

リンの簡易分析法の開発

木曾祥秋 杉浦洋介

豊橋技術科学大学エコロジー工学系
 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
 Tel: 0532-44-6906 Fax: 0532-44-6929
 e-mail: kiso@eco.tut.ac.jp

概要

リンの簡易な分析法として、ガス検知管と類似した次のような方法を開発した。リンをモリブデン青として発色させた後、吸着剤を充填したミニカラムでろ過することによりモリブデン青の着色帯を形成させ、その長さからリン濃度を定量する。吸着剤としては、シリカゲルに四級アンモニウム塩またはセルロースアセテートを担持したものをを用い、これらをガラス管(内径5mm、長さ200mm)に充填した。いずれもリン濃度と着色帯の長さは高い直線関係が認められ、容易に定量できることが明らかとなった。無希釈で定量可能な範囲は、四級アンモニウム塩の場合は1~5mg-P/L、セルロースアセテートの場合は0.25~1.0mg-P/Lの範囲であった。また、試料中の懸濁物質は定量にほとんど影響しないことが確認された。

キーワード： リン、簡易分析、検知管、着色帯、モリブデン青

1. はじめに

合併処理浄化槽において、窒素・リンを除去する高度処理型の浄化槽の開発が進められており、小型合併処理浄化槽でも高度処理型の設置が進みつつある。しかしながら、これらの施設において所期の性能を維持するためには従来以上の維持管理技術が求められる。水質管理においても従来の有機物汚濁物に加えて窒素およびリンの把握が不可欠であり、そのためには現場での測定が可能でかつ比較的精度の高い測定技術が求められる。すでに種々の簡易測定キットが市販されているが、精度の高い方法は吸光度法を用いるものであり比較的高価である。安価な方法は目視によって色の濃さを判定する方法がほとんどであり、高濃度領域ほど濃度の判定段階の幅が大きくなるため定量精度が著しく低下する傾向がある。

本研究では、オルオトリリン(PO₄-P)を対象として浄化槽流入水および処理水の濃度レベルを測定するために、できるだけ簡易に操作できる方法の開発を目的とした。安価な方法とするためには目視で測定が可能なこと、しかしながら定量性を高くするためには比色によらない方法が望ましいと考えた。そのための方法として、ガス検知管のように着色帯の長さからリン濃度を定量する方法の開発を試みた。その結果、PO₄-Pをモリブデン青として発色させた後、吸着剤を充填したミニカラムにモリブデン青溶液を供給して着色帯を形成させ、その長さから定量できることが明らかになった。ここでは新しいリンの簡易分析法について報告する。

2. 測定原理

PO₄-Pを着色して比色で測定する方法では、一般にモリブデン青を形成させる。多核錯体であるモリブデン青は

タノールなどの極性有機溶媒に溶解するが、それ自体が陰イオンでもあるため、モリブデン青は比較的大きな有機陽イオンとイオン会合体を形成することが知られている¹⁾。例えばカチオン染料であるクリスタルバイオレットなどとイオン会合体を形成して容易に沈殿物を生成する。

本研究では、モリブデン青のイオン会合体形成を利用した。長鎖炭化水素を配位子としてもつ四級アンモニウム塩をイオン対形成剤とし、それをシリカゲルなどに担持した。これを吸着剤としてガラスカラムに充填し、そこにモリブデン青溶液を供給してイオン会合体形成によって着色帯を形成させた。

また、モリブデン青はブタノールに溶解するのと同様に、セルロースのような高分子多糖類に容易に吸着する。そのことからセルロース系高分子によるモリブデン青の捕捉についても検討をおこなった。

3. 実験方法

3.1 吸着剤および吸着カラムの調整

(1) 四級アンモニウム塩吸着剤：臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTMA)または塩化ベンジルセチルジメチルアンモニウム(BCDMA)をイオン会合体形成試薬として用いた。これらのメタノール溶液(0.01~0.1%)50mLにシリカゲル10gを加えて四級アンモニウム塩を吸着させた。その後シリカゲルをろ過して65°Cで乾燥させた。また、シリカゲルに代えてポリ塩化ビニル(PVC;粒径:約0.1mm)を担体としてCTMAを同様な方法で担持させたものも調整した。

(2) セルロースアセテート吸着剤：セルロースジアセテート(CDA)のアセトン溶液(1~4%)50mLにシリカゲル10gを加えて吸着させた後、シリカゲルをろ過して65°Cで乾燥させた。

Fig. 1に示す計算モデルを考えて、円管内の流れが十分発達した流れであると仮定し、さらに、半径方向の速度成分、軸方向の熱伝導および粘性による発熱を無視すると、物性値一定の流体に対するエネルギー式は次のようになる^{11,12}。

$$u \frac{\partial \theta}{\partial x} = a \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] \quad (1)$$

ただし、

$$a = \frac{\lambda}{C_p \rho} \quad (2)$$

ここで、 θ ：円管内の温度(°C)、 u ：円管内の流速(m·s⁻¹)、 r ：流下方向の中心軸からの半径方向の距離(m)、 x ：加熱開始点からの流下方向の距離(m)、 a ：温度伝導率(m²·s⁻¹)、 λ ：流体の熱伝導率(W·m⁻¹·K⁻¹)、 ρ ：流体の密度(kg·m⁻³)、 c_p ：比熱(J·kg⁻¹·K⁻¹)である。

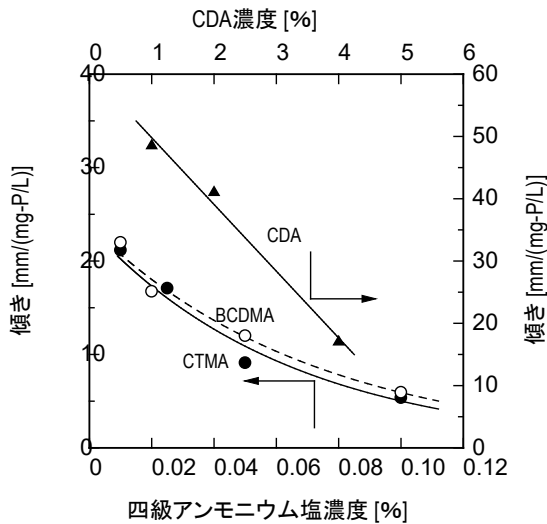


Fig. 5 吸着剤調整濃度と吸着帯長さの傾き：

：

5. 結論

本研究で検討したリンの簡易測定法は比色法に比べて操作が1段階増えており時間も要するが、以下のような利点をもつものと指摘できる。

(1) 四級アンモニウム塩-シリカゲル吸着剤カラムは、浄化槽流入水レベルのリン濃度を無希釈で少なくとも1mg-P/L程度の段階で測定可能である。

(2) 1mg-P/L以下の濃度レベルに対してはセルロースアセテートカラムで同様に測定可能である。

(3) 着色の程度でなく着色帯の長さで測定するため、周辺の明るさの影響が少ない。

(4) 懸濁物を含む溶液でも測定に及ぼす影響が少ない。

以上の点が指摘できるが、より適切な吸着剤の開発および測定操作の確立、実排水での測定における影響因子の解明など多くの課題があり、今後さらなる検討が必要と考えている。

謝辞

本研究は、平成10年度および平成11年度〇〇省科学研究費の援助を受けて行われたことを記して謝意を表する。

使用記号

- θ ：円管内の温度(°C)
- θ_s ：円管内壁の温度(°C)
- θ_0 ：流入水温(°C)
- θ_f ：微生物膜表面温度(°C)
- $\Delta \theta_0$ ：実験開始時の温度上昇(°C)
- T ：代表温度(K)
- u ：円管内の流速(m·s⁻¹)
- u_m ：円管内の平均流速(m·s⁻¹)
- V ：実験開始時の円管内平均流速(m·s⁻¹)
- V_0 ：実験開始時の流出端での平均流速(m·s⁻¹)
- V_1 ：一定期間経過後の円管内平均流速(m·s⁻¹)
- V_2 ：一定期間経過後の流出端での平均流速(m·s⁻¹)

参考文献

- 1) 小河克夫: 嫌気性ろ床の管理, 月刊浄化槽, Vol.8, No.122, 23-30, (財)日本環境整備教育センター, 1980.
- 2) K.Ogawa: The Maintenance of Anaerobic Submerged Bio-Filter, J. of Johkasou, Vol.8, No.122, 23-30, Japan Education Center of Environmental Sanitation, 1980.
- 3) 北尾高嶺: 「浄化槽の基礎知識」, p181, (財)日本環境整備教育センター, 1996.
- 4) X.M.Yang, T.Takeshi, K.Kuniyasu and H.Ohmori: On-site systems for domestic wastewater treatment(Johkaous) in Japan, in "Decentralised Sanitation and Reuse" (Ed. Piet Lens), pp256-280, IWA Publishing, 2000.
- 5) 根本正, 山川敏幸, 遠藤辰幸: 浄化槽汚泥濃縮車による実施への投入量削減, 第16回浄化槽技術研究集會要旨集, pp57-60, (財)日本環境整備教育センター, 2002.

(原稿受付 1999年9月5日)

(原稿受理 1999年12月24日)

A Spot Test for Aqueous Phosphate

Yoshiaki KISO and Yosuke SUGIURA*

* Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, 441-8580 Toyohashi, Japan
Tel/Fax: +81-532-44-6909
e-mail: kiso@eco.tut.ac.jp

Abstract

A new spot test for phosphate described in this paper is similar to a gas detecting tube and is based on the determination of concentration of phosphate in terms of the length of colored band of molybdenum blue in the glass column. The silica gels coated with quaternary ammonium salt (QA) or cellulose diacetate (CDA) were used as the adsorbent for molybdenum blue and packed into a glass column (5mm i.d.x 200mm long). For each adsorbent a colored band was formed clearly and its length was correlated linearly with phosphate concentration. The detection range was 1-5mg-P/L for QA adsorbent and 0.25-1.0mg-P/L for CDA adsorbent. Moreover, this method was not influenced significantly by particulate matter included in sample.

Key Words: phosphate, spot test, detecting tube, colored band, molybdenum blue