

導電率増大カラムを用いる生物学的硝化-脱窒素処理工程水 中のアンモニウムイオンのイオン排除クロマトグラフィー

田中一彦[◎]， 黒川利一， 中島良三*， James S. FRITZ**

(1987年9月26日受理)

溶離液として水を用い、イオン交換反応を利用した導電率増大効果を用いる導電率検出イオン排除クロマトグラフィーによるアンモニウムイオンの高感度定量法を開発した。本法は、OH⁻型陰イオン交換樹脂分離カラムによりアンモニウムイオンを水酸化アンモニウムとして共存する強塩基の陽イオンからイオン排除によって分離後、水酸化アンモニウムを第1導電率増大カラム (Cl⁻型陰イオン交換樹脂) 及び第2導電率増大カラム (H⁺型陽イオン交換樹脂) を各々用いて最終的に高い当量導電率を有する塩酸に変換し、導電率検出するものである。本法は従来法に比べ、約11倍の検出感度の増大と、広範な検量線の直線性を有する。本法は、回分式による生物学的硝化-脱窒素処理工程に対して応用でき、本処理工程におけるアンモニウムイオンの生物分解挙動が明らかとなった。

1 緒 言

近年、閉鎖性水域の富栄養化が大きな社会問題となっており、この原因物質として都市下水及び産業排水中のNH₄⁺が知られている。これらの排水中のNH₄⁺は通常、好氣的条件下における活性汚泥によりNO₃⁻に酸化された後、メタノールの存在下で嫌氣的条件下における活性汚泥により窒素に還元処理されている¹⁾。従って、この処理工程を適正に維持管理する目的のためには、両処理工程水中のNH₄⁺を複雑な前処理を行うことなく簡便かつ迅速に測定することが重要である²⁾。

NH₄⁺の測定は通常インドフェノール比色法³⁾及びイオン電極法によって行われている。この比色法は有害なフェノールを使用するのに加えて測定操作が煩雑で共存物の影響を受けやすい。又、イオン電極法ではpH 12におけるアンモニア透過性膜電極を用いているので、膜への透過率の変化などによる再現性に問題がある。従ってこれらの方法は排水処理工程水中のNH₄⁺の迅速測定法としては不向きである。

そこで、著者らは上記の目的のために、導電率増大効果を利用したOH⁻型陰イオン交換樹脂分離カラムを用

いる、NH₄⁺の導電率検出イオン排除クロマトグラフィーについて検討した。

本法の原理は次のとおりである。水溶離液を用いて、OH⁻型陰イオン交換樹脂を充てんした分離カラムによりNH₄⁺を水酸化アンモニウム(弱電解質)とし、イオン排除によって共存するアルカリ及びアルカリ土類金属イオンから選択的に分離溶出させる。次に、Cl⁻型陰イオン交換樹脂を充てんした第1導電率増大カラムにより塩化アンモニウム(強電解質)に変換し、更に、検出感度(導電率)を増大させるためにH⁺型陽イオン交換樹脂を充てんした第2導電率増大カラムを用いることにより、高い当量導電率を有する塩酸(強電解質)に変換、検出する。本法は分離カラムだけを用いる従来法⁴⁾に比べて広範な検量線の直線性と、検出感度の増大(約11倍)などの利点を有する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

液体クロマトグラフ：Spectra-Physics製3500B型高速液体クロマトグラフを用いた。

検出器：Dionex製16型イオンクロマトグラフに内蔵されている導電率検出器を用いた。

記録計：松下電器製VP-6541A型記録計を用い、導電率検出器からの出力を記録し、クロマトグラムを得た。

分離カラム：東洋曹達工業製強塩基性陰イオン交換樹脂(TSK SAX, 5µm)を1M水酸化ナトリウムにより

* 工業技術院名古屋工業技術試験所：462 愛知県名古屋市中区平手町1-1

** Ames Laboratory—U. S. Department of Energy and Department of Chemistry, Iowa State University: Ames, Iowa, 50011, USA

OH⁻型とし、同社製のガラスカラム（内径 10 mm、長さ 30 cm）に湿式充てんした。

第1導電率増大カラム：上記の陰イオン交換樹脂を、1 M 塩化カリウムにより Cl⁻型とし、同社製のプラスチックカラム（内径 4.6 mm、長さ 5 cm）に湿式充てんした。

第2導電率増大カラム：同社製強酸性陽イオン交換樹脂（TSK SCX, 5 μm）を、1 M 硫酸により H⁺型とし、同社製のプラスチックカラム（内径 4.6 mm、長さ 5 cm）に湿式充てんした。

標準溶液：和光純薬工業製特級品の塩化アンモニウム及び塩化カリウムを用いて各々 10000 ppm の NH₄⁺ 及び K⁺ 標準溶液を調製し、適宜希釈して使用した。

2.2 測定操作

用いた装置のフローシートを Fig. 1 に示す。試料の 0.1 ml を六方弁方式の試料注入器より分離カラム内に注入し、1 ml/min の水溶離液流量下で分離変換を行い、カラム流出液の導電率を検出器によりモニターした。なお、共存するアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンは、NH₄⁺ と同様なイオン交換反応により、最終的に塩酸に変換され、検出される。

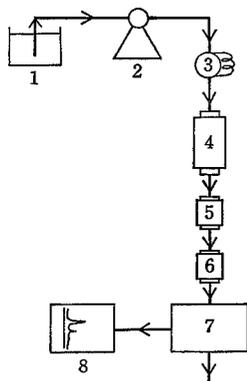


Fig. 1 Experimental arrangement of the apparatus

(1) eluent (water), (2) pump (1 ml/min), (3) sample injector (0.1 ml), (4) separating column (OH⁻-form anion-exchange resin, TSK SAX, 5 μm), (5) first enhancement column (Cl⁻-form anion-exchange resin, TSK SAX, 5 μm), (6) second enhancement column (H⁺-form cation-exchange resin, TSK SCX, 5 μm), (7) conductometric detector, (8) recorder

3 結果及び考察

3.1 導電率増大カラムの効果

分離カラムの後に接続されている第1及び第2導電率

増大カラムの効果を検討するために、試料として 100 ppm の NH₄⁺ 及び K⁺ 水溶液を分離カラム内に注入し、各々のカラムの直後で導電率をモニターし、得られたクロマトグラムを比較した。

Fig. 2(A) に示す分離カラムの直後でモニターして得られたクロマトグラムは、強塩基性陽イオンである K⁺ と、弱塩基性陽イオンである NH₄⁺ のイオン排除による良好な分離を示した⁴⁾。しかし、分離カラムから溶出した水酸化アンモニウムは弱電解質であるため、強電解質である水酸化カリウムよりもかなり低い検出器応答を示している。

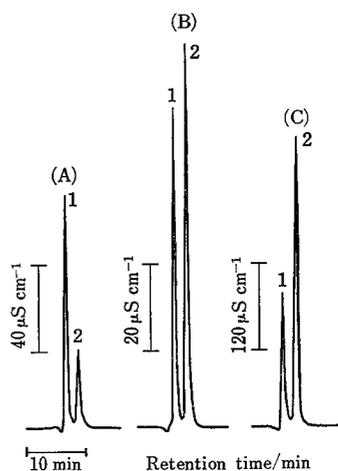


Fig. 2 Comparison of ion exclusion chromatograms of NH₄⁺ and K⁺ with and without enhancement columns

Peaks: (1) K⁺, (2) NH₄⁺; (A) separating column alone, (B) (A)+1st enhancement column, (C) (B)+2nd enhancement column; Concentration: 100 ppm

第1導電率増大カラムの直後でモニターして得られたクロマトグラムでは、Fig. 2(B) に示すように、NH₄⁺ では 2.4 倍の検出感度の増大、K⁺ では検出感度の減少 (0.69 倍) が認められた。これは、水酸化アンモニウムが強電解質成分である塩化アンモニウムに変換されて解離度が増大し、水酸化カリウムは塩化カリウムに変換され、極限当量導電率が減少することによるものである。

一方、第2導電率増大カラムの直後でモニターして得られたクロマトグラムは、Fig. 2(C) に示すように、塩化アンモニウム及び塩化カリウムが完全解離し、かつその陽イオン (H⁺ イオン) が際立って大きな極限イオン当量導電率を持つ塩酸に変換されるために検出器応答は共

に増大した。すなわち, NH_4^+ は水酸化アンモニウムから塩酸への変換により 11.1 倍の導電率の増大が, 一方, K^+ は水酸化カリウムから塩酸への変換により 1.38 倍の導電率の増大効果が得られることが分かった。

以上述べたように, NH_4^+ を水酸化アンモニウムとしてイオン排除によって分離後, 最終的に高い極限当量導電率を有する塩酸として検出する方法は, 分離カラムだけを用いる従来法に比較して高感度な方法であることを認めた。なお, 既報⁴⁾で述べたように, 共存する K^+ 以外のアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンは, K^+ と同様な保持時間を有するので NH_4^+ のピークと重ならず, 又, 重金属イオンは分離カラム内で不溶性の水酸化物を生成するために導電率検出器によって検出されない。従って, これらの金属イオンの共存は, NH_4^+ の定量の妨害とならない。

3.2 検量線

分離カラムから溶出した水酸化アンモニウムは, その弱塩基性のために解離度が濃度の増大に伴って低下するので, 導電率検出器によって得られた検量線は非直線性を示すことが知られている⁴⁾⁵⁾。又, これと同様な現象は脂肪酸や炭酸のような弱酸の導電率検出器による検量線の場合でも認められ⁶⁾⁷⁾, 弱電解質成分に対する導電率検出器の適用における問題点の一つとなっている。

そこで, NH_4^+ を水酸化アンモニウム, 塩化アンモニウム及び塩酸として, K^+ を水酸化カリウム, 塩化カリウム及び塩酸として各々モニターして得られた検量線についての比較を行うことによって導電率増大カラムの効果を検討した。その結果, Fig. 3 に示すように, 水酸化アンモニウムとしてモニターした NH_4^+ の検量線は, 既報⁴⁾と同様に非直線性を示したが, 導電率増大カラムを用いて塩化アンモニウム及び塩酸としてモニターして得られた検量線は, 10~100 ppm の濃度範囲で良好な直線性を有することが分かった。この場合, 塩酸は塩化アンモニウムよりも大きな極限当量導電率を持っているので, この値に依存して大きな傾きを持つ直線を示し, 塩酸として検出する方法の有用性が認められた。

一方, 水酸化カリウム, 塩化カリウム及び塩酸としてモニターされた K^+ の検量線は, これらすべてが強電解質であり, 完全解離しているため, 各々の当量導電率の大きさに依存して異なった傾きを持つ良好な直線性を示した。

このように, イオン交換樹脂を用いて, 弱塩基を強電解質に変換して導電率を検出する方法は, 検量線の直線性の点でも有効な検出方法であることを認めた。

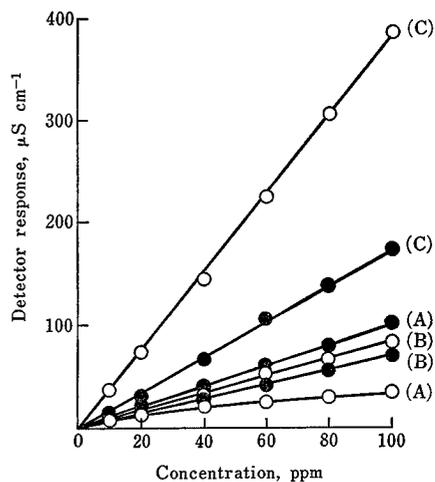


Fig. 3 Comparison of calibration of curves of NH_4^+ and K^+ with and without enhancement columns

○ NH_4^+ , ● K^+ ; (A) separation column alone, (B) (A) + 1st enhancement column, (C) (B) + 2nd enhancement column

3.3 検出限界

塩酸としてモニターした NH_4^+ の検出限界は, $S/N = 2$ において 0.53 ppm であり, この方法が高感度な方法であることを認めた。

3.4 実際試料への応用

本法を, 活性汚泥を用いる回分式の生物学的硝化-脱窒素処理法における工程水 (原水, 硝化工程水, 脱窒素工程水) 中の NH_4^+ の定量に応用した。

Fig. 4 はメンブランフィルター (0.45 μm) で汙過後の実際試料のクロマトグラムを示す。

本法の適用結果は, 497 ppm の NH_4^+ を含む原水 (Fig. 4A) が, 硝化処理工程における生物学的酸化反応 (硝化反応) の進行と共に NO_3^- に酸化され (Fig. 4B), 最終的には脱窒素工程水 (処理水) 中の NH_4^+ がほぼ完全に処理されていることを示した (Fig. 4C)。

以上のように, 本法は複雑な前処理を必要としない簡便で迅速な高感度測定法であり, 排水処理工程における計測管理法に適用可能なことを認めた。

本研究では, 第1及び第2導電率増大カラムとして, 高交換容量の陰イオン交換樹脂 (3.7 meq/g) 及び陽イオン交換樹脂 (4.2 meq/g) を各々用いたので, これらのカラムの寿命はかなり長いものと考えられる。すなわ

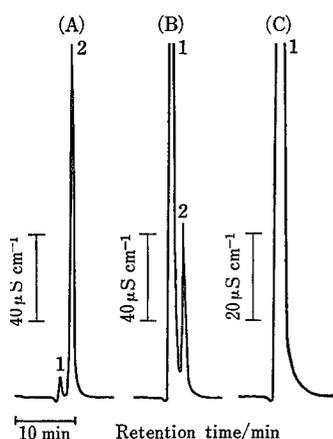


Fig. 4 Ion exclusion chromatograms of ammonium ion in biological nitrification-denitrification process water

Peaks: (1) Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , (2) NH_4^+ ; (A) raw water (13.5-fold dil., NH_4^+ concn.: 497 ppm), (B) nitrification process water (NH_4^+ concn.: 18.3 ppm), (C) denitrification process water (NH_4^+ concn.: N.D.)

ち、今回の実験では、検量線作成のために、各々平均 26 ppm の K^+ 及び NH_4^+ を含む試料を合計 24 回、実際試料への応用のために、平均 303 ppm (K^+ として) の共存陽イオンと平均 8 ppm の NH_4^+ を含む試料を合計 20 回、カラム内に各々注入したが、導電率増大カラムは再生することなく使用できた。なお、導電率増大カラムは、約 1 M の塩酸を用いて各々 Cl^- 型及び H^+ 型に同時再生することもできる。

文 献

- 1) 田中一彦, 安江鉦次, 大津正見, 石原 豊, 中嶋 邦雄: 水処理技術, **23**, 591, 689 (1982).
- 2) 田中一彦, 石塚紀夫: 水処理技術, **21**, 1003 (1980).
- 3) JIS K 0102, 工場排水試験方法, p. 126 (1981).
- 4) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara: *J.*

Chromatogr., **177**, 21 (1979).

- 5) S. A. Bouyoucos: *Anal. Chem.*, **49**, 401 (1977).
- 6) K. Tanaka, J. S. Fritz: *J. Chromatogr.*, **361**, 151 (1986).
- 7) K. Tanaka, J. S. Fritz: *Anal. Chem.*, **59**, 708 (1987).

☆

Determination of ammonium ion in biological nitrification-denitrification process water by ion exclusion chromatography with ion exchange enhancement of conductivity detection. Kazuhiko TANAKA, Riichi KUROKAWA, Ryoza NAKASHIMA* and James S. FRITZ** (*Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462; **Ames Laboratory-U. S. Department of Energy and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa, 50011, U. S. A.)

Ammonium ion in biological nitrification-denitrification process with batchwise treatment was determined by ion exclusion chromatography using water as an eluent with ion exchange enhancement of conductivity. Ammonium ion was selectively separated by ion exclusion from alkali metal and alkaline earth metal cations. The detection sensitivity of the ammonium ion was improved about 11-fold with two ion exchange enhancement columns inserted in series between the separation column packed with OH^- -form anion-exchange resin and the detector. The first enhancement column packed with Cl^- -form anion-exchange resin converts ammonium hydroxide to ammonium chloride and the second enhancement column packed with H^+ -form cation-exchange resin converts ammonium chloride to hydrogen chloride of much higher limiting equivalent conductivity. The calibration curve of ammonium ion detected as hydrogen chloride was linear over the concentration range of 10 to 100 ppm. The method provides a fast, selective, and sensitivity way to determine the ammonium ion in biological nitrification-denitrification process water.

(Received September 26, 1987)

Keyword phrases

ion exclusion chromatography; ion exchange enhancement of conductometric detection; ammonium ion in biological nitrification-denitrification process water.