

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-236832

(P2009-236832A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/64 (2006.01)	GO 1 N 21/64 Z	2 GO 4 3
GO 1 N 33/18 (2006.01)	GO 1 N 33/18 Z	
GO 1 N 21/65 (2006.01)	GO 1 N 21/65	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-85930 (P2008-85930)
 (22) 出願日 平成20年3月28日 (2008.3.28)

(71) 出願人 000004123
 J F Eエンジニアリング株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番2号
 (74) 代理人 100085109
 弁理士 田中 政浩
 (72) 発明者 宮田 純
 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号
 J F E技研株式会社内
 (72) 発明者 山口 東洋司
 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号
 J F E技研株式会社内
 (72) 発明者 岡田 猛
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 J
 F Eエンジニアリング株式会社内

最終頁に続く

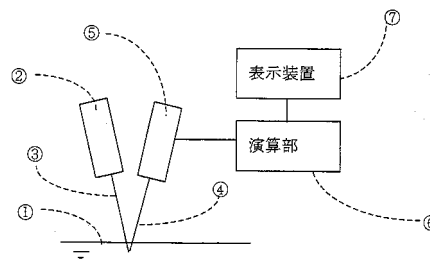
(54) 【発明の名称】 溶存汚濁物質のモニタリング方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 懸濁性物質を含有する水の水質を懸濁性物質を除去せずに、濁度等を測定する簡便な方法を提供する。

【解決手段】 上記課題は、溶存汚濁物質を励起する波長の光を試料水に照射し、試料水から発生する蛍光強度を測定するとともに、照射した光のラマン散乱光を測定することを特徴とする、懸濁性物質を含有する水の溶存汚濁物質の測定方法によって解決される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

溶存汚濁物質を励起する波長の光を試料水に照射し、試料水から発生する蛍光強度を測定するとともに、照射した光の水分子によるラマン散乱光強度を測定することを特徴とする、懸濁性物質を含有する水の溶存汚濁物質の測定方法

【請求項 2】

溶存汚濁物質を励起する波長の光を出す光源と試料水より出てくる蛍光および水分子によるラマン散乱光を受光する受光器と、受光器で測定された蛍光強度およびラマン散乱光強度を用いて溶存汚濁物質濃度を算出する演算部よりなる、懸濁性物質を含有する水の溶存汚濁物質の測定装置

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば下水、工場廃水、環境水（河川水、湖沼水、海水など）の水質として水中に溶存する汚濁物質濃度を、オンサイトで、無薬注かつ連続的にモニタリングする方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、公共水域においては、水質保全のために環境水の水質測定が行われており、下水処理場や工場、事業所などでは、水質汚濁防止法にもとづいた種々の規制値を遵守するために、処理水や排水の水質測定が行われている。

20

これらの水質は、時間的な変動が大きいため、連続的にモニタリングすることが望ましい。また、下水は工場廃水の汚濁物質を除去する処理施設などにおいては、施設に流入する原水の水質変動を捉えることができれば、水質に応じた運転条件の設定が可能となり、適正な運転管理、消費電力や消費薬剤の削減などが可能になる。

【0003】

しかしながら、これらの水質分析は、手順が複雑である上に専門的な技術が必要とされることから、連続的な水質の監視は難しいという問題があった。

そこで近年、試料水に励起光を照射したときに試料水から出てくる蛍光の強度を測定することで、水中の汚濁物質濃度を求める方法が注目されている。

30

【0004】

この蛍光強度を測定する方法としては、特許文献 1 には、励起波長 270 nm 乃至 370 nm の光を被検査対象となる水に照射し、その分光スペクトル中の 380 nm 乃至 480 nm の蛍光波長を測定することにより、前記水中のトリハロメタン生成能あるいはフミン質濃度を測定することを特徴とする水質検査方法が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、予め設定されている波長の励起光を発生する励起光発生装置と、特定波長範囲内の各波長光を抽出する波長光抽出器を有し、前記励起光発生装置から照射された励起光によって有機物測定対象となる被検水から発せられる蛍光に含まれる特定波長範囲内の各波長光を順次、または一括して抽出して光強度を測定し、この測定結果に基づき、前記被検水中の有機物濃度を測定する濃度測定装置と、本測定装置を備えたことを特徴とする蛍光分析水質測定システムが開示されている。

40

【0006】

特許文献 3 には、被測定水の濁質を除去するための孔径 5 μm 以下のフィルタと、前記フィルタによるフィルタリング後の被測定水に光を照射する照射手段と、前記照射手段によって光の照射された被測定水から発生する蛍光の強度を測定する蛍光測定手段と、前記蛍光測定手段によって測定された蛍光の強度に基づいて、被測定水中の有機ハロゲン化合物の前駆物質に関するデータを測定するデータ測定手段とを具備したことを特徴とする水質測定装置が開示されている。

【0007】

50

また、特許文献4には、試料水に波長の異なる第1、第2の励起光を照射し、試料水が発する波長の異なる第1、第2の蛍光の強度を測定することに基づいて、試料水の第1、第2の水質指標を測定することを特徴とする水質測定方法が開示されている。

【0008】

【特許文献1】特開平7-294434号公報

【特許文献2】特開2001-83095号公報

【特許文献3】特開2003-90797号公報

【特許文献4】特開2005-30839号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

上記の従来 of 蛍光測定法は、オンサイトにおける連続的な水質のモニタリングに適していると考えられるが、試料水中の懸濁物質濃度が増加すると、励起のための照射光が懸濁物質により散乱し、同じ溶存汚濁物質濃度の試料水であっても、出てくる蛍光強度が変化する。このために、別途、濁度などを測定して補正を行うなどの必要が生じる。しかし、蛍光測定法で用いる照射光と濁度などの測定に用いる光は波長帯が異なる。2つの異なる波長帯の光は、散乱特性あるいは吸収特性が異なり、混在する懸濁物質が換わると測定値が大きく変化してしまうことが知られている。

【0010】

このため、特許文献2には、フィルターなどを用いて懸濁物質を事前に除去する方法などが開示されている。この方法の場合、懸濁物質濃度が高いとフィルターがすぐに閉塞するなどの問題が生じ、メンテナンス性が著しく低下する。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明では、以上の問題を解決するため、試料水に励起光を照射して出てくる蛍光強度を測定すると同時に、水分子のラマン散乱光（照射光の波長より約15%長波長の散乱光）の強度も併せて測定を行い、水分子のラマン散乱光強度が小さい場合は、同じ溶存汚濁物質濃度でも発する蛍光強度が小さくなる関係から、補正を行うこととした。

【0012】

試料水の懸濁性物質濃度が高くなると、照射した光が懸濁性物質により散乱し、溶存性の汚濁物質に対する有効照射量が減少するため、発生する蛍光が減少する。また、発生した蛍光も懸濁性物質により散乱してしまい、検出量が減少することとなる。

30

この散乱度合いを、他の波長帯の光を用いて測定した濁度などで推定すると、散乱特性あるいは吸収特性が異なるため、正しい推定が行えないことがわかった。

そこで、濃度が既知の水分子によるラマン散乱光強度を検出して補正に用いることにより、有効照射量を正確に把握することができ、溶存汚濁物質濃度を精度良くモニタリングすることが可能となる。

【0013】

モニタリング対象とする汚濁物質濃度が1000ppm以下の場合は、溶存汚濁物質濃度とそれから出る蛍光強度は1次の相関関係があり、

40

$$C = a + b \times S_f \cdot \cdot \cdot \text{(式1)}$$

C：溶存汚濁物質濃度

a、b：定数

S_f：蛍光強度

で表すことができる。そして、下記の式2に水によるラマン散乱光強度（S_r）の補正項を加えることで、精度良くモニタリングすることが可能となる。

50

$$C = \frac{a' + b' \times Sf}{S_r} \dots (式2)$$

ここで、 a' 、 b' は a 、 b とは異なる値である。

【発明の効果】

【0014】

本法では、懸濁性物質が数百 ppm のオーダーで存在する試料水も、フィルタなどによる過は必要が無く、メンテナンス性が良い。また、光源が励起光用の 1 つであるため、別途濁度測定用の光源を有する方法より、光源強度補正のためのキャリブレーションの手間も必要なく、補正の精度も高くなる。励起用の光と別の波長（たとえば濁度計は 600 nm 周辺波長を使用）の光を照射して、励起光や蛍光の減衰を補正する方法に比べ、高い精度の水質モニタリングが可能となる。

10

【0015】

本発明により、懸濁性物質が多く含まれる試料水を対象としても、溶存性の汚濁物質濃度を正確にモニタリングすることができるようになる。特に、下水や工場廃水の汚濁物質を除去する処理施設などにおいては、施設に流入する原水の水質変動を捉えることができれば、水質に応じた運転条件の設定が可能となり、適正な運転管理、消費電力や消費薬剤の削減などが可能になる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、懸濁性物質が存在する水の水質を測定するものであり、対象となる水は、例えば、下水、工場廃水、環境水（河川水、湖沼水、海水等）などである。測定対象となる溶存汚濁物質は、COD（化学的酸素要求量）、油分、フミン質、 NO_3^- イオン等である。濃度としては、COD の場合は、10 ~ 1000 程度、通常 100 ~ 500 程度、懸濁性物質の濃度は 50 ~ 1000 mg/l 程度、通常 100 ~ 500 mg/l 程度である。この濃度は JIS あるいは下水試験法で測定したものである。

【0017】

上記の試料水に照射する光は、測定対象の溶存汚濁物質を励起して蛍光を発光させる波長のものであり、COD の場合は、220 ~ 350 nm 程度、好ましくは 260 ~ 290 nm 程度の波長の光である。

30

光源に含まれる上記以外の波長の光は、測定に影響を与えない波長については除去しなくてもよいが、少なくとも測定対象の蛍光および励起光の水分子によるラマン散乱光と同じ波長の領域は除去しておくことが好ましい。除去手段は常法によればよく、例えば、フィルターやプリズムが用いられる。

【0018】

測定する蛍光およびラマン散乱光はそれらの全波長を対象としてもよいが、通常は、その一部であり、光度が強く、他の影響を受けない波長が選択される。

40

本発明の方法は、溶存汚濁物質の濃度を蛍光強度で測定し、その際の懸濁性物質による影響を水分子によるラマン散乱光の強度で補正する方法である。

そこで、あらかじめ、溶存汚濁物質濃度および懸濁性物質濃度の異なる 3 検体以上、好ましくは 10 検体以上の試料水を準備し、溶存汚濁物質濃度 (C_k) と蛍光強度 (Sf_k) および水によるラマン散乱光強度 (Sr_k) を測定する。

$$\sum_k \left(c_k - \left(\frac{a' + b' + Sf_k}{Sr} \right) \right)^2$$

が最小になるように定数 a' 、 b' を決定する。

ラマン散乱光は、入射光の振動数 (V) と照射された物質に固有の振動数 (V_1 、 V_2 、 \dots) が総合した振動数 ($V I_1$ 、 $V I_2$ 、 \dots) の散乱光であるが、図 3 に示すように、最も強度の大きなものを測定するのがよい。この散乱光は、前述のように水分子の場合は照射光の波長より約 15% 長波長の散乱光である。

【0019】

これら a と b の定数が定まったら、試料水の蛍光とラマン散乱光の強度測定を行い、それらの測定値から溶存汚濁物質の濃度を求めることができる。

図 1 に、本発明法で使用される装置の一例の概略構成を示す。溶存汚濁物質濃度をモニタリングすべき試料水 1 に、励起光 3 を照射する光源 2、試料水より出てくる蛍光および水によるラマン散乱光 4 を観測する受光器 5、観測された蛍光強度および水によるラマン散乱光強度を用いて、換算式 (式 2) により溶存汚濁物質濃度を算出する演算部 6、および表示部 7 からなる。

【0020】

また、受光器 5 は、蛍光と水によるラマン散乱光が同時に入射するため、ハーフミラーや光学フィルタなどを用いて、光学的に分光し、各々の強度を観測できる機構とする。

【実施例】

【0021】

図 1 に示す装置を用いた。受光器は図 2 に示す構図とした。入光部 51 より蛍光と水によるラマン散乱光が入射する。入射した光をハーフミラー 52 により 50% ずつに分け、片方の光は蛍光の波長に併せたバンドパスフィルタ 55 を通り、フォトマルにて蛍光強度が観測される。もう一方の光は水によるラマン散乱光波長用バンドパスフィルタ 56 を通り、フォトマル 57 にて強度が測定される。

【0022】

都市下水処理場の曝気槽流入水を試料水として、溶存性の化学的酸素要求量 (COD) をモニタリングした。試料水は処理前の下水であるため懸濁性物質が多く含まれ、懸濁性物質濃度 (SS) として 100 ~ 200 mg/L であった。COD は下水試験に準拠した方法にて測定した。

紫外線 (波長 275 ~ 285 nm) を照射したときに出てくる蛍光と溶存性の COD に相関があることを次のように確認した。

【0023】

蛍光は 355 ~ 365 nm の波長の強度を測定した。COD 濃度に対して観測した蛍光強度をプロットした結果を図 4 に示す。この時 SS 濃度は 100 ~ 200 mg/L と変化が大きく、この影響により COD 濃度と簡素空された蛍光強度との相関は弱くなっていた。

【0024】

これに対して、あらかじめ、対象下水処理場の曝気槽流入水を 1 時間おきに 1 日間、計 24 回サンプリングし、COD 濃度 (C_k) と蛍光強度 (Sf_k) およびラマン散乱光強度 (Sr_k) を測定した。この結果をもとに、

10

20

30

40

$$\sum_k \left(c_k - \left(\frac{a' + b' + Sf_k}{Sr} \right) \right)^2$$

が最小になるように定数 a'、b' を決定した。

このとき 307.5 ~ 312.5 nm の波長の強度を測定し、水によるラマン散乱光の強度とした。

観測されたラマン散乱光強度を用いて補正を行った結果をプロットしたものを図 5 に示す。

【0025】

図 5 に示すように、本発明で得られた値は COD の実測値とよい相関を示した。

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明の方法は、懸濁性物質が存在する水の水質をそのまま高い信頼性で測定できるので、下水、工場廃水、河川水などの水質測定に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本発明の方法で使用される装置の一例の模擬構成を示す図である。

【図 2】その受光部の構造を示す断面図である。

【図 3】散乱光スペクトルの一例を示す図である。

【図 4】本発明法による補正を行わなかった場合の COD 実測値と蛍光強度の関係を示すグラフである。

【図 5】図 4 のデータを本発明法による補正を行って得られた値と COD 実測値との相関関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0028】

- 1 試料水
- 2 励起光源
- 3 励起光
- 4 蛍光および水によるラマン散乱光
- 5 受光器
- 6 演算部
- 7 演算結果表示装置
- 51 入光部
- 52 ハーフミラー
- 54 ミラー
- 55 蛍光の波長用バンドパスフィルタ
- 56 水によるラマン散乱光波長用バンドパスフィルタ
- 57 フォトマル

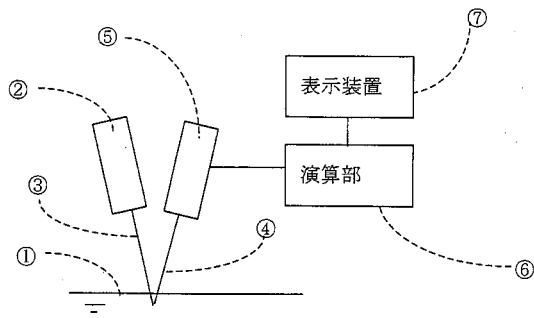
10

20

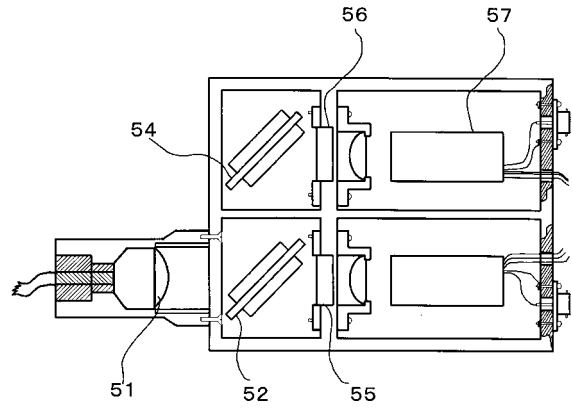
30

40

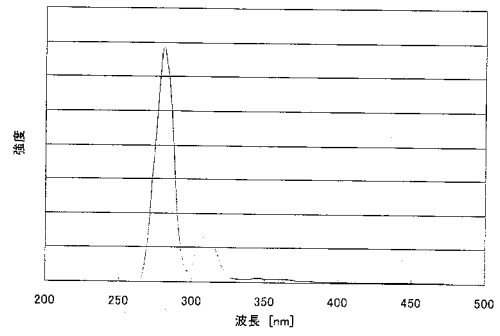
【 図 1 】



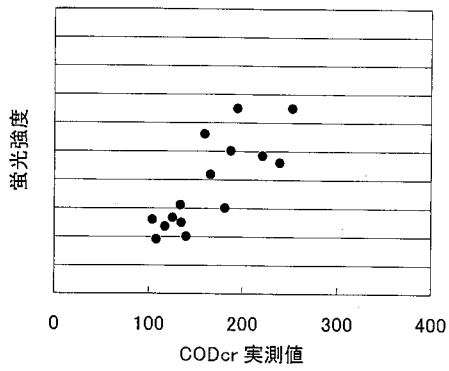
【 図 2 】



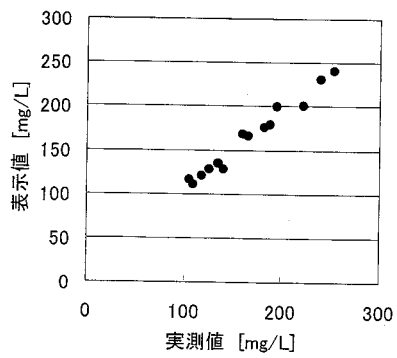
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G043 AA01 AA03 BA12 BA14 BA15 CA03 EA01 EA03 HA09 JA03
KA03 LA02 NA13