

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/208798 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/26 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/013999

(22) 国際出願日: 2021年3月31日(31.03.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番3号 Hiroshima (JP). 日機装株式会社(NIKKISO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1506022 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo (JP). 日本エヌ・ユー・エス株式会社 (JAPAN NUS CO.,

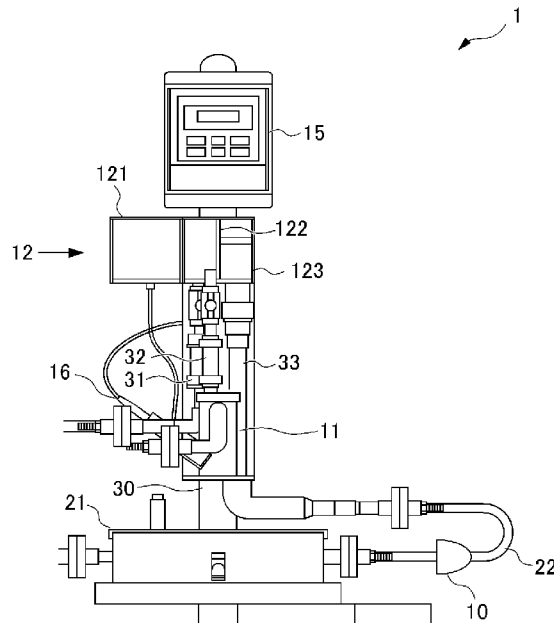
LTD.) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目5番25号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柳川 敏治 (YANAGAWA Toshiharu); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 尾山 圭二 (OYAMA Keiji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 小路 一憲 (SHOJI Kazunori); 〒1506022 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 日機装株式会社内 Tokyo (JP). 旭 義文 (ASAHI Yoshifumi); 〒1506022 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 日機装株式会社内 Tokyo (JP). 鷹野 拓弥 (TAKANO Takuya); 〒1506022 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 日機装株式会社内 Tokyo (JP). 勝山 一郎 (KATSUYAMA

(54) Title: AUTOMATIC RESIDUAL CHLORINE ANALYZER

(54) 発明の名称: 残留塩素自動分析計

[図1]



(57) Abstract: Provided is an automatic residual chlorine analyzer that facilitates zero calibration by efficiently decomposing residual chlorine in seawater. This automatic residual chlorine analyzer for analyzing residual chlorine in seawater comprises a measurement cell for measuring the residual chlorine concentration of seawater and a light emission unit that is placed upstream from the measurement cell and is capable of decomposing residual chlorine in seawater provided to the measurement cell by emitting light onto the seawater, wherein the peak wavelength of the light emitted from the

[続葉有]



WO 2022/208798 A1

Ichiro); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 5 番 2 5 号 日本エヌ・ユー・エス株式会社内 Tokyo (JP). 定道 有頂(SADAMICHI Yucho); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 5 番 2 5 号 日本エヌ・ユー・エス株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 勇也(SUZUKI Yuya); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 5 番 2 5 号 日本エヌ・ユー・エス株式会社内 Tokyo (JP). 市川 好貴(ICHIKAWA Yoshitaka); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 5 番 2 5 号 日本エヌ・ユー・エス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

light emission unit is within the range of 275-285 nm. The light emission unit is capable of making the residual chlorine concentration of the seawater essentially zero.

(57) 要約: 海水中の残留塩素を効率よく分解することで、ゼロ校正を容易に行うことができる残留塩素自動分析計を提供する。海水中の残留塩素を分析する残留塩素自動分析計であって、海水中の残留塩素濃度を測定する測定セルと、測定セルの上流側に設置され、測定セルに供給される海水に対して光を照射することで、海水中の残留塩素を分解可能な光照射部と、を備え、光照射部から照射される光のピーク波長は、275~285 nmの範囲内である、残留塩素自動分析計。光照射部は、海水中の残留塩素濃度を実質的にゼロとすることができる。

明 細 書

発明の名称： 残留塩素自動分析計

技術分野

[0001] 本発明は、残留塩素自動分析計に関する。

背景技術

[0002] 火力・原子力発電所をはじめとする海水利用プラントの海水系統に付着する、フジツボ類、イガイ類等の付着生物の設備への付着を防止するために、海水電解塩素注入が実施されている。

[0003] 例えば、特許文献1は、天然の海水を電気分解することにより次亜塩素酸ソーダを生成し、当該次亜塩素酸ソーダを含む電解液を、海水の取水口に注入して海洋生物の付着防止に用いる技術を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-200636号公報

特許文献2：特開2007-160241号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 海域に塩素を注入する場合は、放水口における環境保全協定値を維持する必要があることから、放水口に残留塩素自動分析計を設置し、放水される海水の残留塩素濃度を連続監視している。残留塩素自動分析計は、測定精度を確保するために定期的に残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を用いてゼロ校正を行う必要がある。現場付近の放水口から放出される海水には微量の残留塩素が含まれるため、従来は活性炭フィルタを用いて残留塩素濃度がゼロの海水を作成していた。

[0006] 上記活性炭フィルタを用いて残留塩素濃度がゼロの海水を作成する方法では、系統を切り替え、小型ポンプを用いて複数回活性炭フィルタに海水を通過させる必要があった。このため、非常に煩雑な作業を要し、かつ装置構成

が複雑になる問題がある。更に、活性炭を繰り返し通過した海水は、現地の海水とは水質が異なってしまう可能性があり、校正の精度にも影響を及ぼす恐れがあった。

[0007] 上記の理由から、紫外線等の光を照射して残留塩素を分解することで、残留塩素濃度がゼロの海水を作成することが考えられる。特許文献2は、次亜ハロゲン酸を含有する液体に紫外線を照射する次亜ハロゲン酸の分解方法に関する技術を開示している。しかし、海水中の残留塩素を効率よく分解することができる光照射の条件については、従来検討されていなかった。

[0008] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、海水中の残留塩素を効率よく分解することで、ゼロ校正を容易に行うことができる残留塩素自動分析計を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 本発明は、海水中の残留塩素を分析する残留塩素自動分析計であって、前記海水中の残留塩素濃度を測定する測定セルと、前記測定セルの上流側に設置され、前記測定セルに供給される前記海水に対して光を照射することで、前記海水中の残留塩素を分解し、実質的に残留塩素濃度がゼロの海水を生成可能な光照射部と、を備え、前記光照射部から照射される光のピーク波長は、275～285nmの範囲内である、残留塩素自動分析計に関する。

[0010] (2) 前記測定セルから流出する海水を前記測定セルに対して循環させるラインを有し、前記光照射部は、前記残留塩素自動分析計内を循環する海水に対して光を照射することで、実質的に残留塩素濃度がゼロの海水を生成可能である、(1)に記載の残留塩素自動分析計。

[0011] (3) 前記測定セルの上流側に設置され、塩素を生成する塩素生成部を備え、前記塩素生成部は、前記海水を前記測定セルの上流側で電気分解することにより前記塩素を生成し、前記測定セルに供給する、(1)又は(2)に記載の残留塩素自動分析計。

[0012] (4) 前記光照射部は、前記海水中の残留塩素濃度を0.03mg/L

以下とすることができる、(1)～(3)いずれかに記載の残留塩素自動分析計。

[0013] (5) 測定時における前記海水中の残留塩素濃度は、 0.1 mg/L 以下である、(1)～(4)いずれかに記載の残留塩素自動分析計。

[0014] (6) 前記光照射部は、前記塩素生成部の上流側に設けられる、(2)～(5)いずれかに記載の残留塩素自動分析計。

発明の効果

[0015] 本発明は、海水中の残留塩素を効率よく分解することで、ゼロ校正を容易に行うことができる残留塩素自動分析計を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第1実施形態に係る残留塩素自動分析計の外観図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係る残留塩素自動分析計の機能ブロックと海水の流路の概略図である。

[図3]本発明の第2実施形態に係る残留塩素自動分析計の機能ブロックと海水の流路の概略図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。本発明は以下の実施形態の記載に限定されない。

[0018] 《第1実施形態》

<残留塩素自動分析計>

本実施形態に係る残留塩素自動分析計は、海水中の残留塩素を分析する装置であり、例えば、火力・原子力発電所等の海水利用プラントの海水系統の残留塩素分析に用いられる。残留塩素自動分析計の設置箇所は、特に限定されないが、例えば上記火力・原子力発電所における放水口や、復水器入口に設置することができる。放水口における残留塩素の濃度は通常 $0.02\sim 0.03\text{ mg/L}$ 程度であり、復水器入口の残留塩素濃度は約 $0.03\sim 0.05\text{ mg/L}$ 程度である。本実施形態に係る残留塩素自動分析計は、上記のような 0.1 mg/L 以下の比較的低濃度の残留塩素の分析に用いられる。

[0019] 本実施形態に係る残留塩素自動分析計 1 は、図 1 に示すように、光照射部 10、測定セル 11、サンプリング槽 12、モニタ 15、センサ 16、循環槽 21、ホース 22、第 1 パイプ 31、第 2 パイプ 32、第 3 パイプ 33 を備える。これらは支柱 30 に固定される。

[0020] 残留塩素自動分析計 1 は、支柱 30 に対して、下方から循環槽 21、光照射部 10、測定セル 11、サンプリング槽 12、モニタ 15 の順に固定され、循環槽 21 からホース 22 を経由して第 1 パイプ 31 がサンプリング槽 12 に接続される。ホース 22 の途中には光照射部 10 が設けられる。サンプリング槽 12 から測定セル 11 に対して第 2 パイプ 32 が接続され、サンプリング槽 12 から循環槽 21 に対して第 3 パイプ 33 が接続される。第 1 パイプ 31、第 2 パイプ 32、及び第 3 パイプ 33 は、並列した状態で支柱 30 に固定される。

[0021] 以下、残留塩素自動分析計 1 の分析対象である海水の流路に従って、各構成要素の機能について説明する。

[0022] 発電所の放水口から取水ポンプによって取水された海水は、第 1 パイプ 31 を経て、サンプリング槽 12 の試験水槽 122 に送液される。試験水槽 122 に送液された海水は、第 2 パイプ 32 を経て測定セル 11 に流入する。試験水槽 122 に流入した海水のうち、余剰分の海水は余剰水槽 123 を経て、循環槽 21 に排出される。循環槽 21 に排出された海水は、再度光照射部 10 に流入させることができ、複数回光照射部 10 を流通するように海水を循環させることができる。これにより、光照射部 10 の光強度が十分でない場合であっても、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成することができる。

[0023] (光照射部)

光照射部 10 は、例えば給水口及び排水口を含む、海水が流通可能な流路を内部に有する。光照射部 10 は、内部の流路を流通する海水に対し、ピーク波長が 275～285 nm の範囲内の光を照射可能である。上記ピーク波長を有する光は、例えば LED 光である。上記ピーク波長を有する光を海水

に照射することで、海水中の残留塩素を効率よく分解することができる。上記ピーク波長は、 $277\text{ nm} \sim 283\text{ nm}$ であることが好ましい。本明細書において、海水中の残留塩素とは、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、遊離次亜塩素酸、遊離次亜臭素酸及びその塩、並びに結合残留塩素、結合残留臭素を含む。なお、上記臭素化合物は海水中の塩素と反応し、残留塩素自動分析計により残留塩素として計測され得る成分である。

[0024] 光照射部10は、海水に光を照射して海水中の残留塩素を分解可能である。これにより、残留塩素自動分析計1のゼロ校正時に用いる、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を容易に作成することができる。なお、光照射部10により生成される残留塩素濃度が実質的にゼロの海水とは、本明細書中において、通常の測定レンジよりも残留塩素濃度が十分に低い海水を意味する。例えば、復水器入口における残留塩素濃度は通常 $0.03 \sim 0.05\text{ mg/L}$ 程度であり、放水口における残留塩素の濃度は通常 $0.02 \sim 0.03\text{ mg/L}$ 程度である。このため、例えば復水器入口において残留塩素濃度が 0.03 mg/L 以下、放水口において 0.02 mg/L 以下の海水を、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水として作成し、手分析により残留塩素濃度を測定することで、その値を用いて上記ゼロ校正を行うことができる。なお、上記ゼロ校正を行う際に、光照射部10からの上記光照射が行われ、残留塩素自動分析計1の通常の測定時には光照射部10からの光照射は行われない。

[0025] 光照射部10の上記構成により、従来よりも高頻度で残留塩素自動分析計1のゼロ校正を行うことができる。本実施形態に係る残留塩素自動分析計1は、 0.1 mg/L 以下のかなり低い濃度帯の残留塩素を検出するものである。このため、バイオフィルムの電極付着等によりゼロ点がずれることの影響が大きい。このため、高頻度で残留塩素自動分析計1のゼロ校正を行えることで、測定精度を確保できる利点がある。

[0026] 光照射部10は、本実施形態においてホース22の流路の途中に設けられるが、光照射部10の設置箇所は上記に限定されず、測定セル11の上流側

のいずれかの箇所に設けられていればよい。本明細書において、測定セル 11 の上流側とは、測定セル 11 に流入する海水が流通する流路全てを意味する。例えば、循環槽 21 から測定セル 11 に対して海水を循環させる場合、その循環経路も測定セル 11 の上流側に含まれる。例えば、後述する試験水槽 122 と、測定セル 11 との間に光照射部 10 を設けてもよい。また、光照射部 10 は複数設けられていてもよい。

[0027] 試験水槽 122 は塩素生成部としての電解セル（不図示）を備え、電解セルが海水を電気分解することにより残留塩素としての次亜塩素酸ソーダが生成される。上記電解セルを用いて塩素を生成することで、残留塩素自動分析計 1 の通常の測定レンジよりも残留塩素濃度が高い海水を作成できる。上記作成された、残留塩素濃度が比較的高い海水を用いて、スパン校正を容易に行うことができる。生成される残留塩素の濃度は、特に限定されないが、例えば、 0.1 mg/L 以上であることが好ましい。上記残留塩素の濃度は、 0.1 mg/L 以上 0.5 mg/L 以下であることがより好ましい。

[0028] 光照射部 10 は、本実施形態において、塩素生成部としての電解セル（不図示）の上流側に設けられることが好ましい。これにより、光照射部 10 からの光照射によって残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成し、その後、電解セルにより電解セルが上記海水を電気分解することにより塩素としての次亜塩素酸ソーダを生成することができる。このため、スパン校正時に手分析により残留塩素濃度を取得することなく、電解セルの電流値等に基づき、残留塩素濃度の理論値を取得できる。そして、上記理論値に基づきスパン校正を行うことができるため、手分析を行うことなく自動的にスパン校正を行うことが可能となる。

[0029] 上記電解セルにより生成される次亜塩素酸ソーダを含有する海水を、測定セル 11 に付着する生物由来の障害物を除去する目的で用いてもよい。この場合、電解セルによる電気分解の頻度は、例えば、3 時間に 1 回、10 分程度実行してもよい。この際、循環槽 21 での手分析によって測定される残留塩素濃度が 1.0 mg/L となるように、電解セルの電流値が調整される。

- [0030] 電解セルの電気分解によって生成された次亜塩素酸ソーダを含む海水は、第2パイプ32を経て測定セル11に流入する。測定セル11に次亜塩素酸ソーダを含む海水が流入することにより、測定セル11における生物由来の障害物であるフジツボ類、イガイ類等の付着生物、及びバイオフィームが洗浄されると共に、これらの発生が抑制される。
- [0031] 電解液槽121は電解液（測定電極内部液）を格納する。電解液の成分としては、例えば塩化カリウムが挙げられる。
- [0032] 測定セル11では、センサ16によって海水中の残留塩素濃度が測定され、測定値がモニタ15に表示される。なお、残留塩素自動分析計1を用いて海水中の残留塩素濃度を測定する際には、海水は電解セルによって電気分解されることなく、第2パイプ32を経て測定セル11に流入する。
- [0033] 余剰水槽123には、試験水槽122に流入する海水の流量が過剰である場合に、余剰分の海水が流入する。余剰水槽123に流入した海水は、第3パイプ33を経て、排出される。
- [0034] 次に、図2を用いて、残留塩素自動分析計1における海水の流れを説明する。図2は、残留塩素自動分析計1における海水の流路を示す概略図である。図2において、図1に示す構成要素と同一の構成要素については同一の符号を用いると共に、その詳細な機能の説明は省略する。
- [0035] 図2において、サンプリング槽12と循環槽21との間に、海水が流通するラインとして、流入水ラインL1、第1流出水ラインL21及び第2流出水ラインL22、並びに余剰水ラインL3が備わる。また、海水が排水されるラインである、ラインL41、ラインL42、及びラインL43が備わる。更に、循環槽21からサンプリング槽12に海水が循環するラインとして、ラインL5が備わる。本実施形態において、光照射部10はラインL5の流路の途中に設けられる。
- [0036] 流入水ラインL1は、試験水槽122に流入する流入水W1としての海水が流通するラインである。流入水ラインL1は、バルブV11及びバルブV12を備える。流入水ラインL1は、バルブV11の上流側でラインL41

と分岐し、バルブV 1 1の下流側かつバルブV 1 2の上流側でラインL 5と分岐している。試験水槽1 2 2には、塩素生成部としての電解セルCが設けられる。流入水ラインL 1は、図1における第1パイプ3 1に対応する。

[0037] 流出水ラインは、第1流出水ラインL 2 1及び第2流出水ラインL 2 2により構成される。第1流出水ラインL 2 1は、図1の第2パイプ3 2に対応する。

[0038] 第1流出水ラインL 2 1は、試験水槽1 2 2から測定セル1 1に流出する、第1流出水W 2 1としての海水が流通するラインである。第1流出水ラインL 2 1は、バルブV 2 1を備える。バルブV 2 1は、試験水槽1 2 2から流出した第1流出水W 2 1の、測定セル1 1への流量を調整する弁である。

[0039] 第2流出水ラインL 2 2は、測定セル1 1から流出する第2流出水W 2 2を、循環槽2 1に流出させるためのラインである。第2流出水ラインL 2 2は、バルブV 2 2を備える。

[0040] 余剰水ラインL 3は、余剰水槽1 2 3から循環槽2 1に流出する余剰水W 3が流通するラインである。余剰水ラインL 3は、第3バルブV 3を備える。第3バルブV 3は、余剰水槽1 2 3から流出する余剰水W 3の、循環槽2 1への流量を調整する弁である。余剰水ラインL 3は、図1の第3パイプ3 3に対応する。

[0041] ラインL 4 1、ラインL 4 2、及びラインL 4 3は、残留塩素自動分析計1の外部に海水を排水するラインである。ラインL 4 1は、ゼロ校正時に残留塩素自動分析計1の内部で海水を循環させる際に、外部から流入する海水W 4 1を残留塩素自動分析計1の内部に流入させず、外部へと排水するラインである。ラインL 4 1は、バルブV 4 1を備える。ラインL 4 2は、スパン校正時に生成される残留塩素濃度の高い海水W 4 2を、循環槽2 1から外部へと排水するラインである。ラインL 4 2は、バルブV 4 2を備える。ラインL 4 3は、残留塩素濃度測定時に、循環槽2 1に流入する余剰分の海水W 4 3が外部へと排水されるラインである。

[0042] ラインL 5は、ゼロ校正時に残留塩素自動分析計1の内部で海水を循環さ

せる際に、循環槽 21 からライン L1 に向けて海水 W5 が流通するラインである。ライン L5 は、ポンプ等の送液手段を備え、該送液手段により、循環槽 21 に貯留される海水は、ライン L5 からライン L1 を通じて試験水槽 122 へと送液される。ライン L5 の流路の途中には、光照射部 10 が設けられる。ライン L5 は、バルブ V5 を備える。ライン L5 は、図 1 におけるホース 22 に対応する。

[0043] 次に、本実施形態に係る残留塩素自動分析計 1 を用いて、残留塩素濃度測定、ゼロ校正及びスパン校正を行う際の海水の流れ、及び操作手順について説明する。

[0044] <残留塩素濃度測定>

残留塩素濃度の測定は、図 2 におけるバルブ V41、バルブ V42、及びバルブ V5 を閉状態とし、上記以外のバルブを開状態とし、光照射部 10、ライン L5 に備えられる送液手段、及び試験水槽 122 に設けられる電解セルを停止した状態で行われる。この状態における海水の流れを以下説明する。残留塩素自動分析計 1 に流入する海水 W1 は、ライン L1 を通じて試験水槽 122 に流入した後、第 1 流出水ライン L21 を通じて測定セル 11 に流入し、センサ 16 により残留塩素濃度が測定される。測定後の海水 W22 及び、余剰水 W3 は循環槽 21 に流入し、ライン L43 を通じて外部に排水される。

[0045] <ゼロ校正>

ゼロ校正を行う際には、光照射部 10 により、ライン L5 を流通する海水に対してピーク波長が 275～285 nm の範囲内の光を照射し、海水を循環させることで、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成して測定セル 11 に流入させる。この際に、循環槽 21 から小型ポンプで再循環させて繰り返し光照射部 10 に通過させ、測定セル 11 に流入する海水の残留塩素濃度が、実質的にゼロとなるように、光照射部 10 から海水に対して光を照射することが好ましい。以下、海水を循環させてゼロ校正を行う場合について説明する。しかし、上記以外に、残留塩素濃度自動分析計 1 の通常の測定レン

ジよりも残留塩素濃度が低い海水を作成して、低濃度側校正を行ってもよい。この場合、測定セル 11 に流入する海水の残留塩素濃度を手分析により取得し、上記取得した値を用いて低濃度側校正を行うことができる。

[0046] ゼロ校正は、図 2 におけるバルブ V 11 及びバルブ V 42 を閉状態とし、上記以外のバルブを開状態とし、光照射部 10、及びライン L 5 に備えられる送液手段を起動させ、試験水槽 122 に設けられる電解セルを停止した状態で行われる。この状態における海水の流れを以下説明する。既に残留塩素自動分析計 1 の内部に存在する海水は、ライン L 1 を通じて試験水槽 122 に流入した後、第 1 流出水ライン L 21 を通じて測定セル 11 に流入する。次に、測定セル 11 から流出する海水 W 22 及び、余剰水 W 3 は循環槽 21 に流入する。次に、送液手段により、循環槽 21 に貯留された海水は、ライン L 5、ライン L 1 を通じて試験水槽 122 に送液される。ライン L 5 を流通する海水に対し、光照射部 10 から所定のピーク波長を有する光が照射される。流入水 W 1 は、残留塩素自動分析計の内部に流入することなく、ライン L 41 を通じて外部に排水される。即ち、残留塩素自動分析計 1 の内部で海水が循環し、循環する海水に対して光照射部 10 から光が照射される。これにより、光照射部 10 から照射される光の強度が十分に確保できない場合であっても、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成できる。

[0047] <スパン校正>

スパン校正を行う際には、電解セル C により、試験水槽 122 内に貯留された海水に対して電気分解を行い、塩素としての次亜塩素酸ソーダを生成させる。次に、上記残留塩素を含有する海水を測定セル 11 に流入させる。この際の測定セル 11 に流入させる海水の残留塩素濃度は、残留塩素自動分析計 1 の通常の測定レンジよりも高い濃度とする。上記測定セル 11 に流入する海水の残留塩素濃度は、例えば手分析により取得する。上記取得した値と測定値とを比較して、スパン校正を行うことができる。上記スパン校正では、残留塩素濃度の異なる海水を用いて多点校正してもよい。

[0048] スパン校正は、図 2 におけるバルブ V 41 及びバルブ V 5 を閉状態とし、

上記以外のバルブを開状態とし、光照射部 10、及びライン L5 に備えられる送液手段を停止し、試験水槽 122 に設けられる電解セルを起動した状態で行われる。この状態における海水の流れを以下説明する。残留塩素自動分析計 1 に流入する海水 W1 は、ライン L1 を通じて試験水槽 122 に流入し、電解セル C によって電気分解される。これにより、残留塩素濃度が残留塩素自動分析計 1 の通常の測定レンジよりも高い海水が生成される。この海水 W21 は、第 1 流出水ライン L21 を通じて測定セル 11 に流入し、スパン校正が実施される。スパン校正後の海水 W22 及び、余剰水 W3 は循環槽 21 に流入し、ライン L42 を通じて全てが外部に排水される。

[0049] スパン校正を行う際は、光照射部 10 により、流入水ライン L1 を流通する海水に対してピーク波長が 275～285 nm の範囲内の光を照射し、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成して、上記作成した海水を電解セル C で電気分解し、塩素としての次亜塩素酸ソーダを生成させてもよい。これにより、測定セル 11 に流入する海水の残留塩素濃度を、電気分解時の電流等により理論値として算出できるため、手分析を行うことなくスパン校正を行うことが可能となる。

[0050] 《第 2 実施形態》

次に、本発明の他の実施形態について説明する。上記実施形態と共通する構成には、図面に同一の符号を付して説明を省略する場合がある。

[0051] 図 3 は、本実施形態に係る残留塩素自動分析計 1a における海水の流路を示す概略図である。図 3 に示すように、第 2 実施形態に係る残留塩素自動分析計 1a は、第 1 実施形態とは異なり、循環槽 21 及びライン L5 を有していない。また、光照射部 10 はライン L1 に設けられている。即ち、本実施形態に係る残留塩素自動分析計 1a は、装置内で海水を循環させずに、残留塩素自動分析計 1a に流入する海水に対し、光照射部 10 により 1 回の光照射のみを行う。光照射部 10 から、残留塩素自動分析計 1a に流入する海水に対して十分な強度を有する光を照射可能であれば、上記構成が可能である。上記十分な強度を有する光とは、流路を流通する海水に対して、1 回の光

照射のみで残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成可能な光を意味する。

[0052] 本実施形態に係る残留塩素自動分析計 1 a で行われる残留塩素濃度の測定は、光照射部 1 0 及び試験水槽 1 2 2 に設けられる電解セルを停止した状態で行われる。同様に、ゼロ校正は光照射部 1 0 を起動し、電解セルを停止した状態で行われる。同様に、スパン校正は光照射部 1 0 を起動又は停止し、電解セルを起動した状態で行われる。上記全ての操作時に発生する海水 W 2 2 及び余剰水 W 3 は、残留塩素自動分析計 1 a の外部へと排水される。また、上記全ての操作は、全てのバルブを開状態として行うことができる。このため、複雑な作業を要せずに、容易に残留塩素自動分析計 1 a のゼロ校正等の操作を行うことができる。

[0053] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良は本発明に含まれる。

実施例

[0054] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0055] [天然海水試験]

発電所の海水系統から取得した天然海水（水温 27.0℃、塩分濃度 2.78%）に対し、ファラデーセルを用いて電流を印可して次亜塩素酸ソーダを生成させ、残留塩素を含む海水を調製した。残留塩素の濃度は、表 1 に示す初期濃度の通りである。上記残留塩素を含む海水を、実施例及び比較例に係る LED 照射ユニット（日機装製 Pearl Aqua Micro モデル B、それぞれ 2 台を連結させて使用）に対し、流量 425 ml/min（7.08 ml/sec）で流通させ、実施例及び比較例に係る LED 照射ユニット流通後の残留塩素の出口濃度を測定した。残留塩素濃度の測定には、ポケット残留塩素計（ハック社 HACH 2470）を用いた。

[0056] 実施例 1 の LED 照射ユニットのピーク波長は 280 nm（公差 ± 3 nm）であり、同様に比較例 1 はピーク波長 265 nm（公差 ± 3 nm）、比較

例2はピーク波長310nm（公差±3nm）である。測定した出口濃度を表1に示した。初期濃度と出口濃度との差から、実施例及び比較例に係るLED照射ユニットの光照射により低減された残留塩素濃度（低減濃度）を算出した。更に、海水の流量とLED照射ユニットの全放射束（2台分）から、海水の単位体積当たりの照射エネルギーを算出した。そして、照射エネルギーに対する低減濃度の割合である、照射エネルギーあたりの残留塩素低減濃度を算出した。結果を表1に示した。

[0057] [表1]

	波長 (nm)	全放射束 (mJ/sec)	初期濃度 (mg/L)	出口濃度 (mg/L)	低減濃度 (mg/L)	照射エネルギー (mJ/ml)	照射エネルギーあたりの 低減濃度 (mg/L) / (mJ/ml)
実施例1	280	320	0.08	0.04	0.04	45.18	0.00089
比較例1	265	128	0.08	0.07	0.01	18.07	0.00055
比較例2	310	480	0.08	0.05	0.03	67.76	0.00044

表1

[0058] [人工海水試験]

人工海水として、マリンアートSF-1（大阪薬研製）をイオン交換水に溶解させたものを用いた。次に、残留塩素として次亜塩素酸ソーダを上記人工海水に添加し、残留塩素を含む人工海水を調製した。LED照射ユニットに流通する人工海水の流量を400ml/min（6.67ml/sec）としたこと以外は、上記天然海水試験と同様の条件で、表2に示す初期濃度、出口濃度から、低減濃度、照射エネルギー、及び照射エネルギーあたりの残留塩素低減濃度を算出した。結果を表2に示した。

[0059] [表2]

	波長 (nm)	全放射束 (mJ/sec)	初期濃度 (mg/L)	出口濃度 (mg/L)	低減濃度 (mg/L)	照射エネルギー (mJ/ml)	照射エネルギーあたりの 低減濃度 (mg/L) / (mJ/ml)
実施例1	280	320	0.09	0.03	0.06	48.00	0.00083
比較例1	265	128	0.06	0.05	0.01	19.20	0.00052
比較例2	310	480	0.08	0.04	0.04	72.00	0.00056

表2

[0060] 表 1 及び表 2 の結果から、実施例 1 の L E D 照射ユニットは、比較例に係る L E D 照射ユニットと比較して照射エネルギー当たりの残留塩素低減濃度が大きく、残留塩素を分解するエネルギー効率が低いことが明らかである。また、海水に対して次亜塩素酸ソーダを添加した場合も、海水を電気分解して次亜塩素酸ソーダを生成した場合と同様に、実施例 1 の L E D 照射ユニットを用いた場合に、比較例よりも残留塩素を分解するエネルギー効率が低いことが明らかである。このため、L E D 照射ユニットの公差を考慮すると、275 nm～285 nm のピーク波長を有する光を海水に照射することで、残留塩素を効率よく分解することができ、実質的に残留塩素濃度がゼロの海水を効率よく生成できる結果が確認された。

[0061] [水道水試験]

水道水とイオン交換水を混合させ、表 3 に示す初期濃度となるように水中に含まれる残留塩素濃度を調整した。なお、水中に含まれる残留塩素は、水道水に元々含まれていたものである。L E D 照射ユニットに流通する人工海水の流量を 414 ml/min (6.90 ml/sec) としたこと以外は、上記天然海水試験、及び人工海水試験と同様の条件で、表 2 に示す初期濃度、出口濃度から、低減濃度、照射エネルギー、及び照射エネルギーあたりの残留塩素低減濃度を算出した。結果を表 3 に示した。

[0062] [表 3]

	波長 (nm)	全放射束 (mJ/sec)	初期濃度 (mg/L)	出口濃度 (mg/L)	低減濃度 (mg/L)	照射エネルギー (mJ/ml)	照射エネルギーあたりの 低減濃度 (mg/L) / (mJ/ml)
実施例 1	280	320	0.11	0.03	0.08	46.38	0.0012
比較例 1	265	128	0.11	0.07	0.04	18.55	0.0022
比較例 2	310	480	0.11	0.05	0.06	69.57	0.0009

表 3

[0063] 表 3 の結果から、L E D 光を照射する対象が海水ではなく淡水である場合には、比較例 1 の L E D 照射ユニットの照射エネルギー当たりの残留塩素低減濃度が最も大きく、海水を用いた場合と比較して、残留塩素を分解するエネルギー効率が低い光のピーク波長が異なる結果が確認された。

[0064] [残留塩素ゼロ海水作成試験]

上記天然海水試験と同様の条件で、ファラデーセルによりそれぞれ異なる電流の印加を行うことで、異なる残留塩素濃度の天然海水を調製した。流通する天然海水の流量を 248 ml/min (4.13 ml/sec) とし、上記異なる残留塩素濃度の天然海水を実施例 1 に係る LED 照射ユニットに流通させて、初期濃度、出口濃度から、低減濃度を算出した。結果を表 4 に示した。

[0065] [表4]

	波長 (nm)	ファラデーセル 電流値 (mA)	初期濃度 (mg/L)	出口濃度 (mg/L)	低減濃度 (mg/L)
実施例 1	280	32	0.05	0.00	0.05
		24	0.03	0.00	0.03
		12	0.02	0.00	0.02

表 4

[0066] 表 4 の結果から、実施例 1 に係る LED 照射ユニットを用いて、適切な照射エネルギーを海水に与えることで、残留塩素濃度が実質的にゼロの海水を作成できることが確認された。

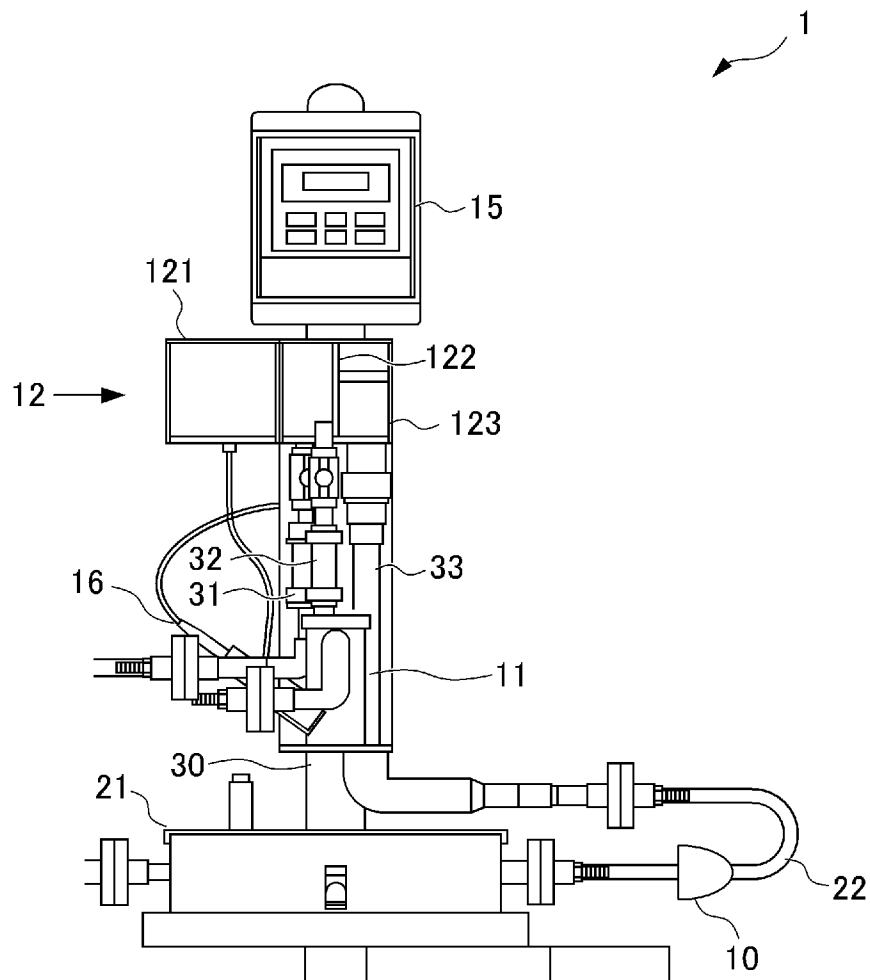
符号の説明

- [0067] 1、1 a 残留塩素自動分析計
 1 0 光照射部
 1 1 測定セル
 C 電解セル（塩素生成部）

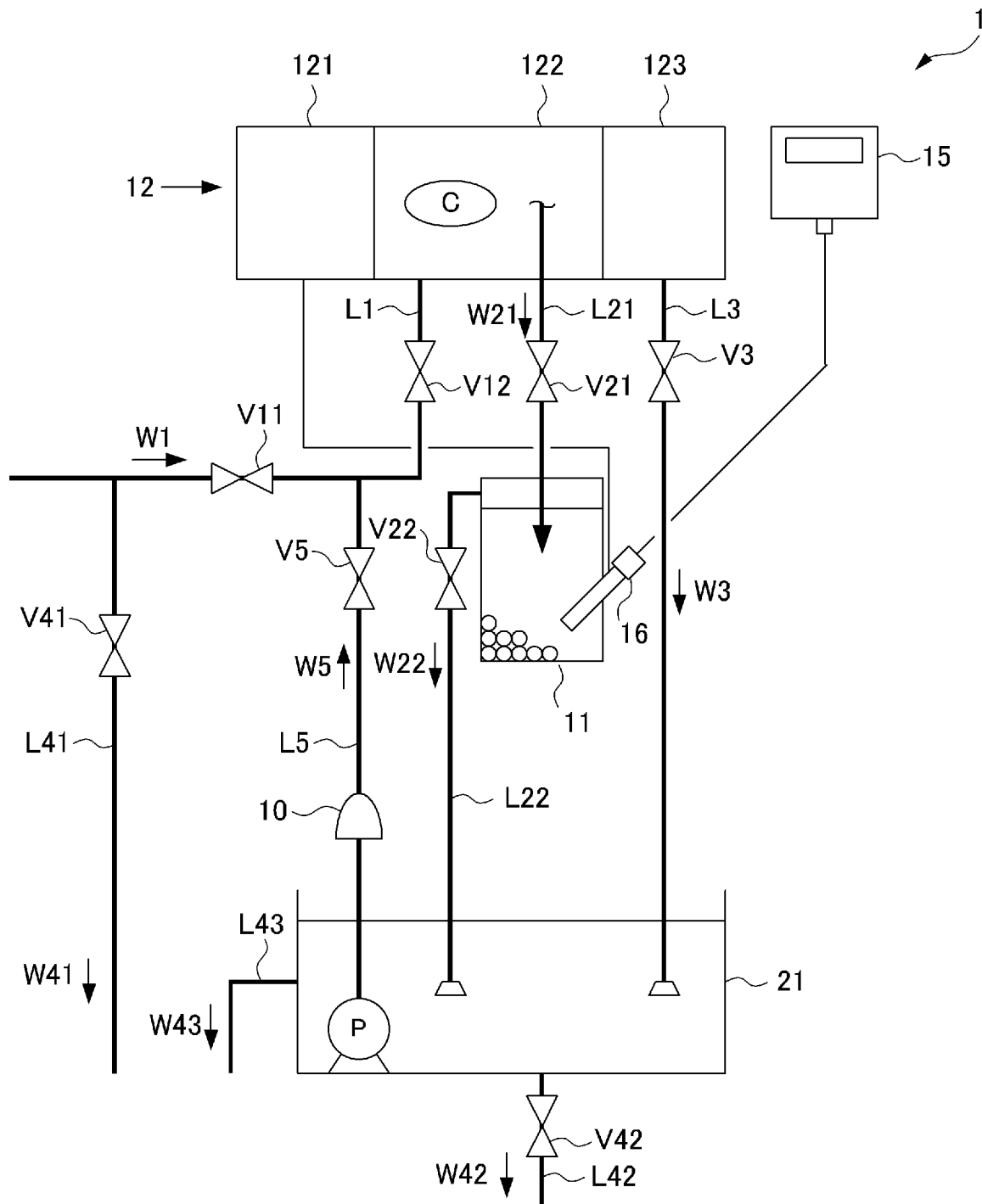
請求の範囲

- [請求項1] 海水中の残留塩素を分析する残留塩素自動分析計であって、
 前記海水中の残留塩素濃度を測定する測定セルと、
 前記測定セルの上流側に設置され、前記測定セルに供給される前記
海水に対して光を照射することで、前記海水中の残留塩素を分解し、
実質的に残留塩素濃度がゼロの海水を生成可能な光照射部と、を備え
、
 前記光照射部から照射される光のピーク波長は、 $275 \sim 285 \text{ nm}$
の範囲内である、残留塩素自動分析計。
- [請求項2] 前記測定セルから流出する海水を前記測定セルに対して循環させる
ラインを有し、
 前記光照射部は、前記残留塩素自動分析計内を循環する海水に対し
て光を照射することで、実質的に残留塩素濃度がゼロの海水を生成可
能である、請求項1に記載の残留塩素自動分析計。
- [請求項3] 前記測定セルの上流側に設置され、塩素を生成する塩素生成部を備
え、
 前記塩素生成部は、前記海水を前記測定セルの上流側で電気分解す
ることにより前記塩素を生成し、前記測定セルに供給する、請求項1
又は2に記載の残留塩素自動分析計。
- [請求項4] 前記光照射部は、前記海水中の残留塩素濃度を 0.03 mg/L 以
下とすることができる、請求項1～3のいずれかに記載の残留塩素自
動分析計。
- [請求項5] 測定時における前記海水中の残留塩素濃度は、 0.1 mg/L 以下
である、請求項1～4いずれかに記載の残留塩素自動分析計。
- [請求項6] 前記光照射部は、前記塩素生成部の上流側に設けられる、請求項3
に記載の残留塩素自動分析計。

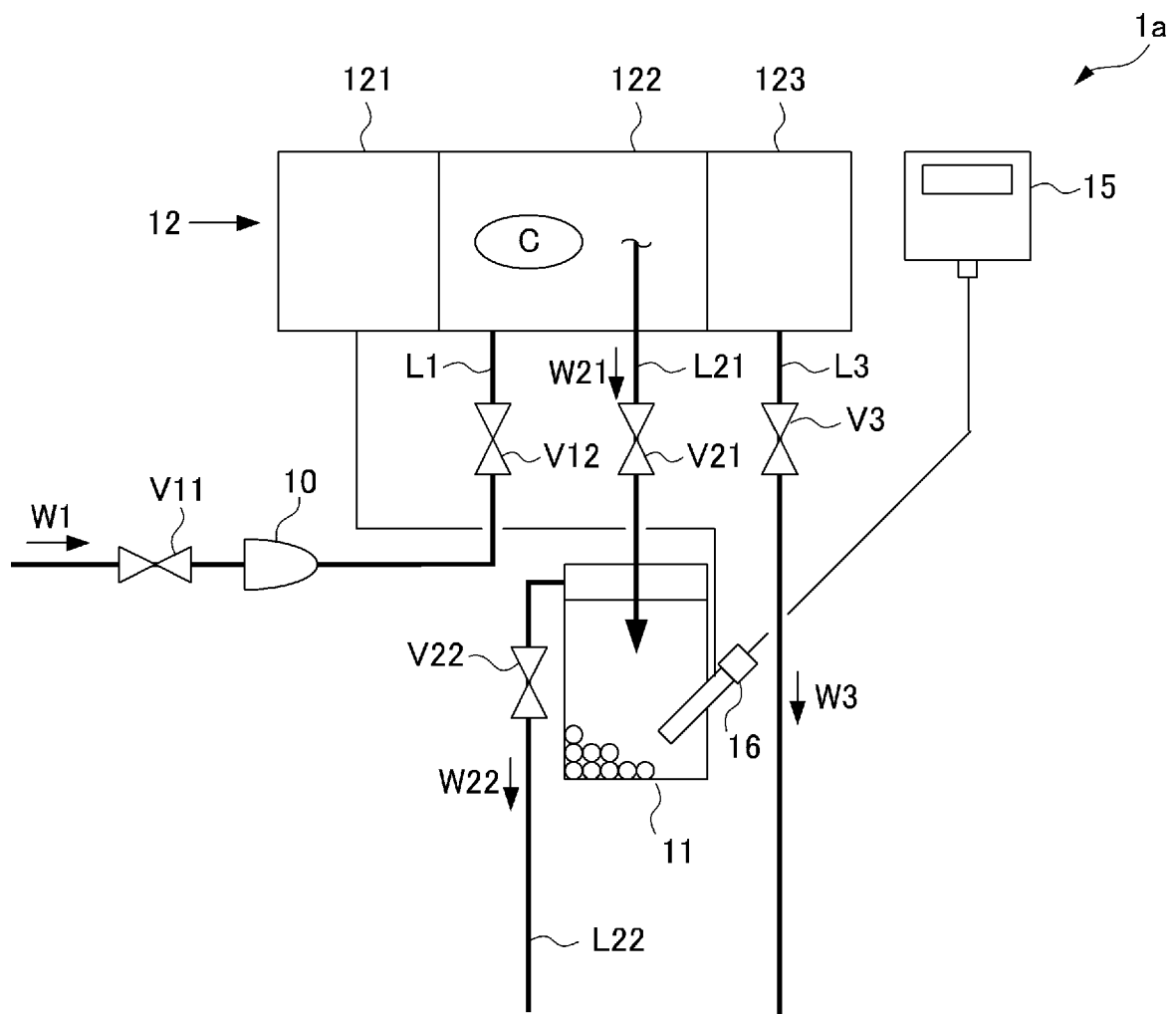
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/013999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/26(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i

FI: G01N27/416 316; G01N27/26 381A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/26-27/49, G02F1/20-1/38, G02F1/58-1/64, G01N35/00-37/00, G01N33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/053752 A1 (CHUGOKU ELECTRIC POWER) 25 March 2021 (2021-03-25) paragraphs [0001]-[0011], [0014]-[0045], fig. 1-2	1-6
Y	JP 2016-191605 A (DKK TOA CORP) 10 November 2016 (2016-11-10) paragraphs [0005], [0025]	1-6
Y	JP 2007-160241 A (OMEGA:KK) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraph [0009]	1-6
A	JP 2005-283287 A (HORIBA LTD) 13 October 2005 (2005-10-13) entire text, all drawings	1-6
A	JP 3-165889 A (EBARA INFILCO CO LTD) 17 July 1991 (1991-07-17) entire text, all drawings	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May 2021 (12.05.2021)

Date of mailing of the international search report
25 May 2021 (25.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/013999

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2021/053752 A1	25 Mar. 2021	(Family: none)	
JP 2016-191605 A	10 Nov. 2016	(Family: none)	
JP 2007-160241 A	28 Jun. 2007	(Family: none)	
JP 2005-283287 A	13 Oct. 2005	(Family: none)	
JP 3-165889 A	17 Jul. 1991	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/26(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 316; G01N27/26 381A														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/26-27/49, C02F1/20-1/38, C02F1/58-1/64, G01N35/00-37/00, G01N33/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	WO 2021/053752 A1（中国電力株式会社）25.03.2021（2021-03-25） [0001] - [0011]、[0014] - [0045]、第1-2図	1-6												
Y	JP 2016-191605 A（東亜ディーケーケー株式会社）10.11.2016（2016-11-10） [0005]、[0025]	1-6												
Y	JP 2007-160241 A（株式会社オメガ）28.06.2007（2007-06-28） [0009]	1-6												
A	JP 2005-283287 A（株式会社堀場製作所）13.10.2005（2005-10-13） 全文、全図	1-6												
A	JP 3-165889 A（荏原インフィルコ株式会社）17.07.1991（1991-07-17） 全文、全図	1-6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 12.05.2021	国際調査報告の発送日 25.05.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 黒田 浩一 2J 9218 電話番号 03-3581-1101 内線 3252													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/013999

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/053752	A1	25.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2016-191605	A	10.11.2016	(ファミリーなし)	
JP	2007-160241	A	28.06.2007	(ファミリーなし)	
JP	2005-283287	A	13.10.2005	(ファミリーなし)	
JP	3-165889	A	17.07.1991	(ファミリーなし)	