯塚 勲, 平島俊介, 水室茂樹, 浦川隆弘: 第 36 回分析化学討論会講演要旨集, p. B47 (1975).
- 8) 陣野内新平: *The Yanaco News*, **7**, 1 (1976).
- 9) 森田弥左衛門: 産業公害, **10**, 1492 (1974).
- 10) T. Miki, N. Kikuchi, K. Tamatani: *IUPAC International Congress on Analytical Chemistry, Kyoto*, p. 233 (1972).
- 11) 宮城宏行, 川副重義, 加茂友一, 高田芳矩, 有川喜次郎, 酒井 馨: 本誌, **25**, 146 (1976).
- 12) 亀井三郎編: “基礎化学工学”, p. 268 (1961), (いずみ書房).
- 13) K. Jones: “*Comprehensive Inorganic Chemistry*”, Edited by J. C. Bailar, Jr. et al., p. 248 (1973), (Pergamon Press, New York).
- 14) S. Gordon, C. Campbell: *Anal. Chem.*, **27**, 1102 (1955).

☆

An automatic instrument for simultaneous determination of total nitrogen and total organic carbon in water. Hiroyuki MIYAGI, Kazuyoshi KAWAZOE, Tomoichi KAMO, Yoshinori TAKATA, Fumito NAKAJIMA* and Yoshijiro ARIKAWA** (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki; **Kure Research Laboratory,

Babcock-Hitachi, Ltd., 3-36, Takara-machi, Kure-shi, Hiroshima)

An automatic instrument for simultaneous determination of total nitrogen (TN) and total organic carbon (TOC) in waste water was developed. The analytical method adopted was based on the combustion-gas chromatography reported in the previous paper. An acid-treated sample was introduced into a deaeration tube shown in Fig. 2 with a peristaltic pump, where dissolved nitrogen and inorganic carbon were removed by extracting into the carrier gas. The deaerated sample was continuously injected into a combustion tube, pollutants in the sample being combusted perfectly. After removal of steam from the combustion gas stream, a portion of the gas was periodically introduced into the reaction tube packed with copper tips. Finally, nitrogen (N_2) and carbon dioxide were analyzed with a gas chromatograph. The removal efficiency of dissolved nitrogen and carbon dioxide from acid-treated sample were found to be higher than 90% and 86%, respectively. The detection limits were 0.6 ppm for total nitrogen and

0.2 ppm for total organic carbon. Coefficients of variance were within 1% for 50 ppm of total nitrogen and total organic carbon. The 95% response time of the system was about 10 min. Applying the apparatus to the analysis of the water treated by activated sludge, it was shown that the instrument developed in this study was useful for monitoring of total nitrogen and total organic carbon in waste and treated water.

(Received Dec. 14, 1977)

Keywords

Automatic analysis
Gas chromatography
Simultaneous determination
Total nitrogen
Total organic carbon
Water analysis

マイクロ波発光分光分析法を用いるタンタル微量試料中の 極微量銅の定量

北爪 英一*, 坂本 武志**, 河口 広司, 水池 敦***

(1978 年 4 月 3 日受理)

高純度タンタル粉末試料 10mg のフッ化水素酸-硝酸溶液 (500 μ l, 1.4 M フッ化水素酸-0.28 M 硝酸) を強酸性陽イオン交換樹脂カラム {(100~200)メッシュ, 2mm ϕ ×35mm} に通し, 銅を吸着させてタンタルから分離した. 6 M 塩酸 200 μ l で銅を溶離し, これを蒸発乾固し, 0.005 M 塩化カリウム-0.05 M 塩酸 10 μ l を加えて溶解し, 2 μ l を分取してタングステンフィラメントの先端に乗せた. フィラメントに電流を流して溶媒を蒸発させた後, コンデンサー (220000 μ F, 10 V) の放電によりパルス的に大電流を流し, 試料を蒸発させ, マイクロ波無電極放電 (2450 MHz, 70 W) に導入した. 本法の定量下限は 0.05 ppm, 誤差は 0.2 ppm レベルで約 15%, 分析所要時間は (2~3) 時間であった.

1 緒 言

mg量の試料を用いるマイクロ分析は, 現在までに多くの研究が行われており, 様々な分野で応用されている. し

かし, そのほとんどが定量目的元素含有率として 10⁻²% 以上を対象としており, それ以下の微量成分の定量例はほとんど見当たらない. 最近, 半導体や高純度金属中に含まれる極微量不純物の影響が問題になっており, その結果微量試料中の極微量成分の定量に関する要求は今後ともますます増加する傾向にあると考えられる.

マイクロ波無電極放電を用いる発光分光分析法は極微量元素を定量できる方法の一つであり, 特に大容量コンデンサーを用いるフィラメント加熱・試料導入法によれ

* 日立製作所中央研究所: 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

** 現在 富士写真フイルム足柄工場: 神奈川県南足柄市中沼 210

*** 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市中千種区不老町