

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4367240号
(P4367240)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日 (2009.9.4)

(51) Int. Cl.	F 1
GO 1 N 35/10 (2006.01)	GO 1 N 35/06 F
CO 2 F 1/00 (2006.01)	CO 2 F 1/00 Z A B V
GO 1 N 1/00 (2006.01)	GO 1 N 1/00 1 O 1 N

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-166476 (P2004-166476)	(73) 特許権者	000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
(22) 出願日	平成16年6月4日 (2004.6.4)	(74) 代理人	100085464 弁理士 野口 繁雄
(65) 公開番号	特開2005-345315 (P2005-345315A)	(72) 発明者	矢幡 雅人 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会社島津製作所内
(43) 公開日	平成17年12月15日 (2005.12.15)		
審査請求日	平成19年1月16日 (2007.1.16)	審査官	▲高▼見 重雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動水質計測器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料水中の特定成分濃度を測定する分析部、前記分析部へ試料供給チューブを介して試料水を供給する試料採水部、及び前記試料採水部の動作を制御する制御部を備えた自動水質計測器において、

前記試料供給チューブは試料採水部が採取した試料水を分析部へ送液し、分析部側から試料採水部まで洗浄用の水又は試薬を送液できるように試料採水部と分析部との間に固定されており、

前記分析部は前記試料供給チューブに酸溶液又はアルカリ溶液からなる洗浄用試薬を流す機構を備えており、

前記試料採水部は試料採水部内の液を外部に排出する機構を備えており、

前記制御部は、試料採水前及び／又は後に、前記分析部から前記チューブに洗浄用試薬を流すように制御することを特徴とする自動水質計測器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排水、下水、環境水、プラント用水などの試料水中に含まれる成分の測定、検査又は管理のための水質分析計に関し、例えば、試料水中に含まれる全窒素 (TN)、全リン (TP)、有機汚濁物質の少なくとも 1 つを測定することのできる水質分析計に関する。

【背景技術】**【0002】**

我が国においては水中の有機汚濁物質、窒素化合物、リン化合物を測定する方法は、JISのK0102環境庁告示140号によって公的に規格化されている。

水質分析計の分析方法は、まず試料水中の窒素化合物を硝酸イオンに、リン化合物をリン酸イオンに変換する。

窒素化合物の計測は、pHを2～3に調整し波長220nmでの紫外線吸光度を測定することで計測される。

【0003】

一方、リン化合物の計測は、リン酸イオンが特有の光吸収を持たないので、発色剤としてモリブデン酸アンモニウム溶液とL-アスコルビン酸溶液を添加して発色させ、波長880nmでの吸光度を測定している。

【0004】

また、我が国においては、水質環境保全のために、閉鎖性海域に流入する工場排水に対し、有機汚濁物質についてはすでに総量規制が実施され、UV（紫外線）計、TOC（全有機炭素）計、BOD（生物化学的酸素要求量）計、COD（化学的酸素要求量）計などが公定法として採用されている。その中でもUV計は構成の簡素さにより最も普及している。

【0005】

水質分析を行なう際は、装置に備えた試料採水部により、排水や下水、環境水をくみ上げて分析部に供給する（特許文献1参照。）。しかし、水質分析計の試料採水部は、例えば排水や下水などを採取した場合には、その内部に試料水中に含まれる有機性汚濁物質が付着して蓄積したり、また、微生物膜（例えば、スライムなど）が付着し、試料水に含まれる栄養分や日光によって成長してしまったりすることがある。また、通常自動水質計測器の試料採水時において、試料採水後の採水チューブは、次測定の試料採水まで採水チューブ内は試料又は水で満たされている状態であり、これら試料水による試料採水部の汚れは、人手による定期的な洗浄によって除去している。

【特許文献1】特開2001-296290号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

自動水質計測器の試料採水部が試料又は水で常に満たされている場合、試料採水後の供給チューブの内壁には試料中の成分などが付着することにより、次回測定時にコンタミとしての影響を受け、分析上精度よく計測できないなどの問題があった。

これまで実施していたように測定毎に試料供給チューブを手動で洗浄する場合は、労力と時間を要する。また、連続分析装置の場合には、洗浄中は測定装置を停止しなければならないため、測定データを得ることのできない期間、すなわち欠測期間が生じて連続分析に支障をきたす。

そこで本発明は、試料採水部の内部において供給チューブを自動洗浄することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明は、試料水中の特定成分濃度を測定する分析部、前記分析部へ試料供給チューブを介して試料水を供給する試料採水部、及び前記試料採水部の動作を制御する制御部を備えた自動水質計測器において、前記制御部は、試料採水前及び／又は後に、前記チューブに洗浄用試薬を流すように制御することを特徴とする。

チューブを洗浄する前記試薬の一例は、酸及び／又はアルカリ溶液である。

その洗浄用試薬として、測定に用いられる試薬を兼用してもよい。

試料採水前及び／又は後とは、試料採水前と後の一方又は両方の意味を表しており、酸及び／又はアルカリ溶液も同様に一方又は両方の意味を表している。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0008】

試料採水時の前及び／又は後に、試料供給チューブを試薬によって洗浄することを機械で制御し、自動化することによって、次回測定時のコンタミとしての汚れの影響を防ぐことができる。

また、洗浄する試薬を試料分析に用いる試薬と同じものを用いることによって、装置の構成を簡略化できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1は一実施例の水質分析計の試料採水部を概略的に示した断面図である。

10

この実施例では、オンラインTOC計における試料採水部を説明する。

この試料採水部1は中央部に採水容器2の約半分の高さをもつ仕切り板4を備え、この仕切り板4により、試料水を採取する試料採取部2aと、採取された試料を攪拌し均一化してTOC計測部19へ供給するホモジナイザ2bとに分けられている。

破線で示された部材10はストレーナであり、試料採取時に試料採取部2aからホモジナイザ2bへ仕切り板4を越えて流れ込む試料水中のゴミを取り除く。

【0010】

6は試料水を採水容器2に供給する供給チューブであり、採水容器2の試料採取部2a側面に取り付けられている。8、16はそれぞれ試料採取部2a及びホモジナイザ2bの試料水などを外部に排出するための排水管であり、これらはそれぞれ電磁弁9、17によって開閉されるようになっている。

20

【0011】

ホモジナイザ2bの側面下方には、TOC計測部19に試料水を供給するための試料供給チューブ12が取り付けられている。TOC計測部19は試料供給チューブ12から供給された試料水を測定部へ導くことができるとともに、試料供給チューブ12に逆方向に洗浄用の水又は試薬を流すことができるようになっている。14はホモジナイザ2b内で試料水を攪拌して均一化させる攪拌器であり、攪拌器14はモータ(図示略)によって回

【0012】

ホモジナイザ2bの側面上方からは、洗浄水噴出手段として純水を先端より噴出するノズル20が差し込まれている。ノズル20の先端はストレーナ10に向けられており、先端部より噴出する純水によってストレーナ10やその周辺に付着した汚れが除去される。

30

採水容器2の試料採取部2aの側面には仕切り板4の上端よりも高い位置に排水口7が設けられ、試料水採取時や採水容器2への試料水の供給量が多すぎる場合など、採水容器2内に試料水が溢れないように排水口7から試料水が排出される。

【0013】

以下に動作を説明する。

試料水は供給チューブ6から連続的に試料採取部2aに供給され、測定スケジュールに従って電磁弁9が閉じられて試料採取部2aに溜められる。試料採取部2aに溜まった試料水の水位が仕切り板4の高さを越えると、試料水はストレーナ10を通過してホモジナイザ2bに流れ込む。このとき、ホモジナイザ2bに流れ込む試料水に含まれていたゴミはストレーナ10によって取り除かれる。電磁弁9は測定スケジュールに従って所定時間後に開けられて供給チューブ6からの試料水は排水管8から排出される。

40

【0014】

ホモジナイザ2bでは電磁弁17が閉じられており、流れ込んだ試料水は攪拌器14によって均一化された後、下方の試料供給チューブ12を通過してTOC計測部19に供給される。このとき、供給チューブ6からの試料水の供給量が、TOC計測部19への試料水供給量よりも大きくても、水位が排水口7に達すると排水口7より排水されるので、試料水が採水容器2の上面まで達することはない。

【0015】

TOC計測部19への試料水供給が終了すると、電磁弁17が開けられてホモジナイザ

50

2 bに残留した試料水は排水管 8 及び 1 6 より排出される。その後、T O C 計測部 1 9 から試薬が試料供給チューブ 1 2 を試料採水部 1 の方向に流され、排水管 1 6 から排出される。その試薬としては、例えば塩酸溶液が流されることによって試料供給チューブ 1 2 内が洗浄される。続いて T O C 測定部 1 9 から試料供給チューブ 1 2 に水が流される。その後、ノズル 2 0 の先端部より洗浄水として純水が噴出され、ストレーナ 1 0 やその周辺に吹き付けられて洗浄が行われる。

塩酸溶液と水による試料供給チューブ 1 2 の洗浄と、ノズル 2 0 の先端から洗浄水を噴出して行なう洗浄は、順序を変えて行なうことも、同時に行なうことも可能である。

【 0 0 1 6 】

以上の洗浄操作を自動で行なうことで測定動作が終了する。

10

試料供給チューブ 1 2 の洗浄は、試料測定後に限らず試料測定前に行なうことも可能であり、洗浄に用いる試薬は酸及び / 又はアルカリ溶液によって行なうことが可能である。また、試料供給チューブ 1 2 の洗浄を複数種類の試薬によって複数回行なうことも可能であり、洗浄後に蒸留水を流すことも好ましい。

【 0 0 1 7 】

図 2 は一実施例の全リン測定装置の構成を概略的に示す図である。

2 1 は試料調整槽であり、試料水が常時流れており、チューブ 5 0 を介してポートバルブ 2 8 b の 1 つのポートに接続されており、測定時に試料水が採取される。

ポートバルブ 2 8 b の他のポートには酸化反応部 3 2 の試料供給・採取部 3 5 と、測定部 3 6 が接続され、ポートバルブ 2 8 b の共通ポートは他のポートバルブ 2 8 a の 1 つのポートに接続されている。

20

【 0 0 1 8 】

ポートバルブ 2 8 a の各ポートには、試薬や測定校正用水などの液 2 2 ~ 2 7 を貯留するための容器が配管によって接続されている。この実施例においては、液 2 2 はモリブデン青色法のための発色剤である硫酸酸性モリブデン酸アンモニウム・酒石酸アンチモニルカリウム溶液、液 2 3 は同じく発色のための還元剤 L - アスコルビン酸溶液、液 2 4 は酸化分解の前処理用の硫酸溶液、液 2 5 はモリブデン発色のための酸性濃度調整用の水酸化ナトリウム溶液、液 2 6 は塩酸溶液、液 2 7 は吸光度測定のためのブランク水としてのリン濃度ゼロの純水であるとする。

【 0 0 1 9 】

30

ポートバルブ 2 8 a の共通ポートにはシリンジポンプ 3 7 が接続されており、シリンジポンプ 3 7 はモータ 4 5 により駆動させられ、ポートバルブ 2 8 a , 2 8 b を介して試料水や試薬などを酸化反応部 3 2 や測定部 3 6 に導くとともに、シリンジポンプ 3 7 内にて試料水に試薬などを添加することができる。

【 0 0 2 0 】

酸化反応部 3 2 は反応容器 3 0 内で試料水を加熱し、試料水に酸素源を供給しながら紫外線照射することによってリン化合物を酸化分解するものである。酸化反応部 3 2 は、反応容器 3 0 の中心部に紫外線を発生する紫外線ランプ 2 9 を備え、反応容器 3 0 の外側に温度調節を行なうヒータ 3 1 を備えている。また、反応容器 3 0 の下部には酸素源として空気を供給するプロアなどの空気供給機構 3 4 が電磁バルブ 3 3 を介して取り付けられている。酸素源としては空気に限らず、酸素ガス又は酸素を含む他の混合ガスを使用してもよい。

40

【 0 0 2 1 】

反応容器 3 0 の試料供給・採取部 3 5 は、試料調整槽 2 1 の試料水を反応容器 3 0 に供給し、酸化反応終了後の試料水を採取して測定部 3 6 に供給するものである。4 4 は反応容器 3 0 の底部に設けられた試料水排出用のドレインである。

【 0 0 2 2 】

測定部 3 6 は酸化分解反応終了後の試料水によるモリブデン青発色反応液の吸光度を測定するものであり、詳しくは図示していないが、試料セルと、特定の波長（例えば、8 8 0 n m 又は 7 1 0 n m ）の光を発生させて試料セルに照射する光源と、試料セルを透過し

50

た光を検出するセンサなどから構成されている。

演算処理部 38 は測定部 36 で測定された吸光度を全リン濃度に変換し、表示部 39 に表示する。

【0023】

42 は入力部であり、オペレータは入力部 42 から酸化反応部における酸化条件や試料水に添加する試薬の量や濃度を入力することで、制御部 40 がオペレータの入力した条件に基づいた制御を行なう。制御部 40 は CPU であり、専用のマイクロコンピュータや汎用のパーソナルコンピュータにより実現され、ポートバルブ 28a、28b の切換え動作、シリンジポンプ 37 を駆動するモータ 45 の動作、ヒータ 31 による反応容器 30 の加熱温度や加熱時間、測定部 36 の測定動作、紫外線ランプ 29 のオン/オフ、及びバルブ 33 による空気供給動作の制御を行なう。

10

【0024】

この実施例における全リン測定装置における全リン測定の動作を図 3 のフローチャート図を参照して説明する。

試料水の採水前に、ポートバルブ 28a、28b を介して塩酸溶液 26 をチューブ 50 に流し、その後、純水 27 をチューブ 50 に流してチューブ 50 内を洗浄する。

試料調整槽 21 の試料水をポートバルブ 28a、28b を介してシリンジポンプ 37 に計量して採取し、必要に応じてポートバルブ 28a を介してブランク水 27 をシリンジポンプ 37 に吸入して希釈する。次に前処理として、試料水が約 1N になるようポートバルブ 28a を介して硫酸 24 を添加する。硫酸の添加により試料水に含まれている縮合リン酸の加水分解が促進される。

20

【0025】

前処理終了後の試料水を、ポートバルブ 28a、28b を介して、ヒータ 31 によって約 95℃ に加熱された反応容器 30 へ試料水を導入する。

続いて空気供給機構 34 より酸素源としての空気を試料水へ 1 分間当り試料水に対し約 3 倍の体積量で注入するとともに、試料水に紫外線ランプ 29 により約 20 分間紫外線を照射する。これにより、リン化合物はオルトリン酸まで酸化分解される。この反応では、注入された空気中の酸素が紫外線照射を受けて酸素原子やオゾンとなり、この酸素原子やオゾンが試料水中のリン化合物の分解を促進する。

【0026】

30

酸化反応終了後、空気供給と紫外線照射を止め、試料水の一定量をポートバルブ 28a、28b を介してシリンジポンプ 37 に計量して採取し、そこへポートバルブ 28a を介して水酸化ナトリウム溶液 25、モリブデン酸アンモニウム・酒石酸アンチモニルカリウム溶液 22 及び L-アスコルビン酸溶液 23 を添加して、試料水をモリブデン青発色反応液とする。その反応液をポートバルブ 28a、28b を介して測定部 36 に導き、例えば波長 880nm の光の吸光度を測定し、ダーク補正とゼロ点補正を行なう。測定結果は演算処理部 38 に取り込まれる。演算処理部 38 には、試料水の希釈率や校正データが入力されており、これらのデータに基づいて試料水中のリン化合物の全リン濃度を求められる。

【0027】

40

試料水加熱温度、加熱時間、空気注入量、硫酸濃度などは試料水により変更してもよいが、それらの設定値としては、試料水加熱温度は 50℃～100℃、加熱時間は 10 分～45 分、空気注入量は 1 分間当り試料水体積量の 100%～500%、酸化反応中の試料水硫酸濃度は 0.4～2N が適当である。

【0028】

表 1 は、この実施例の装置を用いて、試料として工場排水の全リン濃度連続測定中における、採水チューブの酸洗浄の有無による結果を示したものである。

採水チューブの酸洗浄を行わない場合の全リン濃度値はペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (JIS K0102 46.3.1) による手分析の測定結果に対し高い値を示したが、試料水採水前に酸洗浄を行なったときの測定値は前記手分析値とよく一致した値となった。試料水の

50

採水後に洗浄した場合も、採水の前と後とともに洗浄した場合も、同様の結果であった。

これより、酸洗浄することによって正確な測定が行なえることがわかった。

また、酸洗浄にかえてアルカリ洗浄を行なっても同様の結果が得られた。さらに、酸とアルカリを前後して流すことにより、より効率的にチューブの洗浄を行なうことができる。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	採水チューブ酸洗浄なし	採水チューブ酸洗浄あり	手分析値
全りん濃度	28mg P/L	15mg P/L	14mg P/L

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 0 】

T O C や全りん、全窒素測定器などの水質分析装置に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】一実施例を示す概略図である。

20

【図 2】一実施例の全りん測定装置の構成を概略的に示す構成図である。

【図 3】同実施例の動作を示すフローチャート図である。

【符号の説明】

【 0 0 3 2 】

- 1 試料採水部
- 2 採水容器
- 2 a 試料採取部
- 2 b ホモジナイザ
- 4 仕切り板
- 6 供給チューブ
- 7 排出口
- 8 , 1 6 排水管
- 9 , 1 5 , 1 7 バルブ
- 1 0 ストレーナ
- 1 2 試料供給チューブ
- 1 3 供給チューブ
- 1 4 攪拌器
- 1 9 T O C 計測器
- 2 0 ノズル
- 2 1 試料調整槽
- 2 2 、 2 3 、 2 4 、 2 5 、 2 6 、 2 7 試薬又は水
- 2 8 a 、 2 8 b ポートバルブ
- 2 9 紫外線ランプ
- 3 0 反応容器
- 3 1 ヒータ
- 3 2 酸化反応部
- 3 3 電磁バルブ
- 3 4 空気供給機構
- 3 6 測定部
- 3 7 シリンジポンプ

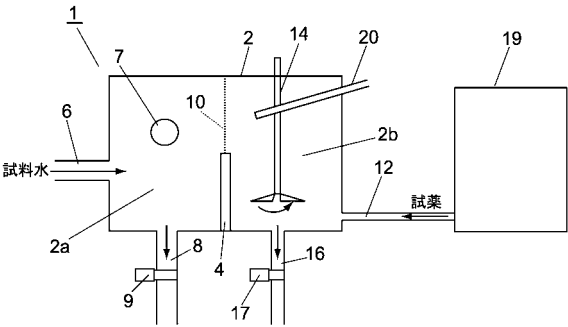
30

40

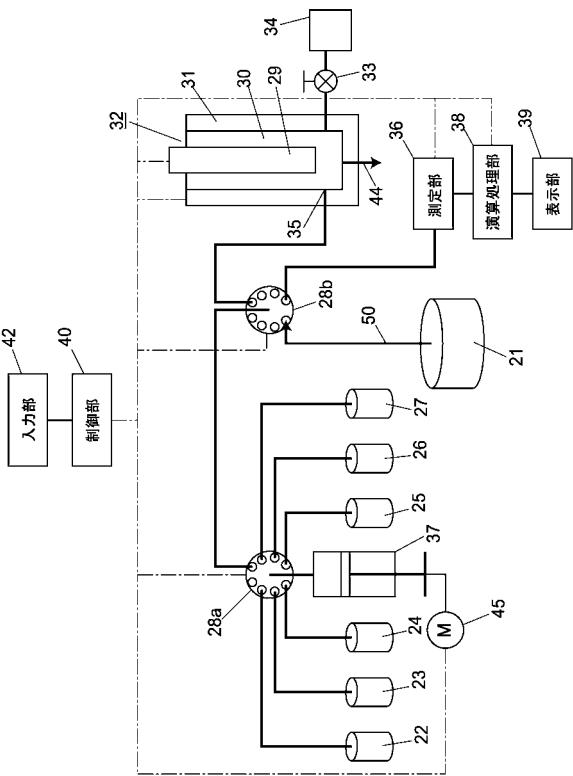
50

- 3 8 演算処理部
- 3 9 表示部
- 4 0 制御部
- 4 2 入力部
- 4 4 ドレイン
- 4 5 モータ

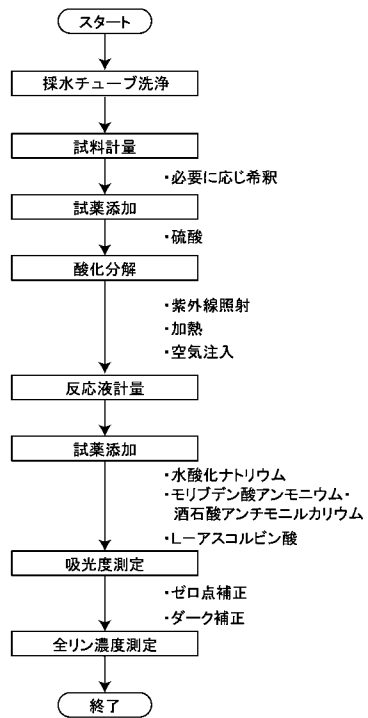
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-069448(JP,A)
特開2001-050932(JP,A)
特開2003-194790(JP,A)
特開平03-102261(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 35/10
C02F 1/00
G01N 1/00