

高塩濃度埋立場浸出水中のイオンクロマトグラフを用いたアンモニウムイオンの定量法

久保倉 宏一 ・ 草野 陽子

福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター

Determination of Ammonium Nitrogen by Ionchromatograph in High Salt Concentration Leachate

Koichi KUBOKURA, Youko KUSANO

Waste Research Center, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要 旨

塩分濃度が高い埋立場浸出水中のアンモニア性窒素を、一般的なイオンクロマトカラムを用いて分析すると共存するナトリウムイオンが妨害となって、アンモニア性窒素が定量できない。そこで、分析カラムとしてアンモニウムイオンの分離を重視したカラムを用いて埋立場浸出水中のアンモニア性窒素の測定を試みたところ、アンモニア性窒素の10,000倍のナトリウムイオンが共存する場合でも低濃度まで分析できることが分かった。これにより、陽イオンと陰イオンクロマトグラフを使用することで、埋立場浸出水中のアンモニア性窒素と硝酸・亜硝酸性窒素濃度を精度よく同時定量することが可能となった。

Key Words : 埋立場 Landfill Site, イオンクロマトグラフ Ion Chromatograph, 浸出水 Leachate, アンモニウム性窒素 Ammonium Nitrogen, 窒素化合物 Nitrogen compound

はじめに

近年のごみ処理は焼却処理を押し進めたことにより埋立場に搬入される廃棄物の大半を焼却残渣が占めるようになった。このため埋立場浸出水中の水質は、塩濃度が高くなり、有機物濃度や窒素化合物濃度が低下してきている。しかし、浸出水中の地下水等周辺環境水に対する影響の環境監視面から硝酸・亜硝酸イオンの測定が必要とされている。また、埋立場では浸出水に対して独自の放流水質計画値を定め、窒素化合物についても厳しい計画値を設定し、浸出水処理に生物的脱窒も導入している。従って、原水浸出水および処理後放流水等の窒素化合物濃度を測定することは、浸出水処理施設管理の面からも重要である。

環境水中のアンモニウムイオンの測定法としては、イオンクロマトグラフ法が一般的である。しかし、一般的に用いられる分析カラムではナトリウムイオンとアンモニウムイオンの溶出時間が近接しているため、最近の埋立場浸出水などのようにナトリウムイオン濃度が高い試料の場合アンモニウムイオン定量が出来ず、比色法などを利用して分析を

行っていた。

埋立場では浸出水中のカルシウム濃度の上昇などにより処理施設でスケール発生の問題も生じてきているため、アンモニウムイオンだけでなく他の陽イオンについても監視していくことが望ましい。そのためにはアンモニウムイオンを含めた陽イオンの同時測定が望まれる。

そこで、イオンクロマトグラフ分析カラムとしてナトリウムイオンとアンモニウムイオンの分離を重視したカラムを用いて埋立場浸出水中のアンモニウムイオン分析の可能性の検討を行った。その結果、塩分濃度が高い浸出水においてもナトリウムイオンの妨害を受けずにアンモニウムイオンを精度よく定量することが可能となったので報告する。

材料および方法

1. 試料

市内最終処分場における浸出水および汚水処理場における処理原水・処理水

2. 試薬

陽イオン混合標準液：

和光 イオンクロマトグラフィー用

3. 装置および分析条件

ディスポーザブルフィルター

MILLIPORE サンプルレップ LCR25 - LH 0.5 μm

イオンクロマトグラフ測定条件

イオンクロマトグラフ DIONEX DX - 100

オートサンプラー DIONEX AS1000

カラム恒温槽 島津

データ処理ソフト: SIC480 データステーション

カラム : IonPac CS15(4×250mm)

ガードカラム: IonPac CG15(4×50mm)

温度 : 50

溶離液 : 10mN H₂SO₄ / 10% CH₃CN

流速 : 1.0ml / 分

注入量 : 25 μL

検出器 : 電気伝導度(サプレッサー使用)

3 μSFS

サプレッサー: カチオンオートサプレッサー

(エクスターナルモード)

イオンクロマトグラフ測定条件

イオンクロマトグラフ DIONEX ICS - 1000

オートサンプラー DIONEX AS1000

カラム : IonPac CS12(4×250mm)

ガードカラム: IonPac CG12(4×50mm)

溶離液 : 20mM メタンサルホン酸

流速 : 1.0ml / 分

注入量 : 25 μL

検出器 : 電気伝導度(サプレッサー使用)

サプレッサー: CSRS - ULTRA

(リサイクルモード)

4. 方法

浸出液などの試料をディスポーザブルフィルターでろ過して懸濁物質を取り除き、イオンクロマトグラフ用の試料とした。

結果および考察

各種陽イオン混合標準液の電気伝導度検出器によるイオンクロマトグラフィー分析例はFig. 1のとおりである。この条件において、埋立場浸出水の分析を行うとFig. 2のとおりであった。ナトリウムイオン(以下Na⁺と記す)濃度が低い試料に対してはアンモニア性窒素(以下NH₄⁺-Nと記す)濃度はほぼ問題なく定量できたが、Na⁺濃度が高い試料はFig. 2のようにNH₄⁺-NのピークがNa⁺に隠れてNH₄⁺-N濃度

の定量ができなかった。また、埋立場浸出水の測定ではクロ

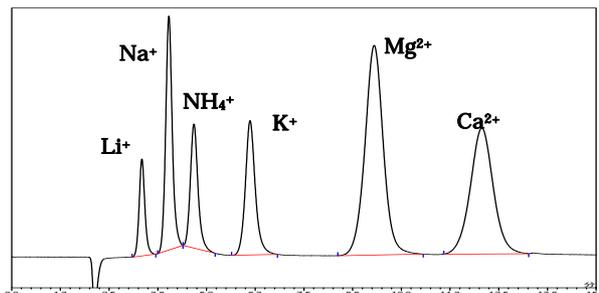


Fig. 1 標準的陽イオン分析カラムによる標準クロマトグラム

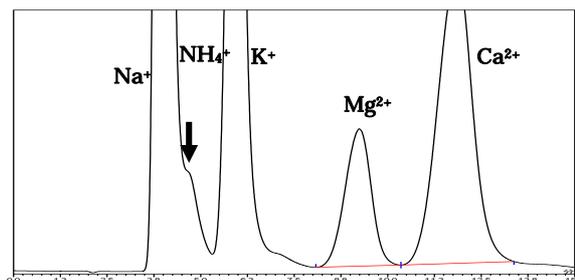


Fig. 2 標準的カラムによる埋立場浸出水の陽イオンクロマト例

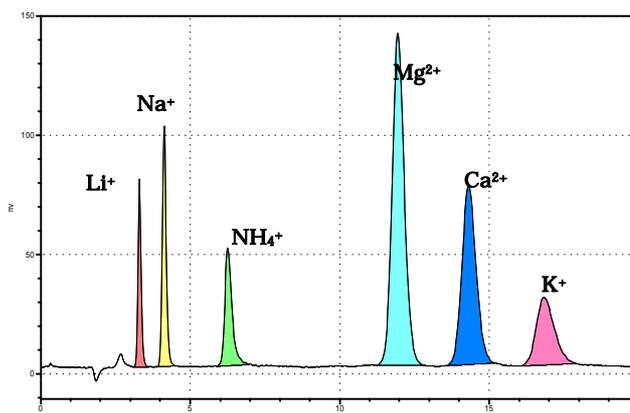


Fig. 3 IonPac CS15による陽イオン標準のクロマトグラム

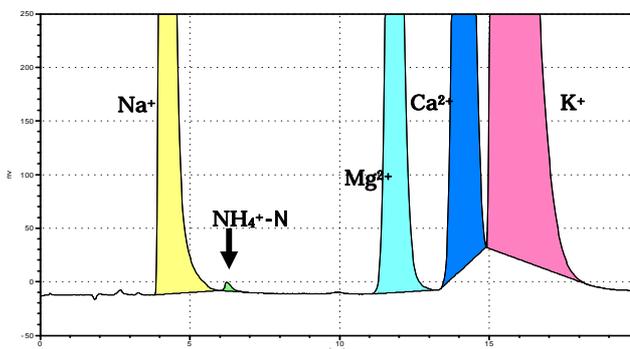


Fig. 4 IonPac CS15による埋立場浸出水のクロマトグラム
(試料は Fig. 2 と同一)

マト上でNH₄⁺-Nの後のピークであるカリウムイオンも非常に大きなピークとなりカリウムイオンの影響も受けるため定量性が更に低下した。

そこで、 Na^+ と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の分離に重点をおいたカラムであるDionex IonPac CS15で標準混合液のクロマトグラフを分析したところFig. 3のとおり Na^+ と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の分離が非常によかった。このカラムを用いて埋立場浸出水の分析を行ったところFig. 4のとおり Na^+ と $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ が良好に分離され、定量可能であると考えられた。そこで、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度と比較して Na^+ がどれくらいの濃度まで分離定量が出来るかを明確にするため、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度を定量下限値としている0.1mgN/Lに対して Na^+ を10～10,000倍の量を添加した溶液を用いて分析を行った。その結果得られたクロマトグラフをFig. 5に示すとともに、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ のピーク面積をTable 1に示す。この結果 Na^+ 濃度が $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度の10,000倍までは、0.1mgN/Lのピークを分離検出することができ、そのピーク面積もほぼ同一であったので、 Na^+ 1000mg/L中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 0.1mgN/Lを測定可能であることが分かった。

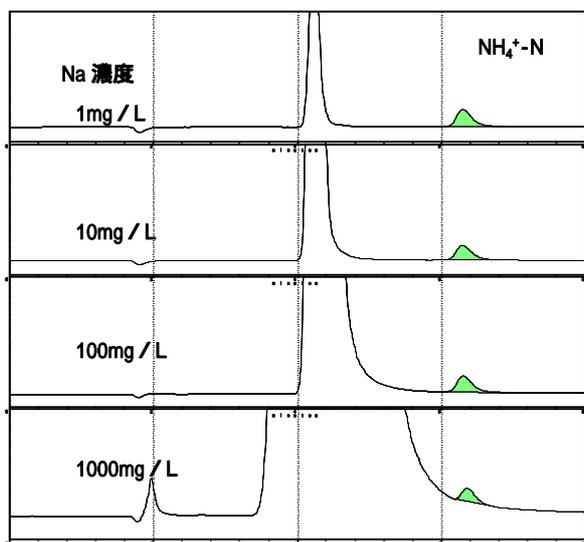


Fig. 5 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を0.1mg/Lにして Na^+ を増加させたときのクロマト例

Table 1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を0.1mg/Lにして Na^+ を増加させたときの $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ピークの面積 ($\text{mV} \times \text{sec}$)

Na^+ 濃度	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 濃度	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ のピーク面積
1	0.1	32786, 33345, 34844, 35848
10	0.1	33706, 34566, 39689, 39439
100	0.1	31710, 32729, 34961, 37269
1,000	0.1	36111, 37585, 38679, 40589

クロマト分析において溶出時間が接近していて濃度差が大きな物質を定量する際には、高濃度物質が低濃度物質の検量線に影響を及ぼすことがある。そこで、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 単独の時と高濃度 Na^+ が共存するときの $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の検量線の比較を行い、その結果をFig. 6, Fig. 7に示した。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の検量線は2次式を採用しているが、これはアンモニアは水溶液

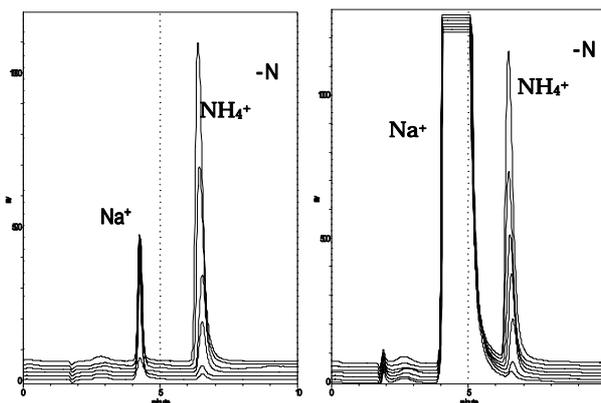
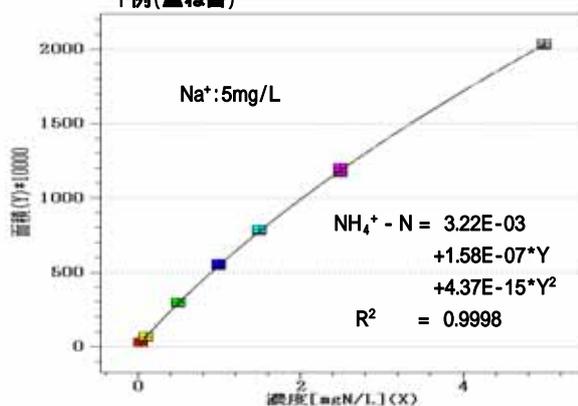


Fig. 6 Na^+ が5mg/Lと500mg/Lの時の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の検量線クロマト例(重ね書)



中の濃度が高くなると遊離する割合が多くなるため電気伝導度が濃度に直線比例しないためである。検討した $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

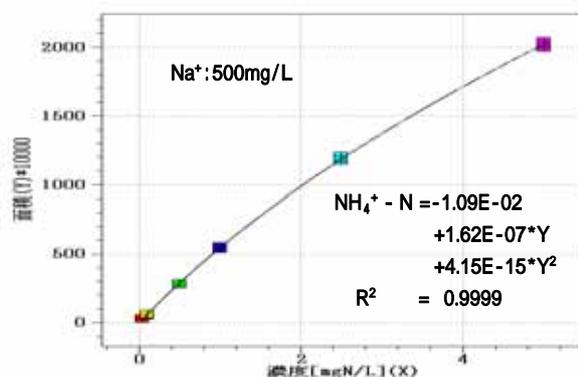


Fig. 7 Na^+ が5mg/Lと500mg/Lの時の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の検量線(各標準濃度で3回測定を行った)

N検量線は、ナトリウムイオン共存の有無にかかわらず同一の検量線を示し、ナトリウムイオンの $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 定量に対する影響はなかった。このため、陽イオン混合標準液を検量線として浸出水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 定量可能であることが分かった。

また、実際の埋立場浸出水の分析ではナトリウムイオンと同様に高濃度で存在するカリウムイオンも今回使用したIonPac CS15カラムではFig. 3のように2価陽イオンの後に溶出する。このためFig. 4に示すように $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ のピークの後に大きなピークが出現しないため、Fig. 2では定量困難であ

った $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ がFig. 4では非常に容易に定量できる。

最近の埋立場では主たる埋立物が焼却灰であり、その割合は60%に達している。このため埋立場が無機化し、浸出水中の塩分濃度は上昇している。今回検討したイオンク

ロマト $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 定量法と紫外検出器を用いるイオンクロマト
硝酸性及び亜硝酸性窒素の分析を用いれば、イオン性窒素
の同時定量が可能となるため埋立場浸出水中の窒素化合
物濃度の同時定量に対して有用な方法であると考えられた。