

(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2011-174826

(P2011-174826A)

(43) 公開日 平成23年9月8日(2011.9.8)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)	
GO 1 N 33/18	(2006.01)	GO 1 N 33/18	B	2 G O 4 2
GO 1 N 31/00	(2006.01)	GO 1 N 31/00	V	2 G O 4 3
GO 1 N 21/64	(2006.01)	GO 1 N 21/64	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2010-39509 (P2010-39509)  
 (22) 出願日 平成22年2月25日 (2010.2.25)

(71) 出願人 305027401  
 公立大学法人首都大学東京  
 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号  
 (74) 代理人 100142136  
 弁理士 深澤 潔  
 (72) 発明者 梶井 克純  
 東京都八王子市南大沢1丁目1番 公立大  
 学法人首都大学東京南大沢キャンパス内  
 (72) 発明者 中嶋 吉弘  
 東京都八王子市南大沢1丁目1番 公立大  
 学法人首都大学東京南大沢キャンパス内  
 Fターム(参考) 2G042 BD01 CA02 CB03 DA03 EA05  
 2G043 AA01 BA14 CA05 EA01 EA10  
 FA03 LA02

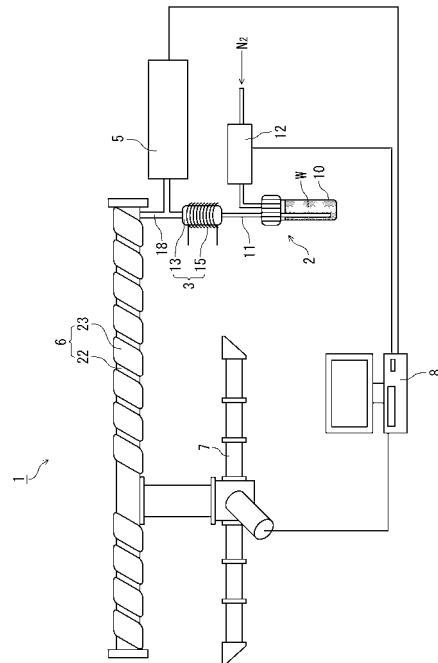
(54) 【発明の名称】 有機化合物溶存量測定装置

(57) 【要約】

【課題】簡便にかつ迅速に液体溶媒中の有機化合物量を測定することができる有機化合物溶存量測定装置を提供すること。

【解決手段】有機化合物が溶存された水（液状の試料）Wが貯留される貯留部10を有する液体試料供給部2と、貯留部10に貯留された水Wを気化する加熱部3と、気化された水にオゾンガス及び標準ガスを供給するオゾン添加希釈部5と、オゾンガスからOHラジカルを生成して水Wと反応させるOHラジカル生成反応部6と、OHラジカルの濃度の時間変化を計測するOHラジカル検出部7と、前記時間変化から前記試料に含有された有機化合物量を算出する制御部8と、を備えていることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機化合物が溶存された液状の試料が貯留される貯留部を有する液体試料供給部と、前記貯留部に貯留された前記試料を気化する加熱部と、気化された前記試料にオゾンガス及び標準ガスを供給するオゾン添加希釈部と、前記オゾンガスからOHラジカルを生成して前記試料と反応させるOHラジカル生成反応部と、前記OHラジカルの濃度の時間変化を計測するOHラジカル検出部と、前記時間変化から前記試料に含有された有機化合物量を算出する制御部と、を備えていることを特徴とする有機化合物溶存量測定装置。

10

## 【請求項 2】

前記オゾン添加希釈部が、供給する前記標準ガスの供給量を追加調整する追加流量調節部を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機化合物溶存量測定装置。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の有機化合物溶存量測定装置を使用しての水質診断方法であって、診断対象となる水を気化する加熱工程と、気化された前記水にオゾンガス及び標準ガスを供給するオゾン添加希釈工程と、前記オゾンガスを生成するからOHラジカルを生成して前記水と反応させるOHラジカル生成反応工程と、前記OHラジカルの濃度の時間変化を計測するOHラジカル検出工程と、前記時間変化から前記試料に含有された有機化合物量を算出する演算工程と、を備えていることを特徴とする水質診断方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水等の液体に含まれる有機化合物の溶存量を測定するための有機化合物溶存量測定装置に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

従来、液性の溶媒に可溶性物質を測定する方法として、液体クロマトグラフィーが知られている。この方法は、非常に高感度で、かつ高精度な定性定量分析法であるが、装置が大掛かりになり取り扱いが複雑になってしまう。そこで、化学物質の特定までは不要である場合には、分析時間を短縮するために、溶媒中の導電度の測定によって濃度を算出している。

## 【0003】

ただし、電解質物質のみの検出となるので、有機化合物等の非電解質物質への濃度は測定できない。このような場合、例えば、n型半導体触媒膜に吸着させた測定対象水に光源から光を照射し、この際に酸化分解して放出されたハロゲンイオン量の変化を参照電極との電位差として検出して測定対象化合物を定量する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 014078 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、上記従来の場合、光を照射してイオン分解させているので、物質に応じ

50

た光を照射する必要があり不便である。本発明は上記事情に鑑みて成されたものであり、簡便にかつ迅速に液体溶媒中の有機化合物量を測定することができる有機化合物溶存量測定装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を採用する。

本発明に係る有機化合物溶存量測定装置は、有機化合物が溶存された液状の試料が貯留される貯留部を有する液体試料供給部と、前記貯留部に貯留された前記試料を気化する加熱部と、気化された前記試料にオゾンガス及び標準ガスを供給するオゾン添加希釈部と、前記オゾンガスからOHラジカルを生成して前記試料と反応させるOHラジカル生成反応部と、前記OHラジカルの濃度の時間変化を計測するOHラジカル検出部と、を備えていることを特徴とする。

10

【0007】

この発明は、気化した試料にオゾンガスとともに標準ガスを加えて希釈し、添加したオゾンガスからOHラジカルを発生させ、試料中の有機化合物と反応させた際に減衰するOHラジカルの寿命から、反応した有機化合物量、すなわち、試料中の有機化合物量を算出する。

【0008】

また、本発明に係る有機化合物溶存量測定装置は、前記有機化合物溶存量測定装置であって、前記オゾン添加希釈部が、供給する前記標準ガスの供給量を追加調整する追加流量調節部を備えていることを特徴とする。

20

【0009】

この発明は、OHラジカル生成反応部にて生成されるOHラジカル量に比べて試料中の有機化合物量が多い場合には、供給する標準ガス量を増加してOHラジカル生成反応部内でOHラジカルが残存可能な程度にまで試料を希釈する。

【0010】

本発明に係る水質診断方法は、本発明に係る有機化合物溶存量測定装置を使用しての水質診断方法であって、診断対象となる水を気化する加熱工程と、気化された前記水にオゾンガス及び標準ガスを供給するオゾン添加希釈工程と、前記オゾンガスを生成するからOHラジカルを生成して前記水と反応させるOHラジカル生成反応工程と、前記OHラジカルの濃度の時間変化を計測するOHラジカル検出工程と、前記時間変化から前記試料に含有された有機化合物量を算出する演算工程と、を備えていることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、簡便にかつ迅速に液体溶媒中の有機化合物量を測定することができる。また、試料中の有機化合物量にかかわらず、OHラジカルの濃度の時間変化を計測することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る水質診断装置を示す概要図である。

40

【図2】本発明の一実施形態に係る水質診断装置におけるオゾン添加希釈部を示す概要図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る水質診断方法を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に係る一実施形態について、図1から図3を参照して説明する。

本実施形態に係る水質診断装置（有機化合物溶存量測定装置）1は、液体試料供給部2と、加熱部3と、オゾン添加希釈部5と、OHラジカル生成反応部6と、OHラジカル検出部7と、制御部8と、を備えている。

【0014】

50

液体試料供給部 2 は、農薬や洗剤成分等の有機化合物が溶存された水（液状の試料）W が貯留される貯留部 10 と、貯留部 10 と加熱部 3 とを連通する配管 11 と、所定量の水 W を加熱部 3 へ移送するための移動ガス供給部 12 と、を備えている。移動ガス供給部 12 は、制御部 8 の指示に基づき、例えば所定量の窒素ガス  $N_2$  を貯留部 10 に供給する。

【0015】

加熱部 3 は、配管 11 と連通された気化室 13 と、気化室 13 を覆う第一ヒーター 15 と、を備えている。そして、貯留部 10 から気化室 13 に移送された水 W を第一ヒーター 15 で加熱して気化する。

【0016】

オゾン添加希釈部 5 は、例えば、窒素ガス  $N_2$  及び酸素ガス  $O_2$  のみから構成される零位調整標準ガスである標準ガス ZG が供給されて、標準ガス ZG 中の酸素ガスからオゾンガスを生成するオゾン生成部 16 と、オゾン生成部 16 と連通されてオゾンガス生成に必要な標準ガス ZG の供給量を調整するガス流量調節部 17 と、を備えている。

10

【0017】

オゾン添加希釈部 5 は、加熱部 3 と OH ラジカル生成反応部 6 との間に接続されて、加熱部 3 で気化された水 W にオゾンガス及び標準ガス ZG を供給する。ここで、オゾン添加希釈部 5 は、オゾン生成部 16 の出口側配管 18 と連通される複数の追加ガス流量調節部（追加流量調節部）20 と、それぞれに対応するバルブ 21 と、を備えていてもよい。例えば、本実施形態では、3 つの追加ガス流量調節部 20 が配されている。これら追加ガス流量調節部 20 は、OH ラジカルの減衰速度を所定範囲内に抑えて測定分解能を上げるために、標準ガス ZG で水 W を希釈する。

20

【0018】

ここで、標準ガス ZG の汚染を極力抑えるため、標準ガス ZG の供給系統には、ポンプ等の機械的な動力源を配さないようにしている。

【0019】

OH ラジカル生成反応部 6 は、例えば、“OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断”、吉野彩子他、大気環境学会誌、第 40 巻、第 1 号に記載のものと同様のものとされ、真空チャンバー 22 と、その周囲に巻回された第二ヒーター 23 と、真空チャンバー 22 内に配された不図示のレーザー照射部と、を備えている。そして、水 W 及びオゾンガスから OH ラジカルを生成して水 W と反応させる。

30

【0020】

OH ラジカル検出部 7 は、OH ラジカル生成反応部 6 と連通して配され、例えば、上記の文献に記載のようにレーザー誘起法を利用して、OH ラジカル生成反応部 6 における OH ラジカル濃度の時間変化を計測する。

【0021】

制御部 8 は、移動ガス供給部 12 において、所定量の水 W を気化室 13 に移送するための窒素ガス量の制御や、ガス流量調節部 17 における標準ガス ZG のガス量の制御を行う。また、OH ラジカル検出部 7 にて検出された OH ラジカル濃度の時間変化から、OH ラジカルの消失速度を算出して、例えば、上記文献記載の方法のように、予め計測しておいた各種有機化合物の濃度と OH ラジカルの寿命との関係を適用する等により、水 W 中の有機化合物量の総量を定量的に算出する。

40

【0022】

次に、本実施形態に係る水質診断装置 1 による水質診断方法について説明する。

本実施形態に係る水質診断方法は、診断対象となる水 W を気化する加熱工程（S01）と、気化された水にオゾンガス及び標準ガス ZG を供給するオゾン添加希釈工程（S02）と、オゾンガスを生成するから OH ラジカルを生成して水と反応させる OH ラジカル生成反応工程（S03）と、OH ラジカルの濃度の時間変化を計測する OH ラジカル検出工程（S04）と、この時間変化から水 W に含有された有機化合物量を算出する演算工程（S05）と、を備えている。

【0023】

50

加熱工程 (S01) では、まず、診断対象となる水 W を貯留部 10 に入れる。そして、移動ガス供給部 12 により所定量の窒素ガス  $N_2$  を貯留部 10 に供給し、供給量に応じた水 W の一部を気化室 13 に移送する。そして、第一ヒーター 15 によって気化室 13 内の水 W を加熱して気化する。

【0024】

オゾン添加希釈工程 (S02) では、オゾン添加希釈部 5 のガス流量調節部 17 にて、所定量の標準ガス ZG をオゾン生成部 16 に供給する。そして、オゾン生成部 16 にて、標準ガス ZG 中の酸素から公知の方法によってオゾンガスを生成する。

【0025】

そして、OHラジカル生成反応工程 (S03) に移行して、オゾン添加希釈部 5 で生成されたオゾンガスと標準ガス ZG とを気化した水 W に供給して、これらの混合ガスを生成する。そして、OHラジカル生成反応部 6 内にて、公知の方法によってオゾンガスを光分解してOHラジカルを発生させる。

10

【0026】

このとき、OHラジカルは真空チャンバー 22 内で混合ガス中の有機化合物と反応して減衰する。OHラジカル検出工程 (S04) では、OHラジカル検出部 7 内でレーザー光を照射して励起させ、発せられた蛍光を光電子増倍管等によって検出して計測し、OHラジカル濃度の時間変化を測定する。こうして、演算工程 (S05) に移行して、OHラジカルの寿命を算出する。

【0027】

この際、OHラジカルの減衰速度が大きい場合には、混合ガス中の有機化合物量が多すぎるためと考えられる。そこで、オゾン添加希釈部 5 よりオゾンガスを供給する際に、制御部 8 の指示に基づき、追加ガス流量調節部 20 を順次作動させて標準ガス ZG の供給量を増加してさらに希釈して、希釈量に応じた補正を制御部 8 にて行う。

20

【0028】

すなわち、加熱工程 (S01) にて供給される窒素ガスの流量を  $Q_w$ 、オゾン添加希釈工程 (S02) にて添加されるオゾンガスの添加流量を  $Q_{o3}$  及び標準ガス ZG の流量を  $Q_{zg}$ 、としたとき、総ガス流量  $Q_t$  は、 $Q_w + Q_{o3} + Q_{zg}$  となるので、希釈率  $n$  は、 $Q_w / Q_t$  となる。当初、デフォルトとしてこの希釈率  $n$  はある値に設定される。そして、実際にOHラジカル寿命を測定したときの測定値 ( *means* ) が、測定可能なOHラジカル寿命の下限値 ( *max* ) よりも下回る場合には、*max* を上回るように希釈率  $n$  を変更して再度、上記各工程を繰り返す。

30

【0029】

こうして、 $means \times n$  の関係式から算出したものを水 W 中の有機化合物と反応させた際に減衰するみかけ上のOHラジカルの寿命 ( *sample* ) とする。そして、あらかじめ基準となる試料水 (例えば純水) のOHラジカル寿命 ( *standard* ) を同様に測定したものと差 ( *sample - standard* ) を、水 W 中の有機化合物と反応させた際に減衰する真のOHラジカルの寿命 ( *true* ) として、この大きさから水 W の水質診断を行なう。

【0030】

この水質診断装置 1 によれば、気化した水 W にオゾンガスとともに標準ガス ZG を加えて希釈し、添加したオゾンガスからOHラジカルを発生させ、水 W 中の有機化合物と反応させた際に減衰するOHラジカルの寿命 ( *sample* ) を計測することができる。そして、これから、さらに上述のように *true* を算出することにより、水 W の水質診断を行なうことができる。このとき、OHラジカル寿命を特定の 1 種類の有機化合物濃度に換算することができる (例えばベンゼン換算濃度)、反応した有機化合物量、すなわち、水 W 中の有機化合物量の総量を定量的に算出することができる。

40

【0031】

特に、オゾン添加希釈部 5 が、供給する標準ガス ZG の供給量を追加調整する追加ガス流量調節部 20 を備えている。そのため、OHラジカル生成反応部 6 にて生成されるOH

50

ラジカル量に比べて水W中の有機化合物量が多い場合には、供給する標準ガスZGの量を増加してOHラジカル生成反応部6内でOHラジカルが残存可能な程度にまで試料を希釈することができる。そして、水W中の有機化合物量にかかわらず、OHラジカルの濃度の時間変化を計測することができる。

【0032】

なお、本発明の技術範囲は上記実施の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において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、上記実施形態では、オゾン添加希釈部5が3つの追加ガス流量調節部20を備えているとしているが、これに限らず、測定対象試料の量とOHラジカルの減衰速度との関係から決めればよい。

【符号の説明】

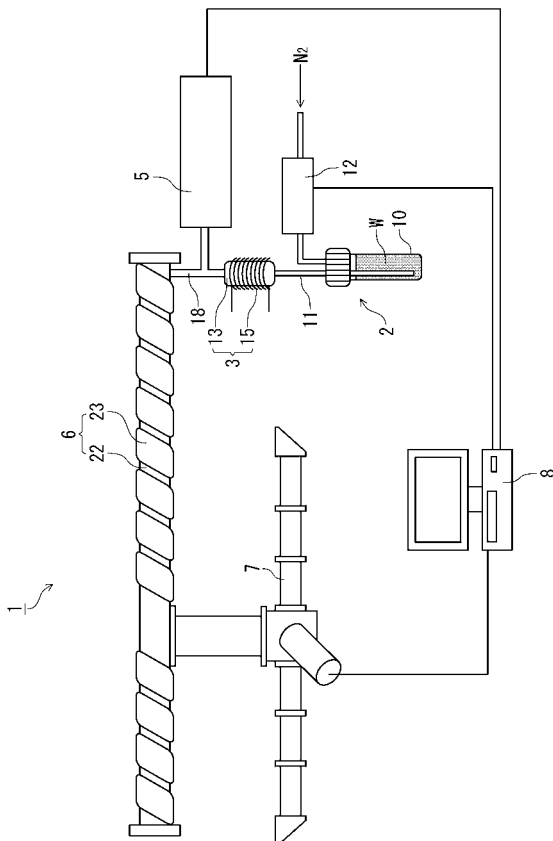
【0033】

- 1 水質診断装置（有機化合物溶存量測定装置）
- 2 液体試料供給部
- 3 加熱部
- 5 オゾン添加希釈部
- 6 OHラジカル生成反応部
- 7 OHラジカル検出部
- 8 制御部
- 10 貯留部
- 20 追加ガス流量調節部（追加流量調節部）
- W 水（試料）
- ZG 標準ガス

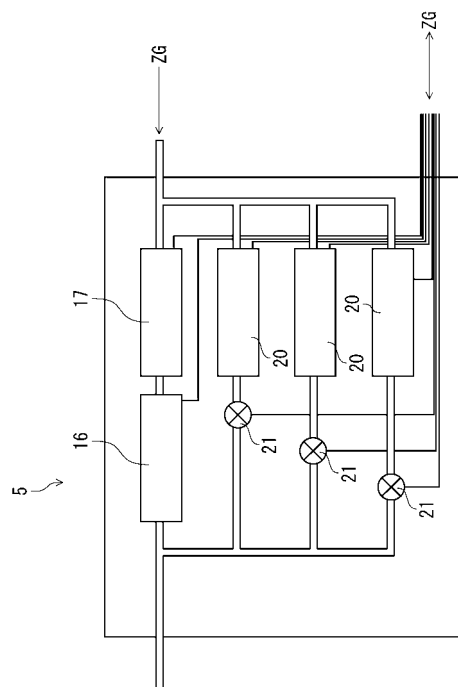
10

20

【図1】



【図2】



【 図 3 】

