

# 〔5〕紫外線吸光自動分析装置における問題点について

(株)堀場製作所 SUプロジェクト部 ○米田有利

## 1. はじめに

瀬戸内海環境保全特別措置および水質汚濁防止法の改正にともない、瀬戸内海、東京湾ならびに伊勢湾の3水域に水質総量規制が導入された。水質総量規制はCODを指定項目とし、水域に流入する負荷量を総量として削減しようとするものであり、このため指定地域内の日平均排水量400m<sup>3</sup>以上の事業所に自動計測器の設置を義務づけている。総量規制用の自動計測器としてはCOD計、TOC計、UV計があるが、その中でも取扱いが容易で、経済性にすぐれ指定計測法とも良い相関を示し、何よりもクリーンアナリシスであるUV計が、今最も注目を集めている。

UV計は有機性汚濁物質の紫外領域(253.7nm)での吸収を利用した吸光度計で、一般に光源には低圧水銀ランプを使用している。現在使用されているUV計のほとんどは、この低圧水銀ランプからの光量の不安定さや、セル窓の汚れを補償するために、紫外域波長と可視域波長での吸収の差をとる、いわゆる2波長方式が用いられている。2波長方式を用いる今一つの理由は、水中の懸濁物質の指示に及ぼす影響を補正することにある。しかしながらこの2波長方式による懸濁物質の影響とセル窓の汚れの補正にはいろいろな問題がある。

## 2. 2波長方式の原理説明

2波長方式とは光量変化を補正するために、測定波長での信号I<sub>1</sub>と補正波長での信号I<sub>2</sub>の比を出力信号Iとする方式である。すなわち

$$I = \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_0 e^{-\alpha_1 c l}}{I_0 e^{-\alpha_2 c l}} = e^{-(\alpha_1 - \alpha_2) c l} \dots\dots\dots (1)$$

I<sub>0</sub>: 光源の光量    α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>: 測定波長および補正波長での吸光係数    c: 試料水濃度    l: セル長  
となり、I<sub>0</sub>が消去され出力信号は光源の光量変化の影響を受けなくなり、安定な測定が可能となる。一方UV計

のセル窓は測定により汚れが付着する。この時出力信号I

は、
$$I = \frac{A_1 I_0 e^{-\alpha_1 c l}}{A_2 I_0 e^{-\alpha_2 c l}} = \frac{A_1}{A_2} e^{-(\alpha_1 - \alpha_2) c l} \dots\dots\dots (1)$$
となる。

A<sub>1</sub>: セル窓汚れによる測定波長での光量の減衰率

A<sub>2</sub>: セル窓汚れによる補正波長での光量の減衰率

ここで図-1に示す様にセルに付着する汚れの吸収特性は波長に対してフラットではない。したがって、上式の出力信号IはA<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>の項を含むようになり、このA<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>がセルに付着する物質により変るため指示変化の原因となる。そのため2波長方式のUV計で安定に連続測定するためには、セル窓が汚れないよう常に洗浄しなければならない。

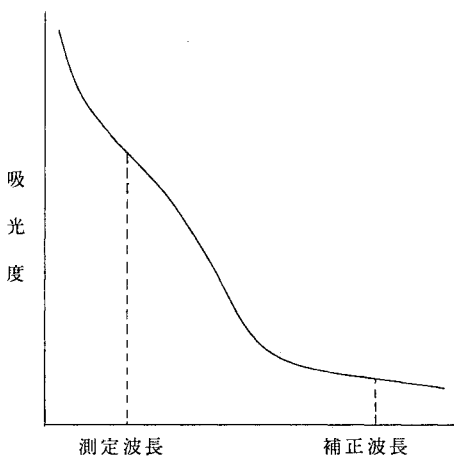


図-1 セル窓汚れの波長特性

## 3. 懸濁物質の補正について

2波長方式を採用したUV計のもう一つの特徴に懸濁物質による指示影響の補正がある。2波長方式では、光源の光量変化を補正するため紫外域と可視域での信号の比を

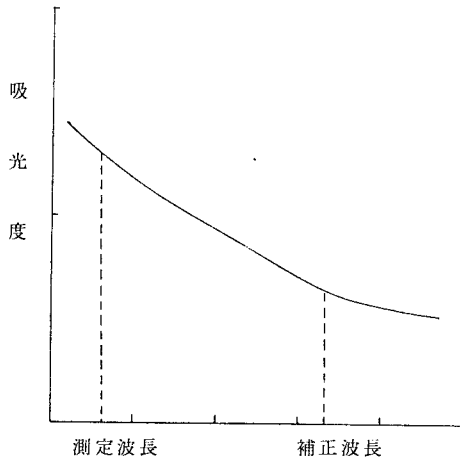


図-2 カオリンの波長特性

とっている、そのため紫外域での信号(UV信号)から可視域での信号(VIS信号)を引いたUV-VIS信号が出てくる。このVIS信号をすべて懸濁物質の散乱によるものとして、UV信号から1対1の引き算を行っているのが2波長方式である。しかし、懸濁物質の吸光度の波長特性をみれば判るように、波長特性は決してフラットではなく図-2に示すようにある傾きをもっている。そのため1対1の引き算では懸濁物質の影響を完全に除くことは不可能である。しかし、このような補正方式でも排水中に含まれる懸濁物質がすべて無機性の物質ならばそれなりの効果を得ることができよう。しかし実排水では着色された排水もあれば、有機性の懸濁物質を多く含んだ排水もある。事実、有機性の染料の中にはUV信号よりもVIS信号の方が大きいものもある。もしこのような染料が排水中に多量に混入してい

れば、2波長方式のUV計ではマイナス側に指示することも有り得る。又、有機性の懸濁物質の多い排水では、当然COD値も高くなるので、補正をかけることにより逆に相関係数が悪くなるということが、容易に相像できる。そこでCOD値との相関においてどのような補正方式が最適なのかを見出すために、UV信号とVIS信号とが独立して測定できる弊社UV計、OPSA-100を用いて実排水でのデータを集積した。

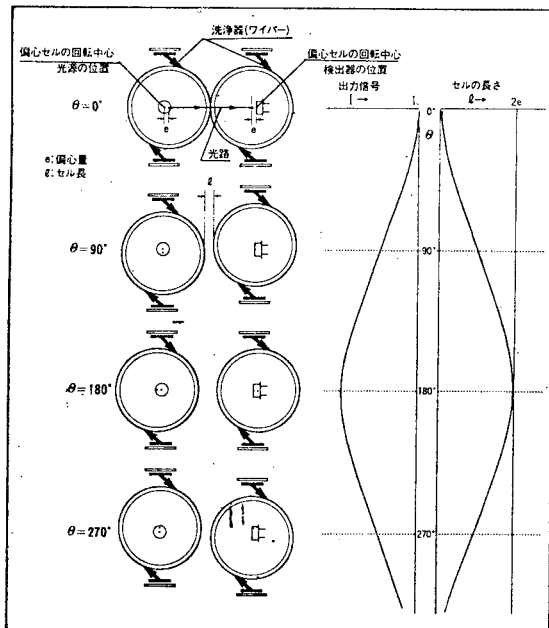


図-3 回転セル長変調方式原理図

このOPSA-100はこれまでの2波長方式とは異なり、回転セル長変調方式を採用している。これは、図-3のように円筒セルを2個対におき円筒の中心から偏心させた位置に光源と検出器を設置し、光源、検出器を中心に2個の円筒を回転させ、2つの円筒間の距離(セル長)を変えようになっている。OPSA-100は図-3に示すように、この回転セル長変調方式によって得られた信号を、交流成分と直流成分に分割し、直流成分が常に一定となるよう自動的に増幅器を制御することにより、光源の劣化、およびセル窓の汚れなどを補正している。検出器は紫外用と可視用の2つが設置されており、それぞれ独自の回路によって信号処理されているためUV信号とVIS信号とは単独に安定な信号として得られるようになっている。

このOPSA-100を用い実排水で最適の懸濁物質の補正方式を見つけ出すために、UV信号- $\alpha$ ・

VIS信号を $\alpha$ の値を0, 0.5, 1, 1.5, 2の5通りについて求め、それぞれJISCOD値との相関を調べてみた。特定の業種に偏らぬように注意して50件のデータについて調べた。これら50件のデータ検体数は20~50個で、測定期間は1週間程度のものがほとんどである。50件のデータのうち、有意水準1%で相関有りと言えるものが36件あった。この36件中JISCOD値と最もよい相関を示した $\alpha$ は次の通りである。

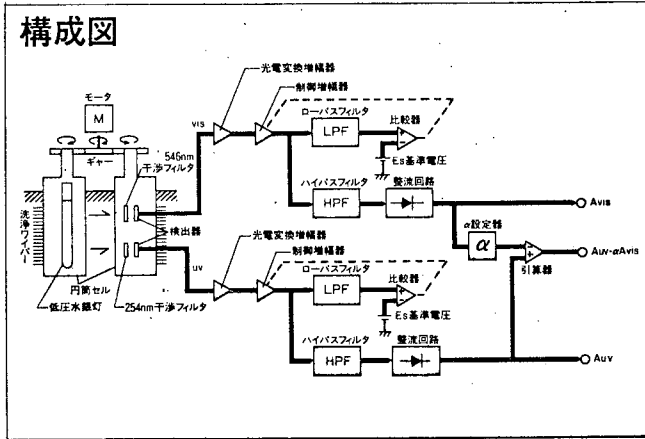


図-4 OPISA-100 構成図

$\alpha = 0$ の時	24 件
$\alpha = 0.5$ の時	3 件
$\alpha = 1$ の時	0 件
$\alpha = 1.5$ の時	1 件
$\alpha = 2$ の時	8 件

$\alpha = 0$  以外の時に COD 値と相関が良くなる 12 件については、 $\alpha$  がどの値をとろうとも相関係数はあまり変化せず、 $\alpha = 0$  の時の相関係数と  $\alpha = 0$  以外の相関係数との間に有意な差があるとは言えなかった。しかし  $\alpha = 0$  で相関係数が最大となる 24 件のうち 4 件は、 $\alpha$  が変わると相関係数も大きく変わり、 $\alpha = 0$  での

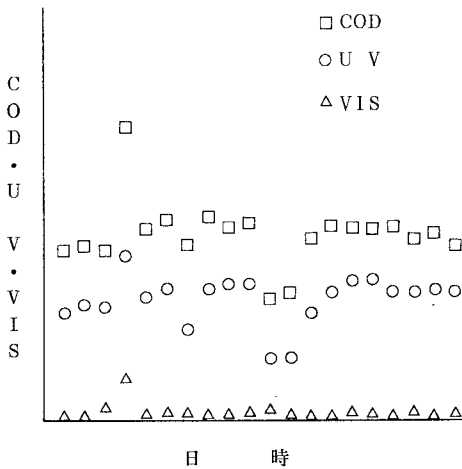


図-5 時系列データの一例

相関係数と  $\alpha = 0$  以外での相関係数との間にはっきりとした差異がみられた。この 4 件のデータについて共通して言える事は、図-5 に示すように時系列データをとると、必ず VIS 信号が大きくなる時があるということである。VIS 信号の大きくなった時は、COD 値も UV 信号も大きくなっている、にもかかわらず UV-VIS 信号はたいして大きくない。このため VIS 信号に  $\alpha$  を掛けて補正した信号は COD 値との相関がかなり悪くなっている。これは懸濁物質の成分が有機性の物質であるためと思われる。実排水でのテストの結果、想像していた通り有機性の懸濁物質の多い排水では、UV 信号のみの方が COD 値と良い相関が得られるという結果が出た。

#### 4. データの処理について

この 50 件のデータの中で 1% の有意水準で相関があるとは言えないデータが 14 件あるが、相関係数が小さいからといって UV 計が使えないとは一概に言えない。この 14 件のうち 5 件は COD 値、UV 信号ともに変動が少なく変動係数がともに 20% 以下である。このようなデータについてはたとえ相関係数は小さくても UV 計が十分使用できると思われる。又、相関係数の小さなデータについても散布図、時系列データ等をよく調べると明らかに異状と思われる点が存在するものがある。このようなデータでは異状と思われる 2、3 の点を除いて計算すると、相関係数は驚くほど良くなるものもある。図-6 にその一例を示すが、2 点を除いただけで相関係数は、0.55 から 0.93 になった。20~30 検体ぐらいのデータでは、2、3 の異状値が相関係数に与える影響はかなり大きく、よほど慎重にデータを処理しなければ大きな誤ちを犯してしまうことになる。JISCOD 値との相関および換算式を求める仕事は、UV 計を使用する上で最も重要なポイントとなるため、測定ミスのないよう細心の注意を払って行わなければならない。又、サンプル採取に際してサンプリングされた試料の代表性を始めとして、種々な配慮が必要である。

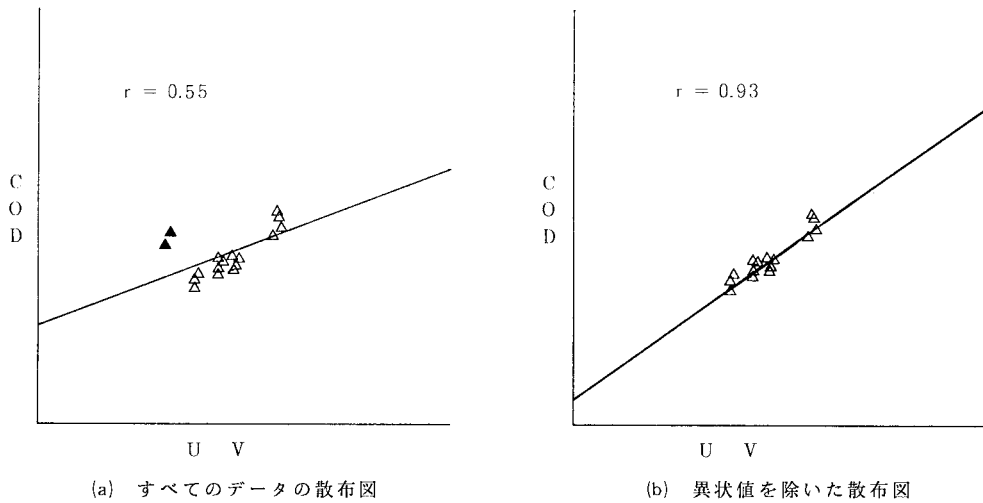


図-6 異状値を除いた時と除かない時の相関係数の違い

## 5. おわりに

総量規制の動きが活発になるにつれ、UV計はますます脚光を浴びてくることになるだろうが、UV計を使用するにはいくつかの注意が必要である。その一つはセル窓の汚れによるドリフトである。実排水でのセル窓の汚れは様々であるため、その排水に適した洗浄機構を持ったUV計を使用しなければならない。又、UV計が使えるかどうかを決定する最大のポイントはJISCOD値との相関であるが、これには細心の注意を払って事前調査を行わなければならない。懸濁物質の補正の方法、データの処理の方法を誤れば、本当はUV計が使用できるにもかかわらず、他の自動計測器を使用しなければならない結果となる。しかし、事前調査さえ慎重に行えば、UV計は総量規制の主役として活躍できるだろう。