

平成30年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「化学発光式小型・多項目水質測定装置の開発」

研究開発成果等報告書

令和元年5月

担当局

近畿経済産業局

補助事業者

公立大学法人大阪 大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	3
	(1) 研究開発の背景	3
	(2) 研究目的及び目標	9
1-2	研究体制	12
1-3	成果概要	14
1-4	当該研究開発の連絡窓口	15

第2章 本論

【1-1】	発光部の高感度化検討	16
【1-2】	発光部の小型化・少廃液化検討	18
【1-3】	光検出器をPD、PMTの2タイプを製作	20
【2-1】	高SS対応型反応部の検討	22
【2-2】	高効率反応技術の検討	23
【3】	既存測定法との比較検証及び連続測定試験	26
【4】	新たな測定項目への応用技術の確立	29
	(1) 3段CL-CODCr法	29
	(2) 化学発光法による次亜塩素酸イオンの測定	33

最終章 全体総括

1	研究成果	35
2	研究開発後の課題・事業化展開	35

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

産業排水や下水・し尿等の生活排水中に含まれる有機汚濁物質や窒素は海域や湖沼・河川において水質汚濁の原因物質となるため、水質汚濁防止法による全国一律の排水基準が設定されている。さらに各地方自治体により厳しい上乗せ排出基準が定められており、排水事業者は適切な各処理施設等を設置して排水基準を厳守する事が義務となっている。その際一般的に広く用いられている処理技術として、活性汚泥法を代表とした生物処理が採用されており、特に窒素についてはアンモニア態窒素を硝酸態窒素にし、その後窒素ガスとして系外へ除去する生物的硝化脱窒法が用いられている。このような排水処理が適切に継続して管理実施されるように、有機汚濁物質の指標とされる化学的酸素要求量（COD(Mn)）とアンモニウムイオンを直接的にモニタリングし、その数値を運転管理にフィードバックさせている。

また、罰則規制の対象となる事業所等では放流水に対し公定法に基づく水質分析が義務付けられ、さらに、総量削減計画地域内では COD(Mn)に関して総量規制が加えて適用され、COD(Mn)自動測定装置（JIS 規格 JIS K 0806:化学的酸素要求量（COD(Mn)）自動測定器）や UV（紫外線吸収光度）測定値を COD(Mn)に換算する測定装置（JIS 規格 JIS K 0807:水質監視用紫外線吸収光度自動測定器）の設置が義務付けられている。

このような罰則規制が適応される排水中のこれらの物質の濃度を証明するための機関として、計量証明事業所の存在があり、このような機関では公定法による水質検査を実施し、計量証明書を発行し、法令順守の証明書類で有るとともに放流水の水質監視や処理工程の監視に重要な役割を果たしている。

このように水中の有機汚濁物質や窒素濃度を測定することは我々が安全な生活をしていく上で、目立たないが極めて重要な事である。

前述のとおり現在、排水中の COD(Mn)は公定法として JIS K 0102 の 17. に基づき手分析法が採用されて、水質汚濁防止法の総量削減計画地域内では COD(Mn)自動測定装置や UV 換算式の自動測定装置を使用した測定が行われている。また、アンモニウムイオンは手分析であるインドフェノール青吸光光度法、イオン電極法、そしてイオンクロマトグラフ法による測定法が公定法として採用されている。表1に各種分析方法と特徴を示す。これらの測定方法は

- ①手分析法は作業が煩雑で熟練を要する、
- ②イオンクロマトグラフなどの高性能な機器測定は処理現場での測定が困難である（分析室が必要）、
- ③COD(Mn)測定における UV 換算式を用いた測定装置や、アンモニウムイオン測定における電極法を用いた連続測定が可能な現場設置型が市販されているが、妨害物質による影響を大きく受けて公定法との差異が大きくなり運用できない場合があることや、購入設置価格が数百万円以上と高価である、
- 等の課題があり、より安価で高感度で公定法との相関が高く自動測定できる測定装置が望まれている。

表1 各種既存測定方法と特徴

測定項目	COD(Mn)			アンモニウムイオン		
	手分析 (JIS K0102.17)	自動計測器 (JIS K0806)	自動計測器 (JIS K0807)	手分析 (JIS K0102.32)	機器分析 (JIS K0102.32)	機器分析 (JIS K0102.32)
分析法						
測定方式	滴定法	滴定法	UV換算方式	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	電極法
測定時間 (一測定当たり)	約60分	約60分	連続式	約60分	約30分	約60分
導入コスト	¥200,000	¥5,400,000	¥2,500,000	¥3,500,000	¥10,000,000	¥3,800,000
ランニングコスト (年間)	¥2,700,000	¥800,000	¥300,000	¥3,000,000	¥5,000,000	¥3,000,000
廃液量 (一測定当たり)	約500ml	約10ml	なし	約1000ml	約30ml	約500ml
設置場所	分析室	現場	現場	分析室	分析室	分析室
感度 (測定範囲)	0.1mg/L以上	0.5～1.1mg/L (レンジ切替あり)	換算方式のため各現場の状況による	0.2mg/L	0.1mg/L	0.1mg/L
精度 (繰返精度)	10%以内	測定レンジに応じて±1～5%FS以内	±2%FS以内	2～10%	2～10%	5～20%
その他	煩雑で熟練を要する	大型、連続測定できない	大型、水質により適応できない場合がある。	煩雑で熟練を要する	高価	妨害受けるため前処理必要

また、水質検査を実施する計量証明事業所などの検査機関においては、公定法による測定の際に検量線や滴定範囲など測定上決められた要件範囲を超過することが多々あり、そのような場合は再検査を実施する。このような範囲内での測定を実施するためには、最初の工程である試料分取量を調整する必要があるが、この作業は目に見えない物質を測定対象としているため、臭い・浮遊物・濁り・泡などの間接的情報である試料の状態から測定対象物質の濃度を推測するノウハウが必要となり、検査員の経験に大きく左右される。再検査が多くなると、それだけ生産歩留まりが低下し、生産効率が大幅に下がることとなるため、検査機関

はできるだけ再検査を減らしたいというニーズがある。

さらに、これまで水質汚濁防止法の法定検査頻度は月1回以上とされていたが、平成23年の水質汚濁防止法改正により年1回に頻度が減ったことから、安定した水質を維持させるためには、自主的に精度よくかつ迅速に排水処理の状況を把握することがますます必要とされている。

このようなニーズに対し、これまで我々は、公立学校法人大阪府立大学にて研究されてきた化学発光法という手法を用いた測定プロセスの開発を行ってきた。化学発光法とは、物質どうしが化学反応をする際に生じた生成物がエネルギー状態の高い励起状態となり、この状態から基底状態というエネルギー状態の低い状態へと変化する際に生じる光のことを指す。その際、反応する物質の組み合わせによって異なる波長の微弱な光を出すため、この光の種類と強さを検出することによって、対象物質の量を検出することができる。化学発光法のイメージ図と今回活用する反応機構を図1に示す。

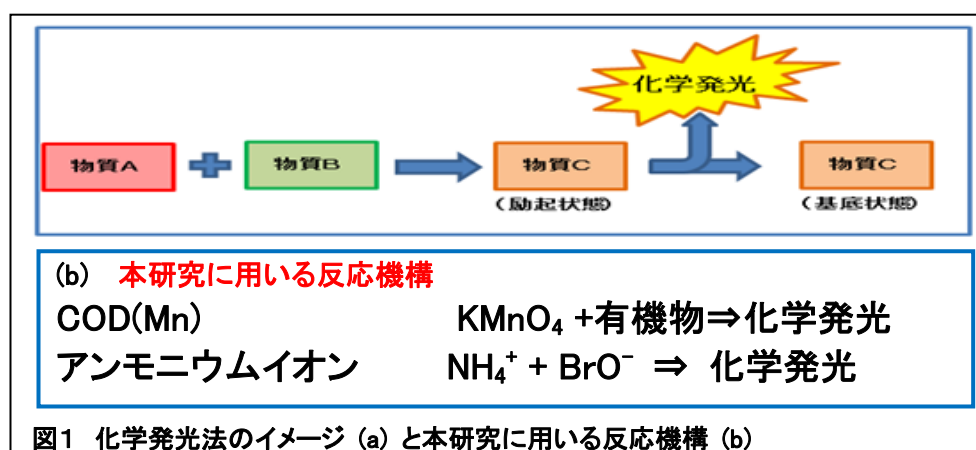


図1 化学発光法のイメージ (a) と本研究に用いる反応機構 (b)

既存の測定方法と比較し、前述の化学発光法の原理を測定方法へと応用することの利点として下記の事項が挙げられる。

- ①反応において、発光の有無及び発光した光の波長、という2つの選択性があるため、測定波長を限定することによって、妨害物質による影響が極めて少ない。
- ②既存の測定方法において広く使用されている吸光法は光源からの光を測定対象物質に照射し、その照射中に減衰する光の量を検知する方法である。この方法は、光の減衰量を測定しているため、微量な差が読み取りにくいというデメリットがある。一方、化学発光法は暗闇からの光の増加量を検知する方法であるため、微弱な光を敏感に感知できるセンサーを使用することで微量な反応を検知することができる。

【公開版】

③吸光法や蛍光法は測定装置に重水素ランプや、ハロゲンランプなどの高価な光源ランプを必要とする。光源ランプは消耗品であるため、劣化に伴い測定値に影響を与えることもあり、定期的な交換が必要となる。一方、化学発光法は高価な光源ランプを必要とせず、当該部品の設置が必要ないため、その分ランニングコストが低く抑えられ、また光源ランプの設置場所を削減することができるため、装置の小型化が可能となる。

④化学発光法は、既に大気中の一酸化窒素をオゾンとの化学発光法で測定することに利用され、JIS（JIS B 7953 大気中の窒素酸化物自動計測器）でも採用されている原理である。

上記のような特徴をもつ化学発光の原理を液相の汚濁物質分析に導入している市販型装置は存在しないため、水質汚濁物質のモニタリング装置への応用が可能となれば、市場での優位性が確保できる。

我々はこれまでに平成24年度補正ものづくり中小企業・小規模事業者試作開発等支援補助金（H24ものづくり補助金）及び平成25年度補正中小企業・小規模事業者ものづくり・商業・サービス革新事業（H25ものづくり補助金）を活用し、この化学発光の原理を水中の有機汚濁物質（COD(Mn)）及びアンモニウムイオンの測定に応用し、測定プロセスの開発を行うとともに測定装置の試作機を作成した。図2に示す通り、我々が開発した化学発光の原理を用いた測定プロセスは従来法と比較し極めて短時間に測定が可能であり、また小型化、少廃液と非常に優位性が高い方法である。

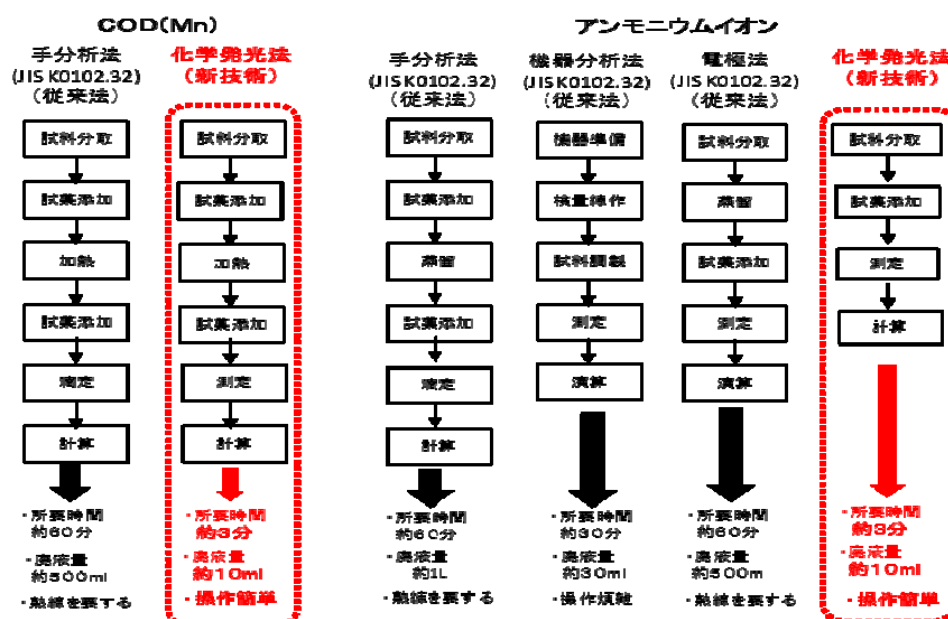


図2 化学発光法と既存法との測定プロセス比較

【公開版】

具体的には水中のアンモニウムイオンは $3\text{BrO}^- + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 5\text{H}_2\text{O}$ という反応機構中に生じる光を検出するもので反応に必要な試薬は水酸化ナトリウムと臭素水のみであり、非常にシンプルな測定プロセスとなっている。一方 COD(Mn) については、3 段反応式測定方法（以下 3 段 CL-CODMn 法）という測定プロセスを開発した。この 3 段 CL-CODMn 法の概要を図 3 に示す。この 3 段 CL-CODMn 法の大きな特徴は① COD(Mn) 公定法とほぼ同じ反応工程を経ていること、②ピロガロールという過マンガン酸カリウムと瞬時に反応し、また発光量も非常に大きい物質を使用すること、の 2 点である。反応機構は次の通りである。水中に存在する有機汚濁物質と過マンガン酸カリウムを約 60℃で約 1 分間反応させる（ステップ 1）。次に未反応の過マンガン酸カリウムとピロガロールを反応させる。このとき、反応せずに残ったピロガロール量が、当初過マンガン酸カリウムと反応した有機汚濁物質の量と同量となる（ステップ 2）。最後に残ったピロガロールと過マンガン酸カリウムを反応させる（ステップ 3）。この時生じた光を検出することによって、当初反応した有機汚濁物質の量を求めるという方法である。

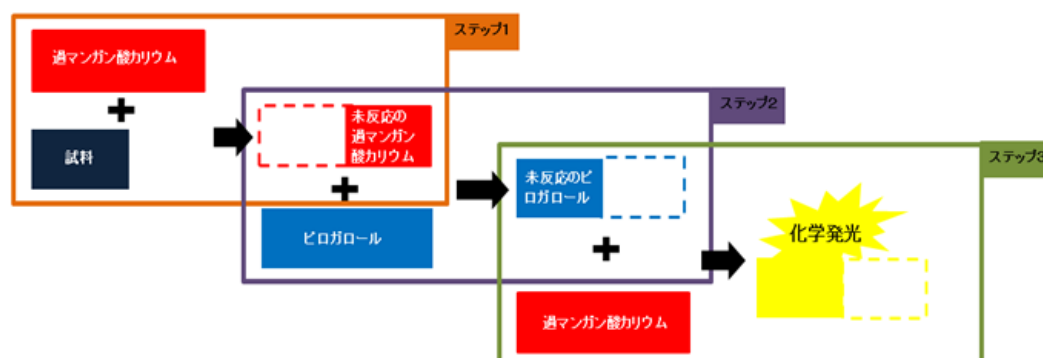


図3 3段 CL-CODMn 法の反応プロセス

上記の測定プロセスにて検討を行った結果、COD(Mn) 及びアンモニウムイオンについて、実験室レベルでの標準試薬を用いた公定法との比較試験は非常に良い相関を示す結果が得られ、化学発光法の有効性が期待できた（図 4 (a) (b)）。しかし、実試料に対して公定法との比較試験を行ったところ、標準試料で得られた結果ほどの良好な相関関係が得られなかった（図 5 (a) (b)）。

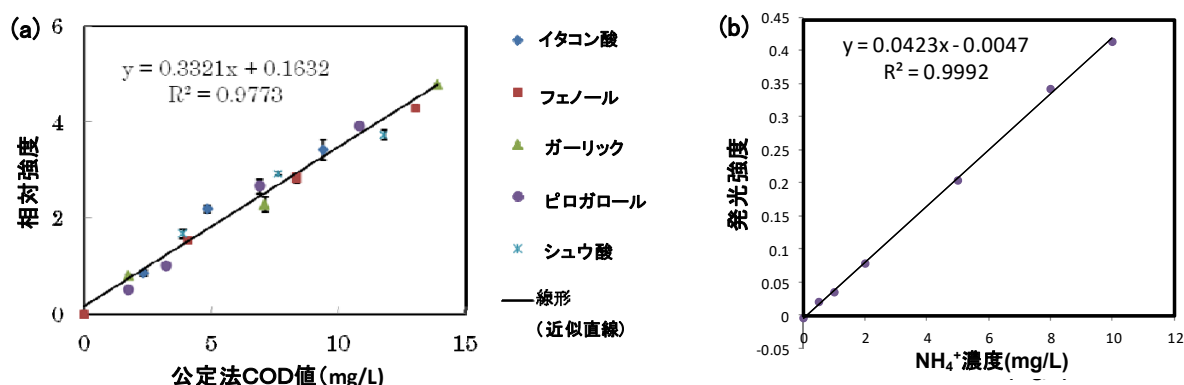


図4 化学発光法と公定法の比較(標準試料)

(a) は COD(Mn)、(b) はアンモニウムイオンを測定した時のデータを表す。

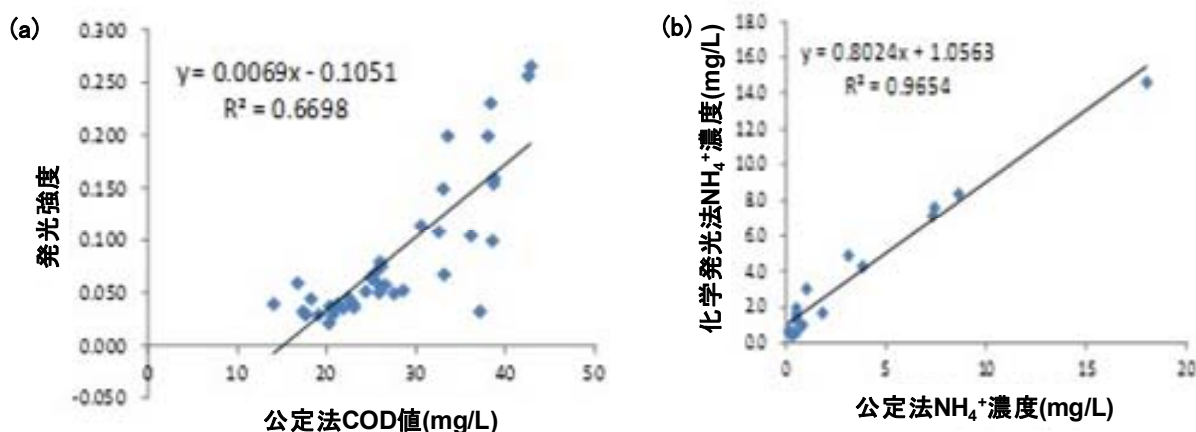


図5 化学発光法と公定法の比較(実試料)

(a) は COD(Mn)、(b) はアンモニウムイオンを測定した時のデータを表す。

我々はこの原因を感度不足、浮遊物質の影響による流路の閉塞及び反応効率の低さと考え、事業化を困難な状況としている要因として下記のような課題を設定した。

- ①発光部において、発光量を最大限検出できていない。
- ②システム内の流路が約2mm と細く目詰まりを起こしやすいので浮遊物質が多く含まれる試料には対応できない。
- ③試薬との反応時に浮遊物質を多く含む試料については加熱効率が悪い(=反応効率が悪い)。

本事業では上記の課題を克服し、低コスト・迅速・高感度・小型な多成分同時測定化学発光測定装置の開発を行うこととした。本事業で製作する装置のイメージを図6に示す。

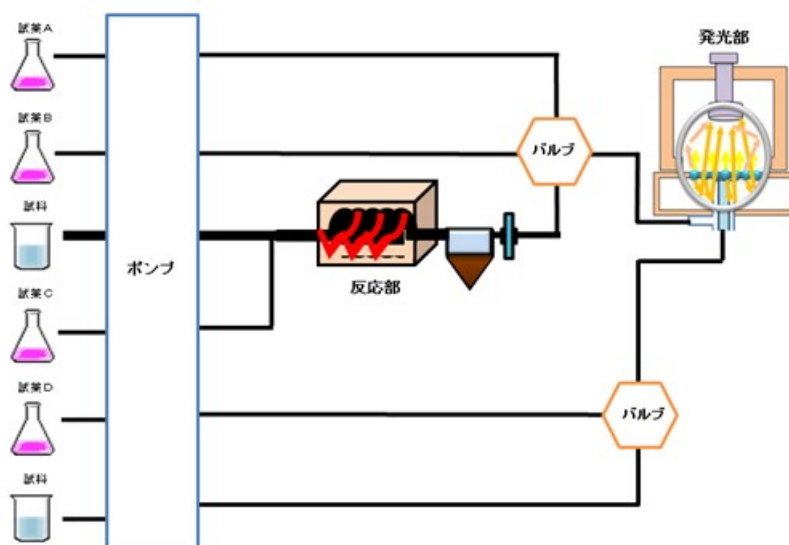


図6 装置イメージ図

なお、本研究開発では以下の特許を使用する。

公開番号：特開 2015-141035

名称：化学発光式 COD 測定装置および測定方法

発明者：竹中規訓、前田泰昭、ド ティ キム フェ

特許出願人：大阪府立大学、株式会社日吉

公開日：平成27年8月3日

（2）研究目的及び目標

本研究開発の高度化目標は中小企業の特定制品づくり基盤技術の高度化に関する指針（高度化指針）における下記事項を目標事項として実施する。

（十二）測定計測に係る技術に関する事項

1 測定計測に係る技術において達成すべき高度化目標

（3）川下分野横断的な共通の事項

②高度化目標

ア．計測機器の感度上昇

イ．測定結果の信頼性向上

カ．小型化

キ．低コスト化

【公開版】

上記高度化目標を達成するための技術的目標値を以下に示す。また、目標値が達成された場合の装置の性能の既存装置との性能比較表を表2に示す。

【1】発光部の高感度・小型化技術の確立

【1－1】発光部の高感度化検討

反応部の検討を実施し試作機を開発した際の測定精度は COD(Mn)及びアンモニウムイオン共に定量下限値を JIS K 0102 の各測定方法に設定されている 0.1mg/L とし、0.1mg/L を繰り返し測定した場合の変動係数を 10%以内とする。

【1－2】発光部の小型化・少廃液化検討

現場型装置を想定し、現在市販されている少試薬型とされている装置で1回の測定での廃液量は約 10mL であることから、これの半減を目指して 5mL 以下とする。

【1－3】光検出器をフォトダイオード（PD）、フォトマルチプライアチューブ（PMT）の2タイプを製作

光検出器として PD を搭載した高感度の排水処理現場向けタイプと、PMT を搭載した分析検査機関向けの超高感度タイプの2タイプの装置製作を行う。

PD の測定機の 10 倍以上低濃度の試料の測定を PMT の装置で実現できることを目標とする。

【2】高浮遊物質（SS）試料対応型・高効率反応技術の確立

【2－1】高 SS 試料対応型反応部の検討

活性汚泥中の COD(Mn)及びアンモニウムイオンを測定することができれば、従来装置に対して優位性は極めて高い。従って SS 濃度 1%まで対応できることを目標とする。

【2－2】高効率反応技術の検討

試料の過マンガン酸カリウムによる1次酸化反応では 60℃程度の加熱により、反応効率を向上させるが、高 SS 含有試料ではその加熱反応にばらつきが発生し、結果的に酸化反応が低下する。加熱方法や反応部の形状などを検討し高 SS 試料に対して公定法との比較を行

い、その差が10%以内であることを目標とする。

【3】既存測定方法との比較検証及び連続測定試験

本事業で開発する装置を市場へと展開していくためには既存の公定法との相関性が高いことを示すことは必須である。公定法との相関係数0.9以上を目標とする。

また連続測定安定性試験については1週間連続運転を実施しその間、1日に1回標準試料を測定しその実測濃度と標準試料の設定濃度との差が±20%以内であることを目標とする。

【4】新たな測定項目への応用技術の確立

本事業で開発する装置は、化学発光反応を示す物質であれば試薬と測定対象物質の組み合わせを検討することによってその量を測定することが可能である。

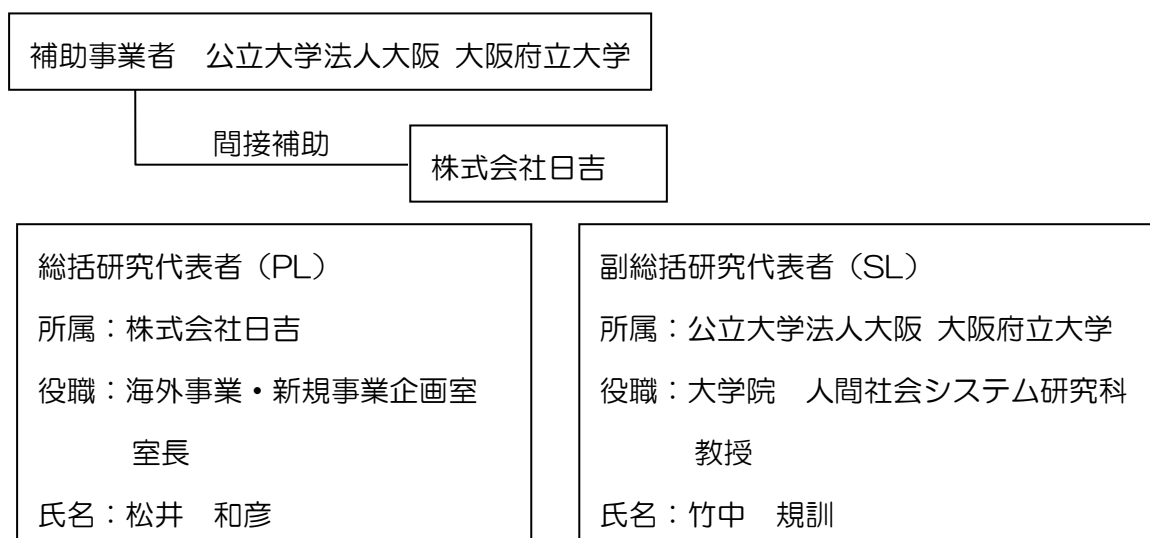
特に海外市場を視野に入れた場合 COD(Cr)法への対応は必須となるため、COD(Cr)法の測定プロセスの確立を目標とする。さらに本研究で得られた小型化、少試薬化の技術はCOD(Cr)法での分析により発生する有害な六価クロム廃液量発生量の削減にも寄与する。

表2 既存測定方法と化学発光法(目標値)の性能比較

測定項目	新技術(目標値)		従来法					
	COD(Mn) アンモニウムイオン		COD(Mn)			アンモニウムイオン		
測定方式	化学発光 高感度型	化学発光 現場型	滴定法	滴定法	UV換算方式	吸光度法	イオンクロマトグラフ	電極法
測定時間 (一測定当たり)	約3分	約3分	約60分	約60分	連続式	約60分	約30分	約60分
導入コスト	¥1,000,000	¥400,000	¥200,000	¥5,400,000	¥2,500,000	¥3,500,000	¥10,000,000	¥3,800,000
ランニングコスト (年間概算)	¥150,000	¥150,000	¥2,700,000	¥800,000	¥300,000	¥3,000,000	¥5,000,000	¥3,000,000
廃液量 (一測定当たり)	約5ml	約5ml	約500ml	約10ml	なし	約1000ml	約30ml	約500ml
設置場所	現場・分析室 (可搬型)	現場・分析室 (可搬型)	分析室	現場	現場	分析室	分析室	分析室
感度 (測定範囲)	0.1mg/L以下	0.1mg/L	0.1mg/L以上	0.5~11mg/L レンジで可測	換算方式のため各 測定の状況による	0.2mg/L	0.1mg/L	0.1mg/L
精度 (繰返精度)	10%以内	10%以内	10%以内	測定レンジに 応じて±1~5%FS 以内	±2%FS以内	2~10%	2~10%	5~20%
その他	操作簡単 COD(Mn)とアンモニウムイオン同 時測定可能		煩雑で熟練を要 する	大型、連続測定 できない	大型、水質により 運用できない場 合がある。	煩雑で熟練を要 する	専用	妨害を受けるため 前処理必要

1-2 研究体制

研究組織



管理体制

【補助事業者】公立大学法人大阪 大阪府立大学

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
角谷 佳則	地域連携研究機構 研究支援課 課長 （平成28年9月～平成29年3月）	事業管理
中嶋 淳	研究推進本部 研究推進課 課長 （平成29年4月～平成31年3月）	事業管理
日高 伴紀	研究推進本部 研究推進課 課長補佐	事業管理
笹谷 幸裕	地域連携研究機構 研究支援課 （平成28年9月～平成29年3月）	事業管理
大岡 明裕	研究推進本部 研究推進課	事業管理

研究員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
竹中 規訓	人間社会システム科学研究科 教授	【1】【2】【4】
野呂 和嗣	人間社会システム科学研究科 （平成30年4月～平成30年9月）	【1】【2】【4】

【公開版】

補助員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
辰巳 真紀	地域連携研究機構 研究支援課 （平成28年9月～平成29年3月）	事業管理
松本 環	研究推進本部 研究推進課 （平成28年10月～平成31年3月）	事業管理
Dang Thanh Tu	工学研究科 （平成28年9月～平成29年3月）	【2-1】
Tran Thi Khanh Linh	生命環境科学研究科 （平成28年9月～平成29年5月）	【2-1】【2-2】
Nguyen Trung Kien	工学研究科 （平成28年9月～平成29年3月）	【1-2】
Do Thi Kim Hue	工学研究科 （平成28年9月～平成29年5月）	【4】
北田 耕大	工学研究科 （平成29年4月～平成30年11月）	【1-1】【4】
芝 拓海	人間社会システム科学研究科 （平成29年10月～平成31年3月）	【4】

【間接補助事業者】株式会社日吉

研究員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
松井 和彦	海外事業・新規事業企画室 室長	【1】【2】
奥長 正基	技術部 分析研究課 課長代理	【1】【2】【3】 【4】
田中 稔夫	管理部 施設1課 監視係 係長	【1】【2】
小杉 亜希	技術部 分析研究課 環境分析係	【1】【2】【3】

【アドバイザー及び技術指導・協力者】

氏 名	所属・役職
清水 芳久	国立大学法人京都大学大学院 工学研究科 流域圏総合環境質研究センター 教授
前田 泰昭	公立大学法人大阪 大阪府立大学 名誉教授 株式会社日吉 技術アドバイザー

1-3 成果概要

テーマ名	目標	実施結果
【1】発光部の高感度・小型化技術の確立		
【1-1】 発光部の高感度化 検討	COD(Mn) 及びアンモニウムイオン共に定量下限値 0.1mg/L とし、0.1mg/L の繰り返し測定時の変動係数を 10%以内	・発光部への鏡面構造の導入、また光検出器と発光セルの最適距離の検討を行い、COD(Mn)の定量下限値は 3mg/L、アンモニウムイオンでは 1mg/L となった。 ・本事業で開発する公定法値を推定用の簡易装置や現場モニタリング装置の定量下限値としては 5mg/L 程度と考えており、これは達成した。
【1-2】 発光部の小型化・少廃液化検討	廃液量 5mL 以下	発光セル容量・形状の検討やバッチ式発光セルの導入により、COD(Mn) 及びアンモニウムイオンを 1 回ずつ測定した時の廃液量合計は、初期の 112mL から 60mL に削減できた。
【1-3】 光検出器をフォトダイオード(PD)、フォトマルチプライアチューブ(PMT)の2タイプを製作	・高感度型と超高感度型の2タイプを製作 ・PMT 型の感度が PD 型の 10 倍以上	・高感度型として PD の代替センサーの小型 PMT、超高感度型として高感度 PMT を搭載したものを製作した。 ・測定に十分な感度を得られなかった PD 型装置に対し、小型 PMT 及び高感度 PMT を搭載した装置の感度は 90 倍以上であった。
【2】高浮遊物質(SS) 試料対応型・高効率反応技術の確立		
【2-1】 高 SS 試料対応型 反応部の検討	SS 濃度 1%まで対応可能	SS フィルターの検討や前処理部及び発光セルをバッチ式にすることで対応を行い、SS 濃度 0.01%までの試料に対応可能となった。
【2-2】 高効率反応技術の 検討	SS 濃度 1%までの試料に対し公定法との差が 10%以内	先行研究の前処理条件について見直しを行う、また前処理部をバッチ式に変更する等の検討を実施したが、公定法との差は 10%以内とはならなかったため、排水種別ごとに換算式の導入が必要であることがわかった。
【3】 既存測定方法との 比較検証及び連続 測定試験	・公定法との相関係数 0.9 以上 ・1 週間連続運転中の毎日の標準試料測定の回収率が 20%以内	・COD(Mn)については、生活排水と産業排水等の排水種別を分けることによって、公定法との相関係数が 0.9 以上となった。 ・アンモニウムイオンについては、全測定試料について相関係数を求め、0.9 以上となった。 ・1 週間連続運転試験において、COD(Mn) 及びアンモニウムイオン共に基準値に対する回収率(連続測定安定性)は 20%を超えていた。
【4】 新たな測定項目への 応用技術の確立	・COD(Cr) 化学発光法の測定条件の検討 ・六価クロム含有廃液の無害化方法の検討	・COD(Cr)化学発光法の測定条件を検討し、最適測定条件の基本となる部分は決定したが、試料中の塩化物イオンによる測定阻害等の課題が見つかり、現在も検討を進めている。 ・有害な六価クロムの無毒化法、廃液からの全クロム除去法を検討した。 ・目標事項に加えて、次亜塩素酸イオン測定法の検討を行った。

1－4 該当研究開発の連絡窓口

公立大学法人大阪 大阪府立大学

研究推進本部 研究推進課 課長補佐 日高 伴紀

TEL：072－252－9686

FAX：072－254－9874

E-mail：thidaka@ao.osakafu-u.ac.jp

株式会社日吉

技術部 分析研究課 課長代理 奥長 正基

TEL：0748－32－5001

FAX：0748－32－4192

E-mail：m.okunaga@hiyoshi-es.co.jp

第2章 本論

【1】発光部の高感度化・小型化技術の確立

【1-1】発光部の高感度化検討

発光部の高感度化に向けて、発光部に鏡面を設置した場合の効果を確認した。COD(Mn)測定ではベースライン発光も鏡により増強されていたが、定量下限値を比較すると鏡設置時は 2.4mg/L、鏡無設置時は 2.7mg/L と鏡設置により感度が向上した（図7(a)）。アンモニウムイオンについても鏡設置により発光検出感度が向上し、その定量下限値は鏡設置時で 2.0mg/L、鏡無設置時で 3.9mg/L となった（図7(b)）。この結果から、発光部に鏡面構造を設けることは発光部の高感度化手段として有効であることがわかった。

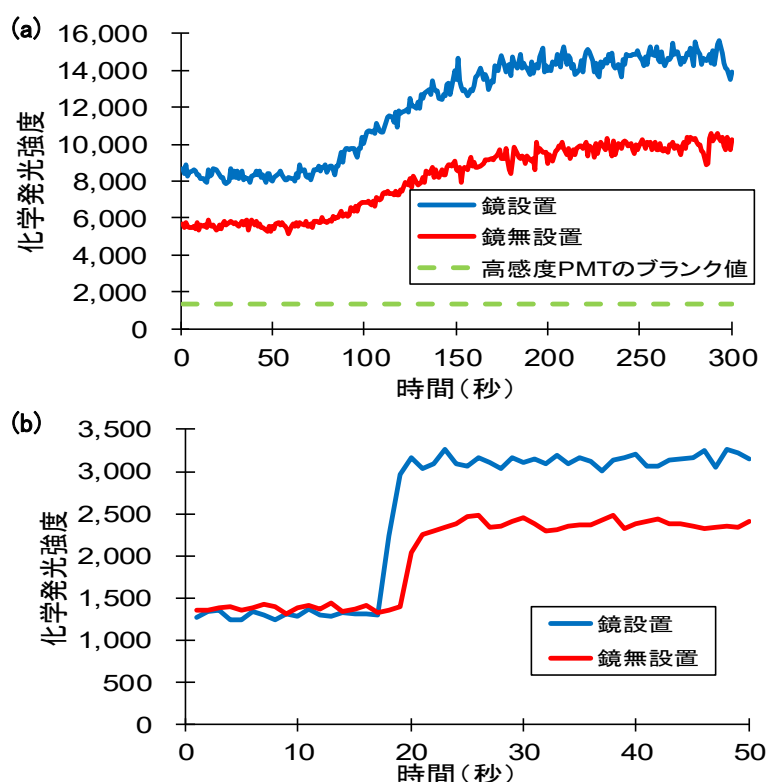


図7 鏡設置の有無による感度の比較

(a) は COD(Mn)、(b) はアンモニウムイオン測定時の化学発光強度を表す。

次に、光検出器と発光セルの最適距離の検討を行った。試験時の発光部の概要を図8に示した。COD(Mn)、アンモニウムイオン共に入射窓とセル内発光部分間の距離が近づくほど感度が上がることが確認できた（図9(a)(b)）。この結果を受けて、光検出器と発光セルが構造上最小距離となる場合に発光検出感度が最大となることがわかった。

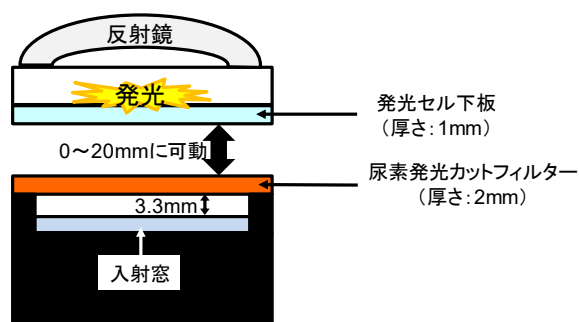


図8 光検出器と発光セルの最適距離検討時の発光部の構造概要図

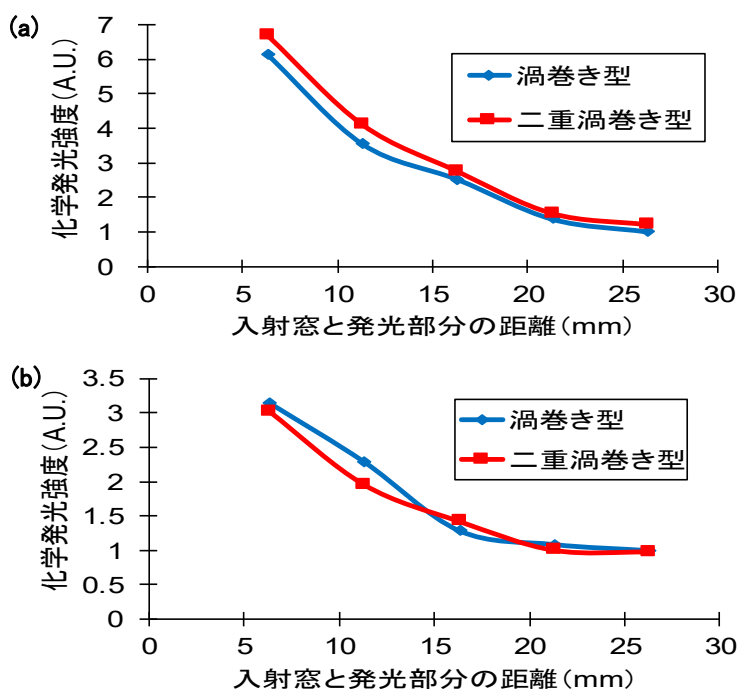


図9 入射窓と発光部分の距離及び発光セルの違いによる化学発光強度の変化

(a) は COD(Mn)、(b) はアンモニウムイオン由来の発光を測定した時の距離による化学発光強度の変化を表す。Y 軸の値は、渦巻き型セルで入射窓とセル内発光部分の距離が 26.3mm(最大距離)の時の発光値を 1 とした時の相対値で示した。

後述の【2-2】で検討、決定した前処理条件で、ピロガロールを標準試料として COD(Mn)の定量下限値を求めたところ、3mg/L となった。また、アンモニウムイオンについては 1mg/L であった。目標である定量下限値 0.1mg/L はどちらの項目でも達成できなかった。しかし、本事業では開発装置の公定法化ではなく、公定法値を推定するための簡易装置やモニタリング装置の開発を目指しており、この場合の定量下限値は 5mg/L 程度と考えている。したがって、本事業ではそれを達成する結果が得られた。

【1-2】発光部の小型化・少廃液化検討

発光部の小型化と少廃液化の検討のため、容量が異なる2つの発光セルを用いてセル容量を小さくした時の影響を評価した。先行研究と同様の渦巻き型で 400 μ L 容量のものと、同形状で低容量の 90 μ L 容量のものを製作し、発光検出感度の比較を行った。その結果、COD(Mn)及びアンモニウムイオン共に 90 μ L 容量ガラスセルで発光検出感度が高く、400 μ L 容量ガラスセルに比べて約 10%化学発光強度が高かった（図10）。

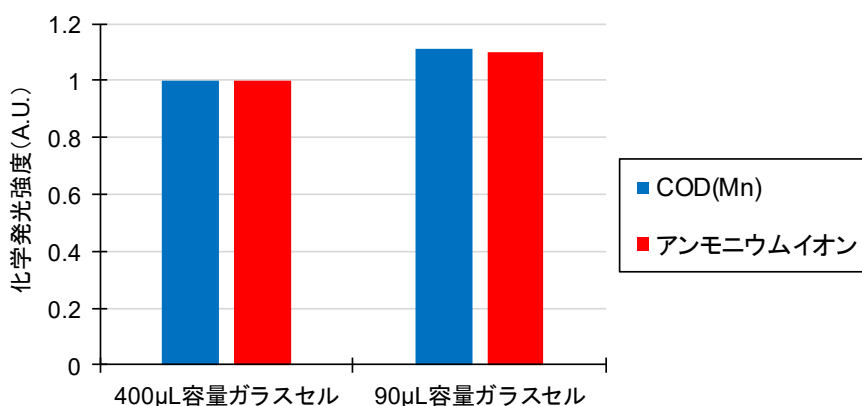


図10 発光セル容量の違いによる化学発光強度の比較

Y 軸の値は、400 μ L 容量ガラスセルでの COD(Mn)、アンモニウムイオンそれぞれの発光値を 1 とした時の相対値で示した。

次に、同じ容量でもより発光検出感度の高い発光セルの製作を目指し、90 μ L 容量ガラスセルに加えて、同形状でより流路を小さくして表面積を大きくした渦巻き型セルと試薬混合部（発光部）を2つ持つ二重渦巻き型セルの 3 種類で発光検出感度を比較した。この結果、COD(Mn)及びアンモニウムイオン共に二重渦巻き型セルが最も化学発光強度が高くなった（図11）。

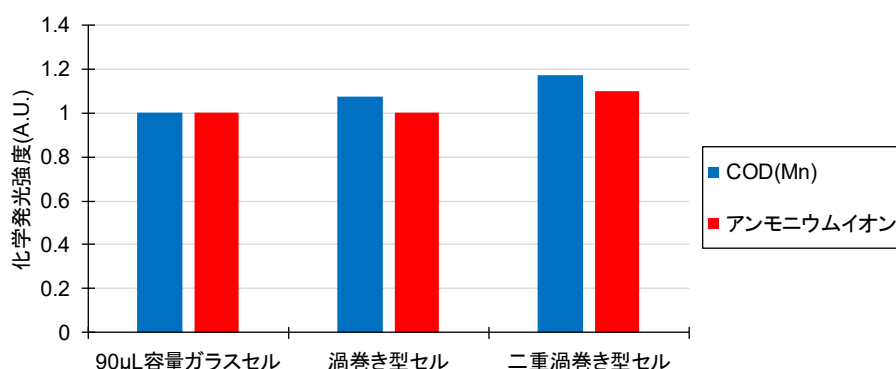


図11 発光セル形状の違いによる化学発光強度の比較

Y 軸の値は、90 μ L 容量ガラスセルの COD(Mn)、アンモニウムイオンそれぞれの発光値を 1 とした時の相対値で示した。

【公開版】

本事業の途中までは先行研究と同様、測定時に試料と試薬を流し続けて測定を行うフロー方式の発光セルを用いていたが、平成30年度はさらに廃液量を削減するために発光測定時に試料と試薬を流し続ける必要がないバッチ方式の発光セルを採用した。

また、少廃液化に向けては発光部のみではなく、前処理部の前処理方式についても検討を行った。本事業の途中までは前処理方式に連続流れ方式（フロー方式）採用していたが、試料や試薬を流し続ける同方式では廃液量が削減しづらいと考え、平成29年度及び平成30年度は1試料ずつ加熱反応槽で前処理を行うバッチ方式のものを製作した（図12）。

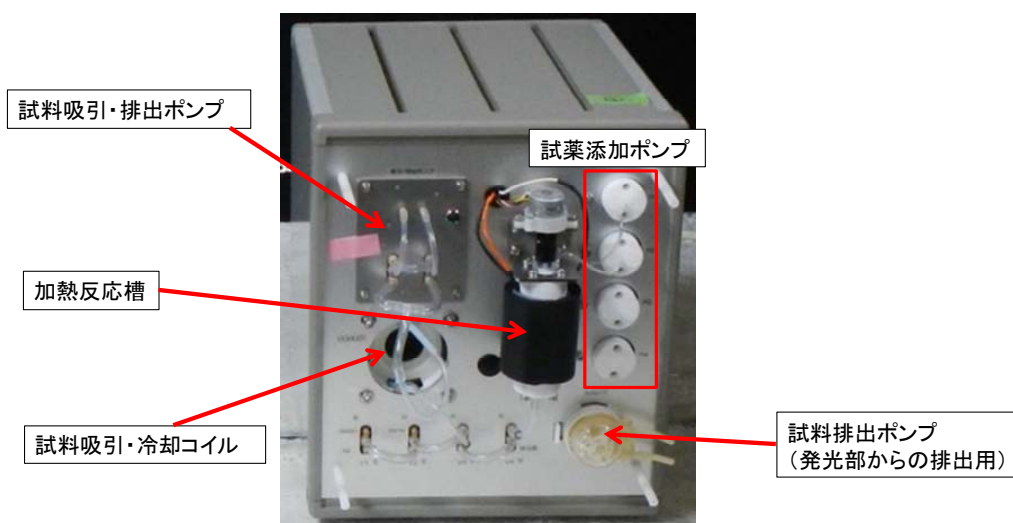


図12 バッチ方式の前処理部

本事業開始当初、前処理部と発光部共にフロー方式を採用していた時の廃液量は1試料についてCOD(Mn)及びアンモニウムイオンをそれぞれ1回測定した場合で112mLであった。平成29年度にバッチ方式の前処理部とフロー方式の発光部を組み合わせた時には44mL、平成30年度に前処理部と発光部共にバッチ方式を採用した試作機では60mLとなった。平成29年度に比べ、平成30年度に廃液量が多くなった原因としては、現状のバッチ式発光セルの構造上の問題が考えられる。現在のバッチ式発光セルは測定後廃液排出及び洗浄の効率が良くないため、洗浄過程の廃液が45mLと多くなっていた。上記のとおり、本事業の取組では1試料で1項目測定あたりの廃液量5mLという目標は達成できなかったが、バッチ式発光セル構造の検討により、廃液量をさらに削減することが可能であると考えている。

【1－3】光検出器をPD、PMTの2タイプを製作

発光部について、平成29年度までは排水処理現場向けとしてPD、分析検査定機関向けとして高感度PMTを搭載した2種類の装置を製作した。PD搭載装置の感度向上のために、新たに増幅回路を設計・製作したセンサーユニットを搭載したが、PD搭載装置ではアンモニウムイオンの定量下限値は93.5mg/Lと高く、測定チャートを確認したところ20mg/L以下の標準試料のピークは検出できなかった(図13(a))。またCOD(Mn)測定時の発光は確認できなかった(図13(b))。

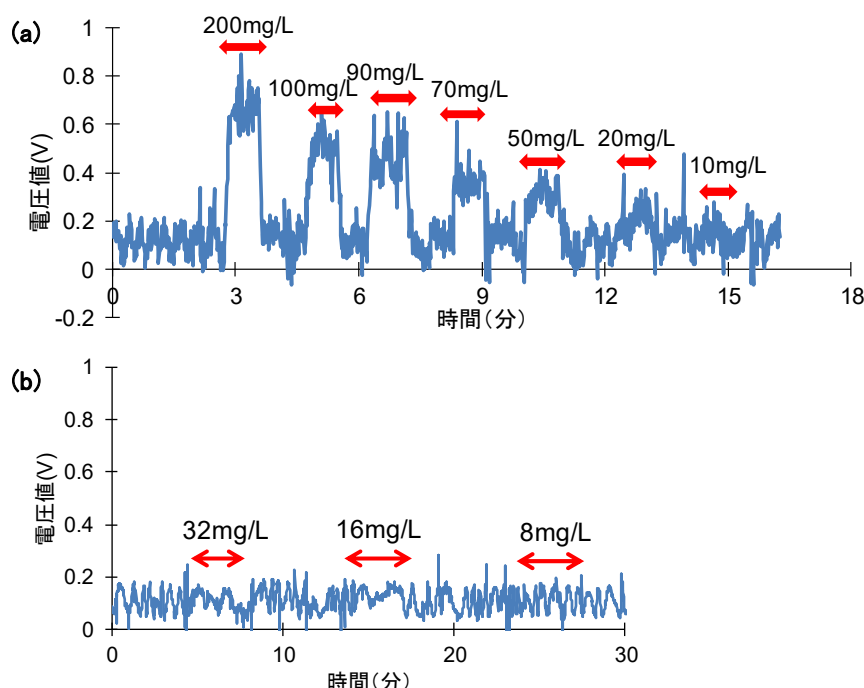


図13 平成29年度PD型装置で発光検出を行った時の測定チャート
(a)はアンモニウムイオン、(b)はCOD(Mn)測定時の測定チャートを表す。

平成29年度までの結果を受け、平成30年度の発光部は図14(a)で示すとおり外観は同じであるが、分析検査機関向けについては前年度までと同等の高感度PMTを搭載し(図14(b))、排水処理現場向けの装置の光検出器にはPDの代替として小型PMTを搭載したものを製作した(図14(c))。小型PMT搭載装置でアンモニウムイオン濃度を測定したところ、PD搭載装置では検出できなかった10mg/Lの標準試料で、発光検出が可能であった(図15(a))。定量下限値が1mg/Lとなり、PD搭載装置よりも感度が向上した。また、COD(Mn)についてもCOD(Mn)値8mg/L相当のピロガロール試料を測定したところ、発光検出が可能であった(図15(b))。

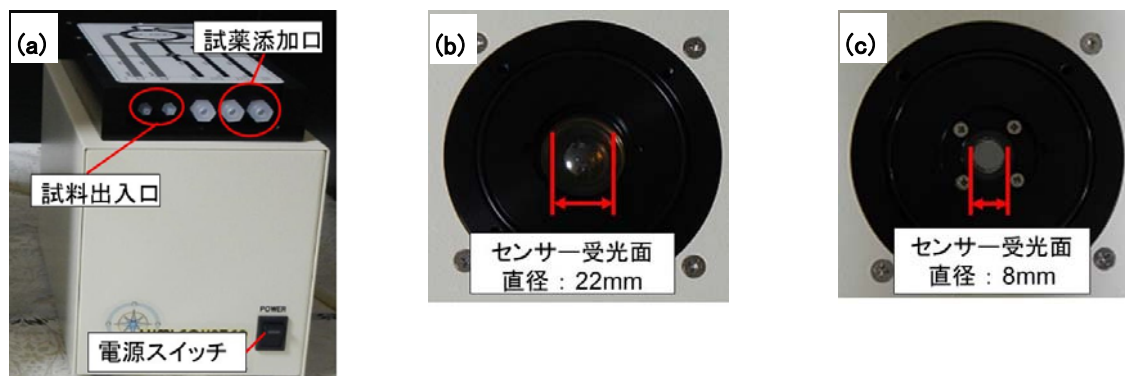


図14 平成30年度製作の発光部

(a) は小型あるいは高感度 PMT 搭載装置の外観、(b) は高感度 PMT 搭載装置の受光面、(c) は小型 PMT 搭載装置の受光面を示している。

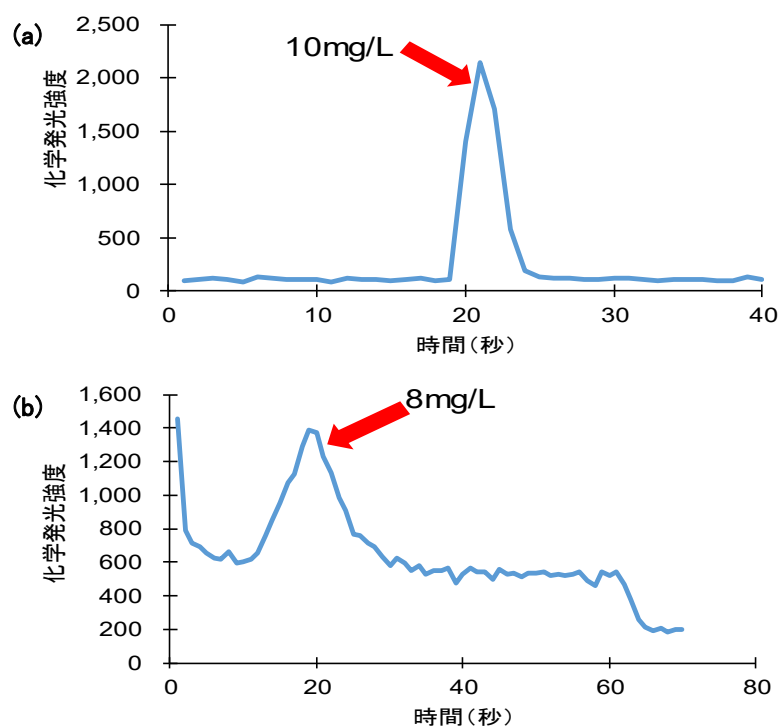


図15 小型 PMT 型装置で発光検出を行った時の測定チャート

(a) はアンモニウムイオン、(b) は COD(Mn)測定時の測定チャートを表す。

上記のとおり、排水処理現場向けの高感度型には小型 PMT、分析検査機関向けの超高感度型には高感度 PMT を搭載した2タイプの装置を製作した。小型 PMT 及び高感度 PMT を搭載した装置のアンモニウムイオン定量下限値は共に 1mg/L であり、PD 搭載装置と比較すると、90 倍以上高感度となった。

【2】高 SS 試料対応型・高効率反応技術の確立

【2-1】高 SS 試料対応型反応部の検討

高濃度 SS 含有試料に対して、フィルターを用いて除去を行う検討を実施した。SS 濃度 1%の実試料のろ過ではペリスターポンプでの送液に異常が生じて連続送液・ろ過ができなくなった。ある実試料で検討を行ったところ、SS 濃度 1%の試料は装置の COD(Mn)及びアンモニウムイオンの定量範囲を考慮すると数百倍程度希釈する必要があることがわかった。したがって、前処理部に設置する SS 除去システムとしては 0.01%程度の SS 濃度の試料に対応できれば良いと考えられた。メッシュサイズが異なるフィルターを用いて、SS 濃度 0.02~0.03%の試料の連続ろ過試験を行ったところ、どちらのフィルターについても、6 時間連続ろ過ができた（図 16 (a) (b)）。SS フィルターを設けることで、メッシュサイズよりも粒径の大きな SS を除去することは可能であったが、ろ過後の試料にはフィルターを通過した SS が残っており、SS フィルター通過後の流路内径の小さい流路あるいは発光セル内で SS 成分が詰まってしまう可能性が考えられた。

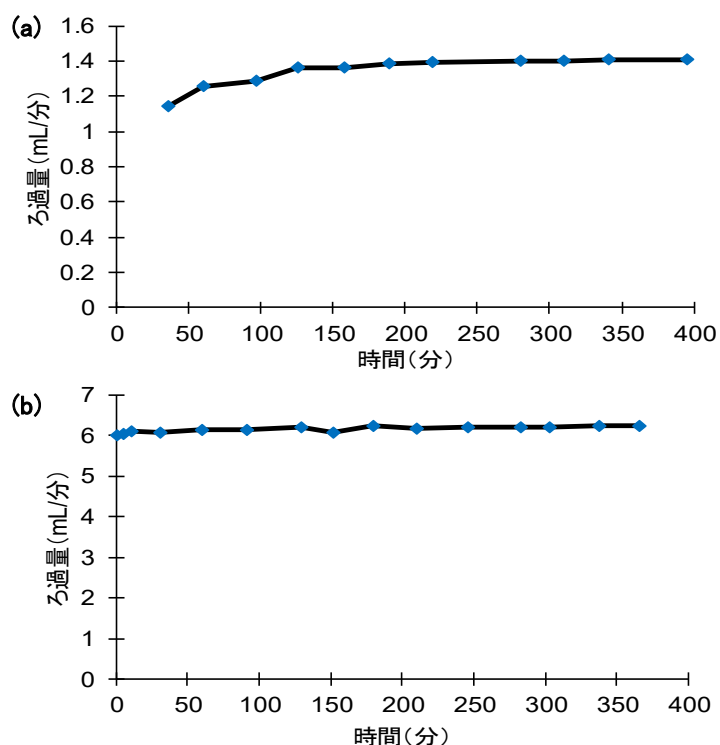


図 16 連続ろ過試験における時間ごとのろ過量の変化

(a) はメッシュが小さいフィルター、(b) はメッシュが大きいフィルターを用いた時の結果を表す。

上記の SS 除去システム検討試験を受け、平成 30 年度は前処理部については全配管径が 2mm のバッチ式とすることで、2mm 以下の SS を含む試料に適應できるようにした。さ

【公開版】

らに、【1-2】でも記載したように発光部の発光セルについてもバッチ方式のものを採用し、装置全体を通じて 2mm 以下の SS が詰まらないような構造とすることで、SS 除去フィルターを設置しなくても高濃度 SS 試料に対応させることを目指した。この試作機での高濃度 SS 試料の連続測定試験はまだ行えていないが、サブテーマ【3】で行った実試料測定時には、SS 濃度 0.01%の試料での測定が可能であった。

【2-2】高効率反応技術の検討

フロー方式の前処理部を用いて、先行研究の加熱反応条件で実試料の COD(Mn)測定を行った。この結果、化学発光法での測定値は公定法値の 1/10~1/2 倍の値となり、値差が大きく異なった。

公定法値と化学発光値の差が大きくなった原因の一つとして加熱反応部での反応が不十分である可能性が考えられた。このため、先行研究の COD(Mn)測定条件について、加熱反応温度、冷却後試料温度及び各反応段階で用いる試薬濃度の検討を行った。

加熱反応温度は1段目と2段目で同じ温度となるようにし、40~60℃の範囲で検討を行った。温度が低いほど発光検出感度が高かったが、50℃未満では測定値のばらつきが大きかった(図17(a))。ピークとブランク部の化学発光強度から求めた SN 比は、値が大きいほど高感度にピークを検出できることを意味する。SN 比は 40℃から 50℃までは減少、50℃から 60℃までは上昇傾向であった(図17(b))。測定の安定性と感度を考慮し、加熱反応時の温度を 55℃とした。

加熱反応後の冷却試料温度を検討し、最も化学発光強度が高い 40℃とした(図18)。

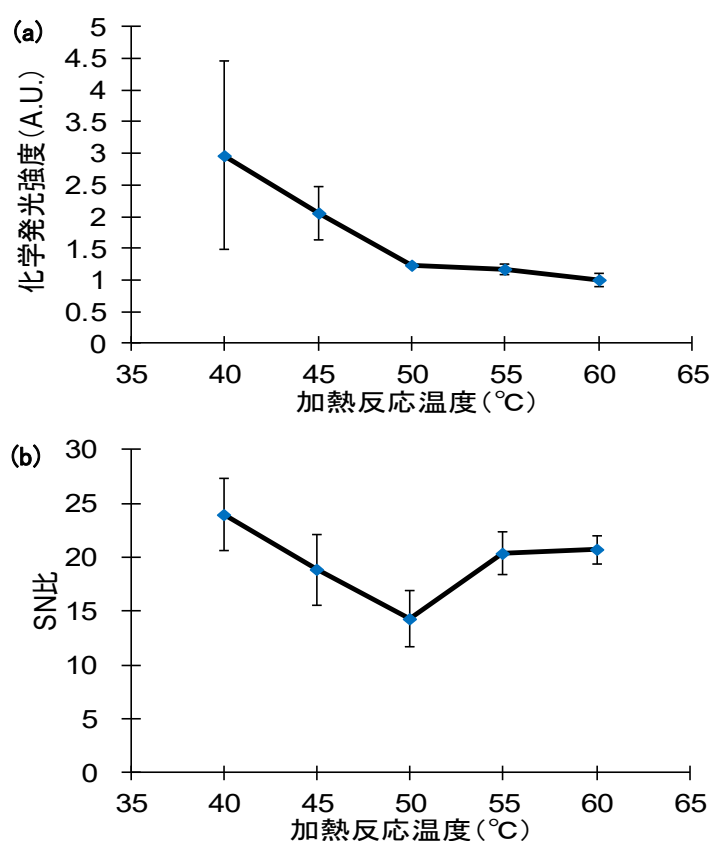


図17 加熱反応温度の検討試験

(a) は各温度での化学発光強度(A.U.)、(b) は各温度での SN 比を示している。なお、(a) の Y 軸の値は、加熱反応温度 60°Cの時の発光値を 1 とした時の相対値で示した。

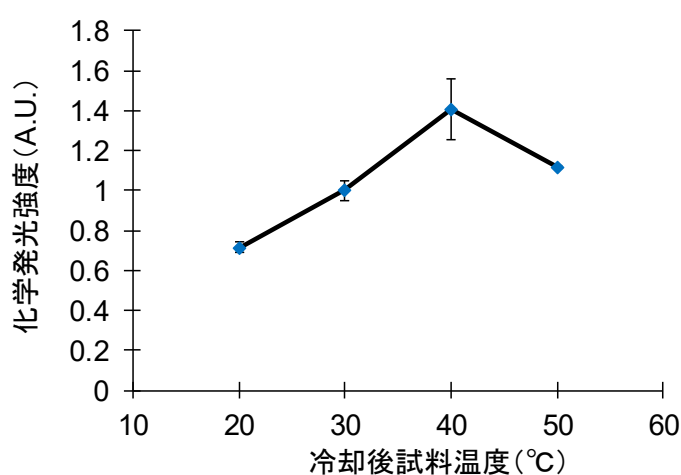


図18 冷却後の試料温度と化学発光強度

Y 軸の値は、加熱反応温度 30°Cの時の発光値を 1 とした時の相対値で示した。

試薬濃度の検討を行い、3 段階目反応試薬については先行研究と同じ濃度が良いとわかった。また、1 段階目及び2 段階目反応試薬はそれぞれ先行研究の 2 倍濃度にする事で定量範囲を拡大できた。

上記の検討で得られた前処理条件を適応したフロー式前処理部を用いて実試料の測定を行った。検討前と同様、化学発光法での測定値は公定法値の 1/10～1/2 倍の値となり、測定値の差は改善できなかった（図 19 (a) (b)）。また、生活排水と産業排水では傾向が異なった。さらに、産業排水については業種によって異なる可能性が示唆された（図 19 (b)）。

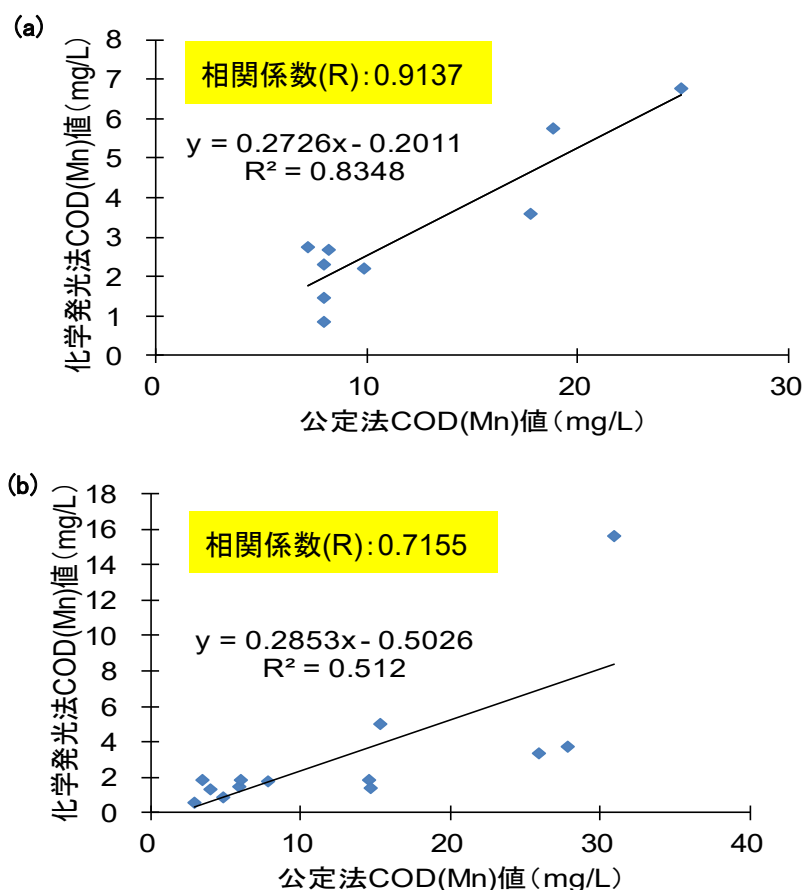


図19 実試料の COD(Mn)公定法値と化学発光法測定値の比較
(a) は生活排水試料、(b) は産業排水試料のデータを示す。

以上の結果から、本事業で目標としている化学発光法を利用した水質測定装置を開発するにあたり、COD(Mn)測定については化学発光法の測定値から公定法値への換算式が必要であることがわかった。さらに、換算式は生活排水と産業排水等、試料の由来により分ける必要がある。

サブテーマ【1－2】で記載したが、平成30年度は前処理部にバッチ方式を導入した。バッチ方式では廃液量削減だけではなく、2段階反応までの加熱反応を加熱反応槽内で十分に行うことにより反応効率向上が可能であると考えられた。現状では加熱反応槽の温度制御方式等に課題があるが、これを解決することで高効率反応が可能な装置が製作できている。

【3】既存測定方法との比較検証及び連続測定試験

平成30年度の前処理装置及び高感度 PMT を搭載した超高感度型装置を組み合わせ、実試料の化学発光法値を測定し、公定法測定値との相関係数を求めた。COD(Mn)については測定した全試料で相関係数を求めた場合、目標値である 0.9 以上とはならなかった（図20(a)）。排水種別ごとに相関係数を算出したところ、生活排水試料では相関係数 0.9 以上となった（図20(b)）。産業排水については相関係数が低かったが（図20(c)）、他の産業と比べて含有される有機汚濁物質が独特である化学系工場由来のものを除いた場合には高い相関係数が得られた（図20(d)）。上記サブテーマ【2-2】でも述べたが、COD(Mn)では試料の排水種別を分けることが必要であると考えられた。また、アンモニウムイオンについては大部分の試料で公定法値との相関は高く、相関係数は 0.9 以上となった（図21）。

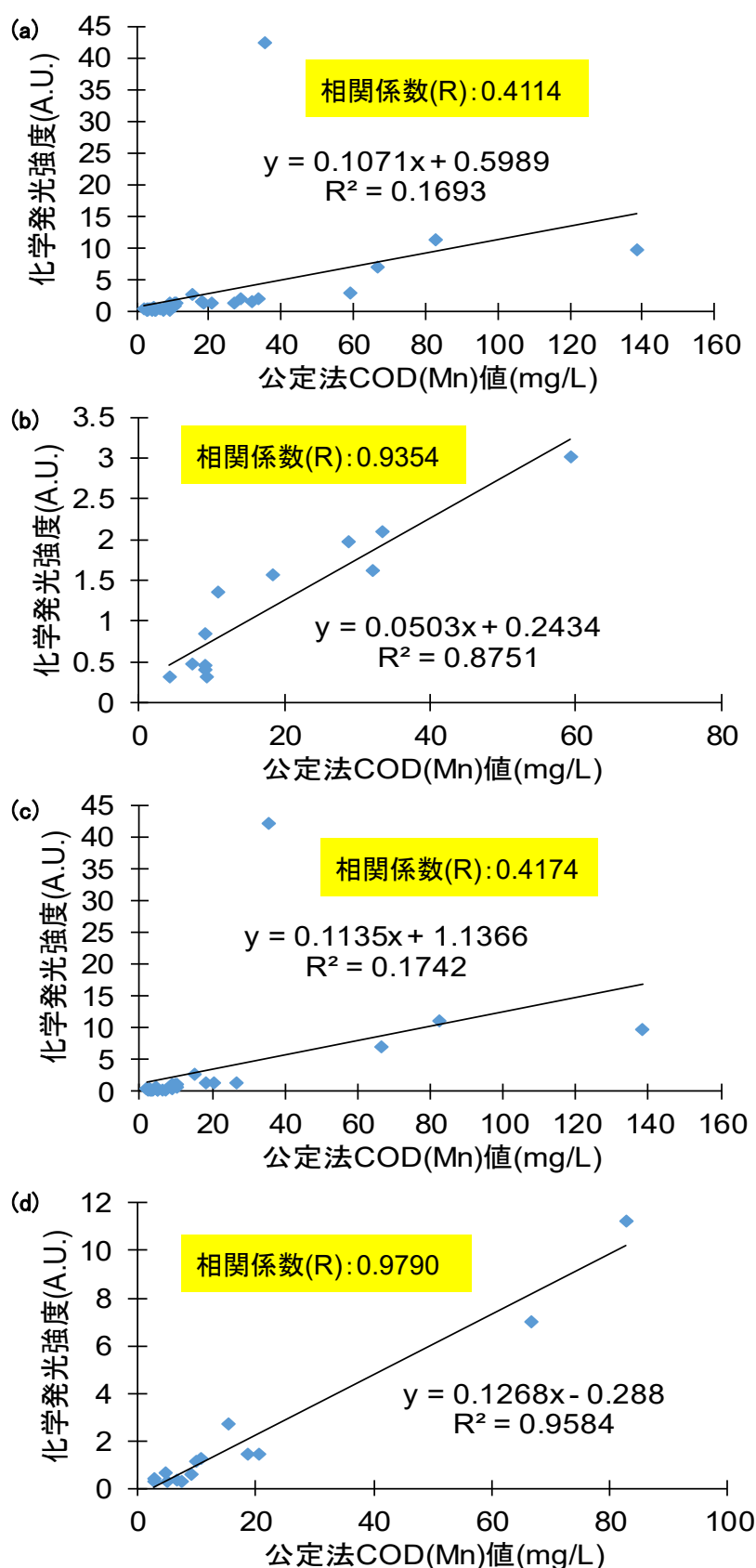


図20 実試料の COD(Mn)公定法値と化学発光強度

(a) は全試料、(b) は生活排水試料、(c) は産業排水試料、(d) は (c) から化学系工場由来の試料を除いた産業排水試料のデータを示す。各グラフの Y 軸の値は、COD(Mn)値 3.2mg/L 相当のピロガロール試料の発光値を 1 とした時の相対値で示した。

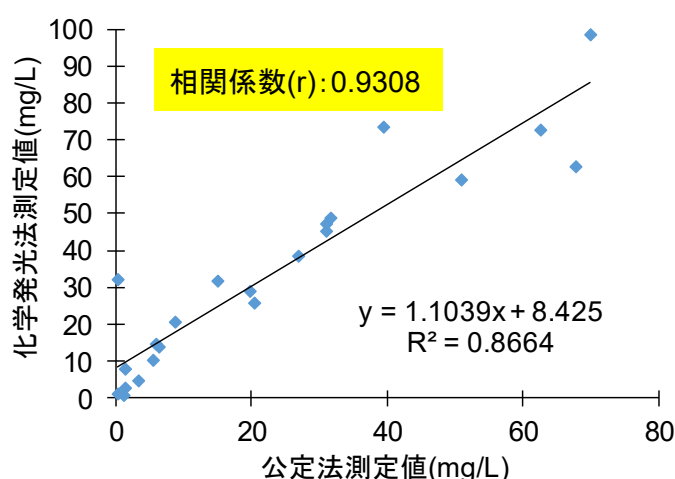


図21 実試料のアンモニウムイオンの公定法値と化学発光法値の比較

平成30年度の前処理及び小型 PMT を搭載した高感度型装置組み合わせて現地に設置し連続測定試験を行ったところ、前処理部での送液タイミングがずれる等、動作に異常が生じた。装置自体の安定性を調査するために、同様の測定動作プログラムを用いて実験室内で連続測定試験を行った。

実験室内での連続測定試験の結果、混合標準試料の回収率（連続測定安定性）は COD(Mn) 及びアンモニウムイオンともに 20% 以上で測定値は安定せず、目標の 20% 以内を達成できなかった（図22(a)(b)）。特に COD(Mn) については、時間経過とともに測定が不安定になった。この課題の解決には前処理装置の各ポンプの動作安定性向上と、測定動作プログラムの設定の見直し等が必要であると考えられた。

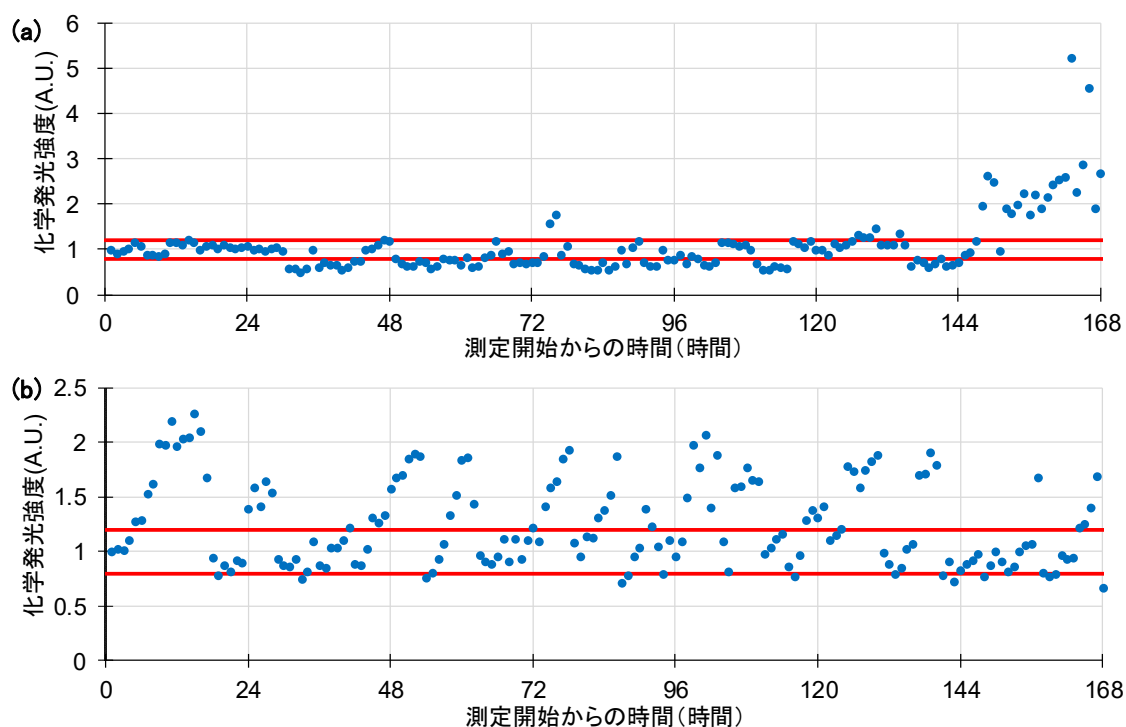


図22 実験室内での連続測定試験の結果

(a) はCOD(Mn)、(b) はアンモニウムイオンの1時間ごとの測定値を表す。各グラフのY軸の値は、最初の測定値を基準値とした時の相対値で示した。各グラフ中の赤線は基準値の±20%の範囲を表している。

【4】新たな測定項目への応用技術の確立

(1) 3段CL-CODCr 法

(1) - 1 3段CL-CODCr 法の測定条件の検討

3段 CL-CODMn 法の1段目に使用する酸化剤を過マンガン酸カリウムから重クロム酸カリウムへ変更することで、化学発光法によるCOD(Cr)測定法の確立を目指した。

3段 CL-CODMn 法では2段目反応試薬(有機物)にピロガロールを用いていたが、再度最適な有機物について検討を行った。この結果、同じCOD値の有機物で比較すると、ピロガロールの化学発光強度が最も強いことが確認できた(図23)。これより、2段目に用いる有機物にはピロガロールが最適であると判断した。

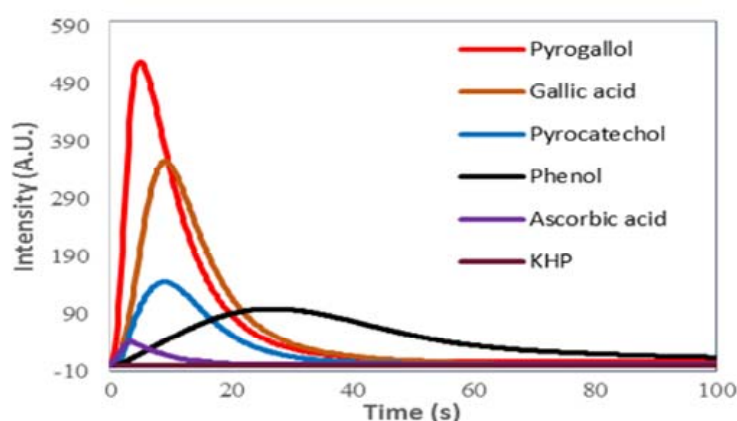


図23 2段目に用いる有機物の検討
KHP:フタル酸水素カリウム

次に、3段目の化学発光を増強する金属イオンの調査をした。その結果を表3に示す。最も化学発光強度が高かった Fe^{3+} について化学発光増幅効果の濃度依存性を調べたところ、0.45mM までは増幅し、それ以上ではほぼ一定値であったため、0.45mM を最適値とした。

表3 金属イオンの化学発光増幅効果

Ion	Conc./ μM	Relative Intensity*	
		0 h	72 h
No ions	0	1	1
Fe^{3+}	75	2.05	1.39
Cr^{3+}	75	1.19	1.04
Mn^{2+}	75	1.09	1.08
Cu^{2+}	75	0.72	
Mg^{2+}	75	0.97	1.05
Ag^{+}	75	1.01	
Fe^{2+}	75	1.89	0.93

* Intensity was compared with signal of no ions reagent

上記の検討から、2段目反応試薬にはピロガロールを用いること、3段目反応試薬に化学発光強度増幅効果のある Fe^{3+} を添加することとし、3段 CL-CODCr 法の測定条件を決定した。その測定条件で数種類の標準試料を測定した結果を図24に示す。フェノール、ガーリック酸、ピロガロール、サリチル酸では良好な直線関係が得られが、一部の有機物では傾きが大きくなり異なる傾向を示した。

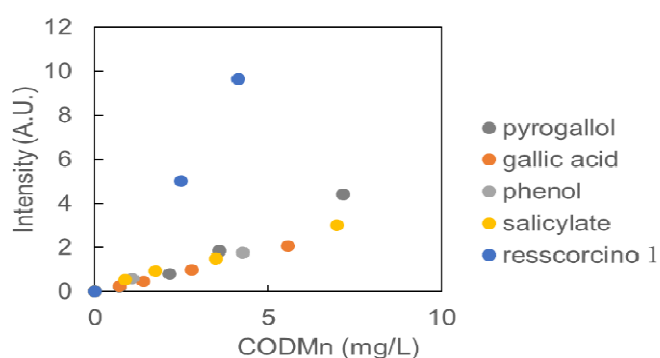


図24 各種有機物の公定法 COD(Mn)値と化学発光法 COD(Cr)値の比較

ある程度の相関が確認できたため、実試料により相関を確認した。図25で示したとおり、化学発光法 COD(Cr) 値は公定法 COD(Mn) 値と高い相関があることが分かった。しかし、図24に示したように含有する有機物の種類により直線性から外れる場合があること等、実用化するには更なる検討が必要である。

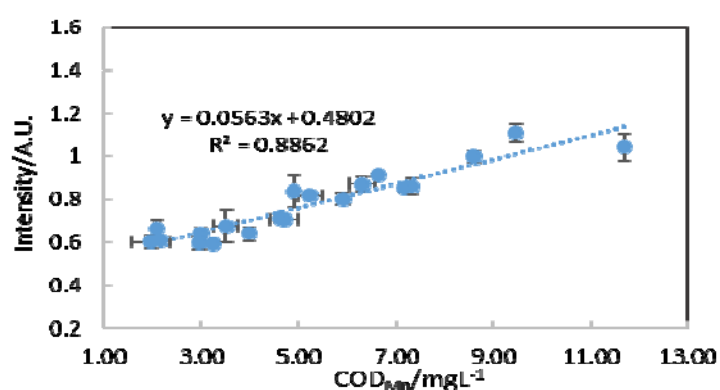


図25 実試料の公定法 COD(Mn)値と化学発光法 COD(Cr)値の比較

3段 CL-CODMn 法では試料中の塩化物イオンの影響をほとんど受けないが、3段 CL-CODCr 法は塩化物イオンが存在すると化学発光強度が減少し、値を低く見積もることになる。このため、塩化物イオンによる測定妨害を防ぐ方法を検討した。その過程で、1 段階反応試薬の重クロム酸溶液に予め塩化物イオンを加えておくことで影響が低減することがわかった。7%となる濃度の NaCl を加えることで、試料中の塩化物イオン濃度が海水に相当する 3%でも影響を受けないことがわかった（図26）。しかし、試料中の有機物の種類次第で測定に影響を受けることもわかり、さらに検討が必要であると考えられた。

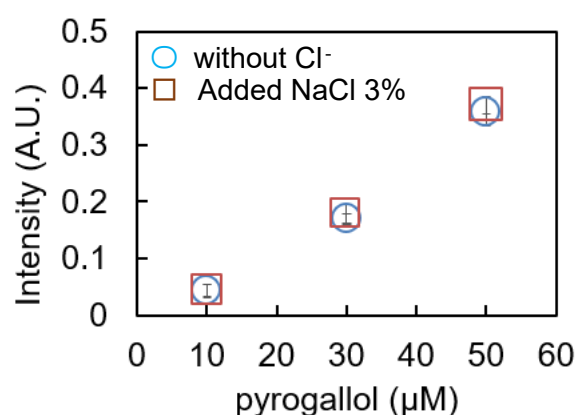


図26 重クロム酸溶液に 7% NaCl を加えたときの試料中の塩化物イオンによる影響

公定法 COD(Cr)測定法で標準物質として用いられるフタル酸カリウムを試料として用いたところ、現在の測定条件の1 段目反応では全く分解できないことがわかった。この結果より、重クロム酸カリウムで有機物を酸化分解するにはさらに高温で長時間反応させる必要があると推察された。ここまでの検討から、3 段 CL-CODCr 法の確立には解決すべき課題が多く、現段階での測定法確立は難しいと結論した。

(1)－2 3 段 CL-CODCr 法の廃液中の六価クロム無毒化法の検討

3 段-CLCODCr 法は廃液中に含まれる六価クロム濃度が問題であるため、六価クロムを三価クロムに還元し、無毒化する方法を検討した。還元剤として加える2 段目の有機物濃度を高くし、反応時間を長くすることで六価クロムの還元を試みた。その結果、還元剤にピロガロール (4 倍量)、反応コイル長を 2m とすることで、廃液中の六価クロム濃度を環境基準 0.5mg/L (9.6 μM) 以下にできることがわかった (図27)。

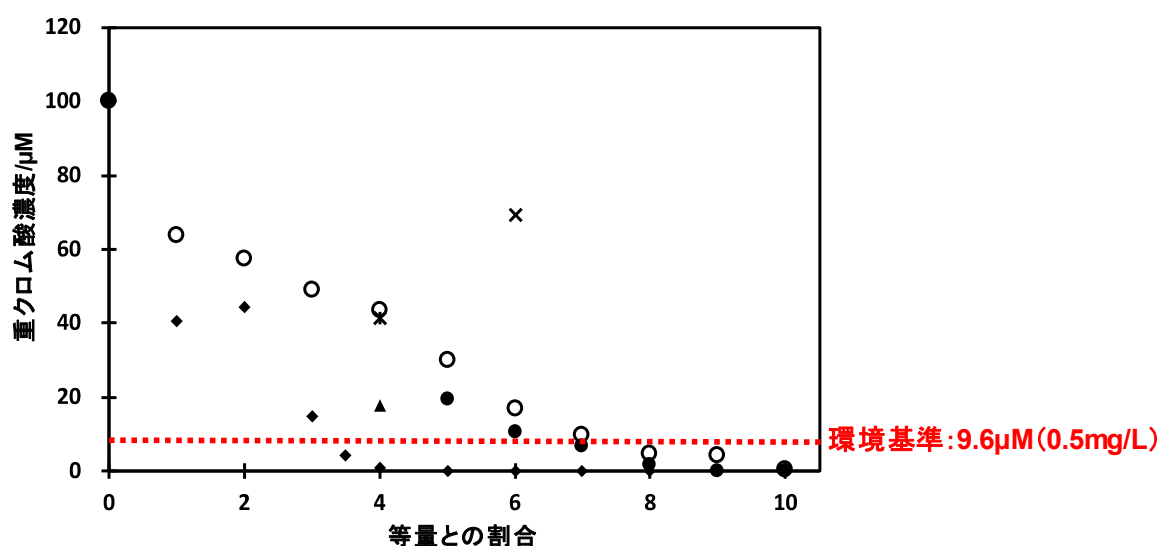


図27 2段目に混合する有機物の種類による廃液中に残存している重クロム酸濃度の変化
 ○:アスコルビン酸、40 cm、●:アスコルビン酸、2 m、◆:ピロガロール、2 m、×:フマル酸、2 m、
 ▲:没食子酸、2 m、*:イタコン酸、2 m

さらに、六価クロムの還元により生成した三価クロムの除去を検討した。廃液に水酸化ナトリウム溶液を加えたところ、予想通り廃液タンク内で $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の沈殿が生成した（図28(a)(b)）。沈殿生成を速めるために 100°C に加熱する必要があるが、処理後廃液の全クロム濃度を測定したところ検出限界以下となり、ほぼ全てのクロムが取り除けることがわかった。

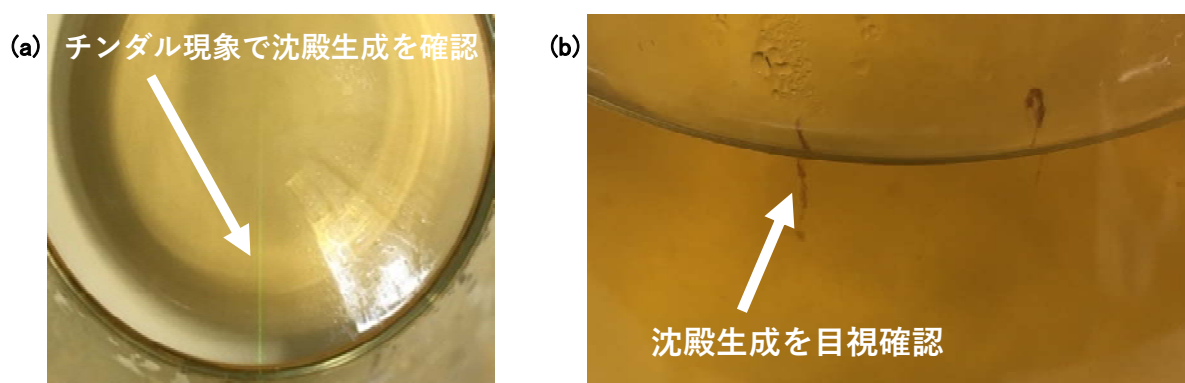


図28 六価クロムを還元して生成した三価クロム除去法の検討
 (a) は沈殿生成をし始めた時、(b) は生成した沈殿が目視できるまで成長した時の様子を表す。

(2) 化学発光法による次亜塩素酸イオンの測定

アンモニウムの化学発光測定法の応用として、次亜塩素酸イオンの測定の検討を行った。アンモニウムイオンと次亜塩素酸イオンの反応による化学発光は弱く、そのままでは次亜塩

素酸イオンの測定はできない。そこで、試料中の次亜塩素酸イオンを次亜臭素酸イオンに変換し、次亜臭素酸イオンとアンモニウムイオンの反応により化学発光を測定する方法を検討した。

上記の手法の最適条件を求めて測定を行った時の検量線を図 29 に示す。検出限界は $64 \mu\text{M}$ (約 3mg/L) となった。この感度では、塩素処理過程での排水等の次亜塩素酸イオンのモニターに使うことはできるが、自然水を対象とした場合には感度が足りず、更なる検討が必要である。

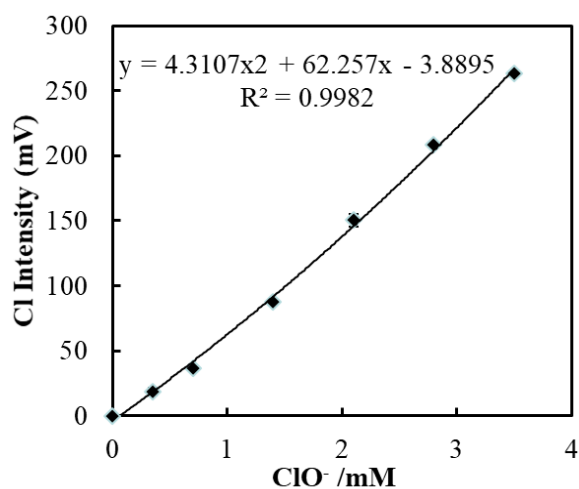


図29 次亜塩素酸イオンの検量線

最終章 全体総括

1 研究開発成果

発光部を鏡面構造にすること、また光検出器と発光セルの距離を構造上最小にすることによりこれまでの装置よりも高感度化できることがわかった。バッチ式前処理部とバッチ式セルを採用することにより、測定値の安定性を得ることができ、さらに、廃液量の削減が見込めた。

発光部の光検出器については、排水処理施設でのモニタリング向けの高感度型には小型PMT、分析検査機関での公定法分析のための希釈率決定を行う超高感度型には高感度PMTを採用することにより十分な測定感度が得られ検出器が確定できた。

製作したバッチ式の発光部及び前処理部を組み合わせ実試料の化学発光法と公定法測定値の相関係数を求めたところ、アンモニウムイオンで0.9以上、COD(Mn)では対象排水種類の影響を受けるが生活排水と化学系工場由来のものを除く産業排水試料で0.9以上の高い相関を得ることができ、十分実用可能であることが分かった。

本原理プロセスにて測定できる新規測定項目として、次亜塩素酸イオン測定が可能であることが判明した。今後実用化への検証開発対象の一つとする。

2 研究開発後の課題・事業化展開

連続測定安定性の向上は、前処理部の各種ポンプの定量安定性や加熱槽の構造・温度制御方式の改良により課題解決する見込みであり、プロトタイプ製作時点で解決する予定である。

また、COD(Mn)測定時の化学発光法測定値から公定法値への換算式については、今後はさらに多くの試料を測定・解析し、試料の排水種別ごとに検討を行い、プロトタイプ制作時点で導入検証し、製品化までには確定する予定である。

事業化の展開について、(株)日吉では本年度から令和2年度にかけて、上記の課題を含めた試験とプロトタイプの製作・評価を行う予定をしている。その後、製品化・製作を行い、令和3年度内には国内、令和5年度からは海外での営業販売もしていきたいと考えている。