

2007 年度 科学技術共同研究センター 研究プロジェクト実績報告書

課 題	非破壊水質計測システムの開発とその適用に関する研究
研究組織	岸本 直之（理工学部・教授）研究代表者 宗宮 功（理工学部・教授） 浅野 昌弘（理工学部・助教）

1 . 研究発表

- (1) 岸本直之，宗宮功，浅野昌弘（2008）非破壊水質計測システムの開発とその適用に関する研究，第 19 回龍谷大学新春技術講演会（大津）
- (2) 日本陸水学会第 73 回大会（2008）にて発表予定

2 . 2007 年度の研究計画

本研究は，水質計の開発段階と実証段階に分けられる（図 1）。水質計開発段階では，ハードウェアの製作および水質計測に最適化した測定紫外波長の選定とデータ処理部の開発が必要である。本研究では，ハードウェアについては事前研究により製作した装置を流用し，専ら測定波長の選定とデータ処理部の開発を行った。実証段階では，ダム湖の流入部・放流部に水質計を設置し，計測実験を継続的に行った。また，比較検証のため，定期的な現地調査を同時に実施し，最終的には，連続計測データと化学分析データを対比しつつ，測定精度を検討・評価した。また，水質管理へのリアルタイム水質計測の活用方法について検討した。

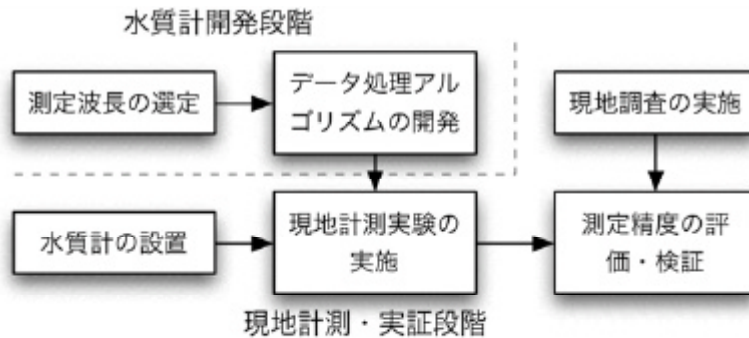


図 1 研究の流れ

3 . 研究実績の概要（研究経過と成果）

3?1 リアルタイム水質モニター

本研究で用いたリアルタイム水質モニターの主な仕様を以下に示す。

- ・光源：重水素・タンゲステン複合ランプ（Heareus DTM6/10）
- ・分光方式：スペクトル光照射・分光測光方式
- ・測定波長：190? 720nm（フォトダイオードアレイによる 256 波長同時モニタリング）
- ・試料セル：合成石英フローセル（光路長 10 mm）
- ・制御：外部 PC による動作制御・データ記録
- ・結露防止装置装備（試料水昇温方式：35 設定）
- ・消費電力：200W（起動時）30W（動作時）
- ・サイズ：31.5×40.0×31.5mm（幅×奥行×高さ）

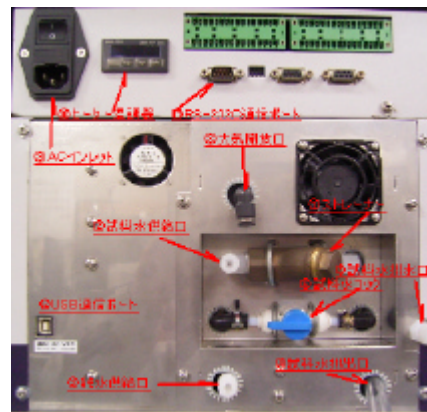
装置の写真を図 2 に示す。



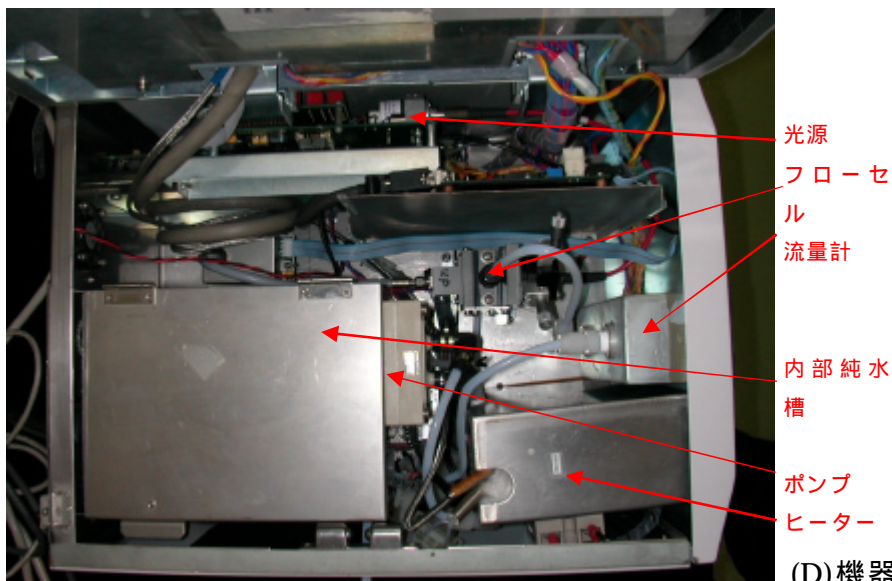
(A) 全景



(B) 前面



(C) 背面



(D) 機器内部

図2 リアルタイム水質モニター

本装置では、内蔵自給式ポンプにより本体背面の試料水供給口から試料を検出部（石英セル）に連続的に導入する。試料水流量は80? 100 mL/minであり、装置前面の流量計により、流量を調整する。さらに明け方等の気温低下時の検出部の結露を防止するために、試料水はインラインヒーター（ペルチェヒーター）により、水温を35 に昇温するようになっている。温度調整された試料水は検出部において、190? 720nmの波長域の光を照射され、その透過光をフォトダイオードアレイ検出器により分光計測する。測定が終了した試料水は装置背面の試料水排出口から自然流下により排出される。試料水ラインとは別に、零点補正のため、純水ラインを装備し、設定した時間周期で自動的に零点補正およびダー

ク信号補正が行われる。装置の制御および計測データの記録は、RS-232C および USB 接続された PC 上の制御ソフトウェアにより行われる。USB は計測データの授受および光学系の制御信号の受け渡しに使用され、RS-232C は光学系以外の制御信号の受け渡しに使用される。PC の制御画面を図 3 に示す。

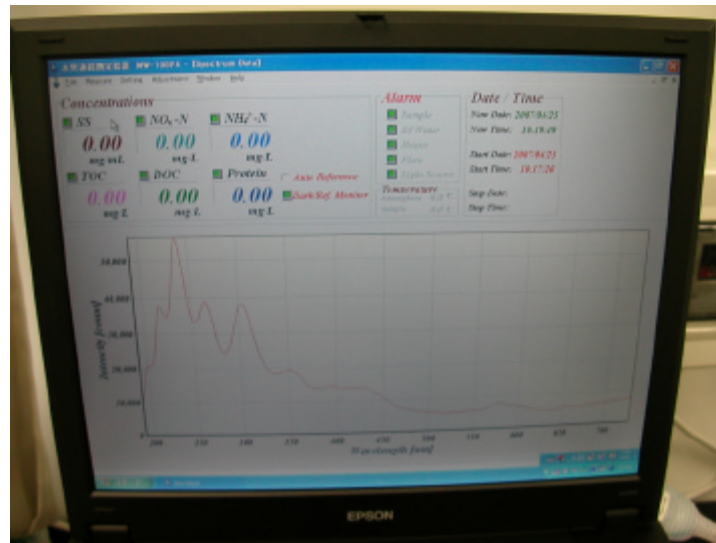


図 3 計測中の画面例（光強度スペクトル表示）

3?2 データ処理部

データ処理部はリアルタイム水質モニターが計測した光強度スペクトルデータを吸光度データに変換し、さらに演算処理を行って、所定の水質値を算出する一連のデータ処理を行うソフトウェアである。今回、硝酸イオンと全有機炭素（TOC）を対象として開発を行った。

3?2?1 硝酸イオン

ある紫外波長 I における吸光度は硝酸イオンによる吸光度 A_{I,NO_3} と共存する吸光物質による吸光度 $A_{I,S}$ の和として表現される。また、Lambert-Beerの法則が成立する希薄溶液においては硝酸イオンによる紫外吸光度と硝酸イオン濃度は比例する。よって2つの紫外波長 I および I' における試料水の紫外吸光度（ $A_I, A_{I'}$ ）を用いて試料水中の硝酸イオン濃度 C_{NO_3} を求める場合、一般式は以下ようになる。

$$C_{NO_3} = k_1 A_I + k_2 A_{I'} = (k_1 A_{I,NO_3} + k_2 A_{I',NO_3}) + (k_1 A_{I,S} + k_2 A_{I',S}) \quad (\text{式 1})$$

ただし、添字 NO_3 および S はそれぞれ硝酸イオンおよび共存吸光物質による吸光度を示す。ここで、右辺の1つ目の括弧内は硝酸イオンによる吸光を表し、2つ目の括弧内は共存吸光物質による吸光を表しているから、2つ目の括弧内が0となるように係数 k_1, k_2 を決定すれば、硝酸イオン濃度を測定することができる。最終的に k_1, k_2 は(式2)、(式3)で求められる。

$$k_1 = \frac{r_S}{e(r_S - r_{NO_3})} \quad (\text{式 2})$$

$$k_2 = -\frac{k_1}{r_S} \quad (\text{式 3})$$

ここで、 $r_S = -\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_{I',S}}{A_{I,S}}$ 、 $r_{NO_3} = \frac{A_{I',NO_3}}{A_{I,NO_3}}$ であり、 e は波長 I における硝酸イオンの吸光係数である。本研究では、この式における波長 I, I' の最適な組み合わせを、夏から秋にか

けて京都府南丹市日吉ダムで実施した採水調査データに基づいて検討した。その結果、217nm と 221nm の吸光度を用いた場合が最も計測精度が向上することが明らかとなり、このときの平均計測誤差は 0.090 mgN/L であった。

3?2?2 TOC

有機物は一般に紫外波長を吸収することが知られている。しかし、硝酸イオンも 240nm 以下で紫外光を吸収するため、一般に 240nm 以上の波長を用いて濃度計測を行うことが多い。しかし、240nm 以上においては紫外吸収を示さない有機物も多く、その計測精度は必ずしも水質モニタリングに耐えるものではない。

本研究では、硝酸イオン濃度を 3?2?1 に示す方法で評価した上で、観測される試料水の吸収スペクトルから硝酸イオンによる吸収スペクトルを差し引き、補正した後、有機物濃度を評価することを試みた。評価手法として 210? 290nm の波長域において 10nm おきに計測した吸収スペクトルを用い、主成分分析を行った後、第 1 主成分・第 2 主成分を用いて重回帰分析を行った。その結果、平均計測誤差として 0.22 mgC/L という計測精度が得られた。

3?3 現地連続計測実験

日吉ダムの上流部・下流部においてリアルタイム水質モニターを設置し、3?2 で開発した手法を用いて、水質連続計測を実施した。図 3 に連続計測の一例を示す。

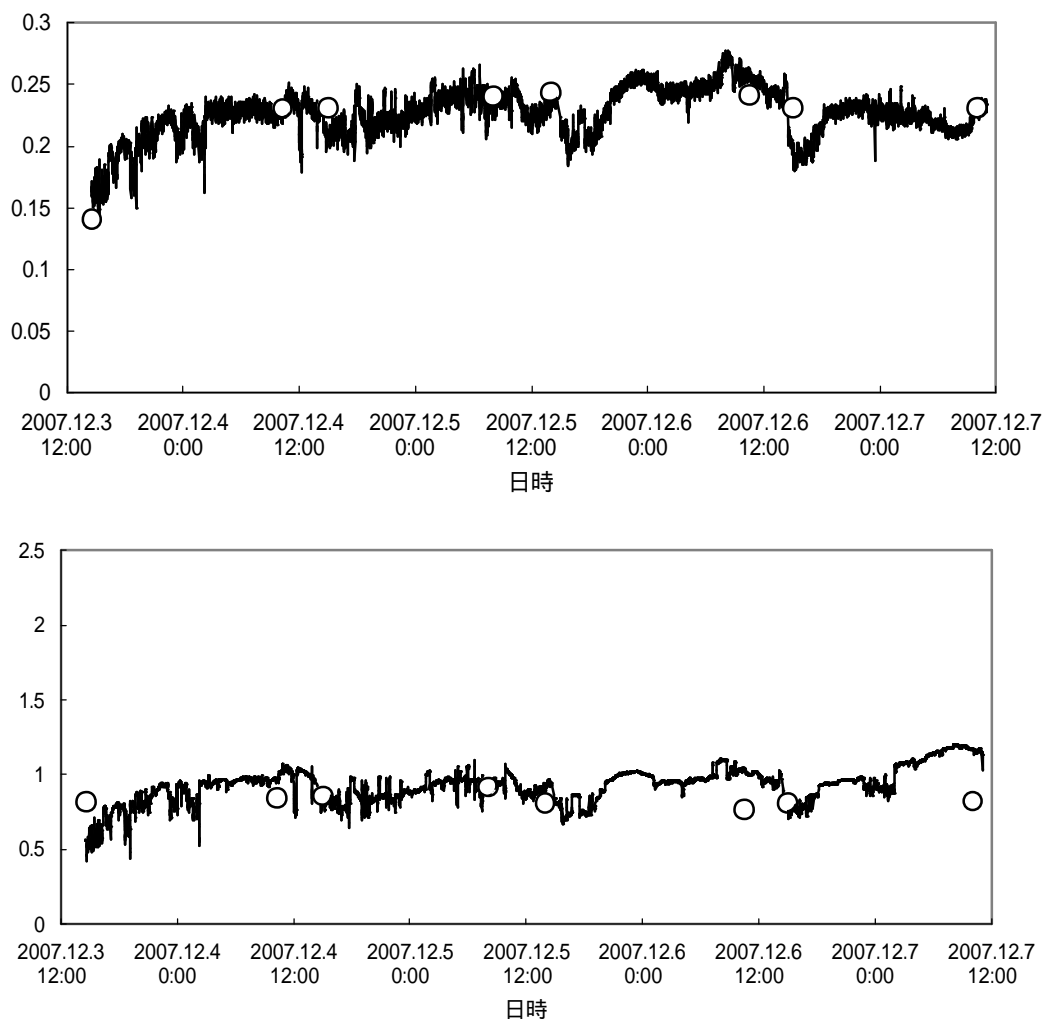


図 3 現地計測実験例（日吉ダム下流部）（上：硝酸イオン，下：TOC）
（プロット：化学分析値，ライン：リアルタイム計測値）

現地連続計測実験の結果,計測精度(計測値の標準誤差)は硝酸イオンが 0.017 mgN/L, TOC が 0.19 mgC/L であり,対象物質濃度が低い水域を対象とにたにもかかわらず,高精度な計測が可能であることが示された。

3?4 今後の課題

本研究において,硝酸イオン,TOC については,当初想定した計測精度を達成し,リアルタイム計測手法を確立することができた。一方,同時に検討した BOD(生物化学的酸素要求量),COD(化学的酸素要求量)については残念ながら,適切なデータ処理部を構成することができなかった。これは,BOD,COD が一部の有機物を計測対象とした水質指標であることが一因であると考えられる。しかし,水域の環境基準は BOD や COD で規定されていることから,今後,吸光光度法以外の手法も含め,BOD,COD のリアルタイム計測手法の開発を進めていく必要がある。

4 . 本研究課題のキーワード

(1) 水質計測 (2) 吸光光度法 (3) 吸収スペクトル (4) 非破壊計測
(5) リアルタイム計測 (6) 水質モニタリング (7) 自動計測 (8)