

汚染汚濁水の化学計測法

工業技術院名古屋工業技術試験所 砂原広志*

1. はじめに

近年における経済の高度生長は都市周辺の企業の過密化現象を起こし、さらに企業近代化は業種を多角化して各種の産業が隣接地区に群生することになり、このため排出される産業廃水は、その量がますます増大するとともにその質も多種多様な物質が混在して、これによる水質汚染の複雑化はその汚染度の判定をいちぢるしく困難にしている現状である。ところがこのような汚染水を処理していくことが現在急務であるが、処理上においても環境的において必要なことは汚染汚濁水質の度合である。現在は、従来使用されつづけている水質化学分析によるものであるが、これらは試料採取法も連続的でなくしかも多くの人手と長時間を要する上に、時々刻々と流れてその性質の変わってゆく水質を対象にする限り、水質の汚染度の実態を適正に把握することは甚だ困難な現状である。そこでわれわれは、常にかわって行くであろう汚染水質の変動が、廃水処理管理上からも環境的水質規準設定の見地からも必要であることから水質の連続的なデータを取りよく把握すること、すなわち水質を自動的に管理できるシステムを研究している。このためには、まづ研究の中心を分析化学的な面からみなおすことが必要であり、できうことなら試料採取法でなくて、検出浸漬法 (Probe method) をとりあげた。ゆわば流れている試料液中の化学成分を検出器を用いて物理量である電流や電圧に変えて計測する化学計測法 (Chemical Instrumentation) なのである。

水質化学計測法 (Chemical Instrumentation of Water Qualities) を用いると、従来とはちがった水質の管理が出来、これを水質自動管理システムとよんでいるが、昭和37年頃からこの研究を進めて来ており、次の3つのものに主力をおいている。

- | | |
|------------|--|
| 水質自動管理システム | $\left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ 水質汚染管理} \\ 2. \text{ 処理工程管理} \\ 3. \text{ 放流管理} \end{array} \right.$ |
| | |
| | |

いずれも産業廃水に関連のあるもので、特に2.の廃水処理の円滑適正を確立するためには重要なことである。

今回は主として、水質化学計測法の概要を述べ、いずれの機会に水質自動管理システムを述べてみたい。水質化学計測法といっても、従来とちがった特殊なことをするわけではなく、主として、物理化学的によく研究されている事から利用するわけで、従来の実験室的な機器分析法を改良し、さらに近年発達している化学工業界の工程管理分析法を応用したもので、水質自動管理システムの確立化と関連のあるところから次のような段階を経てわれわれの水質計測グループで逐行されている。

- (1) 水質自動化学計測用の分析エレメントの開発
- (2) 水質自動分析装置の開発
- (3) 水質汚染化学計測用シミュレーターによる研究
- (4) 水質汚染管理、廃水処理工程管理法の確立化

廃水による水質汚染汚濁管理および廃水処理工程管理上の水質化学計測においては、水質測定項目は今の所、従来採用されて来ている項目と同じである。それは一応過去におけるデータがあり比較しうる可能性があることであるが、水質汚染ということでは果して、従来の採用している水質測定項目がよいかというと、甚だ疑問が生じて来ている。これは年々新しい物質や製品が市場に出ると同じように新しい廃水も我々の環境に存在しているもので、工場廃水の放流時における種々な物質の化学が今の所研究されていない。こうした意味からも次々と新しい化学計測法が必要であり、これを用いる水質自動管理システムを確立することが急務なのである。

汚染度の連続計測には、従来採用せられて来た各水質項目 (広く解釈すると100以上の水質項目がある) の全部が自動連続的な計測ができるものではなく、現在は出来るものだけでも採用してみることである。今の所、共通的な測定項目としては、溶存酸素量、シアンイオン、硫黄イオン、硫酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン、クロメイトイオン、水中鉱油分量、水中フェノール類、水中有機性炭素量、水中全窒素量、化学的酸素要求量 (COD) 濁度、色度、電導率、酸化還元電位、連続的ではないが、生物化学的酸素要求量 (BOD) をとりあげて、名古屋工業技術試験所の水質化学計測グループで基礎から応用まで研究をつづけている。今回は、これらを全部、述べられないので、まづ水質化学計測用を用いら

* 第3部第1課長、理学博士

れる自動分析用エレメントについて述べ、これから発表した自動分析機器の試作と、その性能および適用例について述べてみる。

2. 水質化学計測法

水質汚染の判定は、はなはだ困難なことであり、いまだこれだけでよいという方法はないと考えられている現状であるが、しかし水質化学分析を行うことに間違ないのであり、これに対して水質化学計測法の根本は、水質化学計測用エレメントの研究が大切でありその開発が必要となってくる。従来水質化学分析は、分離法をいかに使用してその後の定量化が重要な意味を持っていた。すなわち化学反応の特異性、選択性、鋭敏性を根本とするものである。しかし化学計測法の根本をなすものは、物理化学的な特異性、選択性、鋭敏性をよく知り、これから計測用エレメントを見出すことにあり、ここに開発的なおもしろさがあるわけである。さらに重要な点は、検出端を試料水中に浸漬して、その1本で選択性を出すことであり、耐久性、経済性、操作簡易性、移動性の面を考へ入れることである。最後に化学成分を電気量に変換した出力も、小型な信頼性のある増幅器（例えば、我々の所では演算素子増幅をよく使用している）を使用すると甚だ便利であり、いわば、実験室的な機器分析法の概念をさらに発展させたものであろう。理解の容易な面から化学計測法にとって重要なエレメントを述べてみる。

2.1 電気分析化学的方法

一般的な意味から述べると、試料液に金属または非金属の電極を浸漬して、その電極に外部から電氣的、光学的エネルギーをあたえるか、またはそのままあたえないかして、その電極上に生じる電極反応を利用して、化学量を電気量に変換する方法である。これは大別して、電位差、電量法、電解法の3つになり、それを概略述べる。

2.1.1. 電位差法

2本の電極を用い、その間の電位差を測定するものがこの方法の根本であるが、2本の電極のうち1本は標準電極と他は指示電極である。すなわち、この電極間の電位差から測定しようとする化学成分量との間の関係を知り、連続分析に利用するものである。特に近年、小型の指示電極や2本の電極が1本に組み込まれた複合電極が開発され、こうした電極の形で、連続分析できる方法を、エレクトロードセンサー法 (Electrode Sensor 法) とよんでいる。この方法で測定出来るものとして、つぎのような区分がある。

(A) ガラス膜電極法 この方法によって測定せられるイオンは主として水素イオンである。そのほか、 K^+ 、 Na^+ 、

Li^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ も測定せられている。

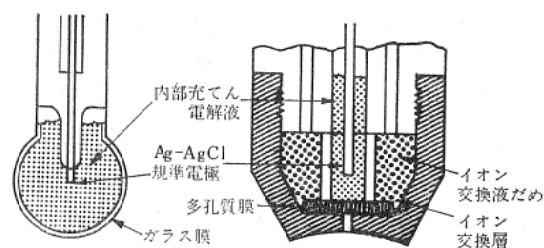
(B) イオン交換液膜電極法 この方法によって測定せられるイオンは、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Pb^{++} ($10^{-1}M \sim 10^{-5}M$) である。

(C) 結晶膜電極法 この方法によって測定せられるイオンは、 F^- 、 S^{--} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ag^+ である。

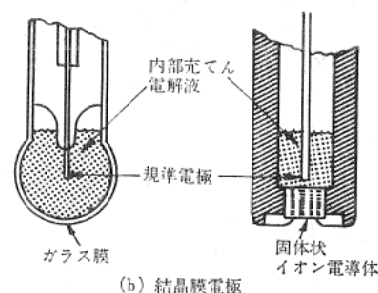
(D) 沈澱内ぞう膜電極法 この方法で測定せられるイオンは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PO_4^{--3} 、 SO_4^{--2} 、 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} である。

(E) 金属指示電極 この方法によって測定せられるイオンはつぎのようなものである。 Cl^- 、 Br^- 、 CN^- 、 SCN^- 、

(A)のガラス膜電極はいまさら説明する必要もないが、案外 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ の測定には利用されていない。それはかなりの他の共存イオンの影響があると考えられる。(B)~(D)は最近開発されたもので、(B)、(C)は、アメリカのオリオン社 (ORION) の Ross 氏らによって開発されたもので、この種のイオン選択電極の種類が多くなっている。



(a) イオン交換液膜電極



(b) 結晶膜電極

図1 各種イオン選択電極

図1の(a)の左側はガラス膜電極であり、右側がイオン交換液膜電極である。図中多孔質膜の上部にはイオン交換液がしみこむが、外には出ない。この多孔質膜の下部に試料液が接触し、ここでイオン交換が行なわれる。この時の電位を $Ag-AgCl$ 電極で測定するようになっている。図中(b)の右側が結晶膜電極であり、先端に固体状イオン電導体をはめてある。たとえば、ユーロピウムを附加してある弗化ランタンの単結晶であると考えられている。

図2は沈でん内ぞう膜電極を示している。この種の電

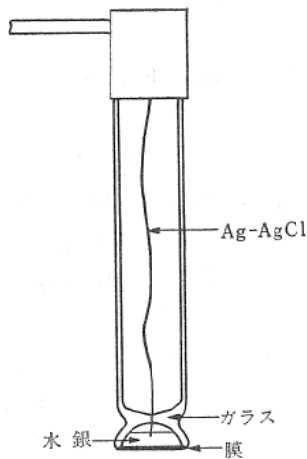


図2 沈殿内蔵膜電極

極はハンガリーのプンゴール教授により開発されたものでシリコンゴムのような高分子に沃化銀を30~40%混ぜて重合さし電極としたものである。この種の電極はハンガリーの Radelkis 社から発売されている。この種の電極で、 Cl^- のみが測定できるかといると、やはり共存イオンの種類と濃度に関係があり、各電極の選択常数があり、これをあらかじめ知らなくては使用できない。

(E)の金属指示電極はわりやい古くから使用されているもので、金属表面に難溶性の膜を形成させてある。たとえば、我々が用いているシアノセンサーは、銀表面をシアン化銀にしているもので、図3にこれを示す。

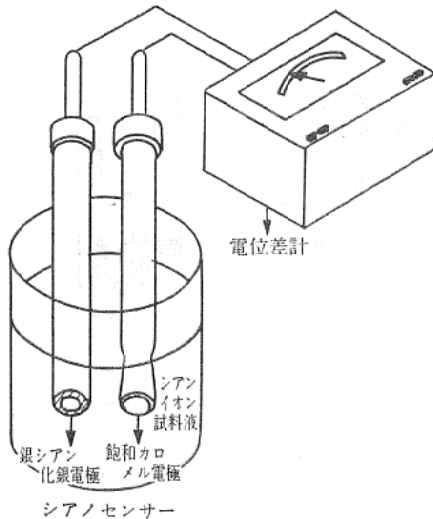


図3 シアノセンサー

2.1.2. 電量法

本法には定電位電量法と定電流電量法があるが、水質化学計測に適用できるものは定電流電量法が大部分である。図4にみられるごとく、発生電極 (Generating Electrode) により発生した反応試薬と試料液中の被検物との反応の終点が指示電極により検出され、流した定

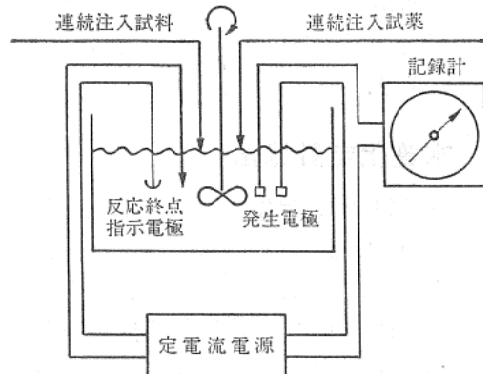


図4 定電流電量法の原理

電流とその時間との積から電気量が求まりファラデーの法則から分析化学の基礎が成立し化学成分量がわかるものである。この原理を利用したものは、酸・アルカリ度、残留塩素量、イオウ化合物、さらにわれわれの所で開発した自動 COD メーターがある。

2.1.3. 電解法

試料液に浸漬してある2つの電極間に直流電圧を加え電極間に流れる電解電流を測定して分析せんとする成分量に相当する電流値でもって分析する方法である。使用する電極の形状や種類によって、さらにいろいろの方法に区分される。滴下水銀電極を用いる方法はポーラログラフ法といい、すでに種々な物質の分析に使用されているし、これを用いる自動分析法も開発された。しかし、廃水中の特定な成分にすぐに適用することは困難であり化学計測用エレメントとしての効用は少い。しかし白金電極や、我々の開発したガラス状炭素電極(東海電極で製造)を用いると色々な有効性がある。すなわち上記した固体電極を陰極とし、酸化銀電極や塩化銀電極を陽極とするもので、図5にあるように、その形状、や配置を考えると、1つのセンサーとして使用しうる。図は最近非常によく使用される溶存酸素電極の1つの形であるが、

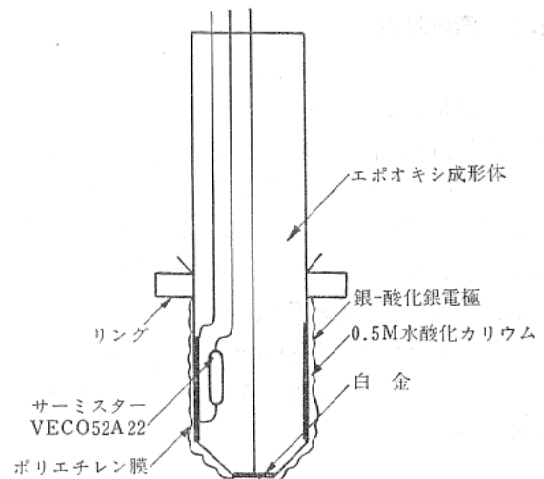


図5

隔膜電極とよばれ、廃水中の溶存酸素を迅速に測定できる。

2.2. 光学的な方法

水質測定のための物理的試験として大切な濁度、色度があるが、直接光学的な方法を利用して測定できる。しかし、色度は、一定主波長がわかっているものである。もちろん廃水中の特定の物質に試薬を加えて発色させるとか、溶媒抽出を連続的にさせてその発色度から、吸光度測定法を自動化出来ないこともない。現在米国での、テクニコン社のオートアナライザーの利用が水質化学分析法として採用せられ、普及率はいちぢるしくなっている。汚染水中の微量金属の連続分析は、硝子状炭素の回転電極で連続発光分析が可能であり、米国ジャーレルアッシュ社のマルチ原子吸光分析計のように10秒で12元素の分析を可能にし、河川の水質に対して、特に微量金属を、連続分析している。とにかく、化学計測においては分析応答性、精度の面から光学的な方法は大きな中心的役割を果たしている。今回は下記の3つの方法について述べる。

2.2.1. 光散乱法

汚染汚濁水の濁度測定は重要な試験法である。われわれは種々検討した結果、着色の影響の少ない方法として積分球濁度計の改良および開発を行い、自動連続濁度計の開発を行った。まず積分球濁度法の原理を述べる。図6に示すものは今までに一般に使用されているテンドル

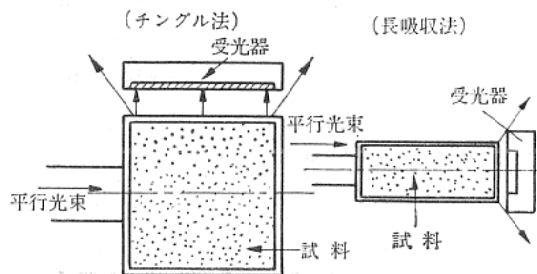
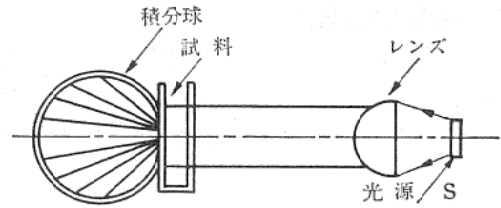


図 6

法である。この方法ではチンドル光の全部をとらえないで一部をとらえているが、着色液によるチンドル光の吸収度合が液の着色度合によって異なる。またその右側に示しているように長吸収法というのも透過光の全部をとらえないで、そのう色度の吸収も大きいので満足な測定法ではない。ところが図7に示すように不均一物質の場合においてその透過係数の最大値は光学系がその方向に無関係に物質から出るすべての光を集めるように装置されてあるときに得られるもので、試料は積分球の窓をおおるように置かれている。しかも球の内面が、アルミナで白色にぬられていれば光が球へはいる方向とは無関係に光度計に露出された窓では結果として同じ照明が得られる。したがって試料液を通過した全透過光量は受光



不均一物質の透過係数を測定するための光学系の模型図

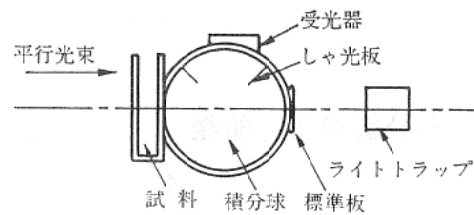


図 7

器に得られる。これを濁度の測定に用いるには全透過光量と拡散透過光量を知る必要があり、標準板 (MgO , または Al_2O_3 で白板) にて積分球の光の出口をおおっている。このときの全透過光量に対する電流値として全透過率を T_t とし標準板の代わりに黒板のライトトラップを用いると全透過光線中の平行光線の透過率 T_p だけはライトトラップに吸収され、したがって積分球内には拡散透過率の T_d のみが受光器にとらえられ、電流値として読まれる。今この装置のファクターを T_f とするとつぎの関係式となる。

$$T(\%) \text{ 濁度} = [T_d - (T_f \times T_t / 100)] / T_t \times 100,$$

T_f を電気的に0にすると $T(\%)$ が求まる。すなわち、濁度 (%) $T = T_d / T_t \times 100$ である。

このようにして、全透過率 T_t と拡散透過率 T_d を測定し、その比をとっているのである。すると着色試料液についてもそれぞれの値は小さくなるが、この比については着色の影響がなくなるようになって濁度が測定できるものである。

2.2.2. 溶液発光法

光学セルに試料を入れ、一方の窓から分光した単光色をあてて励起する。その光の方向に対して直角の方向から発光する別の光を測定する方法で、すなわち蛍光分光法と呼ばれているものである。これに対する装置がすすんで来たので、我々の所では廃水中のフェノール類はこの方法で測定しており、フェノールモニターを試作した。しかし従来、蛍光法は純粋物質の物性的研究が主体であり、分析化学的な立場から色々な方法的に研究すべき所が残こされている。しかし現在、実際試料については、ガス工場廃液、フェノール系高分子工業廃液による汚染水について適用した所 (0.1 ppm~10 ppm) のフェノールを自動的に測定している。

2.2.3. 発光分光分析法

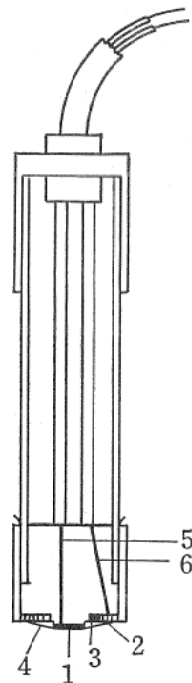
廃液中にある微量金属イオンの定性を迅速に分析できるもので、通常の発光分光分析法であるにちがいない。しかしこの方法の自動化は電極部と光電測光部にあり、非常に高価となる。われわれの所では硝子状炭素電極を用いて100~200回連続使用している。要するに電極部の所が自動分析としては一番困難な所である。現在我々の所は0.25M-エバート型分光器で、ある1つの金属元素をねらって、それを光電測光し、その金属元素の量をモニターしている。

3. 自動分析機器の開発

用水、廃水の水質化学計測法を根本とする水質自動管理法の確立には、水中の化学成分をいかにしたら物理量にかえられるかという自動分析エレメントについてその概要を述べて来たが、名工試において昭和37年以来開発し、利用して来たものについて述べさせて頂く。

3.1 溶存酸素分析計

廃水による水質汚染度の指標に、さらに水処理工程管理上、よく使用されているものに溶存酸素量の測定がある。昭和36年頃に試作したもので前記した隔膜白金電極を試作し良好な結果を得ている。図8に示したごとく、陰極には径3mmの打抜き白金円板を用い、対極に輪状銀-酸化銀電極を用いている。内部電解液は水酸化カリ



1Pt ; 2Ag₂O-Ag ;
3 2.5MKOH ; 4 Poly-
ethylen Film ; 5Cathode ;
6 Anode

図8 隔膜白金電極

ウム0.25Mで、高分子膜は高圧法ポリエチレンフィルカ、テフロンフィルムで厚さは0.02~0.05mmのものが適当である。この電極は小型であり、現場的な面から適用が可能なることから、携帯式溶存酸素計も試作した。さらに自動連続記録のためのものも簡単に試作し、実用化している。測定感度は上記した電極では検出限界は0.1ppm ± 3~4%である。耐久性については、一番問題になるのは透過膜の材質と、透過性 (Permiadlity) である。ポリエチレン膜を用いると水を試水とした場合でも、約10日間しか使用出来ない。使用前後において、約10~20%の感度の低下が生じる。活性汚泥中では約5~6日間位であろう。我々は最近白金電極の代りに、ガラス状炭素材料を(白金陰極として)用いる酸素電極を試作し良好な結果を得ている。この種の溶存酸素電極は、世界各国が製作し、市場に出ている。米国では Beckman 社をはじめとする3~4社、英国、西独、日本であり、他には、上記した定電位電解法の他にガニバー電池方式のものもありこれを加えると現在10~15社のものがある。本法は、化学的な方法では測定困難な試料には非常に有効である。現在我が国においても隔膜電極法による溶存酸素量測定は非常によく使用されているが、溶存酸素電極の原理をよく解解していないと使用が困難となる。

3.2. シアノセンサー

廃水中に存在するシアンイオンの有無を迅速に分析できる電極で、測定感度はシアンイオンで0.1ppmが検出限界である。銀-シアン化銀電極と飽和カロメル電極との電位差とシアンイオン濃度との直線関係 ($E_m = k \log [CN^-]$) からシアンイオン濃度が判明できるものである。図3に示すものがシアノセンサーであり、この電極によるシアンイオン濃度とその電位差との関係を図9に示す。

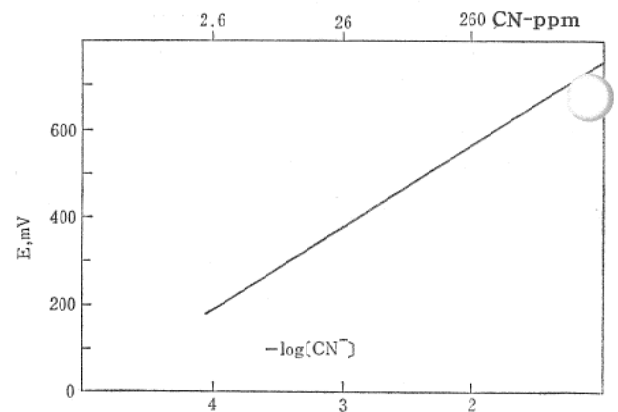


図 9

このときの試料液は0.1M NaOH中のCN⁻、として10⁻¹M~10⁻⁴Mを示している。実際に使用するときは試料液イオン強度が影響するので注意を要するし、廃水中のかんりの浮遊物がある場合電極表面に附着するので、測定

法はとくに試料採取システムを用いる必要がある。我々の所では、メッキ廃液、活性汚泥法によるシアン廃液、ガス工場廃液、石油化学工場、の廃液に適用した例をもっている。

3.3. BOD 自動測定装置

用水においても、廃水においても汚染度の調査において甚だ必要なものに BOD (Biochemical Oxygen Demand) の測定があり、これの自動化は水質管理者の多く望むところである。最近バロメーター方式の自動測定装置が西ドイツの Voith 社により発表され、我が国にも輸入されはじめた。われわれも昭和38年頃より企画し、試作にかかったのが昭和39年で、本格的データはすでにとられ実用化の見通しを得ている。図10はその試作装置である。この装置は大きなものであるが、現在12ケの

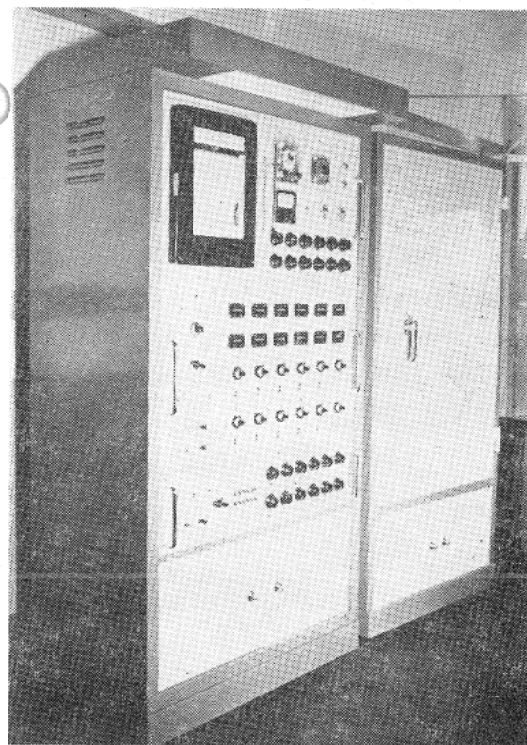


図10 BOD自動測定装置

試料が一度に測定できるものである。概要は検水調製後反応セルに入れ、試料水の溶存酸素量を隔膜白金電極法で測定し、その溶存酸素量が自記記録される。この記録計に調節器を設定して、一定量の酸素量以下になると酸素発生用電源が作動して反応セル中に発生酸素がはいり、試料液に吸収され供給される。この酸素発生用電源が作動した時間が電磁カウンターにて積算され、この値が BOD 値に相当するものである。本装置によっても5日間20°Cは JIS 法と同じであり、BOD 値は少し JIS 法よりも高く出ている。

3.4. COD 自動測定装置

水質試験法の中でも甚だよく使用されているもので、

COD (Chemical Oxygen Demand) がある。この方法も早くから自動化が望まれていたのであるが、仲々困難であり、2年前の基礎研究より自動化研究と進み、現在試作1号の実用化試験を行っている。この方法は JIS K0 102 の方法を自動化したもので、JIS 法とよく一致するように調節可能にしてある。図11は試作1号である。その概要は、試料水に過マンガン酸カリウムを加えて、

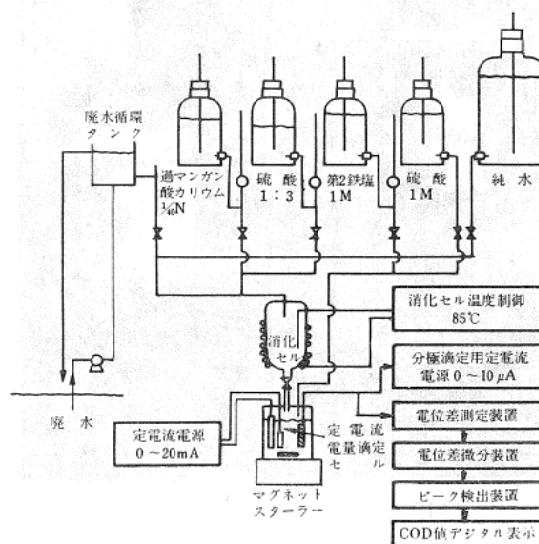


図11 COD自動測定装置の概要図

15min (試料液50ml) 間加熱して反応セルの中に流出させ、定電流30mAにより第2鉄イオンを第1鉄イオンとなし、過マンガン酸カリウムと反応させ、その終点決定を2個の特殊な白金電極を用い定電流(1~5 μA)により分極させる。そのときの電位差を時間に対して記録するが、またわ微分回路に入れて電位の方向が変わるときに電気回路を開き、電解発生し始めた時間中カウンターが動き、終点となってプリンターするようになっている。本法により木曾川、および石油化学工業廃水の水質を自動的に測定した適用例を持っている。

3.5. 水中鉱油分量自動測定装置

水中鉱油分の測定は JIS-K0 102 法では n-ヘキサン可溶物の測定となっている。この方法では石油工業およびその他の工業廃水の水質管理者をくらしめている方法であるが、しかし世界的にみても水中鉱油分量の測定は甚だ困難である。我々も2年前から基礎的研究をはじめたが未だ自信がある装置を発表できない。しかし一応今までの結果をまとめて自動測定装置にしたものを述べる。現在開発中の装置の写真を図13に示す。これは試料液と表面活性剤を急速ミキサーにて一定時間かくはんし、濁度として測定するものである。自動連続的に人工的に調製した試料では 1ppm~100ppm を測定できるもので、図14にその1例を示す。事例も二、三あり、単純なオイ

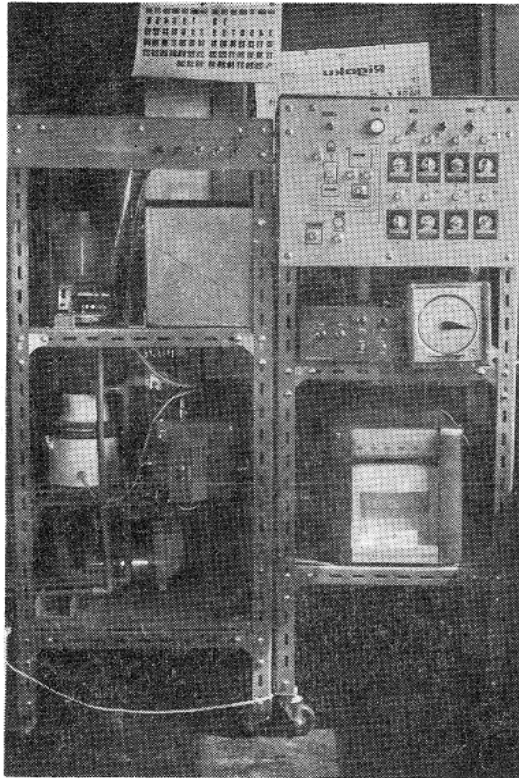


図12 水中鉱油分量自動測定装置

ルセパレーター後の処理水ならば測定可能であるが総合
 廃水中の油分となると仲々困難である。

3.6. その他の装置

現在開発中のものでは、水中に含有している有機性炭
 素量、窒素量の自動測定装置、水中フェノールモニター、
 である。さらに測定項目をあげて、できるだけ一度に測
 定して、それぞれの水質データの変動およびこれらの
 測定値同志の相関関係を求める水質汚染化学計測用シミ

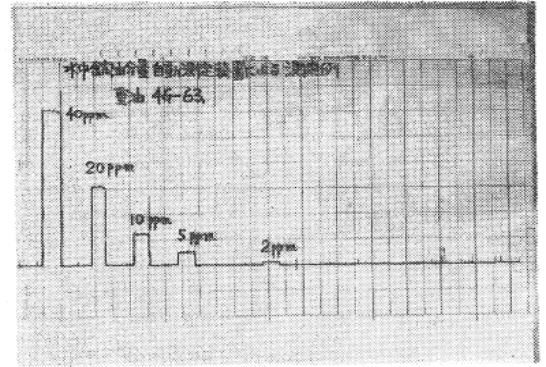


図 13

ュレーターも設置して総合的判断ができるように研究が
 すすめられている。

4. おわりに

流れる試料に対する分析化学という面から、汚染汚濁
 水の化学計測法をとりあげた、これから得られるデー
 ーの処理とその意味する所が甚だ重要である。水質の化
 学計測法も未だ完成したものではなく、米国の R. Taft
 研究所でも、これをとりあげて研究中と聞いている。我
 が国も、工業技術院の各試験所が研究を行って次第に成
 果が発表せられるであろう。

終りにのぞみ、昭和38年度以来、本研究の御指導を得
 た所長工博、松田竜夫氏、第3部長理博、犬飼鑑氏、を
 はじめ第1課の研究員の方々に、さらにこれらの研究に
 おいて基礎的な面から指導をえた大阪大学工学部教授理
 博、品川睦明先生に深謝します。