電量滴定式アンモニア計　　ＡＴ－２０００型

セントラル科学（株）　安倍　英雄・清水　久子

はじめに

排水処理施設の処理プロセスを適切に管理し運転するためには、現場における水質測定がきわめて重要である。

アンモニア性窒素は、有機物が腐敗・分解することにより発生するため汚染の指標として扱われてきた。処理水中のアンモニア性窒素は酸化されて、亜硝酸性窒素、さらに酸化が進み硝酸性窒素となる。下水処理場や浄化槽などの生物反応槽における硝化作用の状態を把握するための指標として、アンモニア性窒素が利用されている。

一方、塩素消毒処理を行っている施設においては、塩素注入量を決定する際にアンモニア性窒素が水質管理上の有効な指標となる。これらのことから日常の排水処理状況の把握や監視において、アンモニア性窒素の測定は頻繁に行われている。

アンモニア性窒素そのものに環境基準は設定されていないが、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素に移行する前段階の物質であり、水質汚濁防止法に基づく排水基準には、無機性窒素の合計量の基準値が定められている。

本稿では、長年簡易 COD 計で培った電量滴定技術のノウハウを応用し、従来の方法に比べて極めて簡便で迅速なアンモニア測定器を開発したので紹介する。

１．アンモニア測定の現状

現在、アンモニアを測定する方法としては、アルカリ溶液で滴定する中和滴定法、試料に試薬を添加して発色させたのち測定する吸光光度法、あるいはアンモニアイオン電極を用いて測定するイオン電極法がある。そのほかにイオンクロマトグラフ法の原理に基づき測定する機器がある。さらに簡単な方法として、目視により標準色と比較して求める簡易キットがある。

これらの測定方法の中で吸光光度法では、測定過程においての発色時間があり、その間は待たなければならない。イオン電極法の場合は、測定する前に標準液を用いて校正操作を行うことや低濃度の測定においては、電極の応答が安定するまでに時間を要する。いずれの測定法においても測定上において難点がある。また、イオンクロマトグラフ法による測定器では、価格が高価であるなどの問題点がある。

現状のアンモニア測定の問題点をなくしたのが電量滴定式アンモニア計である。

２．電量滴定式アンモニア計の概要

本測定器は、電極部と計器部から構成された小型の装置である。外観を写真１に示す。

写真１　電量滴定式アンモニア計

２－１　仕様

電量滴定式アンモニア計AT－2000 型の仕様を第１表に示す。測定レンジには３レンジあり、測定濃度に適したレンジを選択して測定ができる。測定に使用する試料量は、各レンジにより異なり低レンジ 0～2 ㎎/Ｌで 10mL、中レンジ 0～20 ㎎/L で 1mL、高レンジ 0～200 ㎎/L では 0.1mL である。

測定するアンモニアは、アンモニウムイオン(NH_4^+)あるいはアンモニア性窒素(NH_4-N)として表示される。本測定器での測定精度は、CV 値として 3%以内である。測定データは 50 データ保存される。

第１表　アンモニア計・AT－2000 型の仕様

測定原理：電量滴定法

測定項目：アンモニウムイオンあるいはアンモニア性窒素

測定範囲：0～2 ㎎/L　0～20 ㎎/L　0～200 ㎎/L

定量下限：0.05 ㎎/L

測定精度：3%以内（CV 値）

データメモリ：50 データ

電源：AC90～240V　　50/60Hz

外形寸法：310（W）×270（D）×250（H）mm

質量：約 5Kg

２－２　電極の構造

測定器の心臓部にあたる電極部は、電解電極と指示電極からなる。電解電極は陽極及び陰極ともに材質に白金を使用し、陽極は白金線を渦巻状にし、陰極は白金線を樹脂性チューブで被覆した形状である。今回、電解効率を高めるため、陽極と陰極の表面積比を変えた電極構造にしてある。また、測定の際の電解電流を

小さくしたことから、アンモニア性窒素を 0.05 ㎎/L の低濃度までの測定ができるようになっている。

一方、反応の終点を検出する指示電極の材質は、陽極に銀を陰極に金を使用した微小な電極である。

２－３ 主な機能

本測定器の主な機能としては、次のとおりである。

①測定データの統計計算処理機能により、平均値、標準偏差、変動係数を算出することができる。

②電極については、電極の活性化機能を設けてある。そのため電極を取り外して清掃を行うなどの煩雑な作業を必要とせず、キー操作だけで電極のメンテナンスができる。

③本測定器で求めた値と公定法の値を入力することで、公定法の値に換算した値として出力する機能を備えている。

④測定にあたり純水を用いてブランク測定を行うが、そのブランク値は試料測定の際に自動補正機能により補正される。

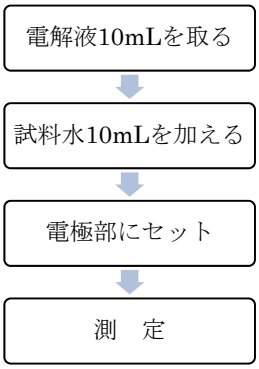
３．測定原理

本測定器は、測定方式に電量滴定法(Coulometric Titration)を採用している。この方法は、測定対象成分と迅速かつ定量的に反応する物質を電気分解により生成させ、その反応の終点を電気的に求める。すなわち、ファラデーの法則に基づき反応終点までに消費した電気量（電流×時間）から目的成分の濃度を測定する。そのため、測定の前に標準液により検量線を作成する必要がない利点がある。

本測定器では、アンモニアと高い選択性、および反応性を有する臭素を滴定剤に使用している。測定試料溶液に臭化カリウムを含む電解液を一定量加えて、pH8.5～9.0 の弱アルカリ性下で電気分解を行うと陽極で生成される BrO－は、試料中のアンモニアと瞬時にかつ定量的に反応する。試料中に未反応の BrO－が出現したときに指示電極がこれを検出し、電気分解反応は自動的に終了し、アンモニア性窒素（㎎/L）として表示される。測定は 1～2 分と短時間で終了する。

測定レンジ 0～2 ㎎/L での測定操作手順を第 1 図に示す。電解液 10mL と試料水 10mL を専用ビーカーに取り、電極部にセットし MEAS キーを押すと測定が開始する。測定レンジ 0～20 ㎎/L の場合は、電解液 10mL、試料水 1 mL と純水 10mL を専用ビーカーに取り測定する。さらに測定レンジ 0～200 ㎎/L では、試料水 0.1mL とわずかな量で測定ができる。

測定に使用する電解液は、臭化カリウムと pH 緩衝剤としての炭酸塩類が含まれている。弱アルカリ性で測定を行うため試料の pH が強酸性あるいは強アルカリ性の場合には、中和処理が必要である。



第１図　測定操作手順（低レンジの場合）

４．特長

本測定器には、以下の特長がある。

- 電量滴定法であることから、測定にあたり検量線の作成が不要である。
- 測定操作が簡便であり、かつ迅速に測定結果が得られる。
- 測定範囲は、低濃度から高濃度までと広範囲である。
- 測定時に試料水の濁りや着色による影響を受けない。
- 測定に使用する電解液には、有害成分が含まれない。
- １回あたりのランニングコストが安価である。

５．測定例

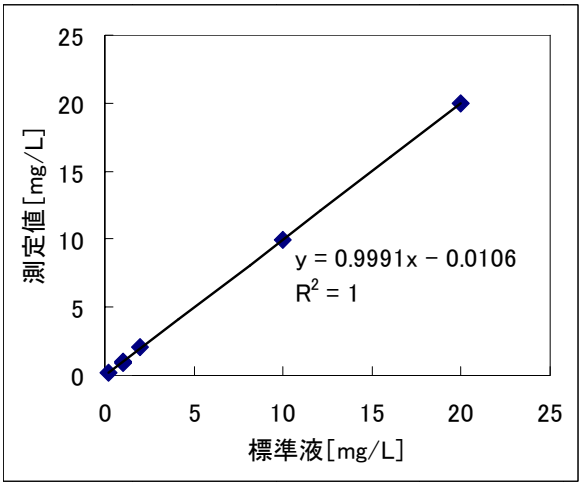
アンモニア性窒素標準液(0.2～20mg/L)を用いて、測定したときの結果を第２表に示す。

第２表　標準液による測定結果

標準液[mg/L]	測定値[mg/L]
0.2	0.21
1	1.02
2	2.02
10	9.94
20	19.9

結果からも明らかなように各濃度における測定値

には、良好な値を示している。測定結果の直線性を第2図に示す。標準液での測定値には、よい直線性がある。



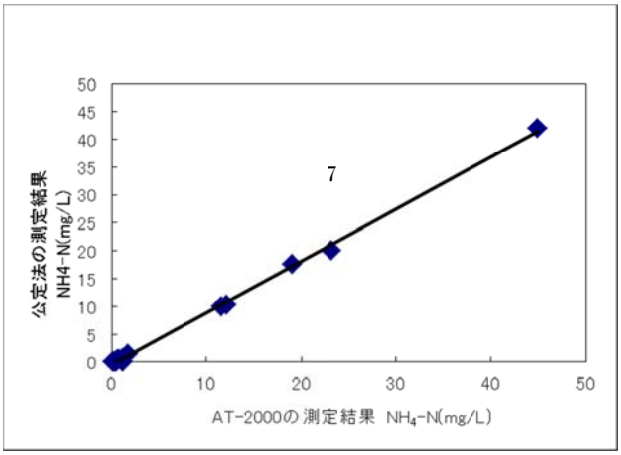
第２図　標準液による直線性

各測定レンジでの標準液による繰り返し精度を第３表に示す。各測定レンジでの測定の変動係数は、約1%とばらつきが小さい。

第３表　電量滴定式アンモニア計の測定精度

測定レンジ (mg/L)	試料濃度 (mg/L)	平均値 (mg/L)	標準偏差	変動係数 (%)
0～2	1	1.02	0.0089	0.87
0～20	10	10.57	0.112	1.06
0～200	100	109.1	1.11	1.02

下水処理場処理水、浄化槽処理水および工場排水を試料として、電量滴定法と公定法（インドフェノール青吸光光度法）での測定を行い、両者の相関性について確認した。両者の相関関係を第３図に示す。明らかに電量滴定法と公定法の間には、相関係数（R^2）が0.998と高い相関性がある。



第３図　電量滴定式アンモニア計と公定法との相関

おわりに

アンモニアの測定方法には、いろいろな方法があるが、測定上での操作性において難点があることから、これらの問題点を改善した電量滴定式アンモニア計を開発した。

従来の測定方法に比べて、電量滴定法は操作性に優れており短時間で測定結果が得られることから、作業効率の向上につながる。また、測定のランニングコストも安価であることから経費の削減にもなる。

今後、下水処理場、浄化槽、工場排水、水産養殖、環境水（河川、湖沼、海域）、研究分野など幅広い分野でのアンモニア測定に利用されることが期待される。