

4 . 全りん自動計測器

4.1 自動計測器の最大目盛値

自動計測器の最大目盛値の設定に当たっては、単純にC値から決めず、総量への影響を考慮して、年間の実際の濃度変動から最適な最大目盛値を決めることを基本とする。

その際、特定排出水の年間を通じた最大濃度を含み、かつ常用濃度において総量規制で必要とされる精度が満足される様に、最大目盛値を設定することが望ましい。

しかしながら、排出水の濃度変動が著しく大きい場合、自動計測器の最大目盛値を最大濃度に合わせると、低濃度時の測定精度が悪くなるという側面もある。そのため、排水処理施設が適切に稼働しているにも関わらず濃度変動が著しく大きい等、最大目盛値の決定が困難な場合や、排出水の最大濃度が常用濃度の5倍を超えるような場合（いずれも最大濃度がC値を大きく下回る場合を除く。）には、以下の手順で排出水の濃度の平準化を検討する。

- (1) 濃度変動が著しく大きくなっている要因を明らかにし、その上で、濃度変動を低減させるための手法を検討する。
- (2) (1)による対応が出来ない場合は、例えば以下のような計測誤差を減じる測定方法等による対応が可能か否か検討を行う。

定期的補修時等、濃度変動が著しい時期が年数回程度ある場合は、コンポジットサンプラーにより流量に比例して採水し、指定計測法により測定する。

予め変動の予測が可能で、かつ、自動計測器の計測ラインを2ライン仕様としている場合は、排水中の濃度に対応して計測ラインを切り替える。

（備考）濃度変動の低減手法

濃度変動が著しく大きくなっている要因が生産方式等による場合は、以下のような方法を検討する。

(ア) 製造ラインからの排水そのものの濃度をできるだけ平準化できないか検討する。

(イ) 排水処理施設等を工夫し、濃度を平準化して排水を流すような対応を検討する。

濃度変動が著しく大きくなる要因が製造工程での誤操作等の場合は、是正処置を講ずる。

〔製造工程での誤操作等の例：高濃度廃液は貯留し、処理は外部業者に委託することとなっていたが、現場担当者の判断で、時々、場内排水路に廃液を流していた。〕

4.2 性能基準と管理基準等

特定排出水の全りんに関する汚染状態の計測に用いる自動計測器は、導入時に一定の性能（性能基準）を満足していること、その後の稼働時においても一定の性能（管理基準）が維持されていることが必要である。

以下に、自動計測器の性能基準及び管理基準を示す。

4.2.1 性能基準

性能基準を表4-1に示す。

表4-1は、導入時に自動計測器が満足していなければならない性能を示すものである。

性能基準において、ゼロ校正液及び標準試料溶液の計測は、自動計測器の基本性能を確認するものであり、実試料の計測はその試料への適合性を確認するものである。

なお、性能基準を満たしているか否かの試験（以下、「性能基準試験」という。）の手順については、4.3.2を参照のこと。

表4-1 性能基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	3回以上	自動計測器による計測値の平均値に対する各計測値のFS誤差 ⁽¹⁾ （FS;最大目盛値）が±5%FS以内であること
標準試料溶液	3回以上	標準試料溶液濃度に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率 ⁽²⁾ が±10%以内、又はその差が±0.03mgP/L以内であること
実試料	3回以上	指定計測法 ⁽³⁾ による測定値（3回以上）の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率 ⁽⁴⁾ が±10%以内、又はその差が±0.03mgP/L以内であること

注⁽¹⁾ ゼロ校正液試験でのFS誤差は、次式により求める。

$$\text{FS 誤差 (\%FS)} = \frac{[\text{自動計測器の各計測値}] - [\text{自動計測器の計測値の平均値}]}{[\text{自動計測器の最大目盛値}]} \times 100$$

⁽²⁾ 標準試料溶液試験での誤差率は、次式により求める。

$$\text{誤差率 (\%)} = \frac{[\text{自動計測器の計測値の平均値}] - [\text{標準試料溶液濃度}]}{[\text{標準試料溶液濃度}]} \times 100$$

⁽³⁾ 全りんの指定計測法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法(JIS K0102 46.3.1)、硝酸-過塩素酸分解法(JIS K0102 46.3.2)及び硝酸・硫酸分解法(JIS K0102 46.3.3)である。

(4) 実試料試験での誤差率は、次式により求める。

$$\text{誤差率 (\%)} = \frac{[\text{自動計測器の計測値の平均値}] - [\text{指定計測法の測定値の平均値}]}{[\text{指定計測法の測定値の平均値}]} \times 100$$

(備考) 実試料試験は、最大目盛値の 50% 付近の濃度で行うことを基本とする。(実試料の採取については、4.3.2 の (注意事項) を参照)

なお、最大目盛値の 50% 未満の濃度で試験を行った場合、許容差の判定は、誤差率に代えて FS 誤差 (FS ; 最大目盛値) により行ってもよい。この場合、FS 誤差が $\pm 5\%$ FS 以内であること、又は指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の差が $\pm 0.03\text{mgP/L}$ 以内であること。

$$\text{実試料試験での FS 誤差 (\%FS)} = \frac{[\text{自動計測器の計測値の平均値}] - [\text{指定計測法の測定値の平均値}]}{[\text{自動計測器の最大目盛値}]} \times 100$$

4.2.2 管理基準

管理基準を表4-2に示す。

表4-2は、稼働時に自動計測器が満足していなければならない性能を示すものである。なお、指定計測法による測定試料と自動計測法による計測試料の同一性が確保できる場合に限り、表4-2の管理基準に代えて、表4-3の保守基準によることも可能である。

ここで、ゼロ校正液及び標準試料溶液の計測は、自動計測器の基本性能を確認するものであり、実試料の計測はその試料への適合性を確認するものである。

管理基準を満たしているか否かの試験 (以下、「管理基準試験」という。) は、稼働中の自動計測器については定期的に行う。また、オーバーホール時や、排水の内容が大きく変化した場合、あるいは故障の修理や改造後等、計測条件が大きく変化した際にもこの試験を行う。

なお、管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従って自動計測器を点検し、また、試料の水質変動も考慮して再度試験を行う。その結果が管理基準を満足していることを確認した後、計測に使用する。

管理基準試験の手順については4.3.2を、保守基準を満たしているか否かの試験 (以下、「保守基準試験」という。) の手順については4.3.3を参照のこと。

表4-2 管理基準

計測対象	計測回数	繰返し計測における許容差
ゼロ校正液	3回以上	自動計測器による計測値の平均値に対する各計測値のFS誤差が $\pm 5\%$ FS以内であること
標準試料溶液	3回以上	標準試料溶液濃度に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率が $\pm 15\%$ 以内、又はその差が $\pm 0.05\text{mgP/L}$ 以内であること
実試料	3回以上	指定計測法による測定値(3回以上)の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率が $\pm 15\%$ 以内、又はその差が $\pm 0.05\text{mgP/L}$ 以内であること

(備考) 実試料試験は、最大目盛値の50%付近の濃度で行うことを基本とする。(実試料の採取については、3.3.2の(注意事項)を参照)

なお、最大目盛値の50%未満の濃度で試験を行った場合、許容差の判定は、誤差率に代えてFS誤差(FS;最大目盛値)により行ってもよい。この場合、FS誤差が $\pm 7.5\%$ FS以内であること、又は指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の差が $\pm 0.05\text{mgP/L}$ 以内であること。

保守基準を表4-3に示す。

表4-3は、稼働中の自動計測器の保守状態を簡便に判断する基準である。ただし、この基準を用いることができるのは、指定計測法による測定試料と自動計測法による計測試料の同一性が確保できる場合に限る。

表4-3 保守基準

計測対象	計測回数	頻度	計測における許容差
実試料	1回以上	概ね月1回程度(1ヶ月の間に排水濃度が大きく変動する場合には頻度を多くする等実態に応じて検討)	指定計測法による測定値(1回以上)の平均値に対する自動計測器による計測値(1回以上)の平均値の誤差率が $\pm 15\%$ 以内、又はその差が $\pm 0.05\text{mgP/L}$ 以内であること

(注意事項)

- (1)排水の濃度の変動が大きい事業場の場合、試験は排水の濃度が高い時に行う。
- (2)試験は、定期的保守・点検の前に行う。また、自動校正機能をもつ自動計測器の場合は、自動校正が実行される前に行う。

(備考) 表4-2 管理基準の備考と同じ。

4.3 性能基準試験及び管理基準試験等

自動計測器が性能基準及び管理基準を満たしているか否かは、ゼロ校正液及びスパン校正液で自動計測器の目盛校正を行った後、ゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料をそれぞれ3回以上計測し、その繰返し計測における許容差から確認する。

4.3.1 ゼロ校正液、スパン校正液、標準試料溶液及び実試料の調製

(1) ゼロ校正液

ゼロ校正液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、りん化合物を含まないものを用いる。

このゼロ校正液は、自動計測器の目盛校正及びゼロ校正液の繰返し計測における許容差の試験に用いるほか、スパン校正液、標準試料溶液の調整に用いる。

(2) スパン校正液

スパン校正液は、スパン校正原液を自動計測器の最大目盛値に見合う濃度（例えば 80～100%）に希釈して用いる。以下にスパン校正原液及びスパン校正液の調製方法の例を示す。詳細については自動計測器の取扱説明書を参照する。

スパン校正原液

スパン校正原液としてりん濃度200mgP/Lのりん酸二水素カリウム溶液を次のとおり調製する。

JIS K 9007に規定するりん酸二水素カリウム（pH標準液用）を 105 ± 2 で約2時間加熱し、デシケーター中で放冷する。そのうち0.879gをとり、少量のゼロ校正液に溶かして、全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。

スパン校正液

スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表4-4のスパン校正液調製表（例）参照）。

例えば10mgP/Lのスパン校正液の場合には、スパン校正原液50mLを全量フラスコ1000mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

このスパン校正液は、自動計測器の目盛校正に用いる。

表 4-4 スパン校正液調製表（例）

スパン校正液濃度 (mgP/L)	全量フラスコ (mL)	スパン校正原液の採取量 (mL)
1.0	1000	5
2.0	1000	10
5.0	1000	25
10	1000	50
20	500	50
50	200	50
100	200	100

(3) 標準試料溶液

標準試料溶液は、標準試料原液を自動計測器の計測範囲に見合う濃度（例えば最大目盛値の中央値付近の濃度）に希釈し、指定計測法によって全りん濃度を確認して用いる。

標準試料原液

標準試料原液としてりん濃度200mgP/Lのアデノシン5-三りん酸二ナトリウム三水和物・フェニルりん酸二ナトリウムn水和物混合液(アデノシン5-三りん酸二ナトリウム三水和物:100mgP/L・フェニルりん酸二ナトリウムn水和物100mgP/L)を、次のとおり調製する。

アデノシン5-三りん酸二ナトリウム三水和物0.65gをゼロ校正液約300mLに溶かした後、フェニルりん酸二ナトリウムn水和物0.82gを溶かして全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。

標準試料溶液

標準試料原液をゼロ校正液で希釈して調製する。（表4-5 標準試料溶液調製表（例）参照）

例えば10mgP/Lの標準試料溶液を調製する場合には、標準試料原液50mLを全量フラスコ1000mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

アデノシン5-三りん酸二ナトリウム三水和物及びフェニルりん酸二ナトリウムn水和物にはJISに規定されたものがないので、作成した標準試料溶液は指定計測法によって全りんの実濃度を確認して用いる。

この標準試料溶液は、自動計測器による標準試料溶液の繰返し計測における許容差の試験に用いる。

表4-5 標準試料溶液調製表（例）

標準試料溶液濃度 ⁽¹⁾ (mgP/L)	全量フラスコ (mL)	標準試料原液の採取量 (mL)
1.0	1000	5
2.0	1000	10
5.0	1000	25
10	1000	50
20	500	50
50	200	50
100	200	100

注⁽¹⁾ 調製した標準試料溶液は、必ず指定計測法によって全りんの実濃度を確認する。

(4) 実試料

試料採取装置から自動計測器の試料水槽に導入される試料を、実試料として必要量採取する。

採取した試料は十分かくはんして懸濁物を均一に分散させ、自動計測器による計測用及び指定計測法による測定用の二つに分割する。

4.3.2 性能基準試験及び管理基準試験の手順

(1) 目盛校正

目盛校正は、自動計測器内各部の汚れ等を除去した後に行う。目盛校正は、ゼロ校正及びスパン校正によって行う。自動計測器の一般的なゼロ及びスパン校正の手順の例を図4-1に示す。なお、詳細は取扱説明書を参照する。

(2) ゼロ校正液の計測

ゼロ校正液を3回以上計測し、その計測値の平均値に対する各計測値の差が、表4-1及び表4-2の基準を満足していることを確認する。

(3) 標準試料溶液の計測

標準試料溶液を3回以上計測し、標準試料溶液濃度に対する計測値の平均値の差が、表4-1及び表4-2の基準を満足していることを確認する。

(4) 実試料の計測

実試料を十分かくはんして3回以上計測し、その平均値を求める。

次項(5)に記してある指定計測法による測定値の平均値に対する計測値の平均値の誤差率又はその差が、表4-1及び表4-2の基準を満足していることを確認する。

(5) 指定計測法による測定

自動計測器により計測したものと同一の実試料を、全りんの指定計測法により3回以上測定する。

(注意事項)

(1) 標準試料試験

標準試料溶液は、性能基準試験及び管理基準試験の直前に調製して使用する。標準試料溶液をやむを得ず保存する場合は、暗所で冷蔵保存する。保存期間が比較的長期（1ヶ月以内）に及んだ場合は、性能基準試験及び管理基準試験の直前に指定計測法により濃度の確認を行う。長期間(1ヶ月以上)保存した標準試料溶液は、性能基準試験及び管理基準試験には使用しない。

(2) 実試料試験

実試料の採取については、下記の事項に注意する。

- a) 試料の全りんの濃度変動が大きい場合は、負荷量への影響が大きい濃度範囲の試料を採取する。
- b) 最大目盛値の 50% 付近の濃度の試料を採取することが極めて困難な場合であっても、採取時間や採取場所を変える等、採取方法を工夫して、最大目盛値の 20% 以上の濃度の試料を採取する。
- c) 最大濃度が C 値を大きく下回る場合は、相対的に高濃度な排出水が排出されている時に採取し、これを試料とする。

自動計測器による計測及び指定計測法による測定は、いずれも試料採取後速やかに行う。

試料は、自動計測器に付属しているストレーナ以外の試料採取装置を通さずに自動計測器に導入する。このとき、必要に応じてスターラー等でかくはんし、試料の均一性を確保する。

試料導入経路を自動洗浄する機能のある自動計測器では、洗浄水が試料採取口へ戻る場合がある。オフラインで計測するときは、洗浄水が試料に混入することを防ぐため、自動洗浄機能をオフに切り替える。

許容差を外れた場合には、自動計測器の点検とともに、指定計測法の操作、純水（ゼロ校正液、試料及び試薬の希釈水）の水質、試薬の濃度及び不純物、スパン校正液の濃度、試料の変質などについて検討する。

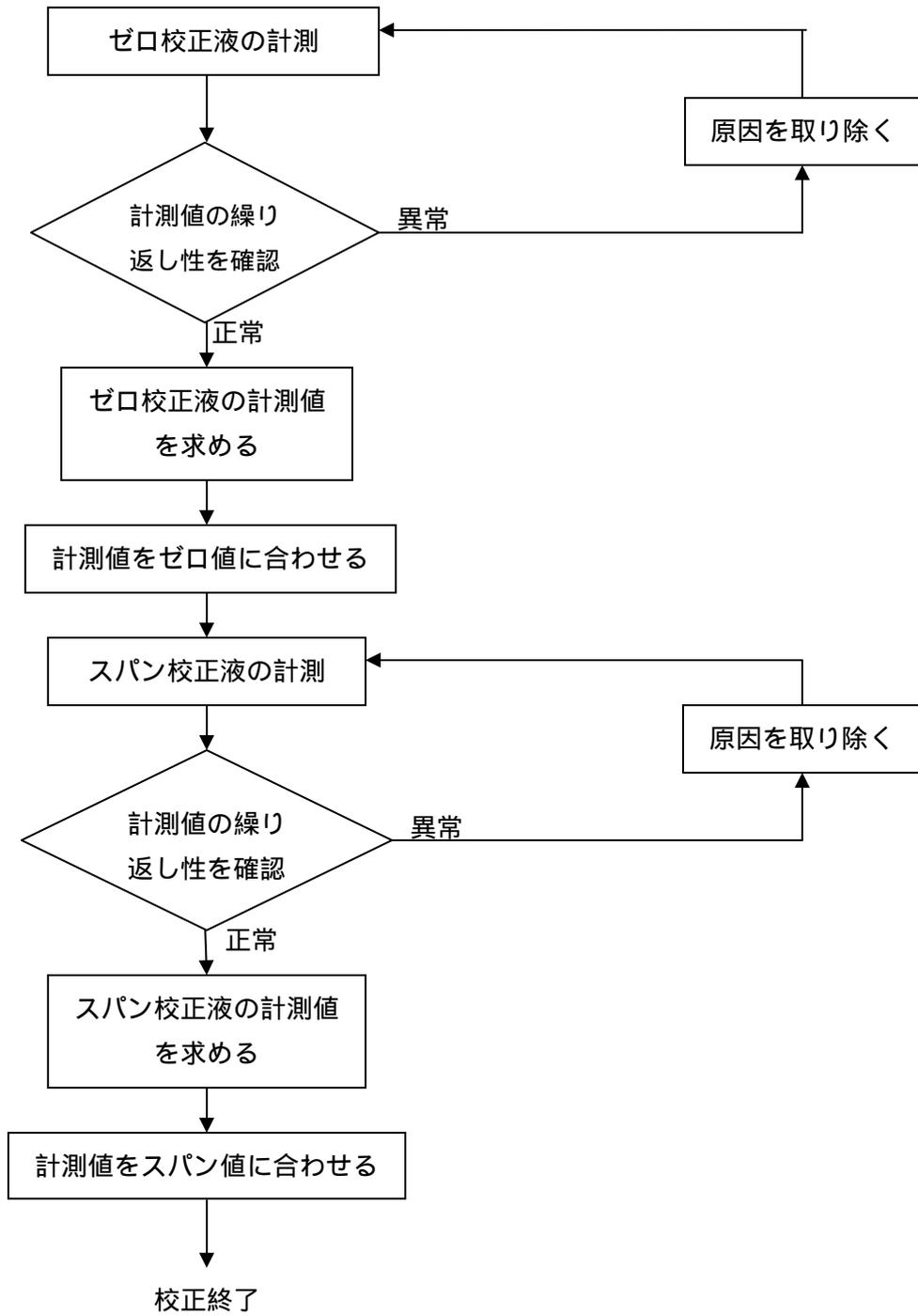


図4-1 ゼロ及びスパン校正の手順（例）

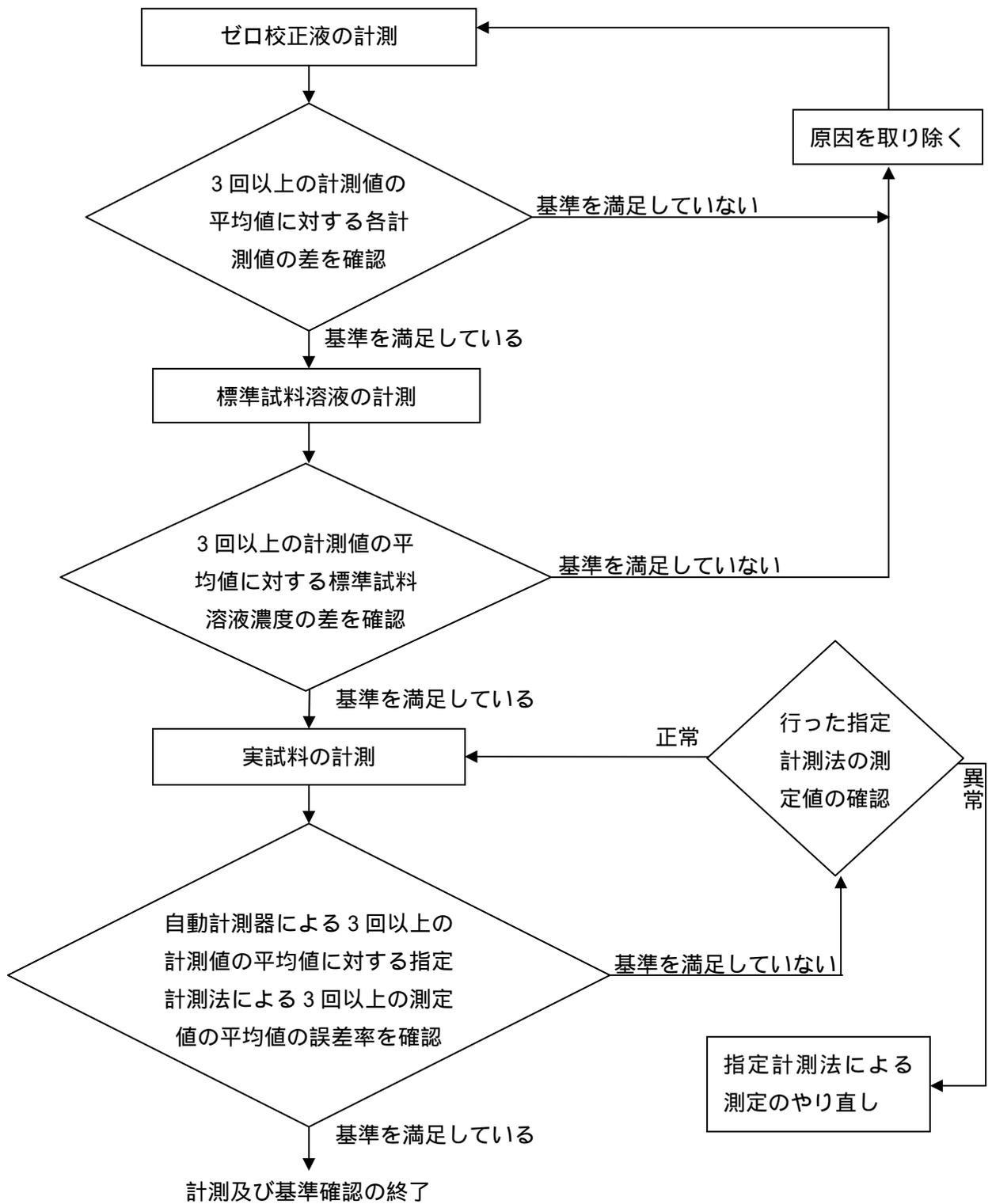


図4-2 性能基準試験及び管理基準試験の手順（例）

4.3.3 保守基準試験の手順

保守基準試験は、以下の(1)～(3)のいずれかの方法によって行う。(1)の方式で行うことを基本とするが、排水の濃度変動が少ない等により、自動計測器による計測用と指定計測法による測定用の試料の同一性を容易に確保できる場合は、(2)又は(3)のオンラインによる試験によってもよい。

(1) 1回採水オフライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置と切り離され、自動的に試料の導入ができない状態（オフライン）で行う。

自動計測器の試料水槽に導入される試料の必要量を容器に採取し、自動計測器によりオフラインの状態で計測する。

自動計測器での計測に用いた試料と同一の試料を、全りんの指定計測法によって1回以上測定する。

指定計測法による測定値の平均値を求め、その平均値に対する自動計測器による計測値の誤差率又は計測値の差が表 4-3 の許容差を満足していることを確認する。

許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、再試験を行う。または管理基準試験を行う。

(2) コンポジットオンライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置を通じて自動的に試料の導入ができる状態（オンライン）で行う。

また、この試験は、保守基準の試験に要する時間での試料の濃度変動が小さい場合に適用する。

自動計測器への試料の導入と同時に、同一試料を指定計測法による測定用の試料として必要量採取する。

指定計測法に用いる試料と同一の試料について、自動計測器による計測値を記録する。

、 の操作を3回以上行う。

指定計測法用として採取した各試料から同量ずつを分取して混合し、混合試料とする。

全りんの指定計測法により、混合試料を1回以上測定する。

指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率又は平均値の差が表 4-3 の許容差を満足していることを確認する。

許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、再試験を行う。または管理基準試験を行う。

(3) 1回採水オンライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置を通じて自動的に試料の導入ができる状態（オンライン）で行う。

また、この試験は、保守基準の試験に要する時間内における試料の濃度変動が、極めて小さい場合に適用する。

自動計測器の試料の導入と同時に、同一試料を指定計測法による測定用の試料として必要量採取する。

指定計測法による測定用の試料と同一の試料について、自動計測器による計測値を記録する。

全りんの指定計測法により、採取試料を1回以上測定する。

指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の誤差率又は計測値の差が表4-3の許容差を満足していることを確認する。

許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、再試験を行う。または管理基準試験を行う。

4.4 全りん自動計測器の概要

現在市販されている全りん自動計測器には次のような方式がある。参考として紹介する。

- (1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法 (120)
- (2) ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法 (約 100)
- (3) ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光光度法 (150～160)
- (4) 光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法 (約 100)
- (5) ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法 (160)

これらの全りん自動計測器の計測原理、構成、仕様の詳細は 4.4.1～4.4.5 に示す。ここでは共通的な仕様(例)を表 4-6 に示す。

表 4-6 全りん自動計測器の共通仕様(例)

項目	仕様	備考
計測原理	機種により異なる	各計測原理の項に記載
分解方法	機種により異なる	各計測原理の項に記載
検出方法	機種により異なる	各計測原理の項に記載
計測範囲(例)	0～0.5mgP/L から 0～50mgP/L 等 (希釈の場合を含む)	各計測原理の項に記載
計測時間	1 計測 1 時間以内	各計測原理の項に記載
繰返し性	最大目盛値の ±5% 以内	3 回計測平均値との偏差
直線性	最大目盛値の ±5% 以内	3 回計測平均値との偏差
ゼロ、スバンドリフト	最大目盛値の ±5% 以内	24 時間
試薬貯蔵量	2 週間以上計測可能な量	
希釈水及び洗浄水	りん化合物を含まないこと	JIS K 0557 で規定する水の種別 A3 の水
試料条件	温度：2～40	
設置環境条件	温度：2～40 湿度：85% 以下 その他：直射日光、振動衝撃、腐食性ガス、ダスト、誘導障害等のないこと	
電源電圧	AC100V ± 10V、50 又は 60Hz	
耐電圧	AC1000V、1 分間で異常のないこと	
絶縁抵抗	2M 以上 (DC500V)	JIS C 1302

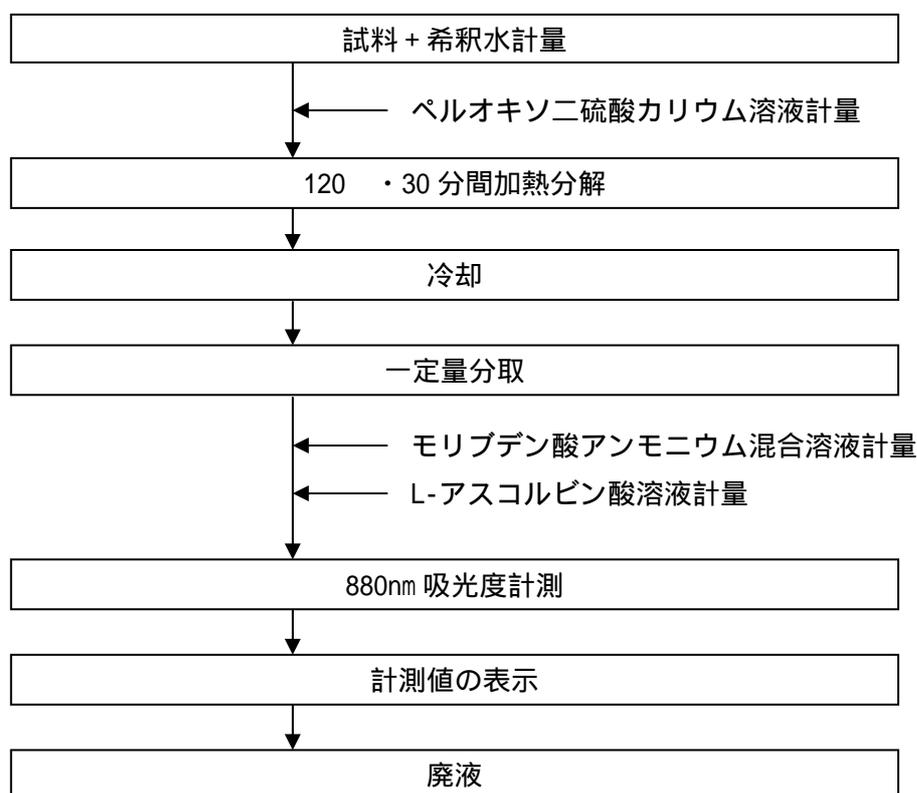
次ページへ続く

項目	仕様	備考
記録計	内蔵又は外部出力により外部の記録装置と接続できること	
外部出力信号	計測値（電流又は電圧出力） 電源断、保守中、警報（接点出力）	取扱説明書に記載
外部入力信号	外部始動信号（接点入力）	取扱説明書に記載
試薬の特性及び品質	各機種による	取扱説明書に記載
廃液の処理方法	各機種による	取扱説明書に記載

4.4.1 全りん自動計測器(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法 (120))

(1) 計測原理

適量の試料にペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、120 で30分間加熱し酸化分解を行い、りん化合物をりん酸イオンに分解する。分解された試料を、適温に冷却した後一定量を分取し、モリブデン酸アンモニウム - ビス〔(+)-タルトラト〕ニアンチモン()酸二カリウム三水和物混合溶液(以下、「モリブデン酸アンモニウム混合溶液」という。)を加え、さらにL-アスコルビン酸溶液で還元し、モリブデン青を生成させる。得られたモリブデン青を880nmの波長にて吸光度を求め、試料の全りん濃度を計測する。この計測方法は、指定計測法に準拠している。計測動作例を図4-3に示す。



注1 希釈水は、りん化合物を含まない処理された水を使用すること。

注2 廃液は、装置の取扱説明書に記載された方法等で適切に処理すること。

図4-3 全りん自動計測器の計測動作(例)
(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法)

(2) 構成

計測器は試薬貯蔵部、試料(希釈水)・試薬計量部、加熱分解部、冷却反応部、吸光度計測部、洗浄機構部、制御部及び指示・記録・外部入出力部で構成される。装置構成例を図4-4 に示す。

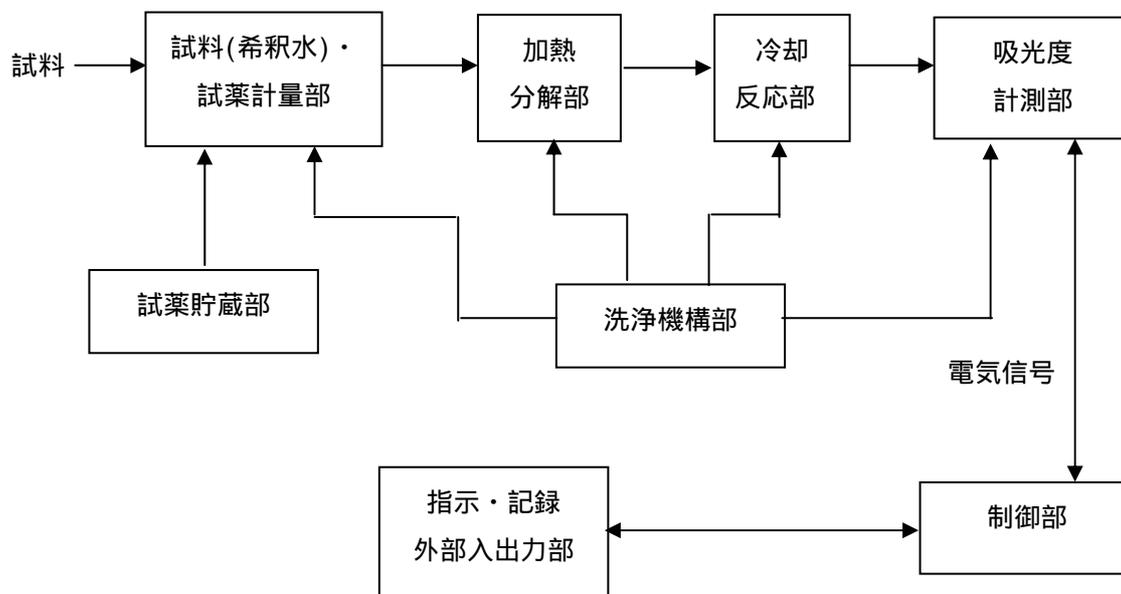


図4-4 全りん自動計測器の装置構成(例)
(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法)

試薬貯蔵部

試薬貯蔵部は、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液、モリブデン酸アンモニウム混合溶液、(亜硫酸水素ナトリウム溶液)及びL-アスコルビン酸溶液を、2週間以上運転可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。

試料(希釈水)・試薬計量部

試料(希釈水)・試薬計量部は、試料(希釈水)や試薬を正確に計量し、所定の部分に送液される機能を持ち、試料計量器、希釈水計量器、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液計量器、モリブデン酸アンモニウム混合溶液計量器、(亜硫酸水素ナトリウム溶液計量器)及びL-アスコルビン酸溶液計量器等で構成されている。

加熱分解部

加熱分解部は、温度計、ヒータ及び耐酸耐圧製容器より構成されている。内部温度は120 に制御され、30分間加熱して試料を酸化分解する。

冷却反応部

冷却反応部は、冷却器、温度計、かくはん器及び冷却反応槽より構成されている。分解した試料を適温まで冷却させ一定量を計量し、モリブデン酸アンモニウム混合溶液を添加し、モリブデン青を安定に発色させる機能をもっている。なお、発色は吸光度計測部で行っているものである。

吸光度計測部

吸光度計測部は、光源ランプ、吸収セル、干渉フィルタ(880nm)及び検出器より構成されている。モリブデン青の吸収である880nm付近の吸光度を計測する部分である。

制御部

制御部は、各機能部の制御、各センサ信号の処理及び計測値の演算等を行う部分である。

表示・記録・外部入出力部

表示・記録部は、計測工程や制御信号等の表示器及び計測値を記録する記録器より構成される。また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。

洗浄機構部

洗浄機構部は、洗浄水槽、洗浄弁等から構成されており、各部の洗浄を行う部分である。

(3) 仕様

仕様例を表 4-7 に示す。

表 4-7 仕様(例)

項目	仕様
計測原理	ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法
計測範囲	0~0.2mgP/L から 0~10mgP/L 等
分解方式	加熱分解法(120)
検出方式	モリブデン青吸光光度法(測定波長 880nm)
計測時間	1 計測 60 分
繰返し性	最大目盛値の ±3% 等
その他	共通事項は表 4-6 のとおり

(4) 維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。日常の保守点検手順(例)を図 4-5 に、保守点検表(例)を表 4-8 に示す。

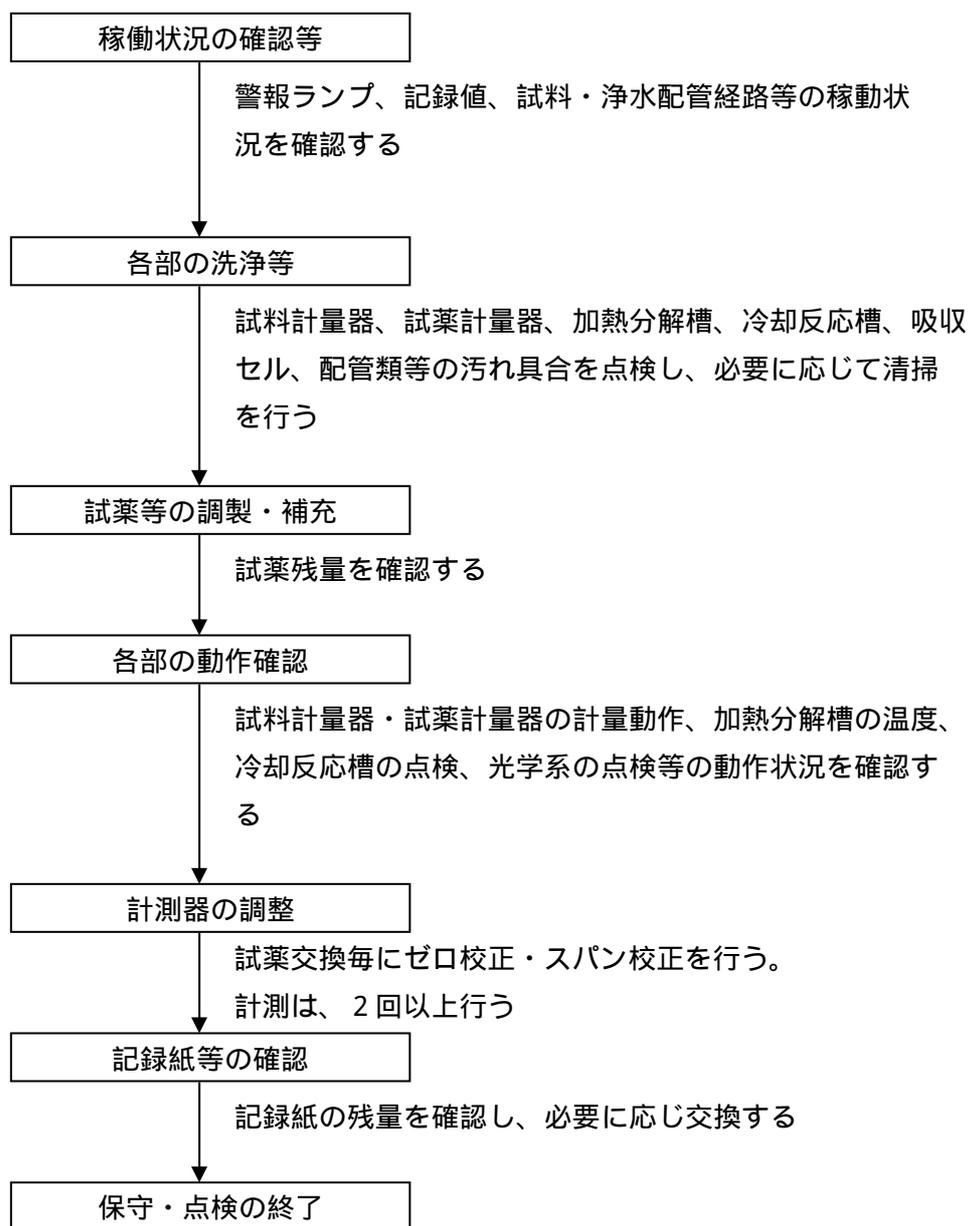


図 4-5 保守・点検手順(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法)

(5) 故障対策

故障は、日常の保守点検時に発見される場合が多い。特に計測指示の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 4-9 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表 4-9 全りん自動計測器の故障対策(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法)

現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を投入する
	ヒューズまたは、遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	原因を調べ復旧後通電する コネクタ端子等の緩み、脱落がないか調べる
	コネクタ、端子の接続部	接触不良	配線の接続を確実にする。ねじの緩みは締める
計測値が異常 (振り切れる) (ばらつく) (高い) (低い)	試料(希釈水)・ 試薬計量部	液面検出器の動作不良	コネクタ端子等の緩みがないか調べる 必要に応じ、検出器の交換を行う
		計量容量が変化する	計量弁の開閉動作、導入ポンプの動作を確実にする
	加熱分解部	温度が上がらない	コネクタ端子等の緩み脱落がないか調べる 温度検出器に故障がないか調べる ヒータが切れていないか調べる
		圧漏れ、液漏れがある	パッキン部の点検又は交換を行う 電磁弁に故障がないか調べる
	冷却反応部	設定温度にならない	冷却器の水量が確保されているか確認する
		試薬の計量不良	試薬の計量器に問題がないか調べる
	吸光度計測部	ゼロ点、スパン点が大きくずれる	吸収セルの洗浄を行う 光学系にずれがないか調べる 光学系のコネクタの緩みは締める 必要に応じ、ランプの交換を行う
	洗浄機構部	洗浄水が汚れた	原因を取り除き貯蔵槽を洗浄する 必要に応じ、イオン交換樹脂、活性炭等の交換を行う
		洗浄水がこない	配管の接続部を増し締めする 詰りがあれば原因を取り除く
	試薬貯蔵部	試薬の消費が少ない	配管の接続部を増し締めする 詰りがあれば原因を取り除く

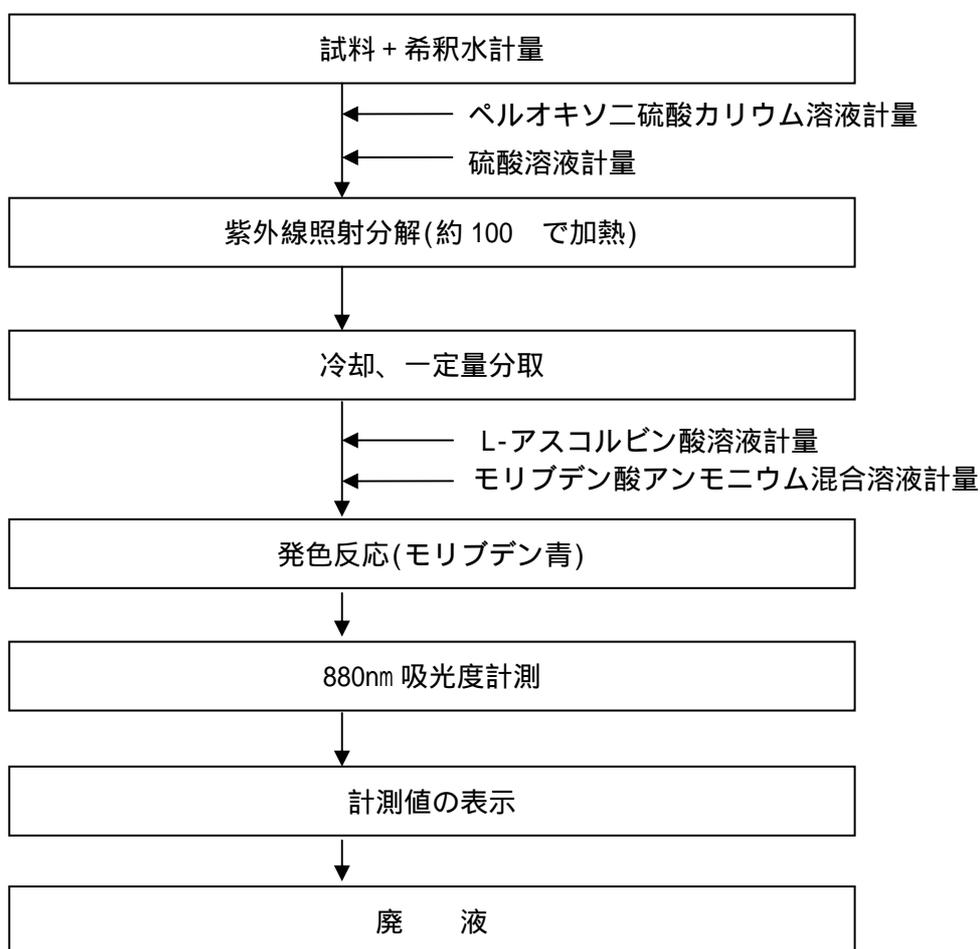
4.4.2 全りん自動計測器(ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光度法(約 100))

(1) 計測原理

試料にペルオキシ二硫酸カリウム溶液及び硫酸溶液を加え、約100 の温度で紫外線を照射し、酸化分解を行い、りん化合物をりん酸イオンに分解する。この溶液にL-アスコルビン酸溶液とモリブデン酸アンモニウム混合溶液を加え発色させた後、880nm波長にて吸光度を計測し、試料中の全りん濃度を計測する。ペルオキシ二硫酸カリウムに変えて、試料中にエアを注入し酸化分解を行う装置もある。

この計測方法は、指定計測法の120 、30分加熱分解の高温高压の分解にかえて、紫外線照射による常圧分解にしたのが特長である。

計測動作例を図4-6に示す。



注1 希釈水は、りん化合物を含まない処理された水を使用すること。

注2 廃液は、装置の取扱説明書に記載された方法等で適切に処理すること。

図 4-6 全りん自動計測器の計測動作(例)
(ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光度法)

(2) 構成

計測器は試薬貯蔵部、試料(希釈水)・試薬計量部、集合管、紫外線分解部、冷却沈殿部、吸光度計測部、洗浄機構部、制御部、指示・記録・外部入出力部で構成される。

装置構成例を図4-7に示す。

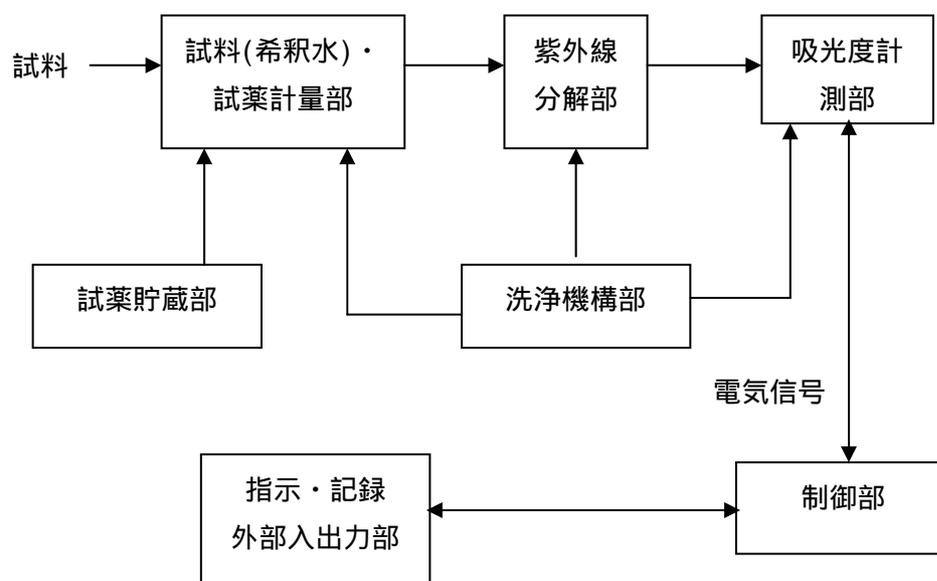


図4-7 全りん自動計測器の装置構成(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法)

試薬貯蔵部

試薬貯蔵部は、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液、モリブデン酸アンモニウム混合溶液、L-アスコルビン酸溶液を、2週間以上運転可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。

試料(希釈水)・試薬計量部

試料(希釈水)・試薬計量部は、試料(希釈水)や試薬の所定量を計量し、所定の部分に送液する機能をもち、試料計量器、希釈水計量器、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液計量器、モリブデン酸アンモニウム混合溶液計量器及びL-アスコルビン酸溶液計量器等で構成されている。

計量された試薬を試料に添加し、エアバブリング方式でかくはんし混合する。

紫外線分解部

紫外線分解部は、分解容器、UVランプ及びヒータで構成されており、約100で紫外線を照射することにより、試料中のりん化合物をりん酸イオンに分解する機能をもっている。

紫外線分解器で分解した試料を冷却し、沈殿物質がある場合は沈降させ、その

上澄み液を吸光光度計測部に供給する。

吸光度計測部

吸光度計測部は、LED 光源(880nm)、吸収セル、及び検出器より構成されている。紫外線分解器で分解された試料に L-アスコルビン酸溶液を混合した試料でゼロ計測を行う。その後にモリブデン酸アンモニウム混合溶液を添加しモリブデン青を発色させ、発色した試料の 880nm の吸光度を計測する部分である。安定な発色反応を得るため、計測セル部にはかくはん機能をもっている。

制御部

制御部は、各機能部の制御、各センサ信号の処理及び計測値の演算等を行う部分である。

指示・記録・外部入出力部

指示・記録部は、計測工程や制御信号等の表示器及び計測値を記録する記録器より構成される。また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。

洗浄機構部

洗浄機構部は、洗浄水槽、洗浄弁等から構成されており、各部の洗浄を行う部分である。

(3) 仕様

仕様例を表 4-10 に示す。

表 4-10 仕様(例)

項目	仕様
計測原理	ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法
分解方法	紫外線照射分解法(約 100)
検出方法	モリブデン青吸光光度法(波長 880nm)
計測範囲	0~0.5mgP/L から 0~250mgP/L (高濃度は自動希釈を含む)等
計測時間	1 計測 30 分又は 1 時間
繰返し性	最大目盛値の ±3% 以内又は ±5% 以内(希釈の場合)
試薬貯蔵量	2 週間以上計測可能な量
その他	共通事項は表 4-6 のとおり

(4)維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。日常の保守点検手順(例)を図 4-8 に、保守点検表(例)を表 4-11 に示す。

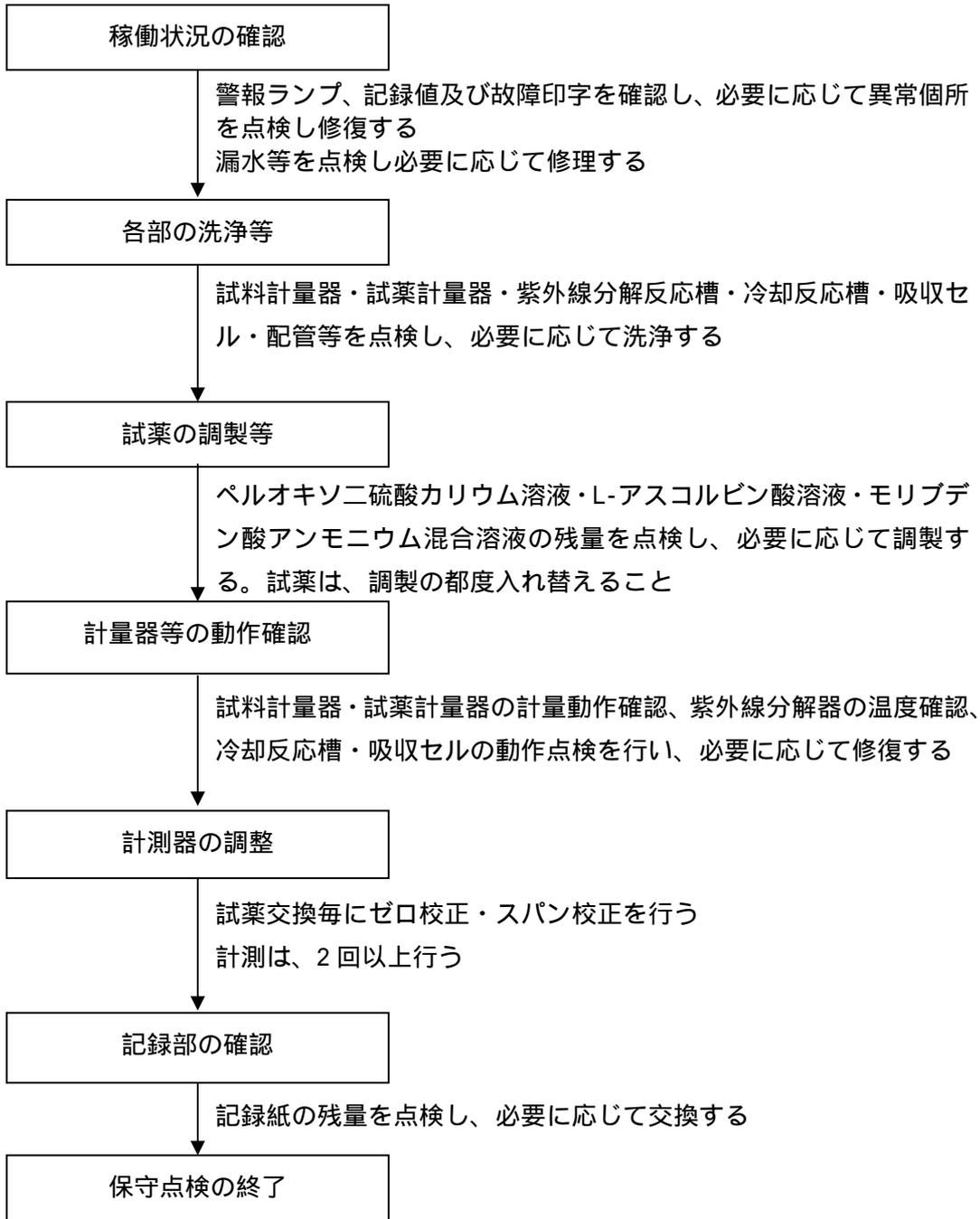


図 4-8 保守・点検手順(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法)

表 4-11 保守・点検表（例）

（ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法）

保守・点検事項		内 容	保守・点検周期					実 施 方 法
対 象	事 項		始 動 時	日	1 2 週	1 3 カ 月	6 カ 月	
試料採取部	採水、排水経路の点検	各部の詰まり及び漏れ等がなく、定期的に試料水が流れていること	○	○				目視 チューブは定期的に交換する
	試料計量器の点検	計量器が正常に動作していること 内面に汚れがないこと	○	○				目視 定期的にブラシ等で洗浄する
	希釈・洗浄水の点検	希釈・洗浄水が正常に供給されていること	○	○				目視 水質は電気伝導度で確認する
	希釈・洗浄水計量器の点検	計量器が正常に動作していること 内面に汚れがないこと	○	○				目視 定期的にブラシ等で洗浄する
	各配管の点検	配管及び継手に液漏れ、汚れ、詰まりがないこと	○	○				目視 ピンチバルブチューブは定期的に交換する
試薬部	試薬残量の点検	所定の残量があること	○	○				目視
	試薬の交換	正確な濃度の試薬を交換する	○	○				原則的に全量交換する
	試薬計量器の点検	計量器が正常に動作していること 詰まり及び漏れ等がないこと	○		○			目視 計量器の定期交換部品を交換する （ポンプダイヤフラム等）
分解部	紫外線分解器の動作点検	紫外線ランプ及び加熱用ヒータが正常に動作していること	○		○			目視又はテスターで電圧を測定する
	反応管の点検	反応管の内部に汚れや劣化がないこと	○			○		目視 反応管は定期的に交換する
	冷却沈殿管の点検	冷却沈殿管が正常に動作していること 内面に汚れがないこと	○	○				目視 定期的にブラシ等で洗浄する
吸光度計測部	吸光光度計の点検	ゼロ校正液で測定する	○	○				計測値を確認する
	セルの洗浄	セルの内面に汚れがないこと	○				○	計測値が異常の時に点検する
	光源の点検	光源が正常に点灯していること	○				○	目視及びテスターで確認する 光源は定期的に交換する
	ゼロ校正	ゼロ校正値が所定の値であること	○	○				ゼロ校正液で計測及び調整する
	スパン校正	スパン校正値が所定の値であること	○	○				スパン校正液で計測及び調整する
制御部	シーケンス動作の点検	所定のタイムチャートにそって正常に動作すること	○				○	目視 計測値が異常の時に点検する
	動作及び警報ランプ等の点検	動作中ランプが点灯していること 警報ランプが点灯していないこと	○	○				目視
指示・記録部	記録紙の残量点検	次回の点検時まで記録紙の残量があること	○	○				目視 記録紙は定期的に交換する
	記録動作の点検	記録状態が良好であること	○	○				目視
	記録値の点検	エラー印字等がないこと 計測記録値に異常がないこと	○	○				目視 計測値に異常がある時は計器を点検する

注(1) 「始動時」とは据付け後初めて始動させるとき、又は停止後再稼働させるときのことである。

(2) 保守・点検の事項、周期、実施方法等は機種や試料の性状等により異なるため、当該機種の取扱説明書によるほか、適宜頻度を上げるなど試料の性状に適した方法によって行う必要がある。

(5) 故障対策

故障は、日常の保守・点検時に発見される場合が多い。特に計測値の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 4-12 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表 4-12 全室素自動計測器の故障対策(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム紫外線分解-モリブデン青吸光光度法)

現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を供給する。
	ヒューズまたは遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	ヒューズ断の場合は原因を調査、修復後、通電する
	給配線又はケーブル	断線	取扱説明書により点検し、修理を行う
	コネクタ、端子接続部	誤配線・端子ねじのゆるみ	配線の接続を確実にする ねじのゆるみは増し締めする
計測値が異常 (振り切れる) (ばらつく) (高い) (低い)	試料(希釈水)計量部	ピンチバルブのリーク	点検、清掃を行い、修復しない場合はチューブを交換する
		計量されない	エア-用電磁弁・ポンプの点検、清掃を行う また、パッキング類・継ぎ手類の漏れを点検する
		計量容量が異なる	容量調整用チューブの挿入位置を点検する
	試薬計量部	計量されない	試薬ポンプの動作を点検する 必要に応じて分解洗浄する
		計量容量が異なる	容量調整用チューブの挿入位置を点検する
		計量値がばらつく	電磁弁・エア-用電磁弁のリークを点検し、必要に応じて交換する
	加熱分解部	温度が上がらない	ヒータを点検し、必要に応じて交換する
		UVランプが点灯しない	UVランプを点検し、必要に応じて交換する
	冷却沈殿部	試料が入らない	電磁弁・エア-用電磁弁のリーク及びエア-ポンプ動作を点検し、必要に応じて交換する
	吸光度計測部	発色反応試薬が入らない	試薬ポンプの動作を点検する 必要に応じて分解洗浄する
		かくはんされない	セル内部の攪拌子、攪拌モータを点検し、必要時交換する
		セル窓・セル内部の汚れ	セル部を点検し、必要に応じて分解洗浄する
		セルの洗浄・排水不良	電磁弁・エア-ポンプ動作を点検 配管の閉塞を点検、交換する
		光源不良	光源電圧等を点検し、必要に応じて交換する
	洗浄機構部	校正不良	ゼロ・スパン校正をやり直す。場合によっては、校正液も調製し直す
		洗浄水が入らない	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する
排水しない		電磁弁・エア-用電磁弁・エア-ポンプを点検する	
試薬貯蔵部	洗浄水が漏れる	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する	

4.4.3 全りん自動計測器(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光度法(150～160℃))

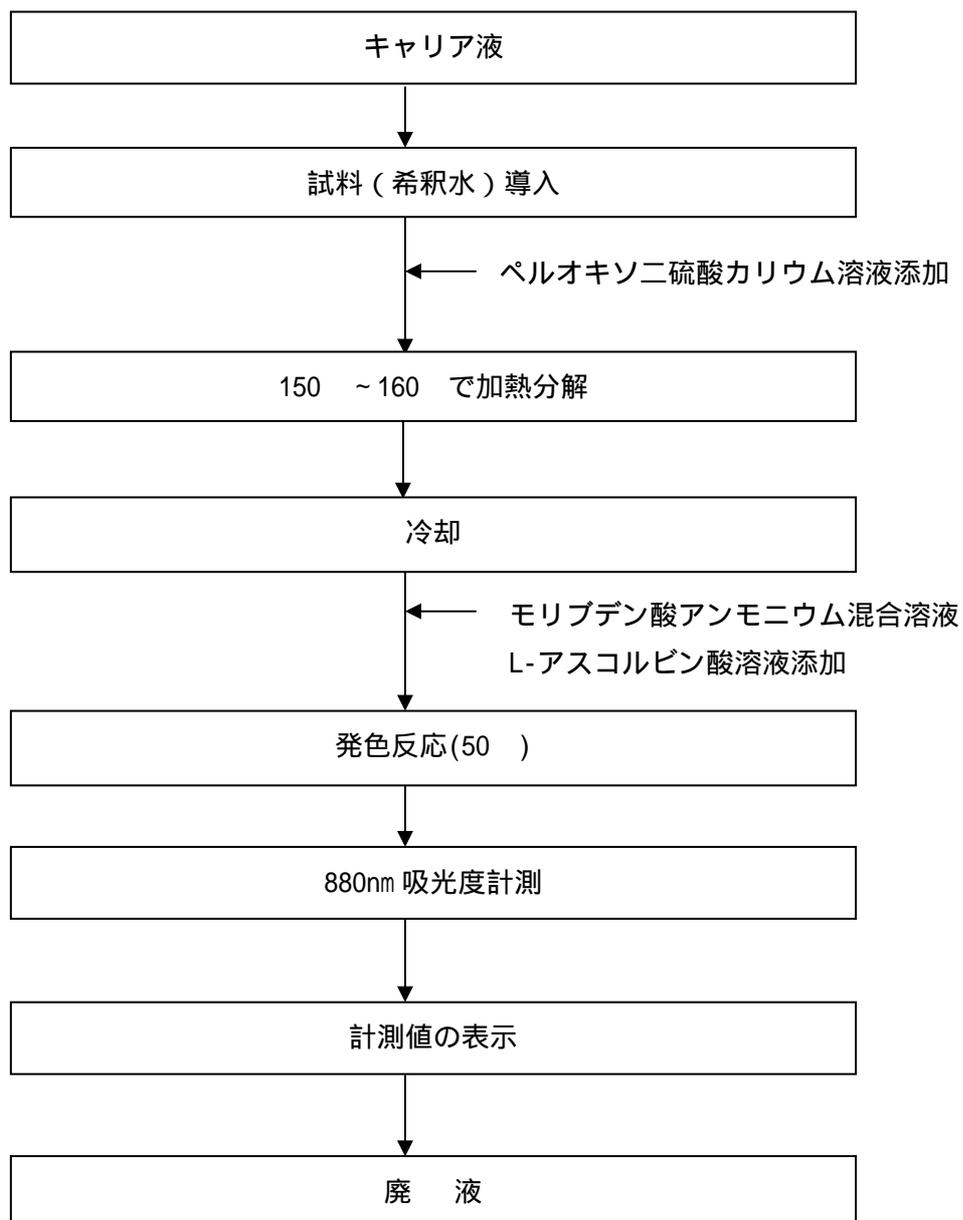
(1) 計測原理

本計測器は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法とモリブデン青吸光度法をフローインジェクション法 (Flow Injection Analysis 以下 FIA 法) に応用したものである。FIA 法とは、キャリア液中に試料を注入して検出器まで搬送し、その間に流れ自体を加熱し、試薬を加えることにより対象物質を分解、発色等させ、検出、定量する手段である。

本計測器は、キャリア液中に導入された試料にペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、150～160℃の加熱コイル中で加熱分解を行い、りん化合物をりん酸イオンに分解する。この溶液にモリブデン酸アンモニウム混合溶液及びL-アスコルビン酸溶液を加えモリブデン青を発色させ 880nm の波長で吸光度を求め、試料の全りん濃度を計測する。

本計測器では公定法の 120 分、30 分間の加熱分解を 150～160℃の反応コイルに置き換え、分解時間を大幅に短縮したことが特長である。

計測動作例を図 4-9 に示す。



注1 希釈水は、りん化合物を含まない処理された水を使用すること。

注2 廃液は、装置の取扱説明書に記載された方法等で適切に処理すること。

図 4-9 全りん自動計測器の計測動作(例)
(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光度法)

(2) 構成

装置は試薬貯槽部、試薬ポンプ、試料計量部、加熱分解部、発色反応部、吸光度計測部、制御部、指示・記録部、外部入出力部、及び架台部で構成される。装置構成例を図 4-10 に示す。

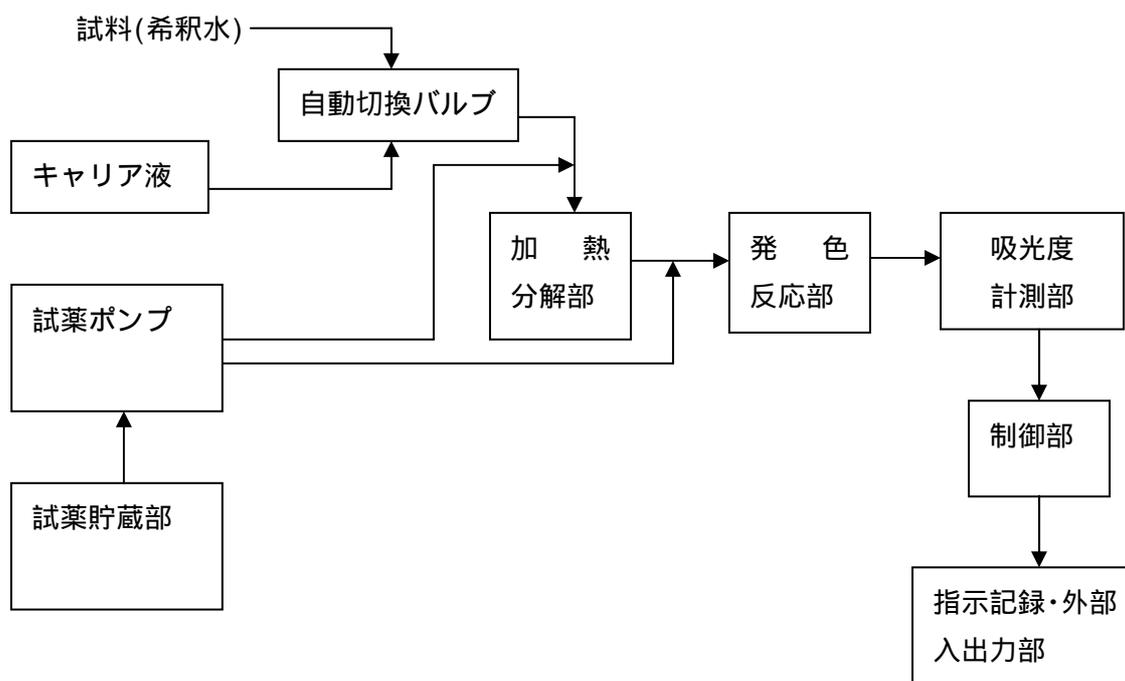


図 4-10 全りん自動計測器の装置構成例
(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光度法)

試薬貯蔵部

試薬貯蔵部は、キャリア液、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液、モリブデン酸アンモニウム混合溶液及びL-アスコルビン酸溶液を2週間以上運転可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。

試薬ポンプ

試薬ポンプは、試薬貯槽の試薬を所定の流量で送液する機能をもっている。一般的には流量が正確でかつ高圧に耐えられる、プランジャー式ポンプが用いられている。

試料計量部

試料計量部は、試料を所定量計量して、試料をキャリア流の中へ導く機能をもっている。

加熱分解部

加熱分解部は、加熱コイル、ヒータで構成されており、試料中のりん化合物を高温の流れの中で酸化分解する機能をもっている。

発色反応部

発色反応部は、加熱分解部より送り込まれる溶液をモリブデン酸アンモニウム混合溶液及びL-アスコルビン酸溶液により発色させる機能をもっている。

吸光度計測部

吸光度計測部は、発色させた試料の 880nm における吸光度を計測する部分である。

制御部

制御部は、計測器の制御等を行い、計測値の演算機能及び制御機能をもっている。

指示・記録・外部入出力部

指示・記録部は、計測工程や制御信号等の表示器及び計測値を記録する記録器より構成される。また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。

(3) 仕様

仕様例を表 4-13 に示す。

表 4-13 仕様(例)

項目	仕様
計測原理	ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光度法
分解方法	FIA 加熱・加圧分解法 (150 ~ 160)
検出方法	モリブデン青吸光度法 (880nm)
計測範囲	0 ~ 2mgP / L から 0 ~ 200mgP / L
計測時間	1 計測 15 分
繰返し性	最大目盛値の ±3% 以内
試薬貯蔵量	2 週間以上計測可能な量
その他	共通事項は表 4-6 のとおり

(4) 維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。日常の保守点検手順(例)を図 4-11 に、保守点検表(例)を表 4-14 に示す。

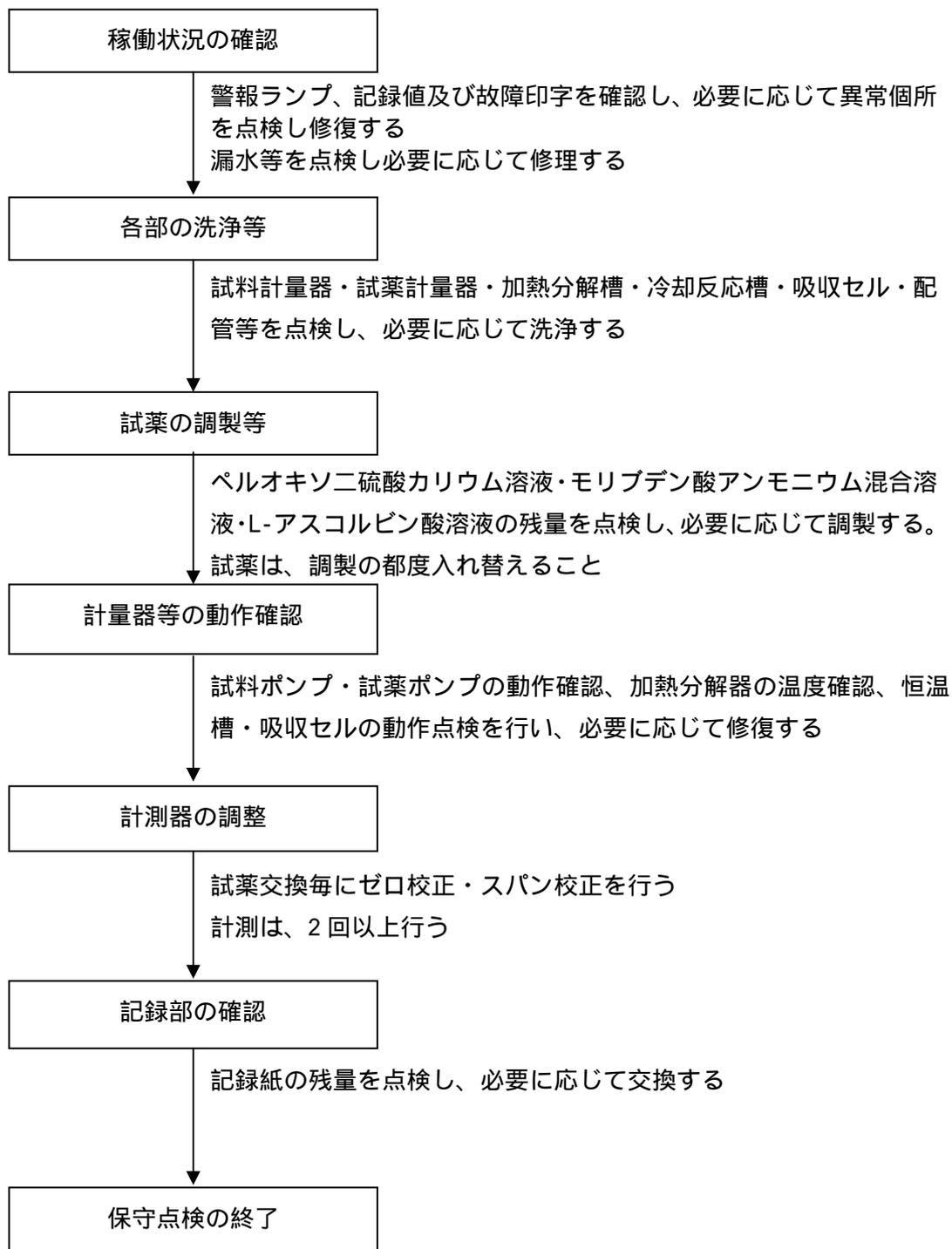


図 4-11 保守・点検手順(例)
(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光光度法)

表 4-14 全りん自動計測器の保守・点検表(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光光度法)

: 点検 : 清掃、洗浄 (必要に応じて部品などの交換)

対象	保守・点検事項 事 項	内 容	保守・点検周期					実 施 方 法
			始 動 時	日	1 } 2 週	1 } 3 カ 月	6 カ 月	
試料採取部	採水、排水経路の点検	各部の詰まり及び漏れ等がなく、定常的に試料水が流れていること	○	○				目視 チューブは定期的に交換する
	試料調整槽の点検	定常的にオーバーフローしていること	○	○				目視 定期的にブラシ等で洗浄する
	調製槽の洗浄	内部が汚れてないこと				○		目視、ブラシ等で洗浄する
	試料計量器の動作点検	バルブが正常に動作していること	○	○				目視
	摺動部の交換	定期的に交換すること						取扱説明書に従う
試薬部	試薬の残量点検	所定の残量があること			○			目視
	試薬の補充	正確な濃度の試薬を交換する	○	○				原則的に全量交換する
	試薬径路の点検	チューブの汚れ、亀裂がないこと			○			目視
	試薬ポンプ漏れ点検	ヘッド部から漏れのないこと			○			目視
	試薬ポンプ圧力点検	ポンプ始動時圧力を確認する	○	○				目視
分解部	加熱分解槽の点検	漏れのないこと				○		目視
	加熱分解槽接続部の点検	漏れのないこと			○			目視
	ヒータ電圧の点検	動作時に規定電圧が印加されること					○	テストで確認
	ヒータ断線の確認	断線のないこと					○	テストで確認
	温度検出器断線の確認	断線のないこと					○	テストで確認
	検出器温度設定の確認	所定温度になっていること			○			表示器等で確認
吸光度計測部	吸収セル漏れ、詰まりの確認	各部の詰まり及び漏れがないこと					○	目視
	光源ランプの点検	ベースラインの確認					○	目視
	光源ランプの交換	定期的に交換すること						保守マニュアルに従う。
	ゼロ校正	ゼロ校正値が所定の値であること	○	○				ゼロ校正液で計測及び調整する
	スパン校正	スパン校正値が所定の値であること	○	○				スパン校正液で計測及び調整する
制御部	シーケンス動作の点検	所定のタイムチャートにそって正常に動作すること	○				○	目視 計測値が異常の時に点検する
	動作及び警報ランプ等の点検	動作中ランプが点灯していること 警報ランプが点灯していないこと	○	○				目視
指示・記録部	記録紙の残量点検	次回の点検時まで記録紙の残量があること	○	○				目視 記録紙は定期的に交換する
	記録動作の点検	記録状態が良好であること	○	○				目視
	記録値の点検	エラー印字等がないこと 計測記録値に異常がないこと	○	○				目視、計測値に異常がある時は点検する

注(1) 「始動時」とは据付け後初めて始動させるとき、又は停止後再稼働させるときのことである。

(2) 保守・点検の事項、周期、実施方法等は機種や試料の性状等により異なるため、当該機種の取扱説明書によるほか、適宜頻度を上げるなど試料の性状に適した方法によって行う必要がある。

(5) 故障対策

故障は、日常の保守・点検時に発見される場合が多い。特に計測値の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 4-15 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表 4-15 全りん自動計測器の故障対策(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解・FIA-モリブデン青吸光光度法)

現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を供給する
	ヒューズまたは遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	ヒューズ断の場合は原因を調査、修復後、通電する
	給配線又はケーブルの断線	断線	取扱説明書により点検し、修理を行う
	コネクタ、端子接続部	誤配線・端子ねじのゆるみ	配線の接続を確実にする ねじのゆるみは締め直す
計測値が異常 (振り切れる) (ばらつく) (高い) (低い)	試料(希釈水)計量・導入部	汚れている	点検、清掃を行い、修復しない場合は部品を交換する
		注入状態の異常	注入状態の改善
	試薬計量部	計量されない	試薬ポンプの動作を点検する場合によっては、分解洗浄する
		計量容量が異なる	容量調整用チューブの挿入位置を点検する
		計量値がばらつく	電磁弁・エア用電磁弁のリークを点検し、必要に応じて交換する
	加熱分解部	温度が上がらない	ヒータを点検し、必要に応じて交換する
	冷却部	冷却しない	冷却水の流入経路を点検する
		分解液が入らない	電磁弁・エア用電磁弁のリークエアポンプ動作を点検し、必要に応じて交換する
	吸光度計測部	セル窓・セル内部の汚れ	セル部を点検し、必要に応じて分解洗浄する
		光源不良	光源電圧等を点検し、必要に応じて交換する
		校正不良	ゼロ・スパン校正をやり直す。場合によっては、校正液も調製し直す
	洗浄機構部	洗浄水が入らない	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する
		排水しない	電磁弁・エア用電磁弁・エアポンプを点検する
		洗浄水が漏れる	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する
	試薬貯蔵部	試薬が不足している	試薬を補充する

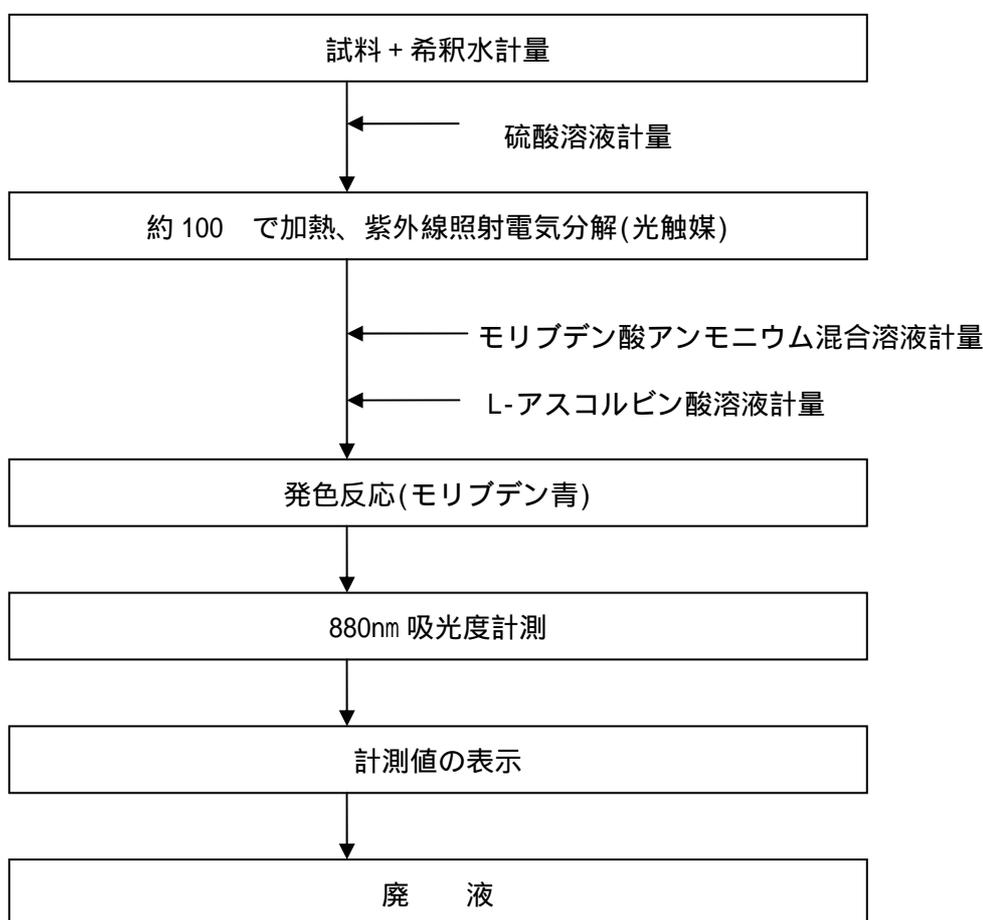
4.4.4 全りん自動計測器(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法 (約 100)

(1) 計測原理

適量の試料に硫酸を加え、約 100 の温度で光触媒下で紫外線を照射し、さらに電気分解を行い、りん化合物をりん酸イオンに分解する。この溶液にモリブデン酸アンモニウム混合溶液と L-アスコルビン酸溶液を加えて発色させた後、880nm の吸光度を求め、試料の全りん濃度を計測する。

この計測方法は、指定計測法の 120 、30 分加熱分解の高温高压の分解にかえて、ペルオキシ二硫酸カリウムを添加せず紫外線照射及び電気分解による常圧分解にしたことが特長である。

計測動作例を図 4-12 に示す。



注 1 希釈水は、りん化合物を含まない処理された水を使用すること。

注 2 廃液は、装置の取扱説明書に記載された方法等で適切に処理すること。

図 4-12 全りん自動計測器の計測動作(例)

(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法)

(2) 構成

計測器は試薬貯蔵部、試料(希釈水)・試薬計量部、紫外線照射電気分解部、冷却反応部、吸光度計測部、洗浄機構部、制御部及び指示・記録・外部入出力部で構成される。装置構成例を図4-13に示す。

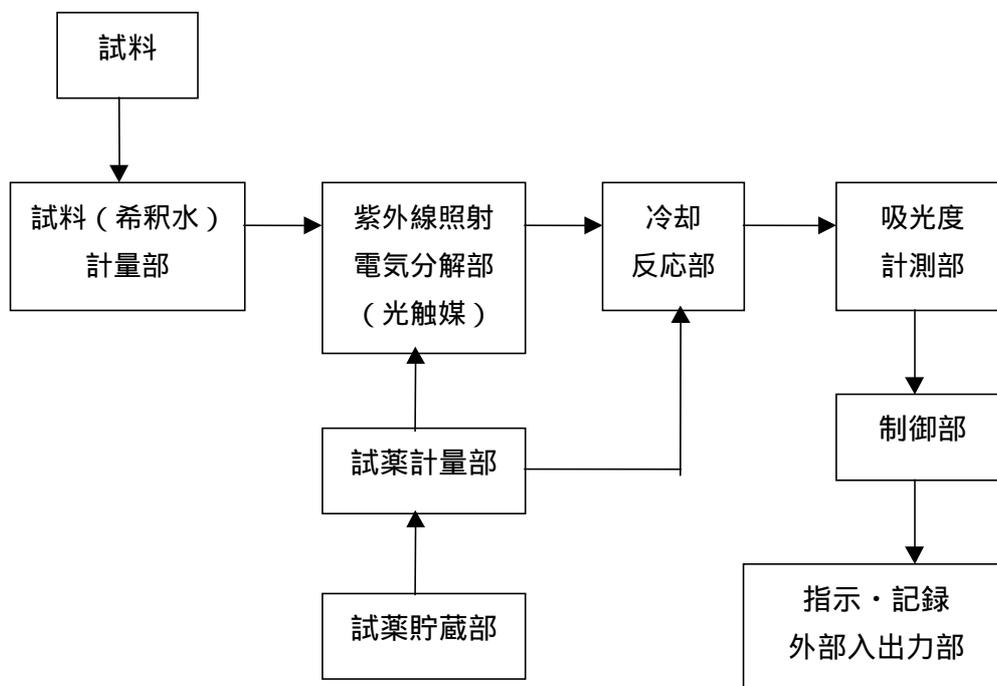


図4-13 全りん自動計測器の装置構成(例)
(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法)

試薬貯蔵部

試薬貯蔵部は、硫酸溶液、モリブデン酸アンモニウム混合溶液及びL-アスコルビン酸溶液を、2週間以上運転可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。

試料(希釈水)・試薬計量部

試料(希釈水)・試薬計量部は、試料(希釈水)や試薬を正確に計量し、所定の部分に送液される機能をもち、試料計量器、希釈水計量器、硫酸溶液計量器、モリブデン酸アンモニウム混合溶液計量器及びL-アスコルビン酸溶液計量器等で構成されている。

紫外線照射電気分解部

紫外線照射電気分解部は、分解容器(光触媒)、UVランプ及びヒータで構成されており、約100℃で光触媒下で紫外線を照射し電気分解することにより、試料中のりん化合物を分解する機能をもっている。

冷却反応部

冷却反応部は、紫外線照射電気分解部で分解した試料を冷却し、モリブデン酸

アンモニウム混合溶液及び L-アスコルビン酸溶液を添加し発色させた液を計測部に供給する部分である。

吸光度計測部

吸光度計測部は、光源、吸収セル及び検出器より構成されている。モリブデン青を発色した試料の 880nm の吸光度を計測する部分である。

制御部

制御部は、各機能部の制御、各センサ信号の処理及び計測値の演算等を行う部分である。

表示・記録・外部入出力部

表示・記録部は、計測工程や制御信号等の表示器及び計測値を記録する記録器より構成される。また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。

洗浄機構部

洗浄機構部は、減圧弁、洗浄弁等から構成されており、各部の洗浄を行う部分である。

(3) 仕様

仕様例を表 4-16 に示す。

表 4-16 仕様(例)

項目	仕様
計測原理	光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法
分解方法	光触媒併用紫外線照射電気分解法(約 100)
検出方法	モリブデン青吸光光度法(測定波長 880nm)
計測範囲	0～0.5mgP/L から 0～200mgP/L
計測時間	1 計測 1 時間
繰返し性	最大目盛値の ±3%以内、又は ±5%以内(希釈の場合)
試薬貯蔵量	2 週間以上計測可能な量
その他	共通事項は表 4-6 のとおり

(4) 維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。日常の保守点検手順(例)を図 4-14 に、保守点検表(例)を表 4-17 に示す。

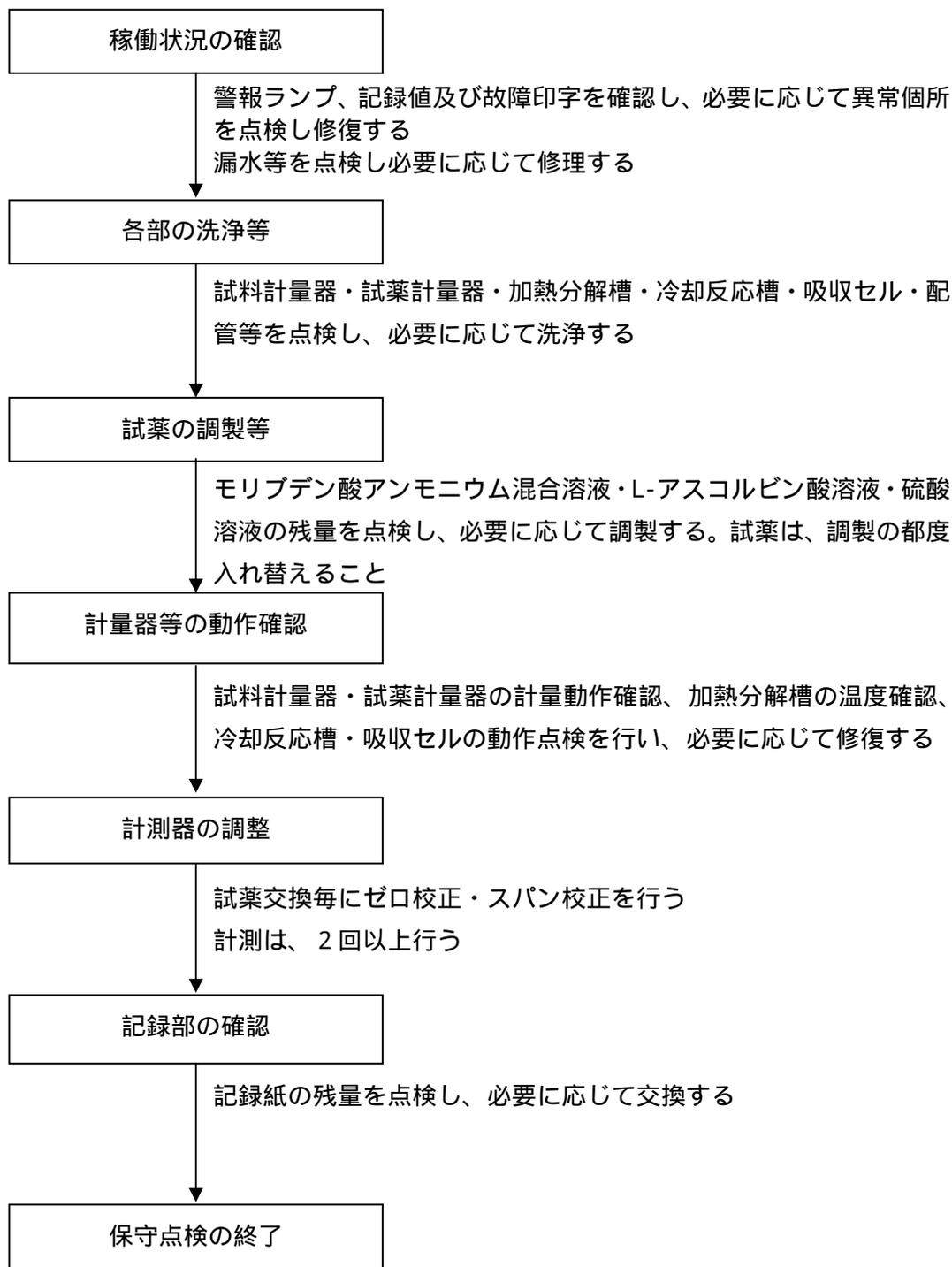


図 4-14 保守・点検手順(例)
(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法)

表 4-17 全りん自動計測器の保守・点検表(例)

(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法)

：点検 ：清掃、洗浄（必要に応じて部品などの交換）

保守・点検事項		内 容	保守・点検周期					実施方法
対 象	事 項		始 動 時	毎 日	1 } 2 週	1 } 3 カ 月	6 カ 月	
試料採取部	採水、排水経路の点検	各部の詰まり及び漏れ等がなく、定常的に流れていること						目視、チューブは定期的に変換する
	計量器の動作点検	計量器が正常に動作していること						目視、定期交換部品の交換
	計量器の洗浄	計量器の内面に汚れがないこと						目視、ブラシ等で洗浄する
試薬部	試薬の残量点検	所定の残量があること						目視
	試薬の補充	正確な濃度の試薬を所定の槽に充填する						原則的に全量交換する
	計量器の動作点検	計量器が正常に動作していること						目視、定期交換部品の交換
	計量器の洗浄	計量器の内面が汚れがないこと						目視
分解部	分解器の動作点検	分解器が正常に動作していること						目視、定期交換部品の交換
	分解器の洗浄	分解器の内面が汚れていないこと						目視
	UVランプの点検	UVランプが点灯すること						目視
	ヒータの電圧の点検	ヒータに規定の電圧がかかっていること						テスタで電圧を測定する
	ヒータの断線の確認	ヒータが断線していないこと						テスタで抵抗を測定する
	電解電極の点検	電解電極が作動していること						
	冷却管の動作点検	冷却管が正常に動作していること						目視、定期交換部品の交換
	冷却管の洗浄	冷却管の内面が汚れがないこと						目視
配管部	チューブの点検	チューブに汚れ、きれがないこと						目視、チューブは定期的に変換する。きれつが入っている時は直ちに交換する
	ピンチバルブの点検	ピンチバルブが正常に動作しチューブの閉塞又はきれつがないこと						目視、装置を始動させた時は必ずチューブの閉塞のないことを確認する
	エアーポンプの点検	正常に動作すること						目視、必要に応じ交換する
吸光度計測部	シーケンス動作の点検	指定のタイムチャートにそって正常に動作すること						目視、指定のタイムチャートにそって正常に動作すること
	光学計の動作点検	ゼロ校正液で測定する						計測値を確認する
	セルの洗浄	セルの内面に汚れがないこと						目視、塩酸溶液で洗浄する
	光源の点検	光源が点灯していること						目視、必要に応じて交換する
	ゼロ校正	ゼロ点がずれていないこと						ゼロ校正液で計測を行う
	スパン校正	スパンがずれていないこと						スパン校正液で計測を行う
指示・記録部	運転及び警報ランプ等の点検	運転中ランプが点灯していること 警報ランプが点灯していないこと						目視、異常のある時は点検する
	チャート送り	チャート送りが円滑であること						取扱説明書による
	記録値の点検	エラー印字等のないこと 計測異常値のないこと						目視、異常のある時は点検する
	記録紙の交換	残量の確認						取扱説明書による

注(1) 「始動時」とは据え付け後始めて始動させるとき、又は停止後再稼働させるときのことである。

(2) 保守・点検の事項、周期、実施方法等は機種や試料の性状等により異なるため、当該機種の取扱説明書によるほか、適宜頻度を上げるなど試料の性状に適した方法によって行う必要がある。

(5) 故障対策

故障は、日常の保守点検時に発見される場合が多い。特に計測値の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 4-18 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表 4-18 全りん自動計測器の故障対策(例)

(光触媒併用紫外線電気分解-モリブデン青吸光光度法)

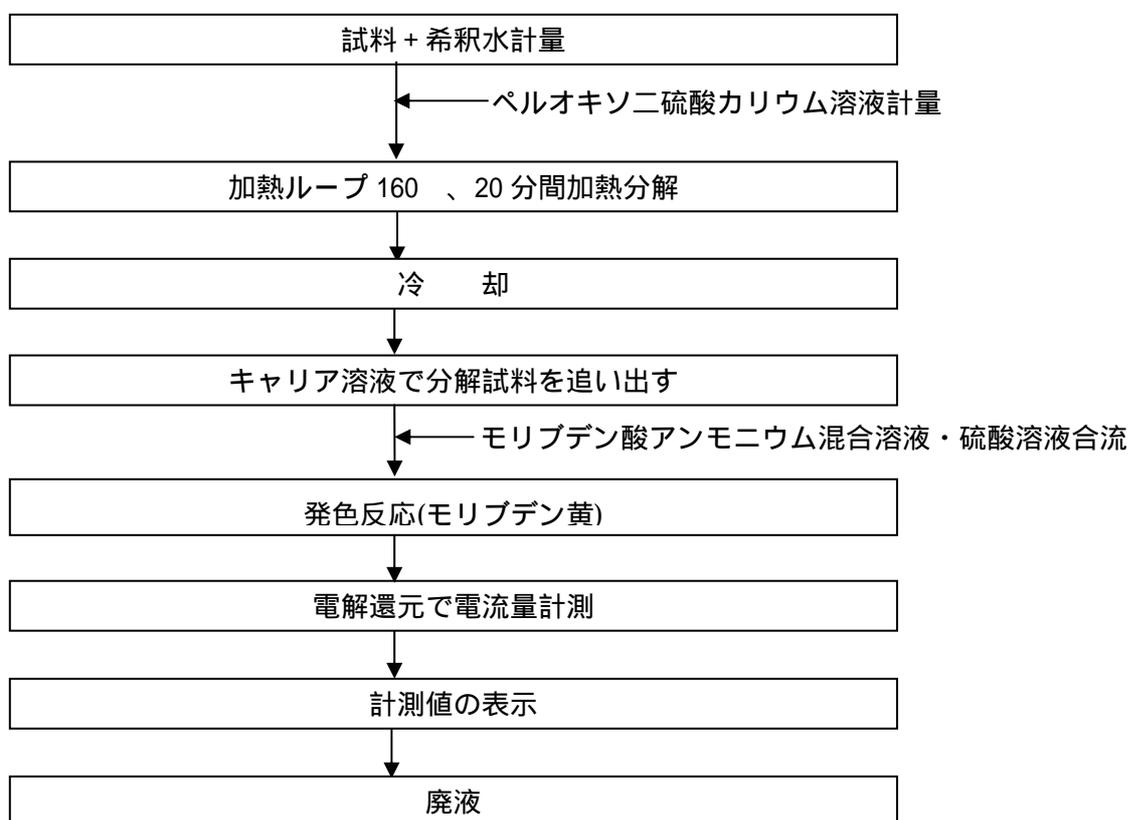
現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を供給する
	ヒューズまたは遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	ヒューズ断の場合は原因を調査、修復後、通電する
	給配線又はケーブルの断線 コネクタ、端子接続部	断線 誤配線・端子ねじのゆるみ	取扱説明書により点検し、修理を行う 配線の接続を確実にする ねじのゆるみは締め直す
計測値が異常 (振り切れる) (ばらつく) (高い) (低い)	試料(希釈水)計量部	ピンチバルブのリーク	点検、清掃を行い、修復しない場合はチューブを交換する
		計量されない	エアー用電磁弁・ポンプの点検、清掃を行う また、パッキング類・継ぎ手類の漏れを点検する
		計量容量が異なる	容量調整用チューブの挿入位置を点検する
	試薬計量部	計量されない	試薬ポンプの動作を点検する 場合によっては、分解洗浄する
		計量容量が異なる	容量調整用チューブの挿入位置を点検する
		計量値がばらつく	電磁弁・エアー用電磁弁のリークを点検し、必要に応じて交換する
	加熱分解部	温度が上がらない	ヒータを点検し、必要に応じて交換する
		電解していない	電解電極を点検し、必要に応じて交換する
		UVランプが点灯しない	UVランプを点検し、必要に応じて交換する
	冷却部	冷却しない	冷却水の流入経路を点検する
		分解液が入らない	電磁弁・エアー用電磁弁のリークエアーポンプ動作を点検し、必要に応じて交換する
	吸光度計測部	セル窓・セル内部の汚れ	セル部を点検し、必要に応じて分解洗浄する
		光源不良	光源電圧等を点検し、必要に応じて交換する
		校正不良	ゼロ・スパン校正をやり直す。場合によっては、校正液も調製し直す
	洗浄機構部	洗浄水が入らない	電磁弁を点検し、必要に応じて交換する
排水しない		電磁弁・エアー用電磁弁・エアーポンプを点検する	
洗浄水が漏れる		電磁弁を点検し、必要に応じて交換する	
試薬貯蔵部	試薬が不足している	試薬を補充する	

4.4.5 全りん自動計測器(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法(160))

(1) 計測原理

フローインジェクション法(以下FIA法)を応用したもので、キャリア溶液中に分解試料を乗せて検出器まで搬送する。その間に試薬を加えることにより発色反応をさせ、計測する方法である。

原理は、試料にペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、分解ループ中で160 に加熱して酸化分解を行い、りん化合物をりん酸イオンに分解する。分解された試料は、適温に冷却された後、キャリア溶液で検出器に導く経路で、モリブデン酸アンモニウム混合溶液を加え、モリブデン黄を生成させる。得られたモリブデン黄を電気化学的(クーロメトリ法)に還元しモリブデン青に変わる際に流れる還元電流量を求め、試料中の全りん濃度を求める。計測動作例を図4-15に示す。



注1 希釈水は、りん化合物を含まない処理された水を使用すること。

注2 廃液は、装置の取扱説明書に記載された方法等で適切に処理すること。

図 4-15 全りん自動計測器の計測動作(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法)

(2) 構成

計測器は、試薬貯蔵部、試料・試薬送液部、加熱分解部、電量計計測部、制御部、指示・記録・外部入出力部及び架台部で構成される。装置構成例を図4-16に示す。

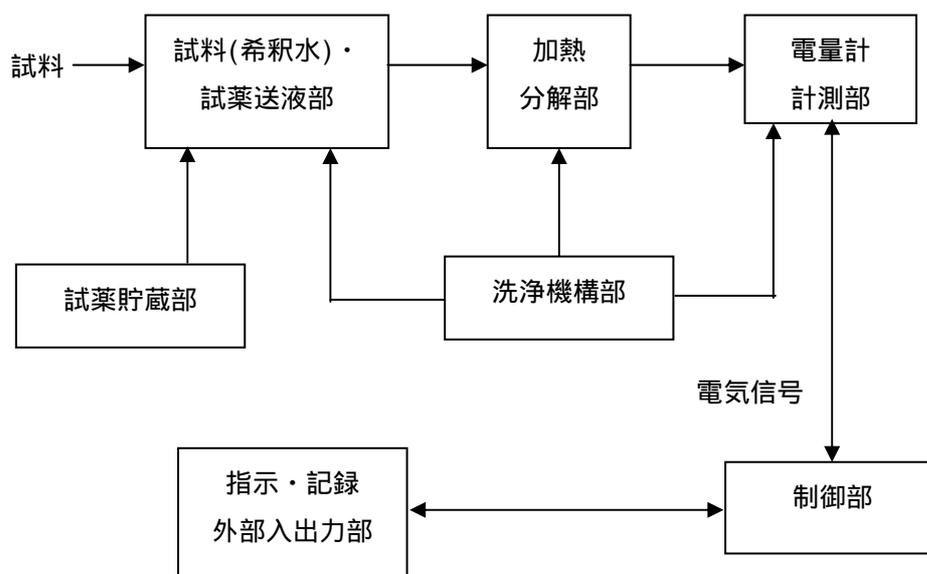


図4-16 全りん自動計測器の装置構成(例)

(ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法)

試薬貯蔵部

試薬貯蔵部は、キャリア溶液、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液及びモリブデン酸アンモニウム混合溶液・硫酸溶液を、2週間以上運転可能な量が貯蔵できる貯槽で構成されている。

試料・試薬液送部

試料及び試薬貯槽の溶液を所定の流量で送液する機能をもっている。試料、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液、キャリア溶液及びモリブデン酸アンモニウム混合溶液・硫酸溶液の送液ポンプで構成されている。

加熱分解部

計測に必要な量の試料を加熱ループに導入させ、高温(160)に加熱酸化分解する機能をもっている。密閉バルブ(4方バルブ)、温度計、ヒータ及び加熱ループより構成されている。

電量計計測部

キャリア溶液で送り込まれる液に、モリブデン酸アンモニウム混合溶液を合流させ、発色させた液に一定の電圧を印加し還元電流量を計測する機能をもっている。対極、作用極及び比較電極より構成されている。

制御部

制御部は、各機能部の制御、各センサ信号の処理及び計測値の演算等を行う部分である。

表示・記録・外部入出力部

表示・記録部は、計測工程や制御信号等の表示器及び計測値を記録する記録器より構成される。また、外部入出力部は、入力接点信号、出力接点信号及び計測値出力信号を外部に出すための部分である。

(3) 仕様

仕様例を表 4-19 に示す。

表 4-19 仕様（例）

項目	仕様
計測原理	ペルオキシ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法
計測範囲	0～0.2mgP/L から 0～10mgP/L 等
分解方式	加熱分解法(160)
検出方式	モリブデン黄クーロメトリ法（還元電流法）
計測時間	1 計測 40 分
繰返し性	最大目盛値の ±5% 以内等
その他	共通事項は表 4-6 のとおり

(4) 維持管理

計測器を良好な状態で使用し、正しい指示値を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、計測器ごとに決めることが重要である。日常の保守点検手順(例)を図4-17に、保守点検表(例)を表4-20に示す。

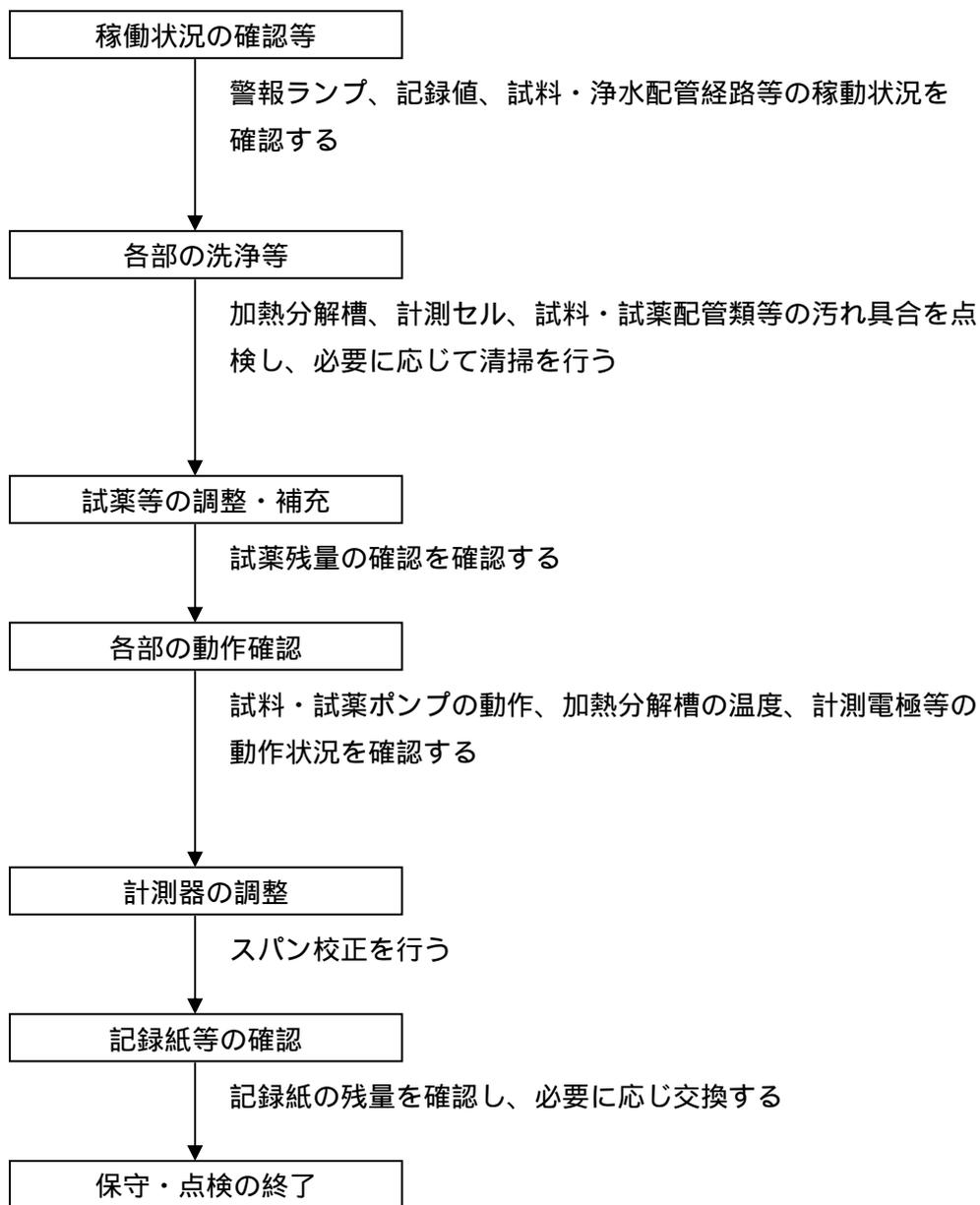


図4-17 保守・点検手順(例)

(ペルオキソ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法)

(5) 故障対策

故障は、日常の保守点検時に発見される場合が多い。特に計測指示の異常や動作が異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

計測器の故障の際には、計測原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表 4-21 に示す。ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策を参照し、状況に応じて製造業者又は修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表 4-21 全りん自動計測器の故障対策(例)

(ペルオキソ二硫酸カリウム分解-モリブデン黄クーロメトリ法)

現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を投入する。
	ヒューズまたは、遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	原因を調べ復旧後通電する コネクタ端子等の緩み、脱落がないか調べる
	コネクタ、端子の接続部	接触不良	配線の接続を確実にする ねじの緩みは締める
計測値が異常 (振り切れる) (ばらつく) (高い) (低い)	試料(希釈水)・ 試薬計量部	液面検出器の動作不良	コネクタ端子等の緩みがないか調べる 必要に応じ、検出器の交換を行う
		計量容量が変化する	計量弁の開閉動作、導入ポンプの動作を確実にする
	加熱分解部	温度が上がらない	コネクタ端子等の緩み脱落がないか、 温度検出器に故障がないか、 ヒータが切れていないか調べる
		圧漏れ、液漏れがある	パッキン部の点検又は交換を行う 電磁弁に故障がないか調べる
	試薬ポンプ部	電流量が上がらない	試薬溶液経路の接続部を増し締めする 試薬経路に詰まりがあれば、詰りがあれば原因を取り除く、状況により配管を交換を行う
	冷却反応部	設定温度にならない	冷却器の水量が確保されているか確認する
		試薬の計量不良	試薬溶液の計量器に問題がないか調べる
	計測部	ゼロ点が大きくなる スパン点が大きくなる	対極、指示極表面を洗浄する 比較電極内部液の補充又は、交換を行う 設定電圧を確認し、必要に応じ電圧を調整する
	洗浄機構部	洗浄水が汚れた	原因を取り除き貯蔵槽を洗浄する 必要に応じ、イオン交換樹脂を交換を行う
		洗浄水がこない	配管の接続部を増し締めする 詰りがあれば原因を取り除く
試薬貯蔵部	試薬の消費が少ない	配管の接続部を増し締めする 詰りがあれば原因を取り除く	

4.4.6 全りん自動計測器の主な故障例とトラブル事例

全りん自動計測器の主な故障例と、計測値への影響を、表 4-22 に示す。

表 4-22 全りん自動計測器の主な故障例

構成部	故障例	TP 計測値への影響例
試料計量部	試料計量不良	TP 計測値低下（ゼロ）
	希釈水計量不良	TP 計測値上昇（振り切れ）
酸化分解部	加熱温度の低下	酸化力不足 TP 計測値低下
	UV ランプの光量低下	
	ペルオキシ二硫酸カリウム溶液の注入不良	
	ペルオキシ二硫酸カリウム溶液の劣化	
	試薬の不純物	ゼロ校正値（吸光度）の上昇 TP 計測値の上昇
	反応セル内部の汚れ	不純物の残留 TP 計測値の突変
吸光度計測部	測定光源の光量低下	許容範囲を超えるまでは TP 計測値への影響は少ないが、許容範囲を超えると TP 計測値不安定
	硫酸の注入不良、濃度不良（低）	pH 調整不良 TP 計測値上昇（振り切れ）又は低下
	発色反応試薬の注入不良、濃度不良	
	吸収測定セルの汚れ	ゼロ校正値（吸光度）の上昇 TP 計測値の上昇
	純水水質の劣化	ゼロ校正値（吸光度）の上昇 TP 計測値の上昇

事業場において実際に発生したトラブルの事例を示す。

事例 1	TP 計測値が手分析と合致しない
現象	管理基準試験（実試料）の分析を外部の分析機関へ委託しているが、手分析との誤差が許容値内に入らないケースが頻発した（計測値<分析値）
原因	試料に SS が多く含まれていた 試験の手順を確認した結果、手分析時は試料を攪拌して分析したが、自動計測器での計測時は攪拌を行っていなかったため、SS が試料ボトル内で沈降して上澄み液の計測になっていた
解決策	SS や浮遊物を多く含む試料の場合は、自動計測器でのオフライン計測時にスターラーなどで攪拌して計測を行う。

事例 2	TP 計測値が手分析と合致しない
現象	実試料の管理基準試験を実施した際、手分析との誤差が許容値内に入らない結果となった（計測値<分析値）
原因	試験の手順を確認した結果、オフライン測定時に計測器の自動洗浄機能をオフにしなかったため、洗浄水（純水）が試料ボトルに混入して試料が希釈されていた
解決策	計測器に試料計量ラインの自動洗浄機能がある場合は、計測器の取扱説明書に従って、オフライン測定時には洗浄機能をオフに切り替える

事例 3	TP 計測値の誤差が大きい
現象	試薬を毎月 1 回の頻度で定期的に交換しているが、最近になって TP 計測値が手分析と合わなくなり、TP 校正值も初期に比べて変化してきた
原因	試薬の交換は毎月行っていたが、試薬の調製を数か月分まとめて行い、調製後の試薬を直射日光の当たる室内で保管していた 夏場になり室温が上がり、試薬（アスコルビン酸）が黄色く変色し劣化していた。試薬（アスコルビン酸）の劣化が原因で、りん測定時のモリブデン青発色反応に影響したためである
解決策	計測器の取扱説明書に従い、試薬の調製を毎月必要量都度調製するようにした 試薬の調製後は冷暗所に保管するようにした

事例 4	TP 標準試料計測時の誤差が大きい
現象	TP ゼロ、スパン校正値は安定して校正できているが、標準試料溶液を測定すると何度やっても TP 計測値があわない 計測器を点検したが異常はなかった スパン校正液及び標準試料溶液の調製手順を点検し、再調製して試したが同じ結果であった
原因	調製に使用した試薬瓶のラベルを見ると「りん酸水素二カリウム (K_2HPO_4)」となっていた TP スパン校正液に使用する試薬は「りん酸二水素カリウム (KH_2PO_4)」である 調製手順に間違いはなかったが、分子量が異なる試薬と間違っただけのため、スパン校正液のりん濃度が異なった
解決策	正規の試薬でスパン校正液を調製し直し再校正した後解消した よく似た名称の試薬の混用を予防するため、TNP 計に使用する試薬類は専用の保管庫で管理するようにした

事例 5	試料導入配管の閉塞
現象	TNP 計を設置するにあたり、既設の COD 計の場所には設置できないため、試料の採取点から約 100m の配管を経由して TNP 計へ試料を導入したところ、稼動し始めると TNP 計の試料水断警報が頻発した
原因	TNP 計までの試料導入配管長が長く、途中で直角コーナーもあり、配管内に SS が付着して、流量が低下していた
解決策	1. 試料の採取点からの配管径を太くする 2. 90°コーナーは内壁の洗浄ができるようにプラグを敷設する 3. 採水ポンプの流量を増やし、配管内の流速を上げて SS 堆積を予防するなどの配管工事の改良を行って解決した

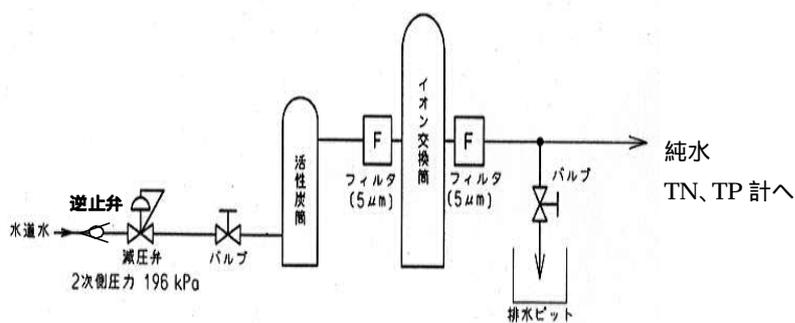
事例 6	純水精製装置出口の閉塞
現象	TNP 計への純水を、市販の純水精製装置を組み合わせで自動補給を行っている 定期的に純水装置のイオン交換樹脂を交換するが、交換して 1 週間も経たないのに TNP 計の純水断警報が頻発し、計測器が自動停止して欠測となった 計測器を点検しても異常がなかった
原因	純水装置内部を点検した結果、樹脂流出防止用のフィルターがヌメリで閉塞状態になっていた フィルターの点検まではしていなかった
解決策	純水装置のイオン交換樹脂の定期交換時は、純水装置内部のフィルターの点検もあわせて行うことで予防できる 純水は滅菌作用がないため微生物の繁殖に注意が必要である

事例 7	純水精製装置が設置直後に劣化した
現象	TNP 計及び純水精製装置の設置工事を完了し、試運転調整を実施した直後に純水水質が不良となった
原因	純水精製装置に供給する水道水ラインの配管が古く、最近使用されていなかったため、配管内の鉄さびなどが初期通水時に一度に純水精製装置に流入し、短期にイオン交換樹脂を劣化させたためであった
解決策	純水精製装置は、初期通水を行う前に、供給水の導入配管をパージして配管内を清浄にした後、純水精製装置へ接続するよう試運転時に注意が必要である

(参考) 純水精製装置の取扱いに係る注意事項

TP 計へ供給する純水に、純水精製装置を組み合わせている場合は、以下の注意が必要である。

- (1) 純水の水質が劣化すると、TP 計測値に影響がでる。
- (2) 定期的に水質の点検を行い、純水精製装置の予防保全を行う。
- (3) 水質点検方法例
 - ・電気伝導率を測定して点検する。
 - ・計測器のゼロ校正値の変動を確認して点検する。
 - ・純水を定期的に採取して分光光度計による紫外吸光度を測定して点検する。
 注意点
 - ・有機物がリークした場合は、電気伝導率に反映しない場合があるので注意が必要である。
- (4) 純水精製装置への供給水の水質条件により寿命が大きく異なる。
純水精製装置メーカーの取扱説明書及び運用実績から適切な予防保全周期を設定する。
注意点
 - ・供給水が水道水以外の井水や工業用水を使用する場合は、イオン交換樹脂の寿命が短くなる場合がある。軟水器を通すなどの対策が望ましい。
- (5) TN、TP 計の機種により純水の使用量が異なるため、各計測器メーカーの取扱説明書に記載されている純水消費量と、純水精製装置メーカーの取扱説明書に記載されている負荷寿命特性から、予防保全的な交換周期の設定が大切である。
- (6) 水道源へ直接接続する場合は水道法の工事規定に従って施工を行う。
注意点
 - ・供給圧力が高い場合は減圧弁を設ける。圧力が高いとイオン交換樹脂の劣化を早める場合がある。
- (7) 設置後の初期通水時は、供給水の導入配管を十分パージしてから純水精製装置へ接続する。供給水配管内の汚れが一時的に入ること、短期に純水精製装置が劣化する場合がある。
- (8) 純水精製装置で精製された後の純水は滅菌効果がなくなるので、純水タンクは定期的に点検を行う。藻などの有機物の生成が見られた場合はタンクを洗浄する。また長期間計測器を停止した場合は、再稼動時に純水精製装置のたまり水を流しきり、純水タンクを置換させることが望ましい。



純水精製装置の設置例

4.5 全りん指定計測法

4.5.1 指定計測法の種類

全りんの指定計測法は、昭和 49 年環境庁告示第 64 号に基づき「日本工業規格 JIS K 0102 [工場排水試験方法]」46.3 のペルオキシ二硫酸カリウム分解、硝酸-過塩素酸分解又は、硝酸-硫酸分解によって試料中の有機物等を分解し、全りん化合物をりん酸イオンに変えた後、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法により定量する方法が規定されている。

(1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

試料にペルオキシ二硫酸カリウムを加え、高圧蒸気滅菌器中で約 120 に加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えたとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。

(2) 硝酸-過塩素酸分解法

試料に硝酸を加えて加熱濃縮後、硝酸-過塩素酸を加え、再び加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えたとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。この方法は、多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。

(3) 硝酸-硫酸分解法

試料に硝酸を加えて加熱濃縮後、硝酸及び硫酸を加え、更に加熱してりん化合物をりん酸イオンに変えたとともに有機物を分解し、この溶液についてりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定して、全りんの濃度を算出する。この方法は、多量の有機物を含む試料及び分解しにくい有機りん化合物を含む試料に適用する。

4.5.2 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

(1) 装置及び器具等

3.5.2(1)と同様である。ただし「光度計」は、880nm が測定できる分光光度計を使用する。

(2) 試薬

水：3.5.2(2)と同様。

アスコルビン酸溶液(72g/L): JIS K 9502 に規定する L(+)アスコルビン酸 7.2g を水に溶かし 100mL とする。0~10 の暗所に保存する。着色した溶液は使用しない。

ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(40g/L): JIS K 8253 に規定するペルオキシ二硫酸カリウム(窒素・りん測定用) 4g を水に溶かして 100mL とする。

この溶液は、そのまま保存しても少なくとも 10 日間は使用できる。

モリブデン酸アンモニウム溶液：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス〔 (+)タルトート〕ニアンチモン()酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2 + 1) 120mL を加え、次に、JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム 5g を加えて溶かした後、水を加えて 500mL とする。

ただし、全りん定量では、前処理によって亜硝酸イオンは存在しなくなるため、アミド硫酸アンモニウムを加えなくてもよい。

また、モリブデン青の発色には、モリブデン酸アンモニウム、ビス〔 (+)タルトート〕ニアンチモン()酸二カリウム三水和物混合及び硫酸の濃度が影響するため正確な量の試薬をとって調製すること。

モリブデン酸アンモニウム - アスコルビン酸混合溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液とアスコルビン酸溶液とを体積比 5 : 1 の割合になるように混合する。使用時に調製する。

モリブデン酸アンモニウム溶液は、安定で長期間使用できる。しかし、アスコルビン酸を混合したものは保存使用できない。

りん標準液(50 μgP / mL)：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム(pH 標準液用)を 105 ± 2 で約 2 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その 0.220g をとり、少量の水に溶かして全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。0 ~ 10 の暗所に保存する。

りん標準液(5 μgP / mL)：りん標準液(50 μgP / mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3) 試験操作

図 4-18 にペルオキソ二硫酸カリウム分解法の試験操作フローを示す。

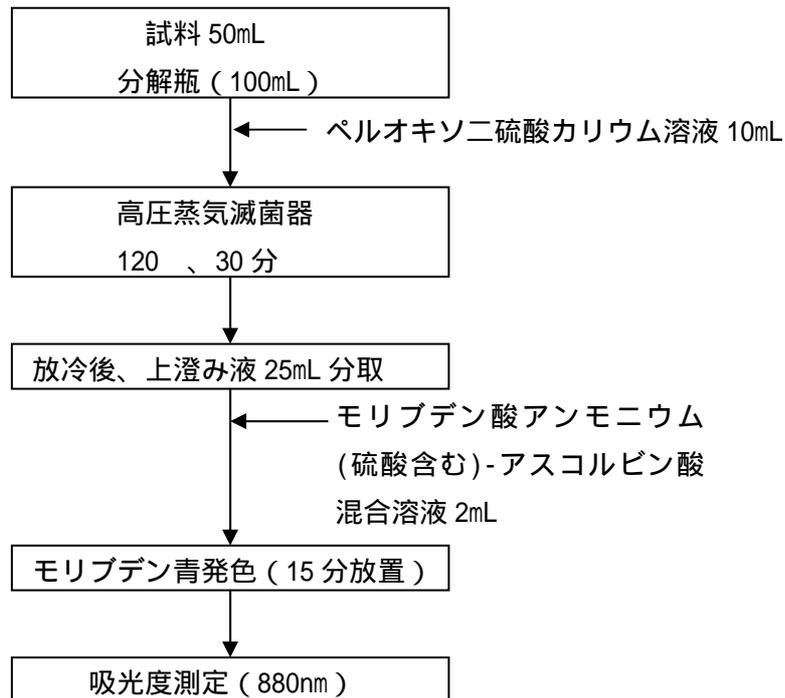


図 4-18 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の試験操作フロー

a) 試料 50mL を分解瓶にとる。

注：試料 50mL 中の全りんが $60\mu\text{g}$ 以上の場合には、試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加えたものを用いる。ただし、試料 50mL 中の全りんが、 $60\mu\text{g}$ 以上で pH が 5~9 の範囲にない場合には、試料の適量を取り、中和した後に水を標線まで加えたものを用いる。

試料が微生物等の作用で変質し、測定値が変化することがあるため、試験は、試料採取後、直ちに行った方がよい。やむを得ず保存する場合は、0~10 の暗所に置く。

b) ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 10mL を加え、直ちに密栓して混合する。

注：ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量は、 0.4g となるが、酸化できる有機物の量はそれほど多くない。有機物の多い試料の場合は希釈してから分解操作をする。

c) 高压蒸気滅菌器に入れて加熱し、約 120 に達してから 30 分間加熱分解する。

d) 分解瓶を高压蒸気滅菌器から取り出し、放冷する。

e) 上澄み液 25mL を共栓試験管に分取する。

注：上澄み液に濁りが認められる場合には、ろ紙 5 種 C 又は孔径 $1\mu\text{m}$ 以下のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、初めのろ液 5~10mL を捨てた後のろ液を用いる。

f) モリブデン酸アンモニウム - アスコルビン酸混合溶液 2mL を加えて振り混ぜた後、20～40℃ で約 15 分間放置する。

注：モリブデン青の生成には、硫酸濃度及び、モリブデン酸アンモニウムの濃度が大きく関係するので、試薬の添加は適切に行う。呈色は、約 1 時間安定しているが、温度が大きく変わると吸光度が変わるので、発色時の温度は、検量線作成時とほぼ同一になるようにする。

アンモニウムイオン、カリウムイオンが共存する場合、その量が多いとモリブデン青を発色させた溶液が懸濁し定量不能になる。懸濁を生じるこれらの共存量は、りん酸イオンの濃度によって異なり、りん酸濃度が高いほど懸濁を生じやすい。

g) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm の吸光度を測定する。

注：試料中のりん濃度が低く、0.1mgP/L 未満の場合には、光路長 50mm の吸収セルを用いる。なお、この場合、検量線の作成には、10 倍に薄めて調製したりん標準液 (0.5 μgP/L) を用いる。

h) 空試験として水 50mL を分解瓶にとり、b)～g) の操作を行って、吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

i) 検量線から e) で分取した溶液中の全りんの量を求め、次の式によって試料中の全りんの濃度 (mgP/L) を算出する。

$$P = a \times (60 / 25) \times (1000 / 50)$$

ここに、P：全りん濃度 (mgP/L)

a：e) で分取した溶液 25mL 中の全りん (mg)

[検量線] りん標準液 (5 μgP/mL) 1～20mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。その 25mL をそれぞれ共栓試験管にとり、f)、g) の操作を行って、波長 880nm の吸光度を測定する。別に、空試験として水 25mL を共栓試験管にとり、f)、g) の操作を行って、波長 880nm の吸光度を求め、りん標準液について得た吸光度を補正する。採取した 25mL 中のりんの量と吸光度の関係線を作成する。

a) の操作で、試料の適量を分取した場合は、次の式によって試料中の全りんの濃度 (mgP/L) を算出する。

$$P = a \times (60 / 25) \times (1000 / 50) \times (100 / V)$$

ここに、P：全りん濃度 (mgP/L)

a：e) で分取した溶液 25mL 中の全りん (mg)

V：試料 (mL)

4.5.3 硝酸-過塩素酸分解法

詳細は、JIS K 0102 を参照。

4.5.4 硝酸-硫酸分解法

詳細は、JIS K 0102 を参照。

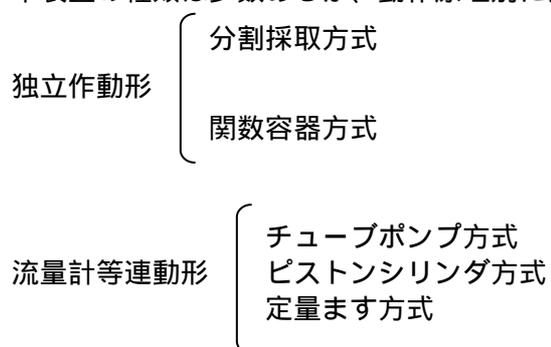
5 . コンポジットサンプラー

5.1 原理・種類

コンポジットサンプラー（以下本装置）は、昭和 54 年 5 月 16 日「環境庁告示第 20 号」に規定されているように時々刻々変化する排水流量の変化に対応して、あらかじめ設定された一定の流量比で排水路から自動的に試料を採取し、一定時間保存できる機能をもっている機器である。

本装置を用いることによって、あらかじめ設定された時間についての試料が得られるため、この試料を測定することにより当該時間についての全窒素あるいは全りん濃度の平均値が得られる。

本装置の種類は多数あるが、動作原理別に分類すると次のとおりである。



ここで、独立作動形とは流量信号を必要とすることなく、本装置自体で時々刻々変化する排水流量に対して常に一定の流量比で試料を採取する形式のものである。また、流量計等連動形とは、流量計等からの流量信号と連動して時々刻々変化する排水流量に対して常に一定の流量比で試料を採取する形式のものである。

独立作動形で試料の流量比採取精度の高いものは、流量計等の一つとして特定排水の量の計測に用いることができる。

5.2 構成

本装置は、試料採取部と試料保存部から構成される。

試料採取部...排水量に比例した採取動作によって試料を採取する機構。

試料保存部...採取した試料の水質の変化を防ぎ保存できる機構。

独立作動形の構成例を図 5-1 に示す。

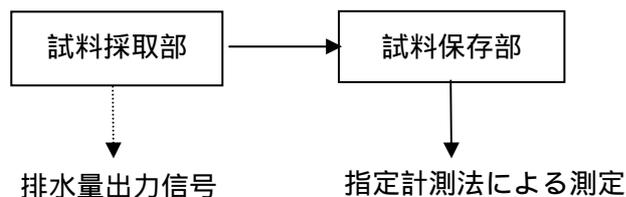


図 5-1 独立作動型構成(例)

流量計等連動形の構成例を図 5-2 に示す。

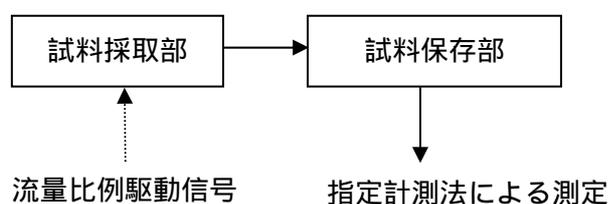


図 5-2 流量計等連動型構成(例)

5.3 仕様

5.3.1 仕様例

仕様例を表 5-1 に示す。

表 5-1 仕様(例)

項目	仕様
試料採取精度	最大目盛値の±4%
直線性	最大目盛値の±4%
採取比	固定又は可変、表示すること
採水積算時間	時間単位で可変できること
流量比駆動信号 (流量計等連動形)	流量計等との電気的インターフェースが円滑に行えること (DC4~20mA、パルス、無電圧接点等)
試料保存容器	個数：2個以上 材質：塩化ビニル・ポリエチレン又はポリプロピレン (外から試料採取量の観察できるものが望ましい)
試料保存容量の切替え	所定の時間間隔で容器の切替えが行えること
試料保存方法	保存中の試料の水質変化を防ぐため、一定温度以下の低温保存ができること
液部材質	ステンレス、合成樹脂又はガラス等防錆に十分配慮されていること

5.3.2 適用水質・排水路等

(1) 本装置の選定に当たっては、下記の点に留意する。

特定排出水の水質特性(濃度変動の範囲、懸濁物質の量、繊維その他固形物の有無、腐食性等)

流量変動の範囲

流量計等の種類及び構造

設置場所及び排水路の形状・構造

(2) 採取する試料は少量であるため、送水管は小口径のものとならざるを得ないが、管内で水質が変化したり、試料が途中で蒸発したり、管内に生物皮膜(スライム)等が付着すると、試料としての代表性が失われたり、試料採取精度が低下することになる。

これを防ぐためには、下記の点に留意する。

できるだけ直射日光の影響を受けないようにすること。

汚れやすい構造のものは懸濁物質の採取特性が悪いばかりでなく、試料の採取精度も低下しやすい。また、送水系統において試料と空気が接触する構造のものは気液の境界付近が特に汚れやすい。

容易に分解、清掃、点検ができるものを選定することが大切である。

(3) 排水路の条件によっては適用できない機種もある。

5.4 維持管理

装置を良好な状態で使用し、正しい採水動作を維持するためには、日常の適切な保守点検が大切である。日常の保守点検の事項、周期、実施方法等は装置の種類、試料の性状、設置場所、配管等によって異なるため、装置毎に決めることが重要である。以下に日常の保守点検手順と保守点検表の一例を示す。

5.4.1 保守・点検手順

保守・点検手順の例を図 5-3 に示す。

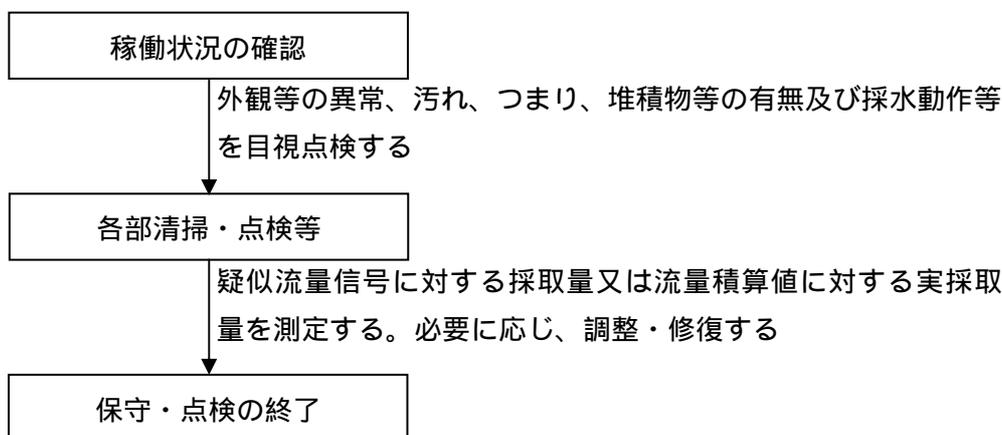


図 5-3 保守・点検手順 (例)

5.4.2 保守・点検表（例）

保守・点検表の例を表 5-2 に示す。

表 5-2 保守・点検表（例）

保守・点検事項		内 容	保守・点検周期					実 施 方 法
対象	事 項		始動時	日	1 2 週	1 3 カ 月	6 カ 月	
試料採取部	外観・構造	汚れ・破損・腐食がないこと						目視、必要に応じ清掃・修復する
	入出力接続	端子のゆるみ、コネクタのはずれ、配線の切れがないこと						目視及び手で引張ってみる
	接地	接地線が断線しておらず確実に接地されていること						同上
	絶縁	電気回路・端子部などに浸水した形跡、結露の跡、腐食が認められないこと						目視、年に一度は絶縁抵抗計で絶縁を測定する
	ポンプ	水量の著しい減少、動作に異常のないこと						目視、必要に応じて適切な処置を行う
	採水路及び採水機構	汚泥、懸濁物質等の堆積ごみ、浮遊物及び付着物がないこと 漏水がないこと 固定ねじ等のゆるみがないこと						目視、ブラシ等で洗浄する 目視
	採取動作	所定の入力に対し、設定された採取比で採取していること						目視、疑似流量信号に対する採取量又は流量精算値に対する採取量を測定する
試料保存部	保存容器の切替動作	所定の時間毎に試料保存容器が切替わること						目視、疑似切替信号を与えて切替動作を点検する
	保存状態	採取試料が適切に低温保存されていること						温度を測定する
	自動計測器とのインターフェース	試料の均質化、送水等の動作が確実に行われること						目視

注 (1) 「始動時」とは据付け後初めて稼働させるときや停止後、再稼働させるときのことである。

(2) 保守・点検の事項、周期、実施方法等は機種や試料の性状等により異なるため、当該機種の取扱説明書によるほか、適宜頻度を上げるなど試料の性状に適した方法によって行う必要がある。

5.5 故障対策

故障は、日常の保守・点検時に発見される場合が多い。特に採水量の異常や採水動作の異常等、日常の目視による異常発見が故障対策の第一歩となる。

装置の故障の際には、採水原理や各部の機構を熟知した上で処置することが大切である。使用者が処理できる範囲でのトラブルと処置法を表5-3に示す。

ここに示されていないトラブルについては、装置の取扱説明書の故障対策等を参照し、状況に応じて製造業者又は、修理業者に連絡し処置することが望ましい。

表5-3 故障対策(例)

現象	点検箇所	状況	処置
全く動作しない	供給電源	通電されていない	電源を投入する。
	ヒューズ又は遮断器	ヒューズが切れている 遮断器が落ちている	原因を調べ修復後通電する コネクタ端子等のゆるみ・脱落がないか調べる
	給配線又はケーブルの断線	断線	取扱説明書に従って、正常な配線に直す 断線についてはケーブルを交換する
	コネクタ、端子接続部	接続不良	配線の接続を確実にする ねじのゆるみは締める
試料が採取されない	採水弁	弁の不良	点検清掃する 必要に応じて交換する 開度を調整する
	空気圧系	空気圧の不足	コンプレッサ、調節弁および電磁弁の点検・修理、必要に応じて交換する
	ポンプ	動作不良	点検清掃し、必要に応じて交換する
	流路切替器	切替わらない	同上
	配管	詰まり又は外れ	配管内の異物を取り除く又は修復する
	採水機構	動作不良	調整・修理する
	流量信号入力	正しく入力されていない	点検・修理する
採取誤差が大きい	採水弁	動作不良	点検・清掃し、必要ならば交換する
	空気圧系	空気圧不足	コンプレッサ、調節弁および電磁弁の点検・修理、必要に応じて交換する
	ポンプ	動作不良	点検清掃し、必要に応じて交換する
	流路切替器	切替動作不良	同上
	配管	詰まり	配管内の異物を取り除く
	採水機構	採水機構の汚れ	清掃する
	誤動作	外来雑音による誤動作	雑音源から離して設置する 配線をシールドする 接地を確実にする
	流量計	流量信号不適合	流量信号が正しく入力されるように修復する
	設置姿勢	姿勢が正常でない	水平垂直を正しく合わせて設置し直す
	振動	振動が大きい	振動がない場所へ移設するか、防振対策を図る
	電源	電源仕様の不適合	正規の電源仕様にする
	採水部	採水部水面の波立ちが激しい	採水部の波立ちを防止する
	試料水経路	漏水	漏水部分を点検・修復する