(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
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/190161 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/78 (2006.01) *C02F 1/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060321

(22) 国際出願日: 2015 年 4 月 1 日(01.04.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-122461 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高▼橋　寿和(TAKAHASHI, Toshikazu); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 岸根　義尚(KISHINE, Yoshitaka); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号　栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野　剛，外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号 日伸ビル９階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)）

(54) **Title**: METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING CONCENTRATION OF HEAVY METAL SCAVENGER

(54) 発明の名称 : 重金属捕集剤濃度の測定方法及び装置

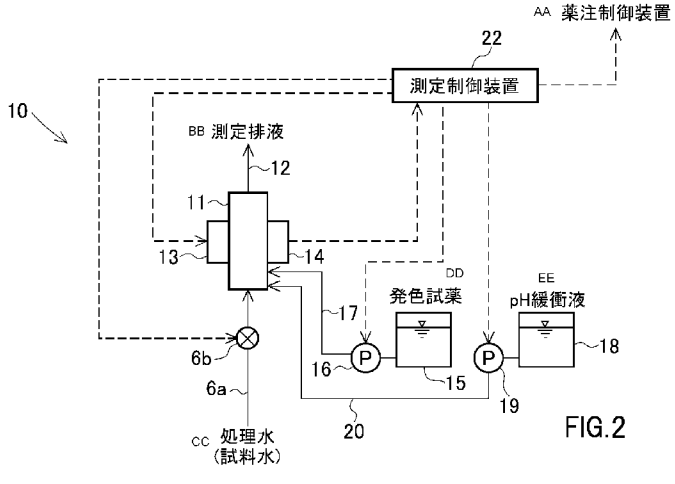


FIG.2

FIG. 2:
22 Measurement control device
AA Chemical injection control device
BB Measurement effluent
CC Treatment water (water sample)
DD Color development reagent
EE pH buffer solution

(57) **Abstract**: Provided are a measurement method and measurement apparatus by which it is possible to stably and reliably measure the concentration of a dithiocarbamate-based heavy metal scavenger in a water sample. The measurement method includes adding a heavy metal compound to a water sample that contains a dithiocarbamate-based heavy metal scavenger, developing a color by allowing the heavy metal compound to react with the dithiocarbamate-based heavy metal scavenger that remains in a waste water containing the heavy metal, then measuring the absorbance or transmittance of light having wavelengths of 400-700 nm, and measuring the concentration of the dithiocarbamate-based heavy metal scavenger in the water sample on the basis of these measurement results, wherein the pH is stabilized by adding a pH buffer solution to the water sample.

(57) 要約: 試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤物濃度を安定かつ正確に測定できる測定方法及び測定装置を提供する。ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に重金属化合物を加え、該重金属化合物と該重金属含有排水中に残留するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させた後に４００～７００ｎｍの波長の吸光度又は透過率を測定し、この測定結果に基づいて、前記試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を測定する方法において、前記試料水にｐＨ緩衝液を添加してｐＨを安定化させるジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法。

WO 2015/190161 A1

明　細　書

発明の名称 ： 重金属捕集剤濃度の測定方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、光の透過率又は吸光度に基づいて、水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を測定する方法及び測定装置に関するものである。

背景技術

[0002] メッキ排水、塗装排水等の重金属含有排水は、銅、クロム、亜鉛、鉛、マンガン、鉄、ニッケル、カドミウム等の重金属を含むものであり、これらの重金属含有排水は、水質汚濁防止法等により適切な処理を行うことが義務づけられている。

[0003] 重金属含有排水の処理法として、ジチオカルバミン酸基を主体とするキレート系重金属捕集剤を添加して、凝集沈殿処理を行う方法が知られている（特許文献１）。このジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を用いた重金属含有排水の処理方法において、重金属含有排水の水質変動にかかわらず、キレート系重金属捕集剤を定量添加して処理すると、キレート系重金属捕集剤添加量の不足や過剰添加によって処理水質が低下する。過剰添加の場合にはジチオカルバミン酸系重金属捕集剤コストが徒に嵩む。

[0004] 特許文献１には、重金属含有排水にキレート系重金属捕集剤を加えて該排水中の重金属成分を除去する方法として、該重金属含有排水にキレート系重金属捕集剤を添加し、このキレート系重金属捕集剤の添加量と、このキレート系重金属捕集剤の添加前後の該排水の酸化還元電位の変化量を測定し、この測定結果に基いて、必要添加量を決定する方法が記載されている。

[0005] キレート系重金属捕集剤は、キレート形成基（ジチオカルバミン酸基）を持ち、この基が排水中の重金属イオンと反応して不溶化物を作り沈殿を生成する。この反応時には、酸化還元電位（ＯＲＰ）が低下する。特許文献１の方法は、このＯＲＰの変化、即ち、処理対象排水へのキレート系重金属捕集剤の添加濃度を変化させるとそれに応じて、重金属捕集剤の添加濃度が高く

なるほどＯＲＰが低くなるように変化することを利用したものである。

[0006] 特許文献２には、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤が添加された重金属含有排水中の残留ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度の測定方法が記載されている。この測定方法では、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤が添加された重金属含有排水に対し、水溶性鉄塩、銅塩等の重金属化合物を添加して重金属イオンと残留ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させる。そして、４００～７００ｎｍの吸光度又は透過率を測定し、残留捕集剤を定量する。

[0007] 具体的には、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に塩化第一鉄を添加して発色させた後、この被測定液を透明な測定セル中に収容し、特定波長の光を用いて吸光度（又は透過率）を測定する。これとは別に、例えば透明液に対する特定波長の光の透過光強度とから吸光度（又は透過率）を求める。そして、予め既知濃度の試料により作成した、吸光度（又は透過率）と溶解物濃度との関係を示す検量線を用いて、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を求める。

[0008] 吸光度（又は透過率）の測定装置には、特許文献２に記載されているように、発光素子と受光素子とが測定セルを挟むように対向して配置されている透過型と、特許文献３に記載されているように反射板を用い、発光体および受光体とを同じ側に配置した反射型がある。

[0009] ところで、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤と重金属イオンの反応は、ｐＨによって変動する。そのため、被測定液の吸光度（又は透過率）は、ｐＨによって変化する。このため、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を正確に測定するためには、被測定液のｐＨに応じた検量線を用意する必要があった。

[0010] すなわち、被測定液がアルカリ性の場合には、重金属イオンの一部は、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤と反応せずに重金属水酸化物となる。そのため、重金属水酸化物が、測定セルへの入射光を吸収することにより、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤量に相当する吸光度よりも測定吸

光度が増大（又は透過率が低下）することがある。また、試料水に添加した重金属イオンが重金属水酸化物となることで消費され、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤が全量反応せず、試料水中に含有されるジチオカルバミン酸系重金属捕集剤量に相当する吸光度よりも測定吸光度が低下（又は透過率が増大）することがあり、正確にジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を測定することができなかった。

[0011] したがって、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を正確に求めるためには、被測定液のｐＨごとの検量線を作成しなければならず、連続計測装置には膨大な検量線を用意しなければならない問題があった。また、被測定液がアルカリ性の場合には、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を、正確に求めることができないという問題があった。

[0012] 特許文献1：特開２００１－３４０８７４号公報

特許文献2：特開２０１４－２８３４２号公報

特許文献3：特開２０１０－１８１１５０号公報

発明の概要

[0013] 本発明は、以上の点に鑑み、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤物濃度を正確に測定することができる測定方法及び測定装置を提供することを課題とする。

[0014] 本発明のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法は、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に重金属化合物を加え、該重金属化合物と該重金属含有排水中に残留するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させた後に４００～７００ｎｍの波長の吸光度又は透過率を測定し、この測定結果に基づいて、前記試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を測定するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法において、前記試料水にｐＨ緩衝液を添加してｐＨを安定化させることを特徴とする。

[0015] 本発明のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定装置は、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に重金属化合物を添加する添加

手段と、該重金属化合物と該重金属含有排水中に残留するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させた後に４００～７００ｎｍの波長の吸光度又は透過率を測定する測定手段と、この測定結果に基づいて、前記試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を演算する演算手段とを有するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定装置において、前記試料水にｐＨ緩衝液を添加する手段を備えたことを特徴とする。

[0016] 前記ｐＨ緩衝液は、ｐＫａ６～８の中性ｐＨ緩衝液であることが好ましい。

[0017] 前記ｐＨ緩衝液は、ｐＨ緩衝剤としてＮ－（２－アセトアミド）－２－アミノエタンスルホン酸、Ｎ－（２－アセトアミド）イミノジ酢酸、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキエチル）－２－アミノエタンスルホン酸、ビス（２－ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン、３－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、３－［４－（２－ヒドロキシエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］エタンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－モルホリノエタンスルホン酸、３－モルホリノプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－モルホリノプロパンスルホン酸、ピペラジン－１，４－ビス（エタンスルホン酸）、ピペラジン－１，４－ビス（２－ヒドロキシ－３－プロパンスルホン酸）、２－ヒドロキシ－Ｎ－トリス（ヒドロキシメチル）メチル－３－アミノプロパンスルホン酸、及びＮ－トリス（ヒドロキシメチル）－２－アミノエタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含有水することが好ましい。

[0018] 前記重金属化合物としては、水溶性の鉄塩及び／又は銅塩、特に鉄塩が好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明では、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水にｐＨ

緩衝液を添加して被測定液のｐＨを安定化させる。これにより、種々のｐＨの試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を正確に測定することができる。

[0020] ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度の演算部に、ｐＨ別の膨大な検量線データを用意することなく、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を求めることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]重金属含有排水の処理システムを示すブロック図である。

[図2]実施の形態に係るジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の測定装置のブロック図である。

[図3]測定セル部分の斜視図である。

[図4]発光部の回路図である。

[図5]受光部の回路図である。

[図6]実施の形態に係るジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法を示すフローチャートである。

[図7]実験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0023] 本発明方法及び装置は、重金属含有排水に、無機凝集剤及びジチオカルバミン酸系重金属捕集剤をこの順に添加して、該排水中の重金属を該捕集剤と反応させて不溶化させる重金属含有排水の処理方法において、該捕集剤濃度を測定する場合に採用するのに好適である。

[0024] この重金属含有排水としては、鉄鋼や半導体及び自動車製造のメッキ工程、清掃工場や発電所の洗煙、集塵工程、電池、硝子製造工程、金属加工工程、産業廃棄物処理場の埋立浸出水などからの排水が例示されるが、これに限定されない。

[0025] この重金属含有排水中の重金属としては、水銀、カドミウム、砒素、鉛、

６価クロム、セレン、銅、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル、スズ、コバルトなどが例示されるが、これに限定されない。

[0026] 重金属含有排水中の重金属イオン濃度は、通常は約１００ｐｐｍ以下、例えば１～５０ｐｐｍ程度であるが、これに限定されない。

[0027] ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤としては、ジチオカルバミン酸塩、ジアルキルジチオカルバミン酸塩、シクロアルキルジチオカルバミン酸塩、ピペラジンビスジチオカルバミン酸塩、テトラエチレンペンタミンジチオカルバミン酸塩、ポリアミンのジチオカルバミン酸塩などが例示されるが、これに限定されない。なお、これらの１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0028] 重金属含有排水にジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を添加して好ましくはゆっくりと撹拌することにより、不溶化物が生成する。

[0029] この不溶化物含有液に対し無機凝集剤及び高分子凝集剤を添加し、好ましくはゆっくりと撹拌し、無機凝集剤によりこの不溶化物を凝集させ、高分子凝集剤によりフロックを粗大化させることが可能となる。

[0030] 無機凝集剤としてはＰＡＣ、硫酸アルミニウム、塩化鉄（Ｉ）、塩化鉄（II）、硫酸鉄（Ｉ）、ポリ硫酸鉄（II）などを用いることができる。高分子凝集剤としては、アニオン性の高分子凝集剤であるアクリルアミドのホモポリマー、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドのコポリマー、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドと２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸のターポリマーなどを使用することができる。

[0031] 上記の通り、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の添加によって生成した不溶化物を含有する液に、必要に応じて無機凝集剤及び高分子凝集剤を添加して凝集処理した後に、固液分離処理する。この固液分離処理水に対し、重金属化合物を添加して発色させ、該処理水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を測定する。

[0032] 重金属捕集剤添加水に対し添加され、残留捕集剤と反応して発色する重金属化合物（発色試薬）としては、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}

、Ni^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}などの硫酸塩、塩酸塩等の水溶性塩が挙げられるが、発色の度合や分析作業終了後の放流時に特段の処理が不要となることからFe^{2+}又はFe^{3+}の塩例えば塩化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄が好適である。

[0033] 一般に、上記ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の希薄水溶液に上記重金属化合物を添加した場合、該重金属化合物の添加量が増加するほど発色が濃くなるが、水中の捕集剤の全量と添加重金属化合物とが反応する当反応量以上になると、重金属化合物添加量を多くしても発色はそれ以上濃くならない。従って、本発明において、水中の残留捕集剤濃度を定量するときには、上記の当反応量以上（例えば当反応量の１～１０倍、特に１．５～５倍程度）に重金属化合物（発色試薬）を添加することが好ましい。通常は、試料水に対し重金属化合物（発色試薬）を２０ｍｇ／Ｌ以上特に５０ｍｇ／Ｌ以上、例えば２０～２００ｍｇ／Ｌ特に５０～１５０ｍｇ／Ｌ添加することが望ましい。

[0034] 本発明では、重金属を含有する試料水に対し、上記発色用重金属化合物だけでなく、ｐＨ緩衝液を添加してｐＨを安定化させる。特に、ｐＨを６～８に安定化させると、測定感度が良好となる。そのため、このｐＨ緩衝液中のｐＨ緩衝剤としては、酸解離定数ｐＫａ６～８特に６～７のｐＨ緩衝剤が好適である。

[0035] また、重金属含有排水には、カルシウムやマグネシウム等の金属類を多量に含有する場合がある。これらの金属類は、ｐＨ緩衝液と反応することで、ｐＨ緩衝能を低下させる。そのため、ｐＨ緩衝液中のｐＨ緩衝剤は、金属類との反応性の乏しいｐＨ緩衝剤であることが好適である。具体的には、ｐＨ緩衝剤としては、Ｎ－（２－アセトアミド）－２－アミノエタンスルホン酸、Ｎ－（２－アセトアミド）イミノジ酢酸、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキエチル）－２－アミノエタンスルホン酸、ビス（２－ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン、３－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、３－［４－（２

－ヒドロキシエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］エタンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－モルホリノエタンスルホン酸、３－モルホリノプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－モルホリノプロパンスルホン酸、ピペラジン－１，４－ビス（エタンスルホン酸）、ピペラジン－１，４－ビス（２－ヒドロキシ－３－プロパンスルホン酸）、２－ヒドロキシ－Ｎ－トリス（ヒドロキシメチル）メチル－３－アミノプロパンスルホン酸、及びＮ－トリス（ヒドロキシメチル）－２－アミノエタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種が好適であるが、これに限定されない。

[0036] ｐＨ緩衝剤は、試料水をｐＨ６～８程度の中性にｐＨ調整できればよく、濃度の限定はない。なお、ｐＨ緩衝液を高濃度にする程ｐＨ緩衝能が高くなるので、通常はｐＨ緩衝剤の濃度を１０～４０質量％とし、試料水中に０．５～２質量％添加するのが好ましい。

[0037] ｐＨ緩衝液は、重金属化合物（発色試薬）よりも先に試料水に添加されることが好ましい。試料水のｐＨが変動すると、重金属捕集剤と発色用重金属化合物との反応率が変動するために、濃度測定結果に誤差が生じるおそれがある。

[0038] これに対し、発色用重金属化合物を添加する前に、ｐＨ緩衝液を添加することで、試料水のｐＨによらず、試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を正確に測定できる。

[0039] ｐＨ緩衝剤及び重金属化合物を添加して吸光度又は透過率を測定した後、予め求めておいた検量線（又は検量関係）に基づいて重金属捕集剤添加水中の残留捕集剤濃度を求める。この検量線（又は検量関係）は、濃度既知の捕集剤水溶液に当反応量以上の重金属化合物を添加して測定した吸光度又は透過率によって求められるものである。本発明では、この検量線（又は検量関係）としてｐＨ６～８程度の範囲のものを用意しておけば足りる。

[0040] 吸光度又は透過率の測定は、不溶化物の影響を排除するために、不溶化物

などの濁質を除去した後に行うことが好ましい。重金属化合物（発色試薬）が固液分離処理後の処理水に添加された場合には、そのまま吸光度を測定することができるが、固液分離前の重金属捕集剤添加水に重金属化合物が添加される場合には、吸光度測定前に別途、沈降分離や濾過などによって濁質を除去することが望ましい。

[0041] このようにして求めた重金属捕集剤添加水中の捕集剤濃度に基づいて、前記無機凝集剤による凝集処理液に対して添加するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の添加量を制御することができる。

[0042] 吸光度又は透過率の測定波長は４００～７００ｎｍ、好ましくは４００～６６０ｎｍ、特に好ましくは４００～５００ｎｍである。波長がこの範囲より短くなると、排水中の他の有機化合物の影響を受けたり、また、感度も低くなる。波長がこの範囲より長くなると感度が低くなる。

[0043] 以下、重金属含有排水にジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を添加して固液分離した固液分離処理水中の捕集剤濃度に基づいて排水への捕集剤添加量を制御する排水処理方法のフローの一例について図１を参照して説明する。

[0044] 図１において、重金属含有排水は、反応槽１、凝集槽２、沈殿槽３、処理水槽４の順に流れる。反応槽１中に導入した重金属含有排水に薬注ポンプ８で、タンク７中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤水溶液を添加し、攪拌機（図示略）で撹拌して重金属と捕集剤とを反応させ、不溶化物を生成させる。反応槽１内の不溶化物含有液は、凝集槽２に導入され、無機凝集剤および高分子凝集剤が添加装置２ａ，２ｂにより添加され、液中の不溶化物を凝集させると共に、凝集フロックを粗大化させる。粗大化したフロックを含む水は、沈殿槽３で固液分離処理され、沈降した汚泥は沈殿槽３の底部から抜き出され、脱水処理工程に送られる。沈殿槽３の上澄水は、処理水として処理水槽４に導入される。

[0045] この処理水の大部分は、水中ポンプ５から配管６を介して系外に送水される。また、処理水の一部は、配管６から分岐した配管６ａ及びバルブ６ｂを介してジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度測定装置１０（以下、濃度測

定装置１０）に供給され、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度が測定される。

[0046] この測定結果に応じて、薬注制御装置９が薬注ポンプ８の吐出量を制御し、反応槽１に添加する重金属捕集剤水溶液の量が制御される。薬注制御装置９は、処理水中の重金属捕集剤の濃度が、予め設定した値よりも大きい場合は、薬注ポンプ８によるジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の薬注量を所定量だけ減少させる。一方、処理水中の重金属捕集剤濃度が、予め設定した値よりも小さい場合には、薬注ポンプ８による薬注量を所定量増加させる。薬注量の増減方法は特に限定されないが、薬注ポンプ８のオン・オフのタイミングを調整したり、薬注ポンプ８に供給する電流の周波数を調整したりすればよい。薬注量を変更した後、所定時間待機し、この所定時間経過後に再度処理水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を測定し、その結果に応じて薬注量を調整する。

[0047] 濃度測定装置１０に取り込まれた処理水のうち、重金属捕集剤の濃度測定に利用しない余剰のものは、処理水槽４へ返送する。また、測定排液は排液処理系（図示略）に送られて処理される。

[0048] ＜濃度測定装置１０＞

図２は、濃度測定装置１０の一例を説明するブロック図、図３はセル部分の概略斜視図である。

[0049] 前記配管６ａから試料水としての処理水が導入されるようにセル１１が設けられている。セル１１の下面に試料水導入用の前記配管６ａが接続され、上面に測定排液の排出用の配管１２が接続されている。

[0050] セル１１の１対の側面は、アクリル、ガラス、石英等の透明材料にて構成されている。このセル１１を挟んで一方の側に発光素子１３ａを有した発光装置１３が配置され、他方の側に受光素子１４ａを有した受光装置１４が配置されている。

[0051] セル１１の該他方の側面に反射材を設け、セル１１の一方の側面に対峙させて発光装置１３及び受光装置１４を配置した反射型セルを用いてもよい。

[0052] セル１１には、タンク１５内の重金属化合物水溶液よりなる発色試薬液が、ポンプ１６及び配管１７により導入可能とされている。また、セル１１には、ｐＨ緩衝液がタンク１８、ポンプ１９及び配管２０により導入可能とされている。

[0053] これらのポンプ１６，１９と、発光装置１３と、前記バルブ６ｂは、測定制御装置２２によって制御される。受光装置１４の検出信号は、該測定制御装置２２に入力され、試料水（処理水）中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度が演算される。この演算結果が前記薬注制御装置９に与えられる。

[0054] セル１１、発光装置１３、受光装置１４等の好ましい形態を次に説明する。

[0055] 測定セル１１は、内面の反射を防ぐため、光透過部以外は、黒色の材質で形成されることが好ましい。

[0056] セル１１の大きさの一例は、光透過用透明部の肉厚２ｍｍ程度、セル左右幅Ｔ５０ｍ程度、セル奥行幅Ｗ４ｍｍ程度、セル高さＨ８ｍｍ程度、セル１１の容量１．６ｍＬ程度であるが、これに限定されない。

[0057] ＜発光装置１３＞

発光装置１３は、図３に示すように、発光素子１３ａおよび回路基板（図示せず）がケース１３ｂ内に収容されものである。この回路基板には、電源供給コネクタが設置されており、電源供給ケーブル１３ｃが接続される。

[0058] 発光素子１３ａの発光波長は、可視光領域を含んでいれば特に限定されない。発光素子１３ａとしては、例えば白色発光ダイオード（白色ＬＥＤ）を用いることができる。発光素子１３ａの前面にフィルターを設置して測定波長を調整しても良い。発光素子１３ａの前面にレンズを配置し、光拡散や集光してもよい。

[0059] 発光素子１３ａへの通電回路は、図４に示すように、発光素子１３ａ及び可変抵抗器１３ｄから構成される。可変抵抗器１３ｄは、抵抗値選択式の抵抗器であっても良い。可変抵抗器１３ｄの抵抗値を調整することにより、発光素子１３ａに流れる電流が調整され、発光強度が調整される。なお、図４

に示す電源電圧Ｖｃｃを調整して、発光素子１３ａに流れる電流を調整し、発光強度を調整してもよい。

[0060] ＜受光装置１４＞

受光装置１４は、図３に示すように、受光素子１４ａおよび回路基板（図示せず）がケース１４ｂ内に収容されたものである。この、内部回路基板には、電源供給コネクタが設置されており、電源供給ケーブル１４ｃが接続される。

[0061] 図５に示すように、この実施の形態では、受光装置１４には、３個の受光素子としてのフォトダイオードＤ１～Ｄ３と、可視光域の光の波長体を３分割（５９０ｎｍ～７２０ｎｍ、４８０ｎｍ～６００ｎｍ、４００ｎｍ～５４０ｎｍ）して得られる、レッド・グリーン・ブルー領域成分の光（以下、順に、赤色帯域光、緑色帯域光、青色帯域光という）を夫々選択的に通過させる、赤色（Ｒ）フィルタ、緑色（Ｇ）フィルタ、青色（Ｂ）フィルタと、を有する。

[0062] 受光装置１４の内部回路は、図５に示すように、フォトダイオードＤ１、Ｄ２、Ｄ３を流れる電流を主回路Ｃ１～Ｃ３で増幅すると共に電圧に変換し、この電圧をオペアンプＯ１～Ｏ３で増幅し演算処理装置１４ｄに与えるように構成されている。この演算処理装置１４ｄは、受光装置１４に設置されているが、前記測定制御装置２２に設置されてもよい。

[0063] 受光素子は、フォトダイオードに限らず、フォトトランジスタ、太陽電池などを用いても良い。

[0064] ＜演算処理装置１４ｄ＞

演算処理装置１４ｄは、特定の演算処理を行う演算部と、重金属捕集剤の種類毎に、赤、緑、及び青色帯域光における各光透過率（吸光度）と、重金属捕集剤との関係を示す検量線に関するデータ等を記憶する記憶部と、重金属捕集剤の濃度を送信する送信部とを有する。

[0065] 演算部は、受光装置１４から出力された、赤、緑、及び青色帯域光の強度信号に基づいて、各帯域光についての時間平均強度を算出することができる

。また、演算部は、特定色が吸収された光の透過光強度から吸収のない光の透過光強度を差し引いて、赤、緑及び青色帯域光における、ベースライン補正をした吸光度（又は光透過率）を算出することもできる。

[0066] 演算部は、赤、緑、及び青色帯域光における、吸光度（又は光透過率）から重金属捕集剤の濃度を算出することもできる。具体的には、記憶部に光透過率と重金属捕集剤濃度との関係を示す検量線が記憶されており、吸光度又は光透過率から重金属捕集剤の濃度を算出することができる。

[0067] ＜測定制御装置２２＞

測定制御装置２２は、処理水をセル１１内に通流させるタイミング、タンク１８内のｐＨ緩衝剤をセル１１内に添加するタイミング、及びタンク１５内の発色試薬をセル１１内に添加するタイミングを制御する。また、演算処理装置１４ｄから送られてきた処理水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度データを記録するとともに、この処理水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度を示す信号を薬注制御装置９に送信する。

[0068] 測定制御装置２２は、演算機能を備える素子、半導体メモリ等の記憶素子を有する。記憶素子は、不揮発メモリが好ましい。例えば、演算機能を備える素子は、マイクロコントローラ、マイクロプロセッサ、ＦＰＧＡ等を用いることができ、記憶素子はＥＥＲＯＭ、フラッシュメモリ、ハードディスク等で構成できる。記憶素子内には、ＯＳや、以下で説明する濃度測定法に関する各工程を実行するプログラム等が格納されている。

[0069] このプログラムに従って、試料水（処理水）中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤濃度の測定プロセスについて次に説明する。なお、図６はこのプロセスの一例を示すフローチャートである。

[0070] まず、処理水を配管６ａからセル１１内に通流させる。流量や流す時間については、特に限定されないが、例えば、３３ｍＬ／分の流量で３分間程度通流させる。その後、処理水の流通を停止する。そして、処理水で満たされたセル１１に対し発光装置１３から１分間、光を照射する。

[0071] 演算処理装置１４ｄは、この約１分間にわたり受光装置１４が受光した光

の強度を平均して赤、緑、及び青色帯域光の光強度を算出する。これにより、発色試薬添加前の処理水の吸光度又は光透過率を測定することができる。

[0072] 次に、ポンプ１９を所定時間作動させ、処理水で満たされたセル１１内にｐＨ緩衝液を所定量添加して、処理水のｐＨを安定化させた後、ポンプ１６を所定時間作動させ、セル１１内に発色試薬を所定量添加する。発色試薬を添加してから所定時間静置して発色反応が十分に進行した後、処理水と同様の方法で吸光度又は光透過率測定を行う。

[0073] 演算処理装置１４ｄは、発色試薬添加前の処理水についての測定結果と、発色試薬を添加した測定対象液についての測定結果を用いて、吸光度を算出する。

[0074] セル１１内の測定対象液が、塩化第一鉄等の発色試薬の添加により、黄色に発色している場合には、この測定対象液は、赤色帯域光と緑色帯域光をほとんど吸収せず、補色光である青色帯域光のみを吸収する。そのため、吸光度又は透過率は、青色帯域光のみから求めることができる。

[0075] 測定対象液が、例えば、青色に発色している場合には、この測定対象液は、青色帯域光をほとんど吸収せず、赤色帯域光と緑色帯域光を吸収する。そのため、吸光度又は透過率は、赤色帯域光及び緑色帯域光のみから求めることができる。

[0076] 測定対象液が、塩化第一鉄等の発色試薬の添加により、白色、茶色、黒色等に発色している場合には、この測定対象液は、赤色帯域光、緑色帯域光、青色帯域光の全ての波長帯域の光を吸収する。そのため、重金属捕集剤の濃度に応じて、波長帯域を選択して、重金属捕集剤の濃度を算出すればよい。

実施例

[0077] ［実施例１］

ｐＨの異なる下記の７種類のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤水溶液を調製して試料水とし、この試料水にｐＨ緩衝液を添加して吸光度を測定した。

＜ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤水溶液＞

純水に水酸化ナトリウムを溶解して、ｐＨを６、７、８、９、１０、１１又は１２に調整した水酸化ナトリウム水溶液を作成し、各水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれジチオカルバミン酸系重金属捕集剤（ウェルクリン（登録商標）（栗田工業株式会社製））を濃度が１０ｍｇ／Ｌとなるように添加した。

[0078] 各水溶液５０ｍＬにｐＨ緩衝液として、ピペラジン－１，４－ビス（エタンスルホン酸）（ＰＩＰＥＳ）２０質量％濃度水溶液を５ｍＬ添加して試料水とした。なお、ｐＨ緩衝剤水溶液は、水酸化ナトリウムを用いて、ｐＨ６．５に調整した。

[0079] 各試料水について、緑色帯（４８０ｎｍ～６００ｎｍ）の光透過率G_0を測定した。この光透過率を１００％とした。

[0080] 次に、各試料水５５ｍＬに発色試薬として、塩化鉄（Ｉ）の０．０２５質量％水溶液を１ｍＬ添加した。発色試薬を添加して、６分経過後、各液の緑色帯（４８０ｎｍ～６００ｎｍ）の光透過率G_1をそれぞれ測定し、吸光度を下記式により演算した。結果を図７に示す。

[0081] 吸光度$ABS = Log_{10}(G_0 / G_1)$

[0082] ［実施例２］

ｐＨ緩衝液として２－モルホリノエタンスルホン酸（ＭＥＳ）の２０質量％濃度水溶液を５ｍＬ添加した他は実施例１と同様にして光透過率を測定し、吸光度を演算した。結果を図７に示す。

[0083] ［比較例１］

ｐＨ緩衝液を何も添加しなかったこと以外は実施例１と同様にして光透過率を測定し、吸光度を演算した。結果を図７に示す。

[0084] ＜考察＞

図７に示すように、試料水にｐＨ緩衝液を添加しない比較例１の場合、試料水のｐＨによって吸光度が変化する。これに対し、ｐＨ緩衝液を添加した実施例１，２では、吸光度は試料水ｐＨに関わりなく殆ど一定である。なお、ｐＨ６未満の試料については、ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤が分解

するために、比較検討を行えないため、実施しなかった。しかしながら、試料水のｐＨを調整することで、ｐＨ６未満の試料水についてもジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を正確に測定することができる。

[0085] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１４年６月１３日付で出願された日本特許出願２０１４－１２２４６１に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に重金属化合物を加え、

該重金属化合物と該重金属含有排水中に残留するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させた後に４００～７００ｎｍの波長の吸光度又は透過率を測定し、

この測定結果に基づいて、前記試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を測定するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法において、

前記試料水にｐＨ緩衝液を添加してｐＨを安定化させることを特徴とするジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法。

[請求項2] 請求項１において、前記ｐＨ緩衝液は、ｐＫａ６～８の中性ｐＨ緩衝液であることを特徴とするジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法。

[請求項3] 請求項２において、前記ｐＨ緩衝液は、ｐＨ緩衝剤としてＮ－（２－アセトアミド）－２－アミノエタンスルホン酸、Ｎ－（２－アセトアミド）イミノジ酢酸、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキエチル）－２－アミノエタンスルホン酸、ビス（２－ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン、３－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、３－［４－（２－ヒドロキシエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］エタンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－［４－（２－ヒドロキシルエチル）－１－ピペラジニル］プロパンスルホン酸、２－モルホリノエタンスルホン酸、３－モルホリノプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－モルホリノプロパンスルホン酸、ピペラジン－１，４－ビス（エタンスルホン酸）、ピペラジン－１，４－ビス（２－ヒドロキシ－３－プロパンスルホン酸）、２－ヒドロキシ－Ｎ－トリス（ヒドロ

キシメチル）メチル－３－アミノプロパンスルホン酸、及びＮ－トリス（ヒドロキシメチル）－２－アミノエタンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含有水することを特徴とするジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法。

[請求項4] 請求項１ないし３のいずれか１項において、前記重金属化合物が水溶性の鉄塩及び／又は銅塩であることを特徴とするジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定方法。

[請求項5] ジチオカルバミン酸系重金属捕集剤を含有する試料水に重金属化合物を添加する添加手段と、

該重金属化合物と該重金属含有排水中に残留するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤とを反応させて発色させた後に４００～７００ｎｍの波長の吸光度又は透過率を測定する測定手段と、

この測定結果に基づいて、前記試料水中のジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度を演算する演算手段と

を有するジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定装置において、

前記試料水にｐＨ緩衝液を添加する手段を備えたことを特徴とするジチオカルバミン酸系重金属捕集剤の濃度測定装置。

[図1]

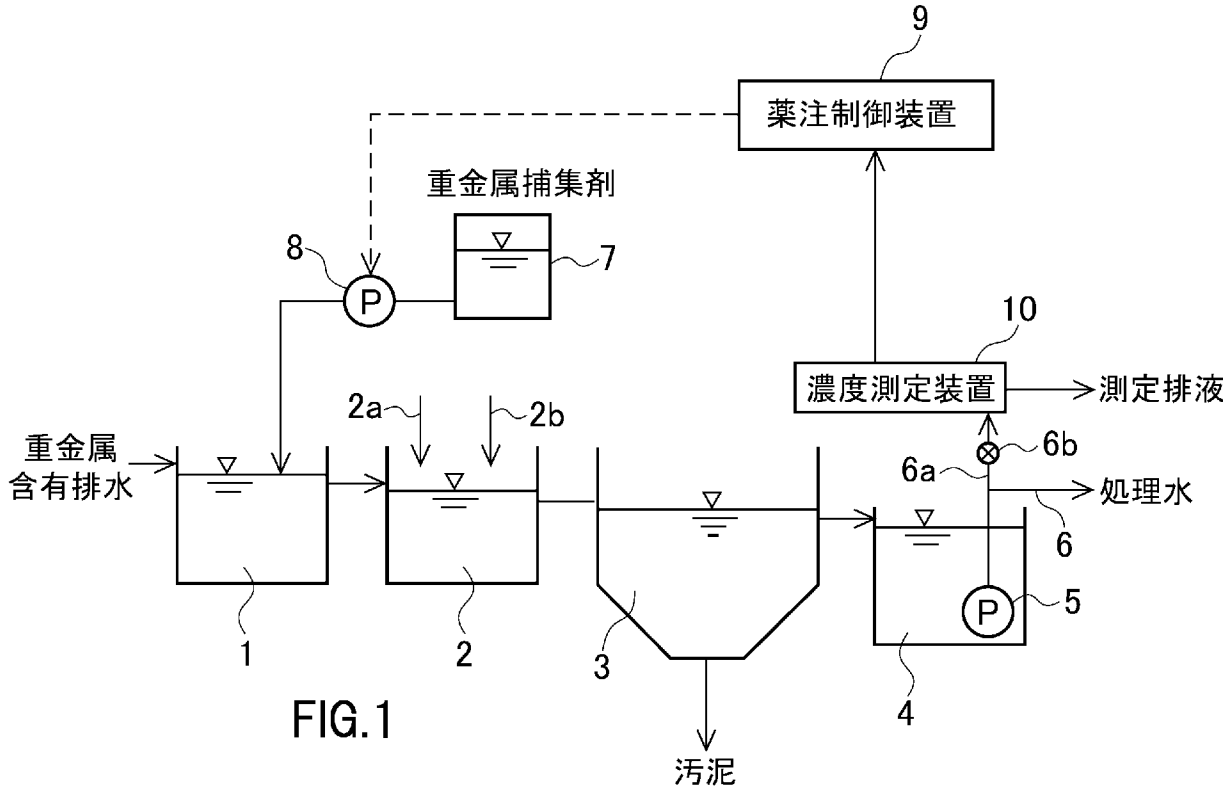


FIG.1

[図2]

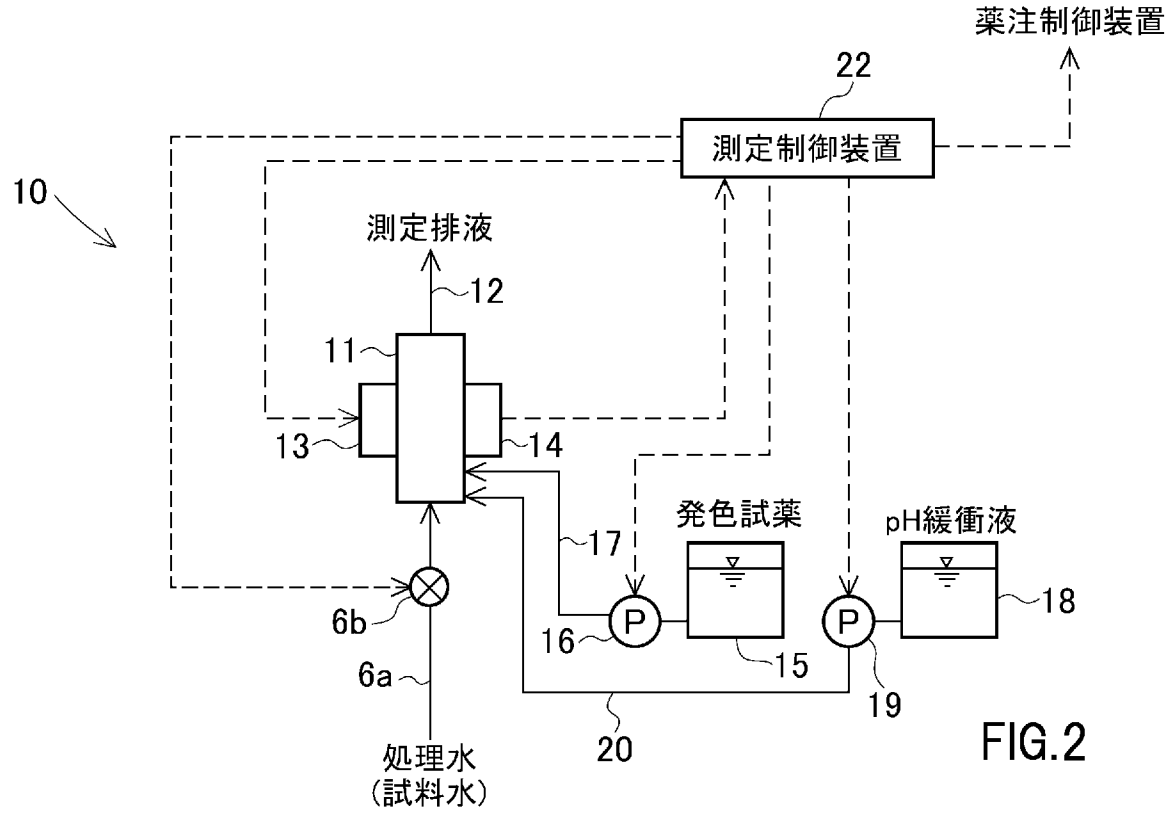


FIG.2

[図3]

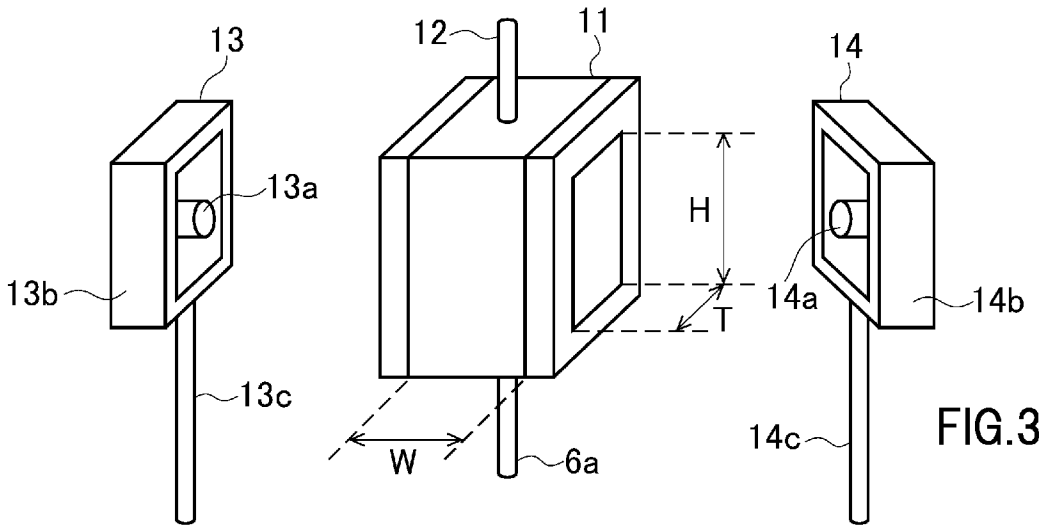


FIG.3

[図4]

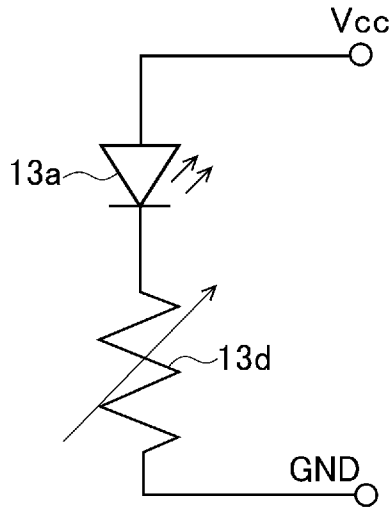


FIG.4

[図5]

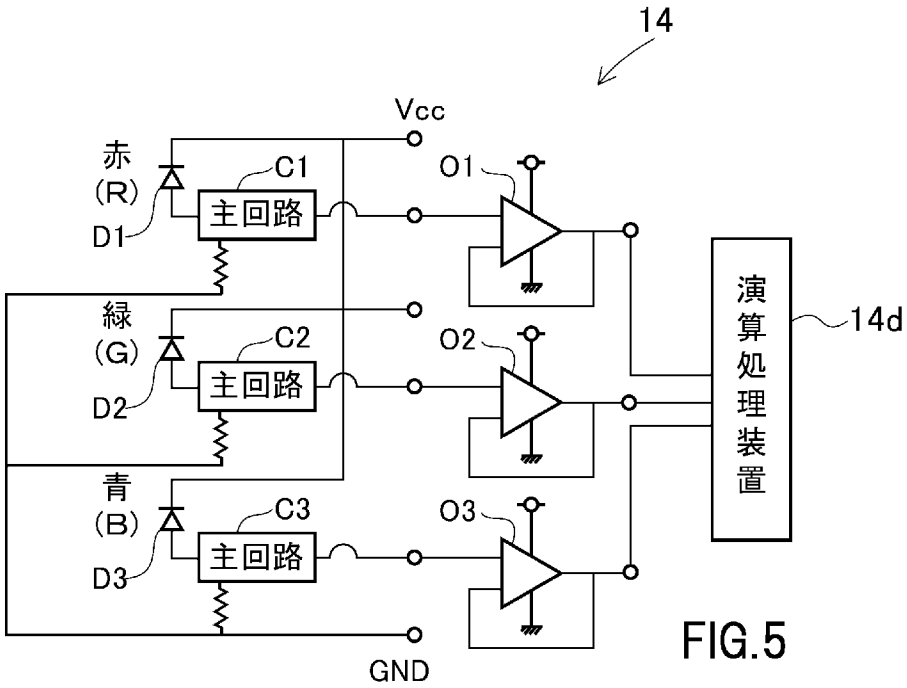


FIG.5

[図6]

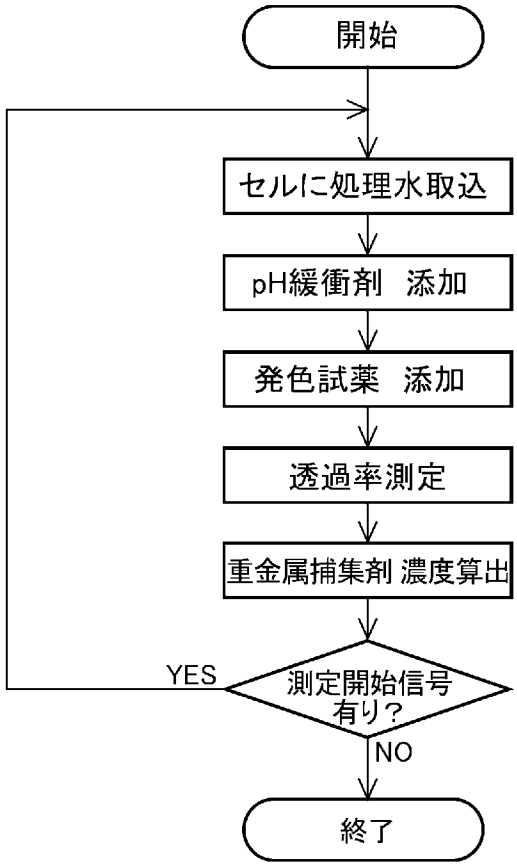


FIG.6

[図7]

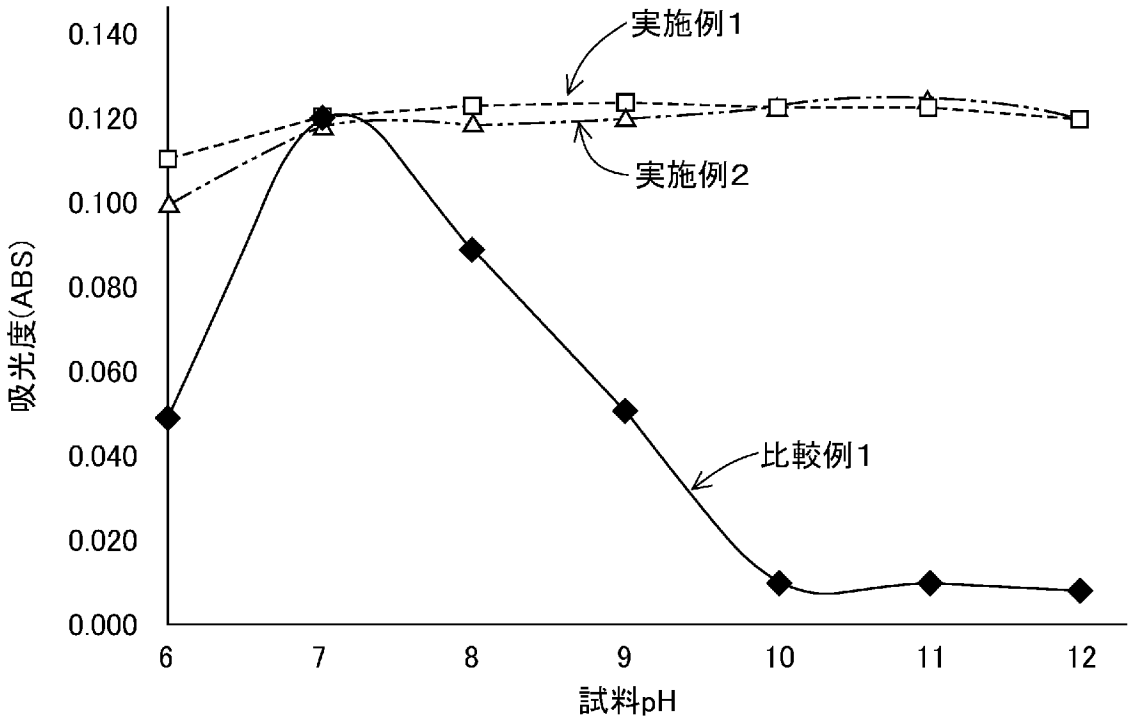

実施例1
実施例2
比較例1
吸光度(ABS)
0.140
0.120
0.100
0.080
0.060
0.040
0.020
0.000
6
7
8
9
10
11
12
試料pH

FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N21/78(2006.01)i, *C02F1/62*(2006.01)i

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)
G01N21/77-21/78, G01N31/00-31/22, C02F1/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2014-28342 A (Kurita Water Industries Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims 1 to 7; paragraphs [0044] to [0050], [0066]; fig. 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 2008-537144 A (Specialty Assays, Inc.), 11 September 2008 (11.09.2008), claim 9; paragraphs [0029], [0030] & US 2006/0234384 A1 & WO 2006/113477 A2 & EP 1872122 A2 & CA 2603303 A1	1-5
Y	WO 2014/061623 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), paragraphs [0050], [0051] (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
09 June 2015 (09.06.15)	23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-238598 A (Asahi Kasei Corp.), 27 August 2002 (27.08.2002), paragraphs [0014], [0017] (Family: none)	1-5
A	US 2002/0003112 A1 (Josh H. Golden), 10 January 2002 (10.01.2002), C1-3 & WO 2002/004362 A1 & EP 1301439 A1 & CN 1449362 A	1-5
A	JP 2012-161724 A (Kurita Water Industries Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1 to 5; paragraph [0034] & CN 102627346 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６０３２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N21/78(2006.01)i, C02F1/62(2006.01)i

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））

Int.Cl.　G01N21/77-21/78, G01N31/00-31/22,C02F1/62

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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）

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	JP 2014-28342 A (栗田工業株式会社) 2014.02.13, 請求項 1-7,[0044]-[0050][0066],図２（ファミリーなし）	１－５
Y	JP 2008-537144 A (スペシャルティー アッセイズ，インコーポレーテッド) 2008.09.11, 請求項 9,[0029][0030] & US 2006/0234384 A1 & WO 2006/113477 A2 & EP 1872122 A2 & CA 2603303 A1	１－５
Y	WO 2014/061623 A1 (和光純薬工業株式会社) 2014.04.24, [0050][0051]（ファミリーなし）	１－５

☑　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。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０６．２０１５	２３．０６．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｗ　９５１５
伊藤　裕美
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５０

Ｃ（続き）．　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
A	JP 2002-238598 A (旭化成株式会社) 2002.08.27, [0014][0017] (ファミリーなし)	１－５
A	US 2002/0003112 A1 (Josh H. Golden) 2002.01.10, C1-3 & WO 2002/004362 A1 & EP 1301439 A1 & CN 1449362 A	１－５
A	JP 2012-161724 A (栗田工業株式会社) 2012.08.30, 請求項 1-5,[0034] & CN 102627346 A	１－５