

工場・事業場排水基準検査事業

## 事業場排水中アンモニウムイオンの イオンクロマトグラフ分析における妨害物質の影響について

若狭有望 和田佳久

### 1. はじめに

本県では、県内の事業場における排水基準の適合状況を把握するため、水質汚濁防止法及び秋田県公害防止条例に基づき、事業場排水の検査を実施している。検査項目のうち、アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物（以下、「アンモニア等化合物」という。）の検査方法として、当センターではアンモニウムイオン（以下、「 $\text{NH}_4^+$ 」という。）、亜硝酸イオン及び硝酸イオンの一斉分析が可能で、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素を迅速に定量できるイオンクロマトグラフ法（以下、「IC法」という。）を採用している。

JIS:2019では、IC法による陽イオンの定量の妨害について、試料中のアミノ酸や脂肪族アミンのような有機化合物が陽イオンの定量を妨害する可能性があることや、 $\text{NH}_4^+$ 及びナトリウムイオン（以下、「 $\text{Na}^+$ 」という。）の濃度に大きな違いがある場合に相互の影響があり得ることが言及されている<sup>1)</sup>。そのため、当センターが検査の対象とする排水試料に含まれる物質がIC法による $\text{NH}_4^+$ の定量を妨害しないのか確認する必要があると考えた。

IC法では、 $\text{NH}_4^+$ が $\text{Na}^+$ の直後に溶離し、両者のピークが近接するため、試料中の $\text{Na}^+$ 濃度が高いときには、 $\text{Na}^+$ のピークが $\text{NH}_4^+$ のピークに重なり、 $\text{NH}_4^+$ の定量を妨害する可能性がある。 $\text{NH}_4^+$ と $\text{Na}^+$ の相互の影響が生じる目安として、 $\text{NH}_4^+$ の定量については、JIS:1993で $\text{NH}_4^+$ の濃度が1 mg/Lのとき $\text{Na}^+$ の濃度が500 mg/L以上とされ<sup>2)</sup>、 $\text{Na}^+$ の定量については、JIS:2019で $\text{Na}^+$ の濃度が1 mg/Lのときは $\text{NH}_4^+$ の濃度が100 mg/L以上とされている<sup>1)</sup>。しかし、実際の排水試料において $\text{Na}^+$ 及び $\text{NH}_4^+$ の濃度は不明であるため、 $\text{Na}^+$ 濃度が高い場合に $\text{Na}^+$ が $\text{NH}_4^+$ 濃度の定量結果に影響しないかを検討する必要があると考えた。

$\text{NH}_4^+$ を分離する手段には蒸留処理があり、

JIS:2016までは、IC法においても試料の前処理として蒸留処理する場合があることが示されていた<sup>3)</sup>。そこで、当センターが検査の対象とする排水試料に含まれる物質がIC法による $\text{NH}_4^+$ の定量に及ぼす影響について検討することを目的として、JIS:2016に基づく蒸留処理を行った排水試料と行わないものを用いてIC法で比較分析したので、得られた知見を報告する。

### 2. 方法

令和3年度から令和4年度までの事業場排水基準検査のうち、アンモニア等化合物の分析を行った44事業場延べ62検体（排水の由来別に「豚房施設及び牛房施設」27検体、「下水道終末処理施設及びし尿処理施設」20検体、「その他」15検体）を対象とした。

全ての検体について、JIS:2016 42.1に基づく蒸留処理を行った留出液（以下、「蒸留あり」という。）と、蒸留処理を行わずメンブレンフィルター（ADVANTEC社製 DISMIC-25CS、孔径0.45  $\mu\text{m}$ ）によるろ過のみを行ったろ液（以下、「蒸留なし」という。）を用意した。次いで、各々をIC法で表1の条件により測定し、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{NH}_4^+$ を定量し、その値を比較検討した。

表1 IC法の測定条件

IC装置	ICS-1100 (Thermo Fisher Scientific社製)
分離カラム	IonPac CS12A, 4 mm × 250 mm (Thermo Fisher Scientific社製)
ガードカラム	IonPac CG12A, 4 mm × 50 mm (Thermo Fisher Scientific社製)
サブレッサー	CDRS 600, 4 mm (Thermo Fisher Scientific社製)
溶離液	20 mMメタンスルホン酸
流量	1.0 mL/min
検出器	電気伝導度検出器
カラム温度	30 °C
注入量	50 $\mu\text{L}$

### 3. 結果及び考察

排水試料62検体について、横軸に蒸留あり、縦軸に蒸留なしの場合の $\text{NH}_4^+$ 濃度をプロット

し、最小自乗法で近似直線を作成し、排水試料を排水の由来別に「豚房施設及び牛房施設」、「下水道終末処理施設及びし尿処理施設」及び「その他」に大別してプロットした結果を図1に示した。排水の種類別に近似直線を作成したところ、傾きは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が比較的高い「豚房施設及び牛房施設」が1.0171、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が比較的低い「下水道終末処理施設及びし尿処理施設」が1.0182、「その他」が0.9922となり、いずれも1.0に近い値であった。また、全62検体を対象とした近似直線の傾きでも、0.9807と1.0に近い値となった。この結果から、本検証に用いた62検体において、排水の種類及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度によらず、蒸留処理の有無はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の値に影響しないことが明らかとなった。

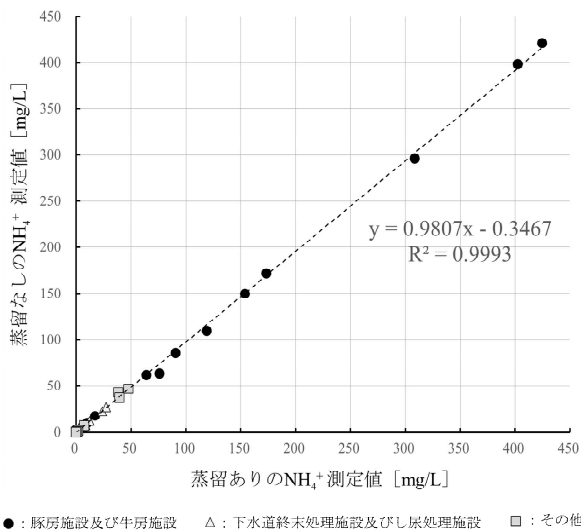


図1 蒸留処理の有無でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度測定値の比較

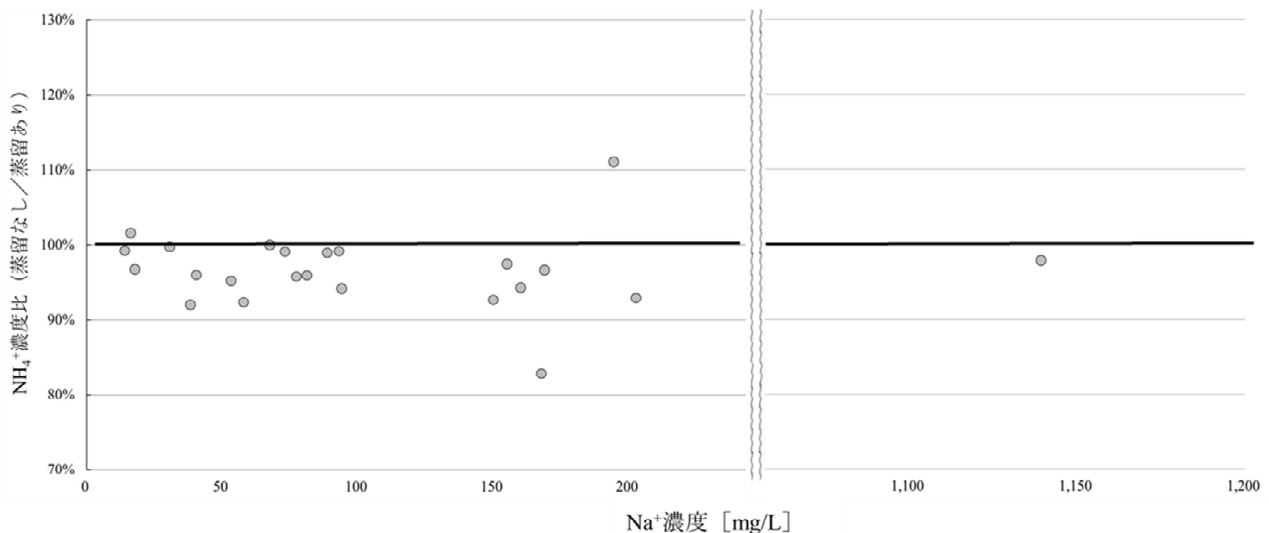


図2 Na<sup>+</sup>濃度とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度比の関係

次に、Na<sup>+</sup>濃度が高い場合にNa<sup>+</sup>がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の値に影響を与えるかを検討するため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が定量下限値以上であった排水試料23検体について、縦軸にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度比（蒸留なしの測定値を蒸留ありの測定値で除した値）を、横軸にNa<sup>+</sup>濃度をプロットした結果を図2に示した。排水試料23検体のNa<sup>+</sup>濃度は14 mg/L～1,140 mg/Lであるが、Na<sup>+</sup>濃度が高いほどNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度比が100%から大きく外れるような傾向は認められなかった。

これらの結果から、本検証に用いた62検体では、IC法を用いた分析において、それぞれの試料に含まれる物質によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の定量結果への影響はほとんどないと考えられた。今後も比較検討等を重ね、Na<sup>+</sup>等の妨害物質の影響について知見を集積したい。

### 参考文献

- 1) 一般財団法人日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験方法（追補1），一般財団法人日本規格協会，東京，2019，134pp.
- 2) 財団法人日本規格協会：日本工業規格 工場排水試験方法，財団法人日本規格協会，東京，1993，327pp.
- 3) 一般財団法人日本規格協会：JIS K 0102 工場排水試験方法，一般財団法人日本規格協会，東京，2016，370pp.