

(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2018-36084
(P2018-36084A)

(43) 公開日 平成30年3月8日(2018.3.8)

(51) Int.Cl.
G01N 33/18 (2006.01)

F I
G O I N 33/18 1 0 6 Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-167570 (P2016-167570)
(22) 出願日 平成28年8月30日 (2016.8.30)

(71) 出願人 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
(74) 代理人 100114030
弁理士 鹿島 義雄
(72) 発明者 北田 佳夫
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

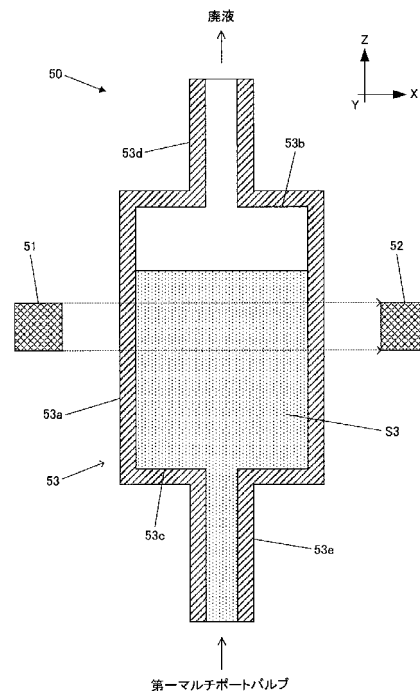
(54) 【発明の名称】 水質分析計

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 所定量の試料液が試料容器内に送液されたか否かを検知して採水異常を判定することのできる水質分析計を提供する。

【解決手段】 下部に試料液導入口53eが形成され、当該試料液導入口53eから所定量の試料液が導入される試料容器53と、試料容器53に光を照射する光源部51と、試料容器53を透過した光を検出する検出部52とを備え、試料容器53内に試料液が收容されていくときに検出部52で検出された光強度変化に基づいて、試料容器53内に所定量の試料液が收容されたか否かを判定する判定部を備える構成とする。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下部に試料液導入口が形成され、当該試料液導入口から所定量の試料液が導入される試料容器と、

前記試料容器に光を照射する光源部と、

前記試料容器を透過した光を検出する検出部とを備える水質分析計であって、

前記試料容器内に試料液が収容されていくときに前記検出部で検出された光強度変化に基づいて、前記試料容器内に所定量の試料液が収容されたか否かを判定する判定部を備えることを特徴とする水質分析計。

【請求項 2】

前記試料容器は、前記試料液を分析するための測定セルであるか、或いは、前記試料液を反応させるための反応容器であることを特徴とする請求項 1 に記載の水質分析計。

【請求項 3】

前記試料液を計量する計量部と、

前記試料液導入口と前記計量部とが接続されたバルブと、

前記計量部及び前記バルブを制御する制御部とを備えることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の水質分析計。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水質分析計に関し、特に試料液中の全窒素濃度を測定する全窒素測定装置に関する。

【背景技術】

【0002】

工場排水等の試料液中の全窒素化合物総量を窒素の濃度で表す全窒素の測定方法は、日本工業規格の「工場から排出される排水の試験方法」に規定されている「紫外吸光光度法」(JIS K 0102 45.2)が一般に利用されている。この紫外吸光光度法は、酸化剤であるペルオキシ二硫酸カリウムを添加した試料液をオートクレーブ法、すなわち高温・高圧下で処理する方法である。

また、「紫外吸光光度法」に「紫外線酸化分解」を組み合わせた方法(以下、「紫外線酸化分解法」という)を採用した全窒素測定装置も市販されている。

【0003】

紫外線酸化分解法において、採取された所定量 a の試料液 S は、まず初めに計量されて所定量 b の希釈水で希釈される。そして、試料液 S 中の窒素化合物が分解されやすいように、試料液 S をアルカリ性とするための前処理として所定量 c の水酸化ナトリウム溶液(NaOH)が添加される。次に、酸化剤となる所定量 d のペルオキシ二硫酸カリウム溶液が添加された後、所定量(a + b + c + d)の調整試料液 S 1 は紫外線酸化分解工程へ移される。

【0004】

そして、調整試料液 S 1 は 70 以上の加熱条件下で紫外線が照射され、調整試料液 S 1 中の窒素化合物は紫外線に反応して硝酸イオンにまで酸化分解されて反応試料液 S 2 となる。その後、吸光度測定時に pH を調整するための所定量 e の塩酸等が添加され、220 nm 付近の吸光度測定によって所定量(a + b + c + d + e)の調整試料液 S 3 中の全窒素濃度の測定が行われる(例えば特許文献 1 参照)。

【0005】

図 4 は、従来のオンライン全窒素測定装置の全体構成の一例を概略的に示す図である。また、リアクタと測定部の構成の一例を図 2、3 に断面図で示す。なお、地面に水平な一方向を X 方向とし、地面に水平で X 方向と垂直な方向を Y 方向とし、X 方向と Y 方向とに垂直な方向を Z 方向とする。

オンライン全窒素測定装置 101 は、試料槽 2 と、シリンジポンプ(計量部)12 と、

10

20

30

40

50

第一マルチポートバルブ 20 と、第二マルチポートバルブ 30 と、リアクタ 40 と、測定部 50 と、コンピュータ 160 とを備える。

【0006】

試料槽 2 は、例えば工場排水や環境水等の試料液 S が連続して供給されるようになっており、第一マルチポートバルブ 20 の 1 つの分配ポートに接続されている。

【0007】

シリンジポンプ 12 は、筒状体のシリンジ 12 a と、シリンジ 12 a 内に挿入される円柱形状のピストン 12 b と、コンピュータ 160 に制御されるパルスモータ 12 c とを備える。そして、シリンジポンプ 12 のピストン 12 b は、パルスモータ 12 c により上下動するようになっており、ピストン 12 b が下方に引かれると所定量の溶液をシリンジ 12 a 内に注入し、ピストン 12 b が上方に押されるとシリンジ 12 a 内の所定量の溶液を排出している。

10

【0008】

第一マルチポートバルブ 20 は、8 個の分配ポートと 1 個の共通ポートとからなる。分配ポートには、試料槽 2 と、スパン液入り容器 3 と、標準試料液入り容器 4 と、希釈水入り容器 5 と、リアクタ 40 と、測定部 50 とが接続されている。そして、第一マルチポートバルブ 20 は、モータ（図示せず）により駆動され、共通ポートと 1 個の分配ポートとを選択的に接続するようになっている。

【0009】

第二マルチポートバルブ 30 は、8 個の分配ポートと 1 個の共通ポートとからなる。分配ポートには、ペルオキソ二硫酸カリウム溶液入り容器 6 と、水酸化ナトリウム溶液入り容器 7 と、塩酸入り容器 8 と、モリブデン酸入り容器 9 と、アスコルビン酸入り容器 10 と、硫酸入り容器 11 と、第一マルチポートバルブ 20 の共通ポートとが接続されている。さらに、第二マルチポートバルブ 30 の共通ポートには、シリンジポンプ 12 が接続されている。そして、第二マルチポートバルブ 30 は、モータ（図示せず）により駆動され、共通ポートと 1 個の分配ポートとを選択的に接続するようになっている。

20

【0010】

リアクタ 40 は、図 2 に示すように、調整試料液 S 1 を収容するための反応容器 41 と、調整試料液 S 1 に紫外線を照射する紫外線ランプ 42 と、調整試料液 S 1 の酸化反応温度を制御するヒータ 43 とを備える。

30

【0011】

反応容器 41 は、円筒状（例えば外径 12 mm、内径 10 mm、高さ 130 mm）の側壁 41 a と円形状の下面 41 b とからなり、側壁 41 a の下部には第一マルチポートバルブ 20 と接続された試料液導入口 41 c が形成され、下面 41 b には廃液を処理するためのドレインと接続された試料液排出口 41 d が形成されている。なお、反応容器 41 は、石英ガラス等で形成されている。

ヒータ 43 は、金属製で円筒状のブロック体と、ブロック体に埋め込まれた熱電対（図示せず）とを備え、反応容器 41 の外周面に接触するように配置されている。

【0012】

紫外線ランプ 42 は、例えば低圧水銀灯やエキシマレーザや重水素ランプやキセノンランプや Hg - Zn - Pb ランプ等である。

40

そして、紫外線ランプ 42 は、反応容器 41 内の中央部に上方から挿入されて配置されている。これにより、反応容器 41 内に所定量の調整試料液 S 1 が収容されると、紫外線ランプ 42 は調整試料液 S 1 に浸漬されるようになっている。

【0013】

測定部 50 は、図 3 に示すように、レーザ光を右方（X 方向）に出射する半導体レーザ素子（光源部）51 と、X 方向に進行するレーザ光の光強度 I を検出するフォトダイオード（検出部）52 と、半導体レーザ素子 51 とフォトダイオード 52 との間に配置され所定量の調整試料液 S 3 を収容するための測定セル（試料容器）53 とを備える。なお、光源部は半導体レーザ素子に限らずキセノンフラッシュランプ等としてもよい。

50

【0014】

測定セル53は、円筒状（例えば外径12mm、内径10mm、高さ130mm）の側壁53aと円形状の上面53b及び下面53cとからなり、上面53bには廃液を処理するためのドレインと接続された試料液排出口53dが形成され、下面53cには第一マルチポートバルブ20と接続された試料液導入口53eが形成されている。なお、測定セル53は、石英ガラス等で形成されている。

これにより、半導体レーザ素子51から出射されたレーザ光は、側壁53aを透過して測定対象領域（光路）を通過し、対面側の側壁53aを透過後にフォトダイオード52で受光されるようになっている。このとき、調整試料液S3が測定対象領域に存在すれば、レーザ光の一部は調整試料液S3により吸収される。

10

【0015】

ここで、上述したオンライン全窒素測定装置101を用いて試料液Sの全窒素濃度を自動的に分析する方法について説明する。コンピュータ160は、所定のタイミングでパルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、試料槽2から所定量aの試料液Sをシリンジポンプ12で計量して採取し、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、容器5から所定量bの希釈水をシリンジポンプ12で計量して採取し、シリンジ12a内で試料液Sを希釈する。次に、コンピュータ160は、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、シリンジ12a内に容器7の所定量cの水酸化ナトリウム溶液と容器6の所定量dのペルオキシ二硫酸カリウム溶液とを添加して調整試料液S1とした後、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d）の調整試料液S1をシリンジポンプ12からリアクタ40へ導入する。

20

【0016】

リアクタ40では、紫外線ランプ42により約20分間紫外線を調整試料液S1に照射し、窒素化合物を硝酸イオンに酸化分解するとともに、液中のペルオキシ二硫酸カリウムを硫酸カリウムに分解する。そして、全てのペルオキシ二硫酸カリウムを分解後、さらに紫外線を5～20分間照射することにより、硝酸イオンを亜硝酸イオンへ還元する。これらの反応が終了した後に、コンピュータ160は、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d）の反応試料液S2をシリンジポンプ12で計量して採取し、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、シリンジ12a内で容器8の所定量eの塩酸を添加して所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3を生成させる。

30

【0017】

次に、コンピュータ160は、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3をシリンジポンプ12から測定セル53へ導入後、半導体レーザ素子51からレーザ光を出射させて、フォトダイオード52で光強度Iを検出させる。そして、コンピュータ160は、検出された光強度Iに基づいて220nmにおける吸光度を測定することにより、調整試料液S3の全窒素濃度を算出する。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0018】

【特許文献1】特開2003-344381号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

上述したようなオンライン全窒素測定装置101では、試料槽2や容器3～11内の液量が不足していたり、配管等に異常があったりすることで、必要な量の溶液がシリンジポンプ12に採取できないことや、シリンジポンプ12で採取して測定セル53へ送液するまでの過程で調整試料液S3が漏れてしまうことにより、予め決められた所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3が測定セル53内に送液されないことがあった。

50

しかし、オンライン全窒素測定装置 101 では、試料液 S の全窒素濃度を自動的に算出しているため、分析者等が液切れや液漏れ等の異常状態を発見できなかつたり、発見が遅れたりすることにより、試料液 S の全窒素濃度が正確に測定できていないことがあった。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本出願人は、オンライン全窒素測定装置 101 の異常状態を発見する検知方法について検討し、所定量 (a + b + c + d + e) の調整試料液 S 3 が測定セル 5 3 内に送液されたか否かを検知することに着目した。このような採水異常の検知方法としては、調整試料液 S 3 を測定セル 5 3 内に送液後、フォトダイオード 5 2 で検出された光の透過率の大小を確認することで調整試料液 S 3 の有無を検知することが考えられる。

10

しかし、従来のオンライン全窒素測定装置 101 では、試料槽 2 及び容器 3 ~ 11 のいずれか 1 種類の液量が不足しているような場合には、測定セル 5 3 内が空 (無) になることはない。例えば、所定量 d のペルオキソ二硫酸カリウム溶液が添加されず、 (a + b + c + e) の調整試料液 S 3 ' が測定セル 5 3 内に送液されていても「問題なし」と判定される。したがって、測定セル 5 3 内が空 (無) が否かを判定するような検知方法では不十分である。

【0021】

ところで、上述したような測定セル 5 3 内に調整試料液 S 3 が送液されると、 (1) 光路 (測定対象領域) に調整試料液 S 3 層の界面が未到達の状態と、 (2) 光路中に調整試料液 S 3 層の界面が到達した状態と、 (3) 光路が調整試料液 S 3 層中の状態とに順次変化していく。このとき、半導体レーザ素子 5 1 を点灯させながら測定セル 5 3 内に調整試料液 S 3 を送液すると、測定セル 5 3 内が空の状態から所定量 (a + b + c + d + e) の調整試料液 S 3 が収容された状態になるまでの間に得られる光強度変化 I (L) は、調整試料液 S 3 の送液量 L に対して特徴的な波形となる。この波形は、図 5 に示すように、送液量 L に対して、「 (1) 光強度 I の増減が比較的小さい状態」から始まり、「 (2) 光強度 I の増減が比較的大きい状態」を経て、最後に再度「 (3) 光強度 I の増減が比較的小さい状態」となる。

20

【0022】

通常、測定セル 5 3 内へ調整試料液 S 3 を送液するときの送液量は、測定の種類によって一意的に決まっているため、測定の種類 (例えば、送液量 (a + b + c + d + e)) が決まっていれば、得られた光強度変化 I (L) において「 (2) 光強度 I の増減が比較的大きい状態」となる送液量ポイント L ' も決まる。よって、得られた光強度変化 I (L) において「 (2) 光強度 I の増減が比較的大きい状態」が送液量ポイント L ' より大きい場合、或いは、「 (1) 光強度 I の増減が比較的小さい状態」のまま「 (2) 光強度 I の増減が比較的大きい状態」とならない場合には、測定セル 5 3 内への送液量が不足していることになる。つまり、シリンジポンプ 1 2 による計量後から測定セル 5 3 へ送液するまでの過程において採水異常があることになる。

30

【0023】

そこで、半導体レーザ素子 5 1 を点灯させながら測定セル 5 3 内に調整試料液 S 3 を送液していき、そのときの光強度 I を監視し、比較的大きな光強度 I の変動が起きたポイントでの送液量 L が基準送液量 L ' よりも大きいとき、或いは、光強度 I が変動しないときには、採水異常と判定することを見出した。

40

【0024】

すなわち、本発明の水質分析計は、下部に試料液導入口が形成され、当該試料液導入口から所定量の試料液が導入される試料容器と、前記試料容器に光を照射する光源部と、前記試料容器を透過した光を検出する検出部とを備える水質分析計であって、前記試料容器内に試料液が収容されていくときに前記検出部で検出された光強度変化に基づいて、前記試料容器内に所定量の試料液が収容されたか否かを判定する判定部を備えるようにしている。

【0025】

50

ここで、「所定量」とは、分析者等によって予め決められた試料液の吸光度等を測定するための任意の量である。

【発明の効果】

【0026】

以上のように、本発明の水質分析計によれば、液切れや液漏れによる異常状態を早急に発見することができる。

【0027】

(その他の課題を解決するための手段及び効果)

また、本発明の水質分析計において、前記試料容器は、前記試料液を分析するための測定セルであるか、或いは、前記試料液を反応させるための反応容器であるようにしてもよい。

10

さらに、本発明の水質分析計は、前記試料液を計量する計量部と、前記試料液導入口と前記計量部とが接続されたバルブと、前記計量部及び前記バルブを制御する制御部とを備えるようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一例である全窒素測定装置を示す全体構成概略図。

【図2】リアクタの構成の一例を示す断面図。

【図3】測定部の構成の一例を示す断面図。

【図4】従来の全窒素測定装置の一例を示す全体構成概略図。

20

【図5】光強度変化の一例を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。なお、本発明は、以下に説明するような実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の態様が含まれることはいうまでもない。

【0030】

本発明に係る水質分析計の一例として、オンライン全窒素測定装置の概略的な全体構成例を図1に示す。なお、上述したオンライン全窒素測定装置101と同様のものについては、同じ符号を付すことにより説明を省略する。

30

オンライン全窒素測定装置1は、試料槽2と、シリンジポンプ(計量部)12と、第一マルチポートバルブ20と、第二マルチポートバルブ30と、リアクタ40と、測定部50と、コンピュータ60とを備える。

【0031】

コンピュータ60は、CPU(制御部)61とモニタ等の表示装置62とメモリ63とを備える。また、CPU61が処理する機能をブロック化して説明すると、フォトダイオード(検出部)52から光強度Iを取得する取得部61aと、検出された光強度Iに基づいて吸光度を算出する吸光度算出部61bと、光強度変化I(L)に基づいて所定量の調整試料液S3が収容されたか否かを判定する判定部61cと、シリンジポンプ12を制御する計量部制御部61dとを有する。

40

【0032】

さらに、メモリ63には、採水異常を判定するために、所定量(a+b+c+d+e)の調整試料液S3送液時に「(2)光強度Iの増減が比較的大きい状態」となる基準送液量L'(例えば900 μ l)が予め記憶されている。

【0033】

判定部61cは、測定セル53内に調整試料液S3が収容されていくときにフォトダイオード52で検出された光強度変化I(L)に基づいて、測定セル53内に所定量(a+b+c+d+e)の調整試料液S3が収容されたか否かを判定する制御を行う。

具体的には、測定セル53内に反応試料液S2が収容されていくときにフォトダイオード52で検出された光強度変化I(L)の曲線の傾斜量を順次調べて、傾斜量が所定値以

50

下になったときをピークの開始点であると判定し、傾斜量が負から正に転じたときをピークの頂点（送液量ポイントL）であると判定し、さらに傾斜量が所定値以下になったときをピークの終了点であると判定する。そして、送液量ポイントLが基準送液量L'より大きい場合には、測定セル53内への送液量が不足していると判定して表示装置62に警告表示を行う。また、ピークが検出されなかった場合にも、測定セル53内への送液量が不足していると判定して表示装置62に警告表示を行う。

【0034】

ここで、上述したオンライン全窒素測定装置1を用いて試料液Sの全窒素濃度を自動的に分析する方法について説明する。コンピュータ60の計量部制御部61dは、所定のタイミングでパルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、試料槽2から所定量aの試料液Sをシリンジポンプ12で計量して採取し、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、容器5から所定量bの希釈水をシリンジポンプ12で計量して採取し、シリンジ12a内で試料液Sを希釈する。次に、計量部制御部61dは、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、シリンジ12a内に容器7の所定量cの水酸化ナトリウム溶液と容器6の所定量dのペルオキシ二硫酸カリウム溶液とを添加して調整試料液S1とした後、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d）の調整試料液S1をシリンジポンプ12からリアクタ40へ導入する。

10

【0035】

リアクタ40では、紫外線ランプ42により約20分間紫外線を調整試料液S1に照射し、窒素化合物を硝酸イオンまで酸化分解するとともに、液中のペルオキシ二硫酸カリウムを硫酸カリウムに分解する。そして、全てのペルオキシ二硫酸カリウムを分解後、さらに紫外線を5～20分間照射することにより、硝酸イオンを亜硝酸イオンへ還元する。これらの反応が終了した後に、計量部制御部61dは、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d）の反応試料液S2をシリンジポンプ12で計量して採取し、再度パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、シリンジ12a内で容器8の所定量eの塩酸を添加して所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3を生成させる。

20

【0036】

次に、計量部制御部61dは、パルスモータ12cに駆動信号を出力することにより、所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3をシリンジポンプ12から測定セル53へ導入する。このとき、取得部61aは、半導体レーザ素子51からレーザ光を出射させて光強度変化I（L）をフォトダイオード52で検出させる。次に、判定部61cは、検出された光強度変化I（L）に基づいて、測定セル53内に所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3が収容されたか否かを判定する。

30

【0037】

そして、所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3が収容されたと判定したときには、吸光度算出部61bは、検出された光強度Iに基づいて220nmにおける吸光度を測定することにより、試料液Sの全窒素濃度を算出してメモリ63に記憶させる。一方、所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3が収容されていないと判定したときには、判定部61cは、表示装置62に警告表示を行う。

40

【0038】

以上のように、本発明に係る構成を有したオンライン全窒素測定装置1によれば、液切れや液漏れ等の異常状態を早期に発見することができる。

【0039】

<他の実施形態>

<1>上述したオンライン全窒素測定装置1では、測定セル53内に所定量（a + b + c + d + e）の調整試料液S3が収容されたか否かを判定する構成を示したが、これに代えて、リアクタ40に光源部と検出部とを設け、リアクタ40内に所定量（a + b + c + d）の調整試料液S1が収容されたか否かを判定するような構成としてもよい。

50

【0040】

< 2 > 上述した実施形態では、本発明をオンライン全窒素測定装置 1 に適用した場合の構成について説明したが、これに代えて、その他の水質分析計に適用してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0041】

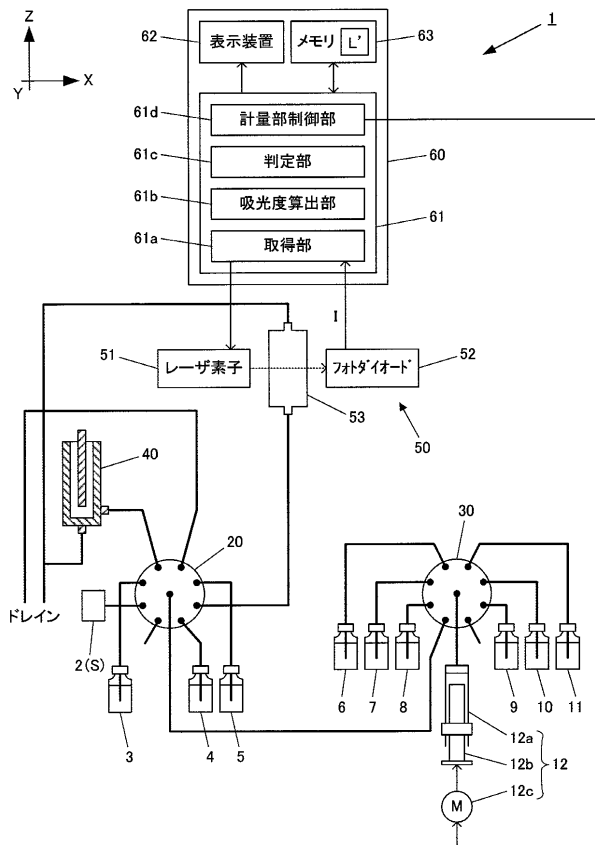
本発明は、試料液中の全窒素濃度を測定する全窒素測定装置等の水質分析計に利用することができる。

【符号の説明】

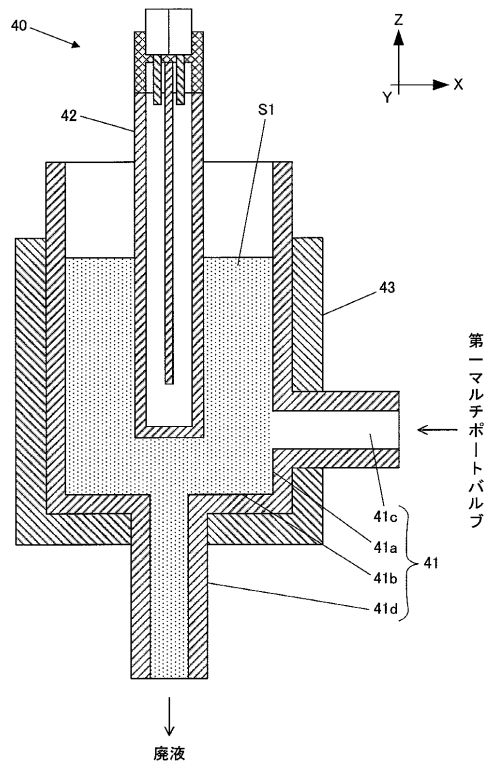
【0042】

- 1 : オンライン全窒素測定装置 (水質分析計)
- 51 : 半導体レーザ素子 (光源部)
- 52 : フォトダイオード (検出部)
- 53 : 測定セル (試料容器)
- 53e : 試料液導入口
- 61c : 判定部

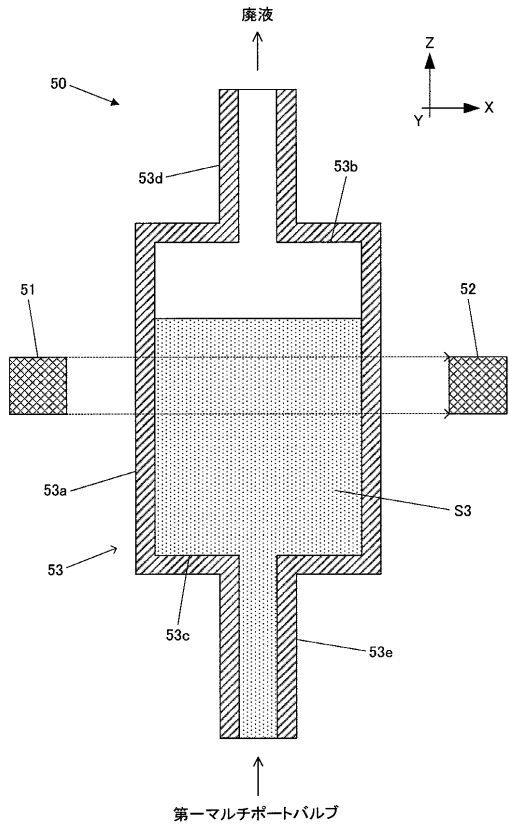
【図1】



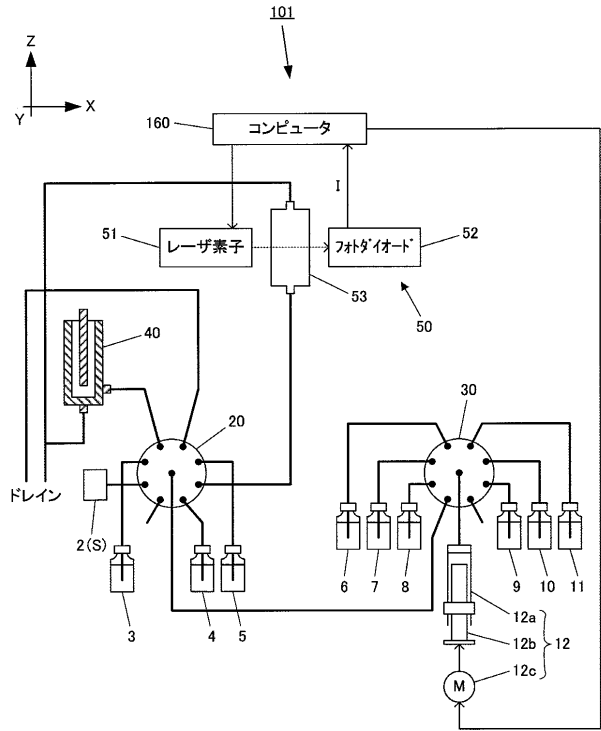
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

