

有機性汚濁物質測定装置 OPISA-120

藤井 洋, 小林 剛士

水質の汚染指標で最も重要とされる項目が、有機性汚濁物質である。日本では、1979年に第1次水質総量規制が発令されて以来、有機性汚濁物質の計測が行われ、水質改善の一定の成果が出つつある。一方、アジア諸国、特に中国では産業の急速な発展と共に、水質汚濁が急速に進んでおり、日本の水質規制と同様の規制導入が求められている。本稿では、水質汚濁物質を測定する技術とHORIBAの有機性汚濁物質測定装置OPISA-120の技術紹介を行う。OPISA-120は、紫外線吸光光度計（UV計）であり、20年以上、日本市場で愛用されている製品である。回転セル長変調方式とワイパ洗浄機能、可視光による濁度補正機能を搭載した装置で、汚れのひどい排水現場での使用にも適した装置である。

はじめに

日本では、1979年から水質総量規制が施行されている。これは、排水が閉鎖性水域（東京湾、伊勢湾、瀬戸内海）に流入する地域を対象に環境大臣が総量削減基本方針を作成し、下水道の整備や浄化槽の整備、処理の高度化を目指すものである。閉鎖性水域の約15,000事業所の内、排水量が400 m³以上の約3000事業所で、総量（排水濃度 × 排水量）の規制が行われている。排水濃度の管理は、当初はCOD（化学的酸素要求量）を指標とする有機性汚濁物質の規制から始まった。2002年からは、窒素、リンの測定項目が追加されている。

CODとは、水中の有機物などの被酸化物質を酸化する際に消費される酸素量を示し、日本の公定法では過マンガン酸カリウムによる分解で求められるとされている。有機性汚濁物質を連続で計測する測定装置には、表1に示す通りCOD計、UV計（紫外線吸光光度計）、TOC（全有機炭素）計などがあるが、日本の約70%の事業場ではUV計が使用されている。この理由として、UV計の測定原理である紫外線吸収特性とCODとの相関性が非常に優れている点、UV計の場合は試薬を不要としメンテナンスが非常に容易である点が挙げられる。

表1 各種測定機の特徴

	原理	メリット	デメリット	日本市場
COD計	試薬を用いてサンプルを酸化分解させ、消費される酸素量を電位差滴定により測定	公定法と相関あり	試薬を必要とする 廃液が発生する 1時間に1回測定	約20%
UV計	サンプルに紫外線（UV）を照射させ、UVの吸光光度による測定	メンテナンスが容易 ランニングコスト少ない 1秒ごとの測定が可能	一部のサンプルで公定法との相関がとれない	約70%
TOC計	サンプルを完全に燃焼酸化し、発生した二酸化炭素を赤外線ガス検出部（NDIR）にて計測する	共存物質の影響が少ない	燃焼酸化触媒や燃焼管の交換が定期的に必要でメンテナンスコストがかかる	約10%

UV計の測定基本原理

多くの有機化合物が紫外線の253.7 nm付近において吸収があることを利用して、有機化合物による吸光度を光電的に測定し、ランベルト・ベールの法則により有機化合物の濃度を測定する^[1]。

$$A = \log_{10}(I_0 / I)$$

$$I_0 = \text{入射光強度}$$

$$I = \text{透過光強度}$$

吸光度Aは試料セルの光路長（L）と試料濃度（C）に比例し、以下のように表される。

$$A = \alpha LC$$

$$\alpha = \text{吸光係数}$$

この法則を使い、検量線から試料濃度を測定することが可能である。

なお、一般に有機化合物の吸収スペクトルは、図1のような特性を持っていることが知られており、これらのピークの多くは、不飽和結合炭化水素系（ベンゼン環をもつ物質など）の特徴といわれている。

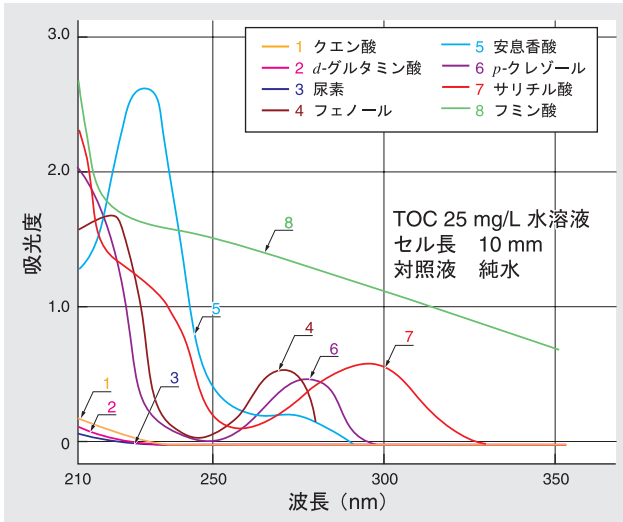


図1 有機化合物の吸収スペクトル

一般の工場では、各種プラントからの排水や一部雑排水などが混合して排水処理設備に流入する。流入源水には多くの有機化合物が含まれ、活性汚泥処理などの排水処理を行うことによってベンゼン環を持つ複雑な構造の有機化合物の比率が増加することが多い。そのため、工場排水はUV計が適用される場合が多い。河川水でも、250～300 nmの間でなだらかな吸収特性を示す。これは、下水処理場で活性汚泥処理された排水に、排水処理によってフミン酸、フルボ酸、リグニン、タンニンなどのベンゼン環を持つ有機化合物が発生するためである。CODと吸光度は図2のような相関関係が得られることがわかっている。一般にUV計を使用する際には、図2のような吸光度とCODとの相関データを取り、相関係数を求めて使用することが一般的である。

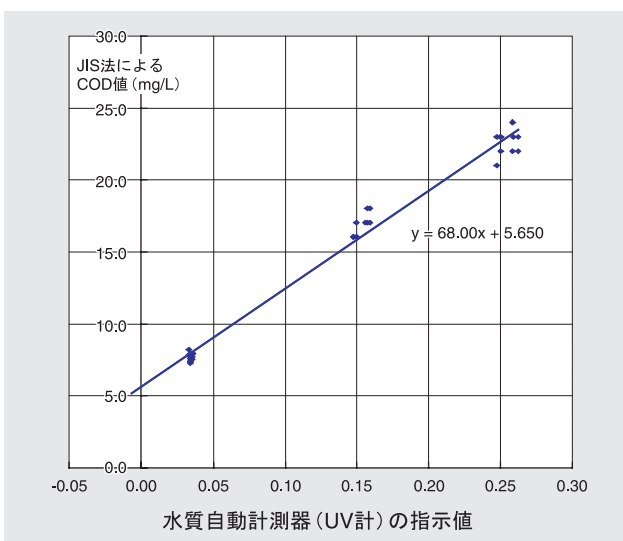


図2 吸光度(UV計の指示値)とCODの相関関係

UV計の一般的測定方法

一般的な吸光度測定構成を図3に示す。

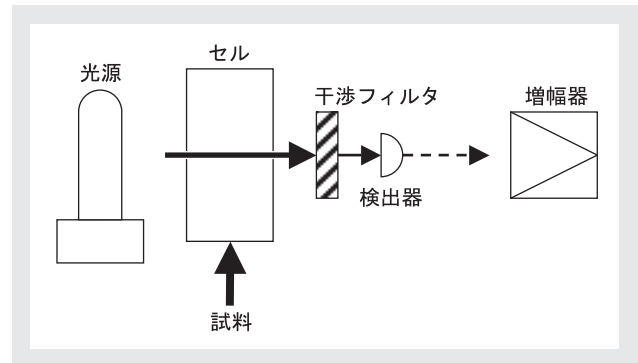


図3 一般的な吸光度検出部

この基本的な構成はシンプルであるが、連続測定を行う上では解決しなければならない問題点もある。

測定時に光量の補正を常に行う必要がある。

測定セルが汚れた場合、測定値に誤差を生じる。

すなわち、連続測定を実施する上では、何らかの機構的な工夫が必要になってくる。

これらの問題点を解決するために、光源の出力側に別途測定セルを通さず、干渉フィルタ、検出器を設け、光量の補正を行う(図4)、測定セル内部に洗浄用のワイパを設け定期的な洗浄を行うようにする(図5)などを組み合わせた方式が一般的であるが、長期間安定した連続測定を行う上では問題点がある。

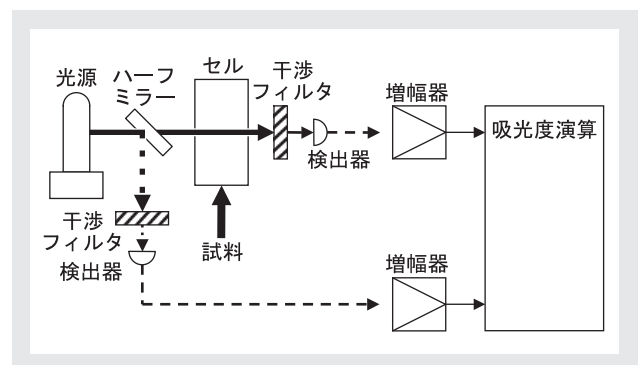


図4 光量補正を設けた吸光度検出部

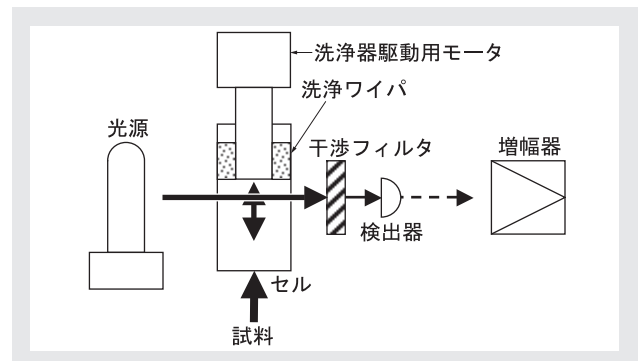


図5 セル洗浄構造を設けた吸光度検出部

それは、の場合、光軸が光量補正用と測定用で違うため、光源の揺らぎや光源の視野角の違いにより完全に補正できない。また、測定セルを通さないで、測定セルの誤差要因を消すことができないといったことである。

の場合、間欠的な洗浄であるので、洗浄周期によって汚れの影響を受けてしまう。また一度固着した汚れを取り除くことが難しいといったことである。

OPISA-120の特徴

HORIBAは、第一次総量規制が開始されて以来、UV計測器を供給している。特に、OPISA-120は20年以上の信頼を得ているロングセラー製品である(図6)。この製品は、独自の技術である回転セル長変調方式を採用しているが、これは連続したセル長可変とワイパ洗浄を同時に行うという画期的な方式で、排水という過酷な環境でも長期間連続して安定したデータを得ることができる特徴を持つ^[2]。

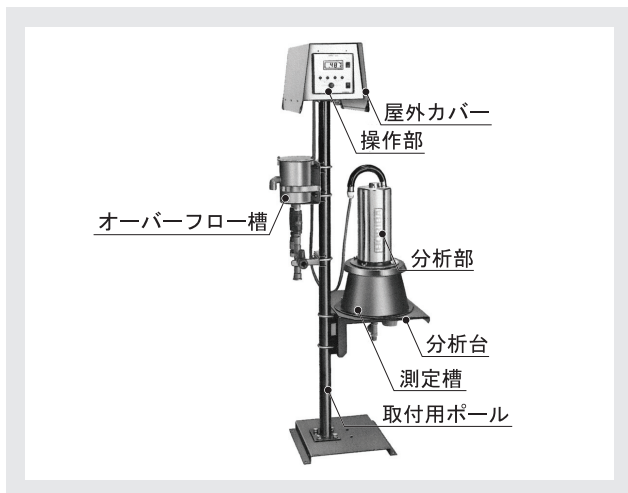


図6 OPISA-120

図7に、OPISA-120のセンサ部を示す。本製品は、低圧水銀ランプを照射するセルと紫外部の吸収と可視部の吸収を検出するセルがそれぞれ回転する。

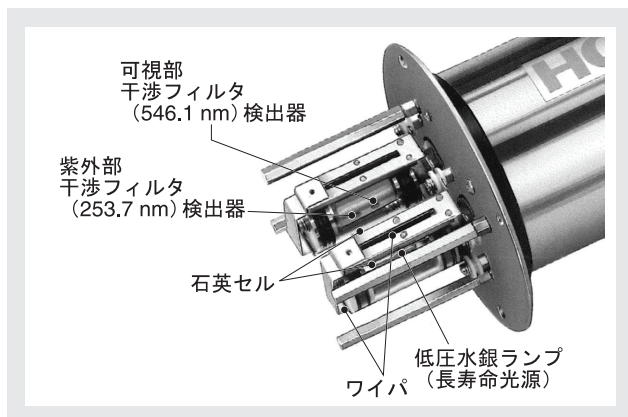


図7 OPISA-120のセンサ部

図8に、測定セルの長さとお出力信号の関係を示す。測定セルが回転することによって、セルの長さとお出力信号が変化する。セルの最も近づいている時の指示値と離れている時の指示値を見ることで、光源の光量を補正する。光軸が1つであり、光量補正は測定セルを通してることにより測定セルの誤差要因も補正している。また、測定セルが常に回転していることを利用し、測定セルの周囲に取り付けている洗浄用ワイパで測定を邪魔することなく連続的に測定セルを洗浄することが可能になっている。これらにより、長期間安定した連続測定が可能である。

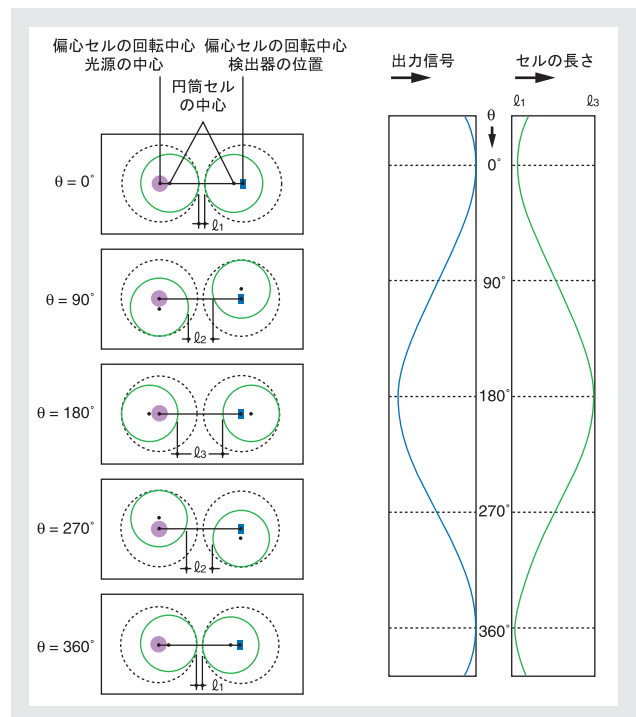


図8 OPISA-120のセルの動きとお出力信号

また上記以外にも、2波長方式を採用し、UV値以外にも可視光(VIS)の吸収を同時に測定し濁度補正することによって、濁度を含む試料も精度よく測定ができる。

オープンセル構造を採用し、測定セルが万一汚れても簡単に洗浄できる、専用の校正用試料液を用いて校正するため、複雑な調合作業が不要で、UV/VISの校正を同時にできる、換算COD値出力機能を装備という特徴を持っており、長期間安定した測定が可能で、維持管理コストも最小限で使用していただける。

COD計測以外の計測アプリケーション

UV計は環境負荷量であるCOD計測以外に、他のアプリケーションでも使用されている。

これは、測定原理が紫外線吸光度法であるため、紫外線(253.7 nm)付近に吸収がある試料であれば、原理的に濃度測定が可能のためである。

例えば、プロセス中のフェノール濃度の管理や、不凍液の濃度管理、溶存オゾン濃度の管理などにも使用されている。一例としてUV吸光度とフェノール濃度の関係を図9に示す。

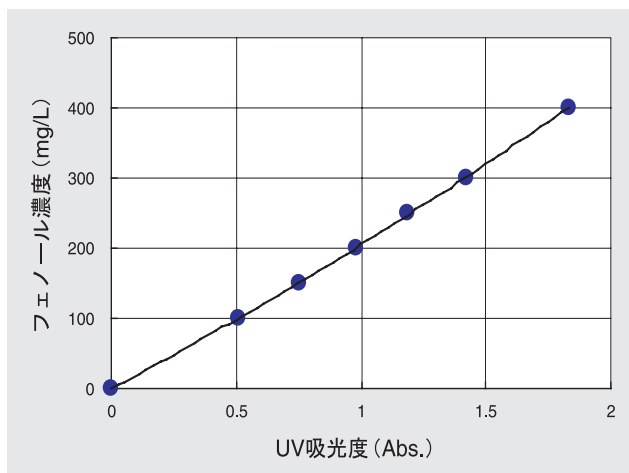


図9 UV吸光度とフェノール濃度の関係

また、最近では水道水中に含まれる発ガン物質であるトリハロメタンが問題とされている。トリハロメタンは、水道水用の原水に有機物が含まれている場合に、塩素処理する過程で発生するとされている^[3]。原水の有機物濃度をUV計で測定することで、トリハロメタン生成能という指標として見る事が可能である。日本の水道水では、総トリハロメタン量が年間平均で0.1ppmを超えないことが基準とされており、そのための連続監視装置としても使用することが可能である。

海外の状況について

国内ではCOD測定方法として一般的になっているUV計であるが、海外諸国について普及には至っていない。これは日本の過マンガン酸法とは違い、COD測定に重クロム酸法を採用している諸国が多い点に関係があるようである。これらの諸国は、手分析と相関の高い重クロム酸法のCOD計や、TOC計を利用している。先にも説明した通り、COD計やTOC計は装置の構成も複雑で、薬品を使用したり、燃焼するための消耗部品も多くあり、

決して分析装置として最良の選択ではないと考えられる。特に、今後環境問題が大きくクローズアップされるアジア諸国は、環境改善のため、分析計の普及が最優先であり、費用の面、維持管理の面での問題を低減しうるUV計の普及が望まれる。

HORIBAでは、UV計を中国の現地企業に協力を得ながら、中国の工場等に設置し、CODとの良好な相関を確認している。なおかつ、かなり汚い排水であっても、メンテナンスなしで長期間安定した測定が可能であることを確認している。また、日本での長年の実績、経験をPRしながら、UV計を認知してもらい、水質の環境改善に貢献したいと考えている。

おわりに

UV計を用いた計測技術によって、日本の水質総量規制は維持され、一定の成果を得つつある。淀川水系でも鮎の遡上が確認されており、一歩ずつ水質改善は進んでいる。一方で、中国などの産業発展の著しい国でも水質の環境問題が重視されてきており、水質監視技術の重要性が理解されてきた。

また、水環境以外でもUV計は低価格で連続測定時の安定性が非常によいことから、プロセスの水質管理にも使用されることが期待されている。

HORIBAの水質モニタリング技術を海外を含め多くの方々に使用していただき、世界の環境保全と、産業の発展に貢献できるように努力していきたい。

参考文献

- [1] 水質監視用紫外線吸光度自動計測器 JIS K 0807.
- [2] 秋山重之, 水質計測器の現状と今後の課題, *Readout*, 1, 13-23 (1990).
- [3] 上水試験方法解説編2001年度版, 日本水道協会 (2001).



藤井 洋

Hiroshi Fujii

株式会社堀場アドバンスドテクノ
設計部2課
課長



小林 剛士

Takeshi Kobayashi

環境・プロセスシステム製品企画部
製品企画チーム
ジョブリーダー