

[研究報告]

オゾン利用テストプラント による水処理に関する研究

第1報 化学分析法による気中オゾンと水中オゾン濃度測定法の検討

A Study on the Water Treatment using Ozone Test Plant (1) Determination of Ozone Concentrations in Air and Water for Test Plant

大道貞男*, 香山博行*

Sadao OOMICHI and Hiroyuki KOUYAMA

1. まえがき

わが国においても、最近、オゾンを利用した水処理は、し尿処理、上下水処理、産業廃水処理、プール水処理など多くの分野で広く応用されている¹⁾。

各分野のデータをみると、オゾン量のモニターは行われているようであるが、実際にプラントが稼動した時点でのオゾン発生量、注入量、消費オゾン量あるいは処理水の残留オゾン量、などのオゾン収支量についての、詳細なデータはなく、不明な点が多々みられる。そこで、本報告は第1報として、オゾン利用水処理テストプラント用の気中オゾンと水中オゾン濃度測定方法を確立するため検討したものである。

2. 実験装置

図-1にテストプラントのフローシートを示す。

試供水は、試供水タンク（容量500 l）に入れ、送水ポンプで、砂ろ過部（砂容量350 l）、オゾン注入部（磁気棒、混合板を装着）、水流量計を経て活性炭ろ過部（カートリッジ方式、長さ24 cm、径6.5 cmの円筒型、活性炭20 μ, 21本詰め）、ポリフィルター部（カートリッジ方式、長さ24 cm、径6.5 cmの円筒型、ポリエステル系ろ材1 μ, 21本詰め）を通り、試供水タンクに戻る。

オゾン空気は、別回路でオゾン発生器（オゾンナイザー）によって発生させ、オゾン注入部に導入する、循環方式の構成である。

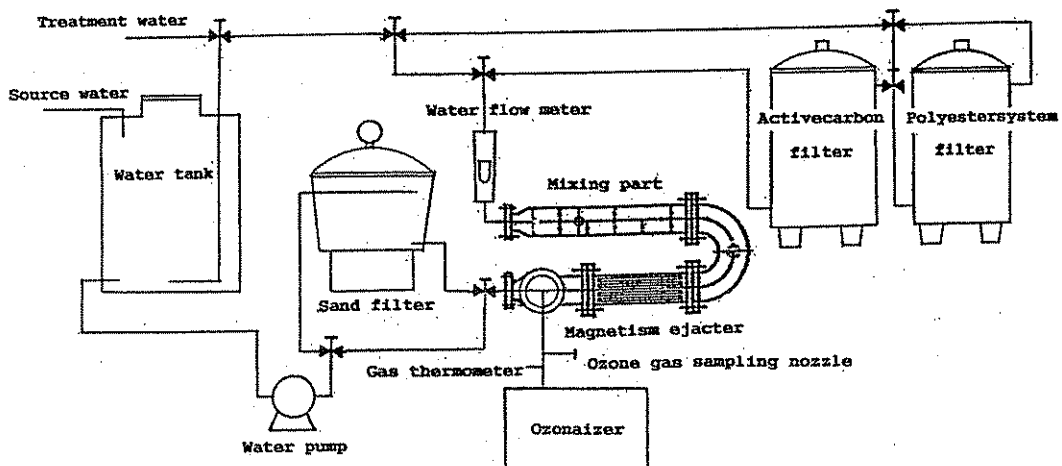


Fig. - 1 Schematic diagram of Apparatus for Water purifying test plant

※ 勸 日本環境衛生センター西日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, Branch of
West Japan, Japan Environmental Sanitation Center

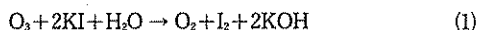
また、各部位のコックを切り替えることで、それぞれ部位の性能効率のテストもでき、しかも、一過性方式もとることができる。

3. 気中オゾン濃度測定と水中オゾン測定

3.1 気中オゾン濃度測定

3.1.1 中性ヨウ化カリウムによる気中オゾンの定量法²⁾

ヨウ化カリウムによるオゾン濃度測定の原理は、ヨウ化カリウム水溶液にオゾンが接触して、次式(1)の反応によりヨウ素が遊離する。ついで、(2)式のようにヨウ素は過剰のヨウ化カリウムと反応して KI_3 となるといわれている。この水溶液の I_3^- は288nmと352nmの二つの吸収波長を持っているが、一般的には350nm附近の波長で吸光度を測定し、オゾン濃度を求める方法である。



(1) 試薬 (吸収液)

①りん酸二水素カリウム (KH_2PO_4) : 13.6 g

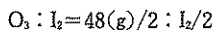
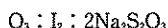
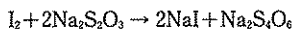
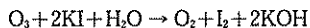
②りん酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4 無水) : 14.2 g

③ヨウ化カリウム (オゾン測定用) (KI) : 10.0 g

をとり、水約800 mlに溶かす。ついで10% NaOH溶液あるいは10% H_3PO_4 溶液でpH6.8~7.2に調整した後、水で1,000 mlとする。

(2) 分析装置：分光光度計

(3) 標準溶液調整



$$O_3 \ 24 g = 1 N \ I_2 \ 液 \ 1,000 ml$$

$$O_3 \ 2.4 mg = 0.1N \ I_2 \ 液 \ 1.0 ml$$

$$O_3 \ 0.24 mg = 0.01N \ I_2 \ 液 \ 1.0 ml \ に対応する。$$

標準溶液 1 ml = O_3 0.005 mg 濃度を 100.0 ml 調整するには O_3 0.005 mg (O_3 5.0 μg) $\times 100 \times 1 / 0.24 mg = 0.01N \ I_2$ 液 2.083 ml の液量となる。

① 操 作

0.1N I_2 液 10.0 ml をとり、水で 100.0 ml とする。この溶液 2.083 ml / F = X ml として、(F = 0.1N I_2 液のファクター) この X ml をとり、吸収液で 100.0 ml とする (用時調製)。

$$\text{標準溶液 } 1 ml = O_3 \ 5.0 \ \mu g$$

② 検量線作成

標準溶液を 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0 ml とし、吸収液でそれぞれ 10.0 ml とする。対照液は吸収液を用い、この吸光度を 0 とし、それぞれの吸光度を測定し、オゾン濃度 $\mu g/ml$ と吸光度の関係を求める。測定波長は 350 nm とし、1 cm セルを用いる。

(4) 分析操作

試料ガスの採取は、予め容量 25 ml のバイアル瓶に吸収液 10.0 ml をとり、ゴムキャップ、アルミキャップで封じ、内部の空気を約 1 ml 抜き取ったものを用意しておき、マイクロシリンジを用いて、試料ガスの適量 (0.05 ml ~ 0.80 ml) を採取して、バイアル瓶に導入し、よく振りまぜ、ガスを吸収液に吸収させて、試料液とする。別に、標準溶液の 5.0 ml をとり、吸収液 5.0 ml を加えたものを分析操作時の標準溶液として用いる (O_3 2.5 $\mu g/ml$)。対照液は吸収液を用いる。試料採取後 45 ~ 60 分の間に 350 nm の波長で 1 cm セルを用い、対照液を 0 とし、試料液の吸光度 (A_s) と分析操作時の標準溶液の吸光度 (A) を測定する。

(5) 計 算

$$\text{試料ガスのオゾン濃度 } (\mu g/ml) = \frac{2.5 \times A_s / A \times 1 / V \times 273}{(273 + t)}$$

$$\text{試料ガスのオゾン濃度 } (\mu l/ml) = \frac{2.5 / 2.14 \times A_s / A \times 1 / V \times 273}{(273 + t)}$$

ただし、

$$V : \text{試料ガスの採取量 (ml)}$$

$$t : \text{試料ガスの温度 } (^\circ C)$$

3.1.2 インジゴによる気中オゾン定量法

インジゴによるオゾン測定の原理は、酸性溶液中でインジゴトリスルホン酸塩とオゾンが速やかに反応し 1 : 1 の割合で退色する。吸光度の減少はオゾン濃度の広い範囲で直線性がある。オゾン濃度 $\mu g/ml$ は 600 nm の波長における吸光度の減少量を 0.42 \pm 0.1 で割ることで求められる。この係数は吸光度の減少量に比例し、一定であると H. Bader 等によって報告されている³⁾。

(1) 試 薬

① インジゴ原液 (約 0.001 mol/l)

1 l の共栓フラスコに水約 500 ml とりん酸 1 ml をとり、ついで、インジゴトリスルホン酸カリウム ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$; FW 616.71) 770 mg を加え、よく振り混ぜて、水で 1 l とする。

② インジゴ試液 (約 0.0001 mol/l)

1 l の共栓フラスコにインジゴ原液 100 ml をと

り、りん酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) 10 g とりん酸 7 ml を加えて、水で 1 l とする。

(2) 分析装置：分光光度計

(3) 分析操作

試料ガスの採取は、予め容量 25 ml のバイアル瓶にインジゴ試液 10.0 ml をとり、ゴムキャップ、アルミキャップで封じ、内部の空気約 1 ml を抜き取ったものを用意しておき、これにマイクロシリンジを用いて、試料ガスの適量 (0.05 ml ~ 0.80 ml) を採取して、バイアル瓶に導入し、よく振り混ぜ、ガスをインジゴ試液に吸収させて、試料液とする。別に、対照液にはインジゴ試液を用いる。ついで、600 nm の波長で 1 cm セルを用いて、水を 0 とし、試料液の吸光度 (A_s) と対照液の吸光度 (A) を測定する。

(4) 計算

$$\text{試料ガスのオゾン濃度 } (\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{(A - A_s) / 0.42 \times 1 / V \times 273 / (273 + t)}$$

$$\text{試料ガスのオゾン濃度 } (\mu\text{l}/\text{ml}) = \frac{(A - A_s) / 0.42 \times 1 / 2.14 \times 1 / V \times 273 / (273 + t)}$$

ただし、

V : 試料ガスの採取量 (ml)

t : 試料ガスの温度 (°C)

3.2 水中オゾン濃度測定

3.2.1 中性ヨウ化カリウムによる水中オゾンの定量法

(1) 試薬 (反応液)

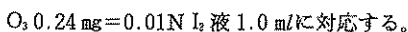
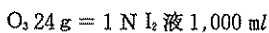
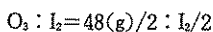
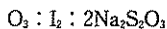
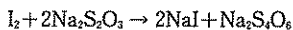
① りん酸二水素カリウム (KH_2PO_4) : 27.2 g

② りん酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4 無水) : 28.4 g

③ ヨウ化カリウム (オゾン測定用) (KI) : 20.0 g をとり、水約 800 ml に溶かす。ついで 10% NaOH 溶液あるいは 10% H_3PO_4 溶液で pH 6.8 ~ 7.2 に調整した後、水で 1,000 ml とする (試薬類は気中オゾン濃度測定との 2 倍量である)。

(2) 分析装置：分光光度計

(3) 標準溶液調整



標準溶液 1 ml = O_3 0.010 mg 濃度を 100.0 ml 調整するには O_3 0.010 mg (O_3 10.0 μg) $\times 100 \times 1 / 0.24$

mg = 0.01 N I_2 液 4.17 ml の液量となる。

① 操作

0.1 N I_2 液 10.0 ml をとり、水で 100.0 ml とする。この溶液 4.17 ml / F = X ml とし、(F = 0.1 N I_2 液のファクター) この X ml をとり、反応液で 100.0 ml とする。

標準溶液 1 ml = O_3 10.0 μg

② 検量線作成

標準溶液を 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0 ml とし、反応液でそれぞれ 10.0 ml とする。つぎに、水 10.0 ml をそれぞれに加え、混合する。ついで、350 nm の波長で 1 cm セルを用いて、対照液は反応液を水で 2 倍に希釈したものを用いる。対照液の吸光度を 0 とし、それぞれの吸光度を測定し、オゾン濃度 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と吸光度の関係を求める。

(4) 分析操作

50 ml の共栓比色管に反応液 10.0 ml をとり、これに試料液の 10.0 ml を静かに加え、栓をし、混合して、試料液とする。別に、標準溶液の 5.0 ml をとり、反応液 5.0 ml を加え、さらに水 10.0 ml を加えたものを分析操作時の標準溶液として用いる (O_3 2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。対照液は反応液を水で 2 倍に希釈したものを用いる。試料液採取後 45 ~ 60 分の間に、350 nm の波長で 1 cm セルを用い、対照液を 0 とし、試料液の吸光度 (A_s) と分析操作時の標準溶液の吸光度 (A) を測定する。

(5) 計算

$$\text{水中オゾン濃度 } (\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{2.5 \times A_s / A \times 293 / (273 + t)}$$

$$\text{水中オゾン濃度 } (\mu\text{l}/\text{ml}) = \frac{2.5 / 2.14 \times A_s / A \times 293 / (273 + t)}$$

ただし、

t : 試料液の水温 (°C)

注) 水中オゾン濃度は 20 °C の補正值である。

3.2.2 インジゴによる水中オゾンの定量法

(1) 試薬

試薬類の調整は 3.1.2 (1) 項と同じである。

(2) 分析装置：分光光度計

(3) 分析操作

50 ml の共栓比色管にインジゴ試液 10.0 ml をとり、これに試料液を 10 ml を静かに加え、栓をし、混合して、試料液とする。別に、対照液にはインジゴ試液 10.0 ml に水 10.0 ml を加えたものを用いる。600 nm の波長で 1 cm セルを用いて、水を 0 とし、試料液の吸光度 (A_s) と対照液の吸光度 (A) を測定する。

(4) 計 算

$$\text{水中オゾン濃度 } (\mu\text{g/ml}) = \frac{(A - A_s) / 0.42 \times 293}{(273 + t)}$$

$$\text{水中オゾン濃度 } (\mu\text{l/ml}) = \frac{(A - A_s) / 0.42 \times 1/2.14 \times 293}{(273 + t)}$$

ただし、

t : 試料液の水温 (°C)

4. 結果とまとめ

4.1 中性ヨウ化カリウム法 (KI法) とインジゴ法

(Indigo法) の検量線

表-1と図-2にKI法の検量線の実験例ならびに表-2と図-3にIndigo法の吸光度の減少量と濃度の関係を示した。

KI法の吸光度とオゾン濃度の関係でみられるとおり、 $0.1 \mu\text{g/ml} \sim 5.0 \mu\text{g/ml}$ の範囲で直線性が認められた。

一方、Indigo法ではIndigoの試薬の濃度 0.0001 mol/l が吸光度の直線性を有する最大濃度であり、この濃度を用いて行ったもので、吸光度の減少量と濃度関係から $0.1 \mu\text{g/ml} \sim 4.5 \mu\text{g/ml}$ の範囲で直線性が認められた。

Table-1 Preparation of Standard curve (Example)

Name of Data : KI Method		
Method : Spectrum analysis		
Mesur wavelength : 350 nm		
(x)	(y)	
No. Ozone ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance	
1	0.0	0.000
2	1.0	0.556
3	2.0	1.114
4	2.5	1.356
5	3.0	1.670
6	4.0	2.228
7	5.0	2.716
8	0.5	0.287
9	1.5	0.810
10	2.5	1.356
11	3.5	1.892
12	4.5	2.436
13	5.0	2.709

Data number : 13 Pair
 First regression : $x = -0.009 + 1.838 y$
 Correlation coefficient : $r = 1.000$

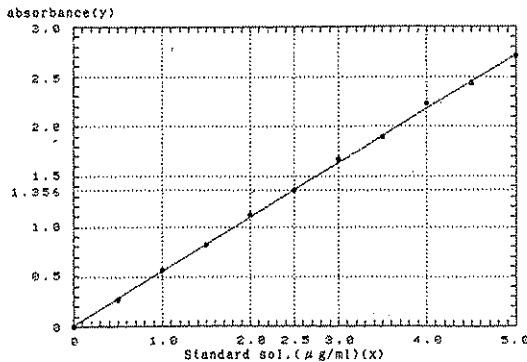


Fig.-2 Ozone Standard curve (KI method)

Table-2 Relation of Absorbance and concentration by Indigo method

Name of Data : Indigo method			
Method : Spectrum analysis			
Mesur wavelength : 600 nm			
(x)	(y)		
No. Absorbance	ΔA	C $\mu\text{g/ml}$	
1	1.936	0.000	0.000
2	1.569	0.367	0.874
3	1.173	0.763	1.817
4	0.750	1.186	2.824
5	0.359	1.577	3.756

ΔA : Difference in absorbance between sample and blank
 Absorbance of blank = 1.936
 C $\mu\text{g/ml}$: Ozone concentration in Indigo reagent

Date number : 5 Pair
 First regression $y = 1.936 - 0.420 x$
 First Regression $x = 4.610 - 2.381 y$
 Correlation coefficient : $r = -1.000$

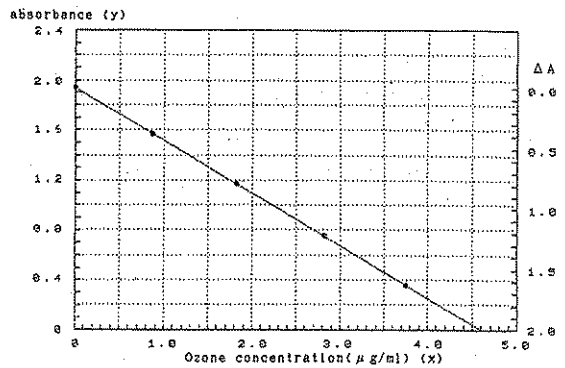


Fig.-3 Relation of Absorbance and concentration by Indigo method

Indigo法はH.Bader等によって、水溶液中のオゾン濃度の定量に応用されたもので、著者らが気中のオゾン濃度定量に応用できないかと試みたものである。

4.2 気中オゾン濃度

実験装置 (テストプラント) のオゾン発生器 (オゾナイザー、オゾン発生量 10 g/h 仕様) からオゾンを発生させ、空気採取量は $0.05 \text{ ml} \sim 0.75 \text{ ml}$ の範囲で6段階別にKI法3.1.1(4)項およびIndigo法3.1.2(3)項のそれぞれの分析操作に従って、数回行った。

その結果の実測例は表-3、図-4に示すとおりである。

Indigo法/KI法の比の平均は 0.95 ± 0.06 、変動係数は5.8%であり、両者の関係は極めて良好であった。

Table-3 Comparison of KI method and Indigo method for Ozone gas

KI method Standard 2.5 $\mu\text{g/ml}$ Absorbance : 1.356
 $\text{Ab}/0.54 = \text{Concentration}(\mu\text{g/ml})$
 Indigo method : $\Delta A / 0.42 = \text{Concentration}(\mu\text{g/ml})$
 Data number : 13

No.	Gas	KI method (x)			Indigo method (y)		
		Ab	C. $\mu\text{g/ml}$	IND/KI	Ab	ΔA	C. $\mu\text{g/ml}$
1	0.00	0.000	0.000	1.729	0.000	0.000	0.00
2	0.05	0.116	0.214	1.641	0.088	0.210	0.98
3	0.10	0.245	0.452	1.550	0.179	0.426	0.94
4	0.20	0.483	0.890	1.376	0.353	0.840	0.94
5	0.05	0.120	0.221	1.631	0.098	0.233	1.05
6	0.10	0.244	0.460	1.546	0.193	0.436	0.97
7	0.20	0.499	0.920	1.378	0.351	0.836	0.91
8	0.25	0.641	1.182	1.304	0.425	1.012	0.86
9	0.50	1.165	2.148	0.860	0.869	2.069	0.96
10	0.75	1.765	3.264	0.416	1.313	3.126	0.96
11	0.25	0.704	1.298	1.259	0.470	1.119	0.86
12	0.50	1.307	2.410	0.749	0.980	2.333	0.97
13	0.75	1.799	3.317	0.322	1.407	3.360	1.01

Ratio
 Average : 0.95
 S.D : ± 0.06
 C.V : 0.058

Note

Gas : Gas sample volume (ml)
 Ab : Absorbance
 C. $\mu\text{g/ml}$: Concentration in absorbent or Indigo reagent
 ΔA : Difference in absorbance between sample and blank
 Absorbance of blank = 1.729
 IND/KI : Ratio

Data number : 13 Pair
 First regression $y = -0.039 + 0.984 x$
 $x = 0.044 + 1.012 y$
 Correlation coefficient: $r = 0.998$

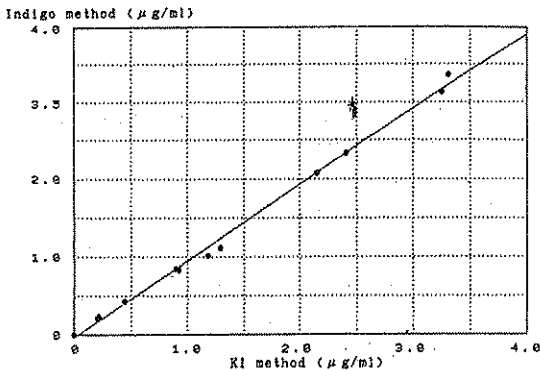


Fig-4 Comparison of KI method and Indigo method for Ozone gas

4.3 水中オゾン濃度

水中オゾン濃度の測定は実験装置(テストプラント)を用いて行った。試料水としてイオン交換水を試供水タンクに入れ、水の回路は送水ポンプから直接オゾン注入部へ、ついで流量計を経て試供水タンクに戻る循環方式で行った。

試料水の採水はオゾン注入前0分から開始後60分までの間8段階別にKI法の3.2.1(4)項およびIndigo法3.2.2(3)項のそれぞれの分析操作に従って、数回行った。その結果の実測例は表-4、図-5に示すとおりである。

Indigo法/KI法の比の平均は 1.12 ± 0.07 、変動係数

は6.5%であり、両者を比較してKI法はIndigo法よりやや低い値を示している。気中オゾン濃度測定は極めて良好であったが、これに反して、水中オゾン濃度測定はあまり良好ではなかった。この原因は二つ考えられる。その一つはKI法の反応液のpHの影響、もう一つは試料液採水時にオゾンが分解、気散してしまう採水の問題である。

今後の追試がのこされる。

Table-4 Comparison of KI method and Indigo method for Ozone in Wter

KI method Standard 2.5 $\mu\text{g/ml}$ Absorbance : 1.356
 $\text{Ab}/0.54 = \text{Concentration}(\mu\text{g/ml})$
 Indigo method : $\Delta A / 0.42 = \text{Concentration}(\mu\text{g/ml})$
 Data number : 17

No.	St	KI method (x)		Indigo method (y)		IND/KI	
		Ab	C. $\mu\text{g/ml}$	Ab	ΔA		
1	0	0.011	0.000	0.872	0.000	0.000	0.00
2	3	0.169	0.291	0.724	0.148	0.352	1.21
3	5	0.321	0.572	0.585	0.287	0.683	1.20
4	10	0.475	0.855	0.464	0.408	0.971	1.14
5	20	0.734	1.333	0.199	0.673	1.602	1.20
6	30	0.962	1.763	0.050	0.822	1.957	1.12
7	40	1.022	1.864	0.008	0.864	2.057	1.10
8	50	1.167	2.131	0.005	0.887	2.064	0.97
9	60	1.108	2.022	0.052	0.820	1.952	0.97
10	3	0.283	0.801	0.623	0.249	0.693	1.18
11	5	0.413	0.741	0.509	0.363	0.864	1.17
12	10	0.616	1.116	0.336	0.536	1.276	1.14
13	20	0.748	1.359	0.244	0.628	1.485	1.10
14	30	0.789	1.434	0.216	0.656	1.562	1.09
15	40	0.763	1.386	0.240	0.632	1.505	1.09
16	50	0.711	1.291	0.231	0.641	1.526	1.18
17	60	0.768	1.377	0.244	0.628	1.495	1.09

Ratio
 Average : 1.12
 S.D : ± 0.07
 C.V : 0.065

Note

St : Sampling time (min)
 Ab : Absorbance
 C. $\mu\text{g/ml}$: Ozone concentration in sample water
 ΔA : Difference in absorbance between sample and blank
 Absorbance of blank = 0.872
 IND/KI : Ratio

Data number : 17 Pair
 First regression $y = -0.110 + 1.003 x$
 $x = -0.081 + 0.976 y$
 Correlation coefficient: $r = 0.989$

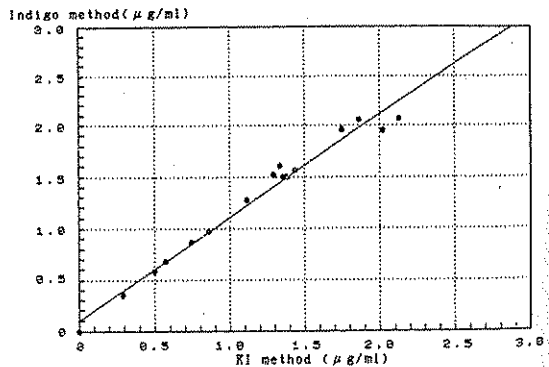


Fig-5 Comparison of KI method and Indigo method for Ozone in Wter

参考文献

- 1) 宗宮 功, et al.: 特集/オゾンによる水処理, 用水と廃水, 34, (4) 1~57 (1992)
 - 2) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解, P.1367~1370空
 - 3) Bader H. and Hoigne J.: Determination of Ozone in Water by the Indigo Method ; A Submitted Standard Method, Ozone Sci. and Eng., 4, 169 (1982)
- 気試験法(10)オゾンおよびオキシダント, 金原出版, 東京 (1990)