

これらの洗浄剤の他に文献等でみられる洗浄剤には次ようなものがある。

○無機物用（金属酸化物、炭酸カルシウム等）

シュウ酸 1% PH 2-4

EDTA/Na-EDTA 670ppm/2500ppm, PH 6

りん酸 0.5%

クエン酸ソーダ

硝酸

亜硫酸水素ナトリウム

Sodium hydroxyethyl-Ethylene-Diamine-Triacetate

○有機物用

Ultrasiel 10 0.5% (from Henkel, Germany)

Ultrasiel 50 1.5% (from Henkel, Germany)

次亜塩素酸ソーダ <100ppm

カ性ソーダ PH 12

界面活性剤

アニオン系 : アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等

カチオン系 : 4級アモニウム塩

ノニオン系 : Triton x 100 (Octyl-phenoxy-polyethoxyethanol)

酵素洗剤

酸化剤

次亜塩素酸ソーダも酸化剤であるがその他に過酸化水素、オゾン、ヨウ素等がある。

混合洗浄剤の例： ドデシル硫酸ソーダ + n-ペンタノール + 水  
ほう砂 + EDTA + 磷酸3ナトリウム

○市販されている洗浄剤

FLOCLEAN(Pfizer), VR2604/14, TC-100(東レ) 等

### 3.5.4 洗浄剤の選択

上述したように洗浄剤はいろいろと提案されているがどのような洗浄剤を使用するかについて慎重に検討しなければならない。ここで一番注意しなければならないことは膜素材の耐PH性、耐薬品性及び膜素材と洗浄剤との親和性である。一般に炭酸カルシウム、金属酸化物、無機コロイドはPHが低いほど溶解性が上がり洗浄効果は高い。又シリカや有機物、油はPHが高いほど洗浄効果が高い。これらから実際の洗浄においては各膜メーカーの推奨するPH範囲を守りつつ最も効果のある洗浄剤を選ぶことが大切である。

微生物、バクテリアの洗浄については次亜塩素酸ソーダが有効であるが、現在海水淡水化用として販売されているRO膜はCTA以外の膜素材では耐塩素性が無いので注意が必要である。

その他界面活性剤や有機性の薬品の中には膜に吸着してかえって膜性能を低下させる場合もある。このように膜素材により洗浄剤の適否が異なるので、実用プラントで膜洗浄を実施する場合は膜メーカーの意見を聞いたり、テスト装置で予め膜への影響を調べてからプラントの洗浄を実施することが必要である。

実用プラントで使用されているROモジュールの使用スペックを以下に示す

表3.5.3 実用ROモジュールの使用スペック

	Dupont	東洋紡	UOP	Dow
モジュール	B-10	HM10255F1	PA1501	FT-30
膜素材/形態	ホリミト/HF	CTA/HF	ホリミト/SW	ホリミト/SW
PH範囲	4-11	3-8	4-11	2-11
残留塩素 (ppm)	0	0.2-1.0	0	<0.1
使用温度 (°C)	<35	<40	<35	<40
SDI	<3	<4	<4	<4

### 3.5.5 膜の洗浄方法

洗浄方法は洗浄剤により異なるのが当然であるが、一般的には洗浄温度は高い方が効果的である。但し膜素材によって使用温度に制限があるので注意が必要である。文献にみられる洗浄方法に以下のようなものがある。

表3.5.4 膜の種類とその洗浄法

膜種類	洗浄剤	濃度 (%)	温度 (°C)	P H (-)	時間 (Hrs.)
PA1501 TFC-PA	Solution Y (クイ酸) Solution Z (ホウ砂+EDTA-Na+Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	2.0	25	2.5	0.75
B-10 HF-PA	Ultrasiel 10 クイ酸	0.5 2.0	35 35	12 4	25 25
GKSS G4 PF-CA/CTA	クイ酸 Ultrasiel 50 Bevaloid	1.5 1.5 150(g)	35	3 9	1 1 1
CA	P3-Ultrasiel 53 (酵素) P3-Ultrasiel 75 (酸)	1.0 0.3			1-1.5 0.3
PA	P3-Ultrasiel 30 (7Mカリ) P3-Ultrasiel 75 (酸)	1.0 0.5			0.5 0.3
CA	クイ酸 Triton X-100 CMC	2.0 0.1 0.001		3	
CA	トリホスリン酸ソーダ Na-EDTA CMC Triton X-100	2.0 0.8 0.0015 0.1		6	
Amicon S400	Na-Dodecylsulfate n-pentanol				
	シュウ酸	0.2		3-4	1
	TC-100 (界面活性剤)	5		8-9	1

### 3.6 膜汚染物質除去実験計画

#### 3.6.1 基本的考え方

膜性能の劣化原因とその時の現象について2. 項で示したが、洗浄実験の結果の評価にもこの現象は参考になる。

最も必要な評価メジャーは洗浄前後の膜性能である。そのために洗浄前後のRO膜の性能試験は運転条件をできるだけ標準条件に近く、一定の条件で実施すべきである。RO運転での測定項目は供給水、濃縮水、透過水の圧力、流量、濃度、温度、PHである。このデータから純水透過係数、塩透過係数、モジュールの圧力損失の変化が得られ、洗浄による性能の回復率が得られる。

又洗浄実験においては洗浄開始時と終了時の洗浄液の分析をし、比較することでも洗浄効果を評価することが出来る。最適洗浄条件を調べるためには、洗浄中の洗浄液の変化を調べることも大切である。特に洗浄液のPHはファウリング物質の量により変化率が異なるので注意が必要である。

更に膜の破壊調査が可能であればファウリング物質の付着量、付着物の定量分析をすることでより詳しく評価できる。ファウリング物質を分析することは前処理条件を最適化する上でも重要である。ファウリング物質の付着状況を観察することで運転条件が適切であるかどうかの評価もできる。

洗浄剤、洗浄条件が適切であったかどうかは膜物性の測定により化学的な変質が生じていないか評価できる。膜表面の観察により洗浄の程度を見ることが出来るし、膜表面の物理的な変化も観察できる。

これらの評価方法を組み合わせて総合評価をしなければならないが、洗浄回数と性能回復率や洗浄回数と膜物性の変化を調べておくことは膜の仕様の限界的な洗浄方法を選択したときに必要である。



### 3.6.2 研究計画

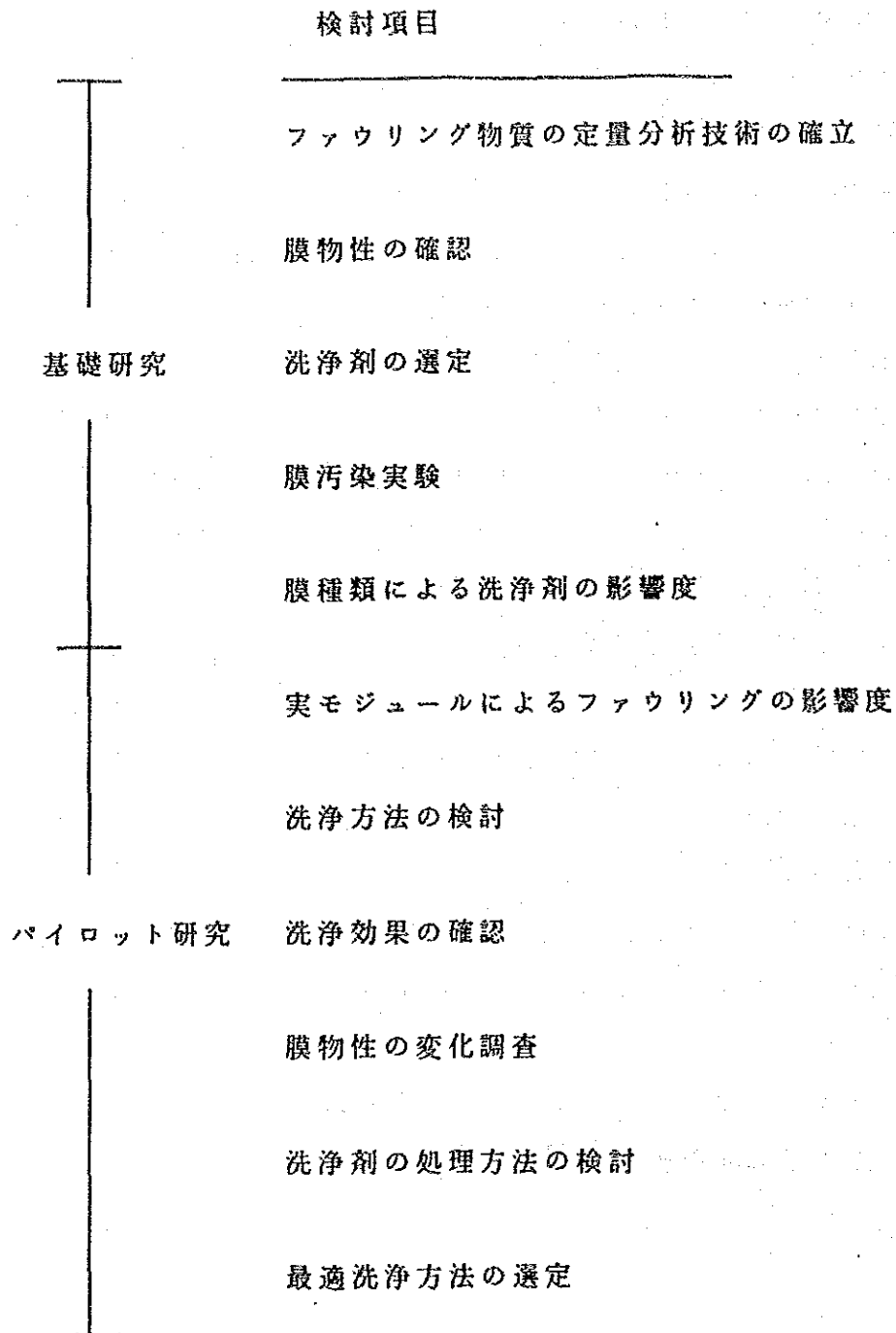
研究期間を2年と仮定したとき、前半を基礎研究、後半をパイロット研究と位置づける。基礎研究の中にはピーカーテストとベンチテストを含む。

基礎研究では最初に分析機器の手配と調整、RO実験設備の設置からしなければならない。ファウリング物質の分析方法の確立が最初にしなければならない研究項目である。また膜物性についても基礎データを収集し、分析実験で確認しておく。次の研究項目は膜を汚すことである。実験は加速実験となることが多いがファウリング物質の膜への付着（吸着）程度が実際のプラントでのファウリングに近い状況であることが必要である。膜の種類によりファウリングの程度に違いがあると思われるが、定量的なデータが得られるような実験方法を検討しなければならない。洗浄剤の選定はファウリング、洗浄のメカニズムに基づいてしなければならない。これらの洗浄剤は膜に物理的、化学的な影響の有り無しを調べておく必要がある。

パイロット研究では基礎研究で得られたデータを基に実際にROモジュールを用いた実験が主体となる。モジュール構造によってファウリングの程度が異なり、モジュール性能への影響度も異なることが予想されるので、これも定量的に実験する。洗浄剤、洗浄条件と洗浄効果について定量的な比較実験を実施し、膜物性への影響を確認することで最適洗浄方法を確立する。またこの研究において洗浄剤の処理方法も検討課題とすべきである。取り扱い易さ、経済性、安全性（人体、環境に対して）も考慮して実プラントへ適用できる洗浄方法を選ぶことが大切である。

パイロット実験では各種のROモジュールで実験するようになるが実験設備としては4. 項で示した装置及び機能が必要である。

タイムスケジュールとして次のように考えられる。



## 引用文献

- 1) 東洋紡績(株)技術資料
- 2) 洗淨設計, 1987, 春季号
- 3) Desalination, Vol. 66, (1987), p201-221, Membrane Fouling and Cleaning at DROP.
- 4) 東洋紡績(株)技術資料
- 5) 化学装置, 12, (1990), p38-42
- 6) Desalination, Vol 62, (1981), p235-264, A Critical Review of Fouling of Reverse Osmosis
- 7) J. Mer. Sci., Vol 19(1)(1984), p23-38, Concentration Polarization, Membrane Fouling and Cleaning Ultrafiltration of Sluble Oil





#### 4. 7 R-7 逆浸透法における化学分析の標準化に関する研究



RO 海水淡水化

文献調査研究、その7、R-7

逆浸透法における化学分析の標準化に関する研究

1992年7月

田中良弘

国際協力事業団

Saad A Al-Sulami

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

## 目 次

1. 緒言	4.7.1
2. 調査方法	4.7.2
2.1 標準分析法	4.7.2
2.2 目的別分析法	4.7.3
3. 調査結果	4.7.6
3.1 ROシステムに関連する化学分析	4.7.6
3.2 標準分析法の調査検討	4.7.7
3.2.1 標準分析法の比較	4.7.11
3.2.2 分析法の標準化において留意すべき事項	4.7.22
3.3 ROシステムのファウリングに関する分析	4.7.26
3.3.1 ファウリング現象とその防除	4.7.26
3.3.2 ファウリングに関する分析	4.7.30
3.3.3 ファウリング分析に用いられる装置	4.7.31
3.3.4 ファウリングに関連する分析例	4.7.38
3.4 廃水処理装置の運転管理に関する測定・分析技術	4.7.51
3.4.1 活性汚泥法	4.7.51
3.4.2 その他の変法	4.7.59
3.5 研究所における測定分析に関する一般事項	4.7.65
3.5.1 測定分析業務に関する管理	4.7.65
3.5.2 測定分析技術に関する管理	4.7.71
3.5.3 測定分析結果の評価	4.7.75
引用文献	4.7.78

## 表 目 次

表 3.1.1	ROプラントの性能評価ならびに運転管理のための分析項目-	4.7.8
表 3.2.1	標準分析法の比較 - 物理的試験法	4.7.12
表 3.2.2	標準分析法の比較 - 金属成分	4.7.13
表 3.2.3	標準分析法の比較 - 非金属成分	4.7.15
表 3.2.4	標準分析法の比較 - 前処理関連成分	4.7.18
表 3.2.5	標準分析法の比較 - 膜のクリーニング廃液関連成分	4.7.20
表 3.3.1	膜の劣化とファウリング	4.7.27
表 3.3.2	ファウリングの防止法	4.7.27
表 3.3.3	膜のクリーニング	4.7.28
表 3.3.4	ファウリングの観察, 分析	4.7.29
表 3.4.1	処理運転日誌例	4.7.60
表 3.4.2	処理運転週報例	4.7.61
表 3.5.1	分光光度計管理基準モデル	4.7.70

## 目 次

図 3.3.1	電子線照射によって発生する信号とEPMAに利用される 信号 .....	4.7.35
図 3.3.2	膜上の粒子の状態(SC)及び特性X線写真 .....	4.7.40
図 3.3.3	ケイソウのSEM像 .....	4.7.41
図 3.3.4	凝集剤によりファウリングしたRO膜のSEM, XMA .....	4.7.41
図 3.3.5	UF膜面に生成したリン酸鉛の結晶 .....	4.7.42
図 3.3.6	SEM像の一例：炭酸カルシウムと炭酸ストロンチウム 共沈粒子 .....	4.7.42
図 3.3.7	膜素材の差によるシリカ吸着性の差 .....	4.7.44
図 3.3.8	FT-IR差スペクトルによる膜表面への塗料付着性の評価 .....	4.7.45
図 3.3.9	低級脂肪酸混合物のクロマトグラム .....	4.7.49
図 3.4.1	廃水の安定化に伴う微生物の増殖と遷移の模式図 .....	4.7.52
図 3.4.2	標準活性汚泥法の処理フロー .....	4.7.53
図 3.4.3	BOD負荷と有機物の分解、汚泥増殖の関係 .....	4.7.55

## 1. 緒言

逆浸透法淡水化（RO）プラントに関連する分析法としては、以下の5種の分野での分析技術が重要と考えられる。

- ① ROプラントの工程ごとの水質分析
- ② 膜のファウリングの原因物質分析
- ③ 汚染海水の分析
- ④ 生産された淡水を飲料水として供給する場合の安全性確認分析
- ⑤ ROプラントからの廃水分析

以下に、項目ごとに必要性を述べる。

### (1) ROプラントの工程ごとの水質分析

逆浸透法淡水化プラントの運転において、水質管理として次のステップごとの分析が必要である。

- ① 原海水
- ② 前処理工程（pH調整、凝集、ろ過、殺菌等）後の海水
- ③ 膜分離工程からの濃縮廃水
- ④ 膜分離工程からの透過水（製造水）

### (2) 膜のファウリングの原因物質分析

膜モジュールの運転圧力及び回収率は、原海水の塩分濃度、温度等によって影響を受けるほか、供給原水に含まれる微生物、懸濁成分、あるいは微量に残存する凝集剤などが膜の表面に捕捉、蓄積されて、ケーキ層、付着層、吸着層、スケール層、ゲル層及び微粒子充填（目づまり）層等を形成して、いわゆるファウリングを起こすことがある。これらの防除対策の成分解析を行う必要がある。

### (3) 汚染海水の分析

海水の水質は年間を通じてかなり変化することが知られている。中近東海域の海水の塩分濃度は4.2～6.0%、温度30～40℃と高く、逆浸透法による淡水化プロセスに対して好ましくない影響が予測される。

また、近年、生活排水、工場廃水等による海域の汚染や油汚染が心配されている。特に、アラビア湾の海水汚染は、近年汚染が深刻であるため、



サウディ・アラビアの東部地区で、SWCCはまだRO海水淡水化プラントを本格的に採用していない。

従って、原海水中の微量に含まれる汚染物質の分析は、今後重要になって来るものと考えられる。

#### (4) 生産される淡水を飲料水として供給する場合の安全性確認分析

上水としての一般分析項目のほか、油汚染や工場廃水に起因する微量の発ガン性物質の確認分析の必要性がある。

#### (5) ROプラントからの廃水

小型のROプラントでは、廃水の処理はあまり問題とはならないが（日本では、廃棄物処理業者に引き取らせる方法で対処している。）、RO装置が将来大型プラント（処理量：5～50万トン/日）になった場合はROプラントの洗浄廃水や膜モジュールの保存液の廃水処理設備を設置することになるので、運転・管理に必要な分析、ならびに排出水の水質規制に準拠した分析方法の確立が必要になる。

以上に述べた分野での各種の分析方法について、文献調査等を実施し、サウディ・アラビア王国のRO海水淡水化プラントに必要な標準分析法を選定し、紹介することを目的とする。なお、ここでは考えられる分野をすべて網羅したが、サウディ・アラビア王国側との協議で不必要なものを除くものとする。

## 2. 調査方法

### 2.1 標準分析法

分析方法の標準化作業は、世界的に汎用されている標準分析法にできるだけ準拠することが望ましいので、原則として、下記の資料を参考とするが、まだ標準化が進んでいない方法についても参考資料として記載する。

- ① ASTM
- ② JIS：工業用水試験方法、工場排水試験方法
- ③ 上水試験法
- ④ 下水試験法
- ⑤ 排水および環境基準分析方法（環境庁告示）
- ⑥ 衛生試験法注釈（日本薬学会編）

- ⑦ 用水と排水の試験方法（豊田環吉、中島文夫、三村秀一共著、工学図書）
- ⑧ 超微量成分分析—地球化学的試料（浜口博編、産業図書）
- ⑨ 定量分析の実験と計算（高木誠司、共立出版）
- ⑩ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
- ⑪ 膜の性能、ファウリング物質等の分析試験
- ⑫ その他、上記に関する試料（JICST、CA等を含む）

## 2.2 目的別分析法

### 2.2.1 ROプラントの工程ごとの水質分析

#### (1) 原海水の水質分析

##### a. 物理的測定項目

外観、臭味、温度、pH、懸濁物質（濁度）、塩分濃度（TDS）等

##### b. 化学成分

- ①  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ （その他、Ba, Sr, Ni, V）等のカチオン
- ②  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ （コロイド $\text{SiO}_2$ を含む）,  $\text{PO}_4^{3-}$ 等のアニオン
- ③ 溶存酸素(DO),  $\text{CO}_2$ および $\text{HCO}_3^-$ （炭酸塩濃度）,  $\text{CH}_4$ および炭化水素,  $\text{NH}_3$ および $\text{NH}_4^+$ 等の溶存ガス
- ④ 油分、その他有機物
- ⑤ 微生物

#### (2) 前処理工程後の海水分析

原海水はpH調整、凝集ろ過、殺菌、脱気、重亜硫酸塩処理等の諸工程を経てROモジュールに供給される。

原海水の前処理の各プロセスにおいて添加される薬品の残留、例えば凝集剤として添加した $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等の残存 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ が膜のファウリングに関与する。また、殺菌に使用した遊離塩素やその他酸化剤が耐酸化性の小さな膜の劣化をもたらす。

以下に主な分析項目を示す。

- ①水分, ②pH, ③塩分濃度, ④微濁度, ⑤カチオン, ⑥アニオン,

⑦油分, ⑧有機物, ⑨細菌, ⑩残留塩素, ⑪溶存酸素, ⑫酸化還元性物質, ⑬その他の項目

### (3) 膜分離工程からの濃縮廃水分析

濃縮廃水には、海水に含有する成分及び前処理工程で添加残存した成分が濃縮分離される。この分析項目は(2)に準ずる。

### (4) 膜分離工程からの透過水(回収水)

回収水は、海水に含有する成分及び前処理工程で添加残存した成分が除去される。分析は(2)の項目、及び上水ならびに工業用水として必要な一般項目である。

## 2.2.2 膜のファウリングの原因となる物質の分析

膜モジュールのファウリングに関与する物質は極めて微量で影響が現れ、それらの物質の存在状態と膜分子との相互作用は、障害の発生と洗浄による障害の除去とに深く関わっている。これらのファウリング物質の解明、定量等には、新しい分析技術の進展を待つところもあることから、既存の分析法の調査と併せて、最新の高度分析機器及び分析方法に言及し、サウディ・アラビア王国の国情に適合する標準分析法を策定する。

原海水の含有成分及び凝集、ろ過、殺菌、脱気等の前処理プロセスで除去されずにモジュール中に持ち込まれる成分等は、膜モジュールにおいて濃縮され、電解質溶液中での各成分間で相互作用を起こし難溶性塩の析出、塩析、分散等の複雑な現象によって、膜の目づまりを生じる。ファウルした膜に関して次の分析方法について調査、検討し報告する。

①顕微鏡等による観察, ②表面分析, ③ファウリング層の成分分析,  
④金属成分の分析, ⑤アニオンの分析, ⑥有機物の分析, ⑦特定微生物試験, ⑧その他の分析

## 2.2.3 汚染海水の分析

取水口の周辺海域の海水を対象に、原海水の一般分析項目に加えて、油汚染や工場廃水の排出に起因すると考えられる極微量の有機塩素化合物、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の発ガン性物質、その他の有害物質等の分析方法について調査、検討し取りまとめる。

#### 2.2.4 生産される淡水を飲料水として供給する場合の安全性確認分析

飲料水としての安全性の確保を主目的とし、上水分析項目の他、上述した発ガン性物質の有無等について分析を行う場合に必要な分析手法について調査、検討し取りまとめる。

#### 2.2.5 ROプラントからの廃水

廃水処理の観点から、膜分離工程からの濃縮水、膜洗浄廃水及び膜保存液について廃水処理装置を設計するために必要な分析方法、廃水処理装置の管理分析、ならびに排水規制の係わる分析法を確立する。

### 3. 調査結果

#### 3.1 ROシステムに関連する化学分析

ROシステムの性能評価や関連施設の運転管理に必要な試験法や化学分析は脱塩装置としてROが普及している米国において標準化 (American Society For Testing Materials-ASTM)が進められている。

日本国内では、水が良質なため、ROは脱塩目的よりもむしろ、超純水の製造装置として広く普及しており、脱塩を目的としたROに関する工業規格 (Japanese Industrial Standards-JIS) は必ずしも多くない。「膜に関する用語」<sup>1)</sup>と「逆浸透エレメント及びモジュールの性能試験方法」<sup>2)</sup>が標準化され、塩化ナトリウム<sup>3)</sup>硫酸マグネシウム及びイソプロパノールの除去性能と透過水量の試験方法が規定されている。

海水淡水化を目的とするROシステムでは  $50\sim 60 \text{ kgf/cm}^2$  の圧力で、 $30,000\sim 35,000 \text{ mg/l}$ の塩化ナトリウム水溶液について平均濃度基準、溶質除去率、入口濃度基準除去率、透過水量、回収率、塩透過比率を求め、透過水量及び溶質除去性能データを標準状態に換算して標準化する。<sup>2), 4)</sup>

RO装置の普及に鑑みて近い将来、ROの性能評価や運転管理に必要な標準試験方法が順次確立されるであろう。<sup>5)</sup>

ROによる海水淡水化においては塩除去率は供給水水中の全イオン量と1価イオン/多価イオン比に、透過水量は供給水のイオン含量と温度、圧力、回収率に依存する。ROによる脱塩を検討する場合にはまず、塩除去率や透過水量に関するデータが必要である。また、製造水の水質劣化を避けるためRO装置を安全サイドで運転する場合の回収率は供給水の塩分組成によって定まる。このようにある供給水について最大回収率を求めたり、装置のトラブルを防止するための前処理の要否の判定をする場合には、供給水に含まれる成分に関する化学分析データの情報が必要となる。このような情報を得るために通常行うべき分析項目のガイドがASTMに示されている。<sup>6)</sup>

RO装置の運転管理に必要な化学分析の頻度及びそれらの記録の保存についてもガイドが示されている。<sup>7)</sup>

ROプラントでは濃縮水中にスケールが生成し、設計、運転管理上問題になる

が、供給水の TDS、カルシウムイオン濃度、全アルカリ度、pH、温度及び回収率から算出される Langelier Saturation Index (LSI)<sup>8)</sup> によって炭酸カルシウムスケール生成の有無を予測することができる。濃縮水の TDS が 10,000mg/l 以上の場合には Stiff & Davis Stability Index (S&DSI)<sup>9)</sup> が炭酸カルシウムスケール生成の可能性の予測に用いられている。濃縮水中では炭酸カルシウムの他に難溶性硫酸塩スケールが析出する。これらの塩類の析出を予測する指標の計算方法<sup>10)</sup>、シリカスケール生成の可能性に関する計算方法<sup>11)</sup> などが標準化されている。これらの計算に必要な化学分析項目を表 3.1.1 に示す。

RO による脱塩、プラントの設計にあたって要求される原水の化学分析の例とテスト運転による性能評価や運転管理のために行われている化学分析の例を表 3.1.1 に併示した。供給水の前処理、RO 膜のクリーニングなどが行われる場合には薬品の残留によって障害が起こることが予想されるので、分析項目に加える必要がある。

### 3.2 標準分析法の調査検討

前項 1 にあげた分析項目は水質分析法として世界各国で標準法が確立されている。とりわけ米国の "Standard Methods for the Examination of water and waste water" 及び ASTM には目的別に多項目の標準分析法が収載されている。

Standard Methods は従来、5 年ごとに改訂が加えられていたが、最近は改訂頻度が縮まっている。ASTM では細分化された委員会が毎年、新しい研究や技術開発の成果をもとに従来の方法の見直しを行っている。

特に比色、滴定法などの古典的な化学分析法は徐々に機器分析法に置き換えられている。日本では工業用水及び工場排水の分析法がそれぞれ JIS K 0101、JIS K 0102 として標準化されている。JIS はユーザー側、製造者側及び中立機関（大学、研究所など）等の学識経験者から構成される委員会によって 4 年ごとに見直され、改訂される仕組みになっている。1991 年に工業用水試験法 (JIS K 0101) に大幅な改定が加えられた。ついで工場排水試験法 (JIS K 0102) の改定作業が進められている。

一方で、国際的に統一された標準法、ISO 規格を作成すべく、International

表3. 1. 1 ROプラントの性能評価ならびに運転管理のための分析項目

項目	対象 単位	ASTM	測定頻度	かん水	地下水	海水淡	S & D	SO <sub>4</sub> 塩ス
		D4195	ASTM D4472	淡水化 プラント	脈水質	水化 プラント	S. I. <sup>1)9)</sup>	ケ-ル析 出予測
温度	℃	○	毎日	○	○	○	○	
pH		○	毎日	○	○	○	○	
SDI		○	毎日	○		○		
濁度	NTU	○	毎日	○	○			
TDS	mg/l	○	毎月1回	○	○		○	
EC	μS/cm			○		○		
全硬度	CaCO <sub>3</sub> mg/l			○		○		
Ca硬度						○		
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	○	△	○	○	○	○	○
Mg硬度	CaCO <sub>3</sub> mg/l					○		
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	○	△	○	○		○	
Na <sup>+</sup>		○	△	○	○		○	○
K <sup>+</sup>		○	△	○	○		○	○
Sr <sup>2+</sup>		○	△	○	○			○
Ba <sup>2+</sup>		○	△	○	○			○

表3.1.1 (その2)

項目	対象 単位	ASTM	測定頻度	かん水	地下水	海水淡	S & D	SO <sub>4</sub> 塩ス
		D4195	ASTM D4472	淡水化 プラント	脈水質	水化 プラント	S. I. <sup>1)9)</sup>	ケ-ル析 出予測
Mn <sup>2+</sup> total, dislv.	mg/ℓ	○		○				
Fe <sup>3+</sup> total, dislv.		○	△	○	○			
Fe <sup>2+</sup>		○						
Al <sup>3+</sup> total, dislv.		○	△	○	○			
H <sub>2</sub> S		○	△	○	○			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/ℓ	○	△		○		○	○
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CaCO <sub>3</sub> mg/ℓ	○						
CO <sub>2</sub>		○			○		○	
全アルカリ度	CaCO <sub>3</sub> mg/ℓ			○			○	
Mアルカリ度						○		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/ℓ	○	△	○	○		○	○
Cl <sup>-</sup>		○	週2回	○	○	○	○	○
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		○	△					
F <sup>-</sup>		○	△			○		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		○	△			○		



表3. 1. 1 (その3)

項目	対象 単位	ASTM D4195	測定頻度 ASTM D4472	かん水 淡水化 プラント	地下水 脈水質	海水淡 水化 プラント	S & D S. 1. <sup>1)9)</sup>	SO <sub>4</sub> 塩ス ケールの析 出予測
SiO <sub>2</sub> total, dislv.	mg/l	○	△	○	○			
O <sub>2</sub> (DO)		○		○				
TOC		○						
残留塩素		○	毎日	○		○		
Oil					○	○		
色度	unit			○				
総細菌数	個/100ml			○				
Langeller sat- uration index			週1回					
全分析			スタートアッ プ時と以後 3ヵ月毎					○
B					○			
I <sup>-</sup>					○			
Br <sup>-</sup>					○			
Cu <sup>2+</sup>					○			

Standard Organizationの場合において討議が行われている。

### 3.2.1 標準分析法の比較

ASTM、<sup>12)</sup> Standard Methods<sup>13)</sup> 及び JIS K0101<sup>14)</sup> は内容が豊富で、収載されている方法も新しいものが多い。表3.2.1～表3.2.5に分析法を比較して示す。これらの表から明らかなように分析法は相互に共通したものが多い。また、従来の複雑な化学分析法は次第に機器分析に移行しつつある。

分析法の内容について少し触れる。

#### (1) pH

pHは一般にガラス電極pH計を用いて測定されるが、測定の精密さは使用するpH標準液の精度とpH計の形式によって定まる。

日本では国家検定を経た O、I、II、III 4形式のpH計が市販されている。これらのpH計を用いて1種類のpH標準液のpHを測定したとき、繰り返し性(Repeatability)はそれぞれ±0.005、0.02、0.1pHと規定されている。<sup>15)</sup>

また、しゅう酸塩(pH1.68)、フタル酸塩(pH9.18)及び炭酸塩(pH10.01)(各25°CにおけるpH)の規格標準液が市販されている。規格標準液は国の研究機関が保有する一次pH標準液で確定された二次標準液で検定されたものである。検定は法の定めにより、国の監督指導下にある公的機関が行う。pH標準液は第1種と第2種に分かれていて、前者はpHを小数第3位まで、後者は小数第3位を四捨五入して、小数第2位まで保証している。<sup>16)</sup>

通常、精密測定以外の分析にはIまたはII形のpH計が使用され、測定前に第2種の規格、標準液を用いてpH計を校正する。このように使用する機器、器具、試薬等は通常関連規格によって標準化されている。濁度の測定値は濁度計の校正に使用する標準液によって影響を受ける。

#### (2) 濁度

米国では濁度標準にformazin polymer又はstyren/divinyl-benzene polymerが用いられているが、日本ではformazinとkaolinが使用されている。カオリンは天然鉱物で広い範囲の粒度分布をもち、沈降し易いため、あらかじめピロリン酸ナトリウムを含む水に懸濁させてその中間域の懸濁層を分取し、孔径1μmのフィルターで濾過して乾燥する。その乾燥物の一定量を秤取して懸濁液をつくり、ホル

表3.2.1 標準分析法の比較  
 - 物理的試験法 -

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
温度	別に規定	(a) ガラス製棒状温度計	(a) ガラス製棒状温度計 (b) ベッテリョー-ル水温計 (c) サーミスター温度計 (d) 金属抵抗温度計
pH <sup>1)</sup>	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法
EC <sup>2)</sup>	電気伝導度計	電気伝導度計	電気伝導度計
塩分	(比重)	(a) EC (b) 比重	
TDS	(EC)	(a) ろ過, 蒸発-重量法	(a) ろ過, 蒸発-重量法
SDI <sup>3)</sup>	0.45 μm メンブレンフィルターによるろ過(2kgf/cm <sup>2</sup> )時のろ過抵抗		JIS K3802-1989では FI と規定。ほぼ同様な試験法による。
濁度 <sup>4)</sup>	(a) 散乱光濁度計 (受光部, 入射光に対し 90±30°) (b) スリット式濁度計	(a) 散乱光濁度計	(a) 散乱光濁度計 (b) 積分球式濁度計 (c) 透過光式濁度計 (d) 標準濁度列比濁

表3.2.2 標準分析法の比較  
— 金属成分 —

成分	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
Ca <sup>5)</sup>	(a) フレーン原子吸光法 空気-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) EDTA 滴定法	(a) フレーン原子吸光法 空気-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) ICP (c) EDTA 滴定法	(a) フレーン原子吸光法 (b) ICP (c) EDTA 滴定法
Mg <sup>5)</sup>	(a) フレーン原子吸光法 空気-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) EDTA 滴定法	(a) フレーン原子吸光法 空気-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) ICP (c) EDTA 滴定法 (d) 重量法	(a) フレーン原子吸光法 (b) ICP (c) EDTA 滴定法
全硬度 <sup>6)</sup>	(a) エリクロムブラック T による EDTA 滴定法  H <sub>T</sub> = H <sub>Mg</sub> + H <sub>Ca</sub> H <sub>Mg</sub> : マグネシウム硬度 H <sub>Ca</sub> : カルシウム硬度  LSI の計算	(a) エリクロムブラック T による EDTA 滴定法  CaCO <sub>3</sub> 飽和指数の計算	(a) エリクロムブラック T による EDTA 滴定法  全硬度 H <sub>T</sub> (CaCO <sub>3</sub> mg/l) = Ca <sup>2+</sup> (mg/l) × 2.497 + Mg <sup>2+</sup> (mg/l) × 4.118 非炭酸塩硬度 (CaCO <sub>3</sub> mg/l) = 全硬度 - 全アルカリ度 全アルカリ度 ≥ 全硬度のとき、炭酸塩硬度 = 全硬度
Na <sup>7)</sup>	(a) フレーン原子吸光法 (b) イオン電極法 (自動測定)	(a) フレーン原子吸光法 (b) ICP (c) フレーン光度法	(a) フレーン原子吸光法 (b) フレーン光度法 (c) イオン電極法 (d) イソクロマトグラフィ
K <sup>7)</sup>	(a) フレーン原子吸光法	(a) フレーン原子吸光法 (b) ICP (c) フレーン光度法	(a) フレーン原子吸光法 (b) フレーン光度法 (c) イソクロマトグラフィ

表3.2.2 (その2)

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
Sr <sup>8)</sup>	(a) フレーム原子吸光法	(a) フレーム原子吸光法 (b) ICP (c) フレーム光度法	
Ba <sup>9)</sup>	(a) フレーム原子吸光法 N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP	
Fe <sup>10)</sup>	(a) 直接フレーム原子吸光法 (b) ビロリジジチオカバミン酸 - CHCl <sub>3</sub> 抽出 - フレーム 原子吸光法 (c) フレーム原子吸光法 (d) 4,7-ジフェニル-1,10-フェ ナントリン比色法 (バツフェナントリン)	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) 1,10-フェナントリン比色 法	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) 1,10-フェナントリン比色 法
Mn <sup>11)</sup>	(a) 直接フレーム原子吸光法 (b) ビロリジジチオカバミン酸 - CHCl <sub>3</sub> 抽出 - フレーム 原子吸光法 (c) フレーム原子吸光法	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) 過硫酸塩酸化 - 比 色法	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) 過ヨウ素酸酸化 - 比色法
Al <sup>12)</sup>	(a) 直接フレーム原子吸光法 N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) 8-ヒドロキシキノリン錯体 - MIBK抽出 - フレーム原 子吸光法 N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(a) フレーム原子吸光法 (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) エリチロシトリン比色法 (e) ビロリジジチオカバミン酸 比色法	(a) フレーム原子吸光法 N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) フレーム原子吸光法 (c) ICP (d) 8-キノリン錯体 - CHCl <sub>3</sub> 抽出比色法

表3. 2. 3 標準分析法の比較  
— 非金属成分 —

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
Cl <sup>-</sup> (13)	(a) Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 滴定法 ジュリニルカリウム - ジュリニル /-メチル-指示薬 (b) AgNO <sub>3</sub> 滴定法 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 指示薬 (c) イオン電極法 (d) イオンクロマトグラフ法	(a) Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 滴定法 ジュリニルカリウム - キシリノ /-メチル-指示薬 (b) AgNO <sub>3</sub> 滴定法 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 指示薬 (c) AgNO <sub>3</sub> 電位差滴定法 (ガラス/Ag/AgCl 電極) (d) Hg(SCN) <sub>2</sub> - Fe <sup>3+</sup> 比 色法 (e) イオンクロマトグラフ法	(a) Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 滴定法 ジュリニルカリウム - ジュリニル /-メチル- - キシリノ-メチル 指示薬 (b) AgNO <sub>3</sub> 滴定法 ウラニン指示薬 (c) Hg(SCN) <sub>2</sub> - Fe <sup>3+</sup> 比 色法 (d) イオン電極法 (e) イオンクロマトグラフ法
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (14)	(a) イオンクロマトグラフ法 (b) Cu-Cd カラム還元 - N-(1-ナフチル)エチレンジアミン 比色法	(a) イオンクロマトグラフ法 (b) 220nm UV 吸光法 (c) イオン電極法 (d) Cu-Cd カラム還元 - N-(1-ナフチル)エチレンジアミン 比色法 (e) Cu-Cd カラム自動還 元比色法 (f) TiCl <sub>2</sub> 還元 - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比色法 (g) 自動硫酸ヒドリジン還元 - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比色法	(a) 過硫酸酸化 - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> UV 吸光法 (b) Cu-Cd カラム還元 - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比色法 (c) 硫酸ヒドリジン還元 - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比色法
F <sup>-</sup> (15)	(a) 蒸留 - イオン電極法 (b) イオンクロマトグラフ法	(a) 蒸留 - イオン電極法 (b) 蒸留 - Zr-SPADNS 比色法	(a) 蒸留 - イオン電極法 (b) 蒸留 - イオン電極法 La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 滴定法 (c) 蒸留 - トリリジンジブチルキノン 比色法

表3. 2. 3 (その2)

成分 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (16)	(a) 付ノキロマトグラフ法 (b) BaSO <sub>4</sub> 比濁法	(a) 付ノキロマトグラフ法 (b) BaSO <sub>4</sub> 重量法 (c) BaSO <sub>4</sub> 比濁法 (d) BaCl <sub>2</sub> - ジェルチン - 比色法	(a) 付ノキロマトグラフ法 (b) BaSO <sub>4</sub> 重量法 (c) BaSO <sub>4</sub> 比濁法 (d) BaCrO <sub>4</sub> 比色法 (e) BaCrO <sub>4</sub> - ジェルチン - 比色法
P (17)	(a) 形態別分別及び全リンの分解 (b) アスコルビン酸還元 - モリブデン青比色法 (c) 半自動加熱分解 - アスコルビン酸還元 - モリブデン青比色法 (d) 付ノキロマトグラフ法	(a) 形態別分別及び全リンの分解 (b) パナドモリブデン酸黄比色法 (c) SnCl <sub>2</sub> 還元 - モリブデン青比色法 (d) アスコルビン酸還元 - モリブデン青比色法	(a) 加水分解性リン及び全リンの分解 (b) SnCl <sub>2</sub> 還元 - モリブデン青比色法 (d) アスコルビン酸還元 - モリブデン青比色法 (e) モリブデン青 - ジェルチン抽出比色法
SiO <sub>2</sub> (18)	(a) 1-7ミノ-4-ナフト-ルソルホン酸還元 - モリブデン青比色法 (b) フル-ムス原子吸光法	(a) フル-ムス原子吸光法 N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (b) 重量法 (c) モリブデン黄比色法 (d) モリブデン青比色法 (e) ICP	(a) 形態別分別 (b) 重量法 (c) モリブデン黄比色法 (d) アスコルビン酸還元 - モリブデン青 - 1-7ミノ-抽出比色法

表3. 2. 3 (その3)

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
<p>CO<sub>2</sub> <sup>19)</sup> (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</p> <p>アルカリ度 <sup>20)</sup> (CaCO<sub>3</sub>mg/l又はepm表示)</p>	<p>(a) 隔膜CO<sub>2</sub>ガス電極法</p> <p>(b) CO<sub>2</sub>発生 - 電量滴定法</p> <p>(c) pH滴定法 (pH 8.1, 4.5), (pH計又は自動滴定装置)</p>	<p>(a) フェノール指示薬 (pH 8.3) 滴定法</p> <p>(b) アルカリ度 - pHの関係から算出(CO<sub>2</sub>)</p>	<p>(a) NaOH添加, SrCl<sub>2</sub>-HCl 滴定法</p> <p>(b) Inorganic C(TOC法)</p> <p>(c) フェノール指示薬 (pH 8.3) 滴定法</p> <p>(d) メチルレッド - ブロムクロウリン混合指示薬 (pH 4.8) 滴定法</p> <p>(e) pH滴定法 (JIS K0102)</p>
<p>H<sub>2</sub>S <sup>21)</sup> (S<sup>2-</sup>)</p>	<p>(a) イオン電極法</p>	<p>(a) ZnS固定</p> <p>(b) メチルブルー比色法</p> <p>(c) ヨウ素滴定法</p> <p>(d) 電気伝導度(pk)とpHの関係からH<sub>2</sub>S算出</p>	<p>(a) メチルブルー比色法</p> <p>(b) H<sub>2</sub>S発生 - ヨウ素滴定法</p>



表 3. 2. 4 標準分析法の比較

— 前処理関連成分 —

成分 \ 分析法	A S T M	S T A N D A R D M E T H O D S - 1 9 8 9	J I S K 0 1 0 1 - 1 9 9 1
D O <sup>22)</sup> (O <sub>2</sub> )	(a) 隔膜電極法 (b) ヨウ素滴定法 (Winkler法) (c) 遊離ヨウ素電位差滴 定法 (d) イソシアニル比色法	(a) 隔膜電極法 (b) ヨウ素滴定法	(a) 隔膜電極法 (b) ヨウ素滴定法 (c) イソシアニル - Fe <sup>2+</sup> 滴 定法 (Muller法)
塩素 <sup>23)</sup> (遊離)	(a) フェリニトロソオキシド電流 滴定法	(a) フェリニトロソオキシド電流 滴定法 (b) ヨウ素滴定法 (c) DPD, Fe <sup>2+</sup> 滴定法 (N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン) (d) DPD比色法 (e) FACTS (Syringaldazine) 比色法 (f) 塩素電極法	(a) フェリニトロソオキシド電流 滴定法 (b) ヨウ素滴定法 (c) DPD, Fe <sup>2+</sup> 滴定法 (d) DPD比色法 (e) o-トリジン比色法
鉱油類 <sup>24)</sup>	(a) 1, 2, 3-トリクロム-1, 2, 2- トリフルオロエタン抽出 - 赤 外吸光法 (b) カラムクロマトグラフ法	(a) トリクロムトリフルオロエタン抽出 - 赤外吸光法 (b) トリクロムトリフルオロエタン抽出 - 重量法	(a) CCl <sub>4</sub> 抽出 - 赤外吸 光法 (b) ヘキサン抽出 - 重量法
T O C <sup>25)</sup> (全炭素及び有 機体炭素)	(a) 触媒燃焼酸化 - 電 量滴定法 (b) S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , UV(又はH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) 酸化 - 非分散赤外法 (c) 触媒燃焼酸化 - 非 分散赤外法 (d) CH <sub>4</sub> 還元 - PID法	(a) S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , UV酸化 - 非分 散赤外法 (b) 燃焼酸化 - 非分散 赤外法 (c) S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 湿式酸化 - 非分散赤外法	(a) 燃焼酸化 - 非分散 赤外法

表3.2.4 (その2)

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (26)		(a) ヨウ素滴定法 (b) SO <sub>2</sub> 発生 - Fe <sup>2+</sup> 1,10-フェナントリン比色法	(a) ヨウ素滴定法

表3. 2. 5 標準分析法の比較

— 膜のクリーニング廃液関連成分 —

成分 \ 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
一般細菌数 <sup>27)</sup>	吸収パッド付 0.45 μm メンブランフィルター (Total Counter Water Sampler) 35 ± 2°C, 26hr培養	0.45 μmメンブランフイ ルター使用, 属ごとに培 養	従属栄養細菌に0.45 μm メンブランフィルター 使用
HCHO <sup>28)</sup>	7セチル7セトノ, n-ブタノール抽出 比色法		JIS K0102(工場排水試 験法) 蒸留, 7セチル7セトノ比色法
EDTA-2Na <sup>29)</sup>	Zr-キソルノールオロンジ錯体比色 法 (キレートを形成してい ないEDTAはMg <sup>2+</sup> 滴定)		
界面活性剤 <sup>30)</sup>	(a) アニオン界面活性剤 (MBAS) メチルソルノールイオン対, CHCl <sub>3</sub> 抽出比色法	(a) アニオン界面活性剤 (MBAS) メチルソルノールイオン対, CHCl <sub>3</sub> 抽出比色法 (b) 非イオン界面活性剤 (CTAS) 界面抽出による分離 フォスフオン酸コバルト錯体, 塩 化エチル抽出比色法	(a) アニオン界面活性剤, メチ ルソルノールイオン対, CHCl <sub>3</sub> 抽 出比色法 (標準ドデシル硫酸ナトリウム) (b) アニオン界面活性剤, エチル バイレットイオン対, トルエン抽 出比色法 (c) アニオン界面活性剤, ジベン ザ-18-クラウン-6 イオン対 - 4-メチル-2-ペンタノン抽 出 - イオン対中のK - フレーム原子吸光法 (d) 非イオン界面活性剤, イ オン交換カラム分離 - フォ スフオン酸コバルト錯体, ベンゼン 抽出 - 紫外吸光度法

表3.2.5 (その2)

成分 分析法	ASTM	STANDARD METHODS-1989	JIS K0101-1991
有機酸	スケール洗浄液中の成分 分析	(a) 蒸留 - NaOH 滴定 (b) 硝酸カルコマトグラフィ - NaOH 滴定	

ムアルデヒドを加えて濁度標準液とする。水中の懸濁物質はケイ酸塩鉱物に由来するものが多く、カオリン濁度単位(Kaolin Turbidity Units)の方が水中のSSとの相関性がよいとされている。また、濁度計としてNTUに相当する散乱光濁度計の他に、透過光や積分球式の濁度計が用いられている。米国のNTUは受光センサーの取付位置が入射光に対して $90^{\circ} \pm 30^{\circ}$ と規定されているが、日本では後方散乱を測定する濁度計も許容されている。積分球式濁度計では水中のSSによる球内面の散乱光強度と透過光の強度との比を求め、標準液の検量線から濁度を算出する方法をとっている。

水中の溶存電解質(塩分)濃度は、ほぼその電気伝導度に比例する。

### (3) TDS

供給水、濃縮水、製造水中の塩分濃度(TDS)は通常、電気伝導度によって表示され、必要に応じて塩分濃度に換算される。海水のようにイオン強度の大きい試料の電気伝導度の測定においては、一般に用いられている電極式の伝導度計では分極や電極の汚れによるトラブルが生じ易いため、米国では無電極の誘導電流方式の伝導度計が用いられている。このように国情によって、又目的によって分析法間に多少の違いがある。しかし、金属成分の分析にみられるように、フレイム又はフレイムレス原子吸後光法やIPCが、アニオンの分析にはイオンクロマトグラフや電極法が広く使われ始めている。将来は一つの分析方法に集約され、金属成分はすべてIPCで、アニオンはすべてイオンクロマトグラフで分析されるようになるかも知れない。高速液体クロマトグラフによるアミノ酸の自動分析のように、ひとつの試料で必要な成分のすべての情報が短時間内に同時に得られるようになると考えられる。質量分析計と結合したIPC-MSやIC-MSが、すでに市販され始めている。将来は元素やイオンの組成のみでなく、原子レベルの存在状態がわかるような状態分析法が標準化され、ファウリング現象やファウリング物質についてのキャラクタリゼーションが容易になると思われる。

## 3.2.2 分析法の標準化において留意すべき事項

### (1) 分析法の限定

ひとつの試料について、いつ、誰がどこで分析してもすぐれた繰返し性で、信頼性の高いデータを与えるようなただひとつの分析方法に限定することが、標準

分析法としては望ましい。しかし、分析の目的や対象成分によって一つの分析法に限定することが困難な場合が多い。一般に化学分析では試料中に目的成分以外の溶質が全く含まれていない場合にはどんな方法でも正確な分析値が得られる。しかし、他の成分が共存すると分析値に影響があらわれ、その種類や量が増すに従って分析が困難になる。分析法を標準化する場合、その方法について特定な機関のみでなく、いつ、誰がどこでどんな試料について分析を行っても、ある繰り返し精度で、偏りのない測定値が得られることを確かめておく必要がある。推計学的に繰り返し精度や偏りを確かめる方法が、標準化されている。<sup>17)</sup> また、分析を実施する機関の要件に関するガイドが示されている。<sup>18)</sup>

### (2) 分析法の改良と干渉の抑制

海水のように塩分濃度が高く、マトリックスが複雑な試料では既存の分析方法をそのまま適用できないことが多い。通常、どの分析法にも共存成分が分析値に及ぼす影響の程度と干渉抑制方法が示されている。しかし、海水や濃縮水が分析対象の場合には、これらの分析に適応できる改良法や新しい分析法を確立しなければならない場合が多い。たとえば、海水やブライン中の $\text{Cl}^-$ を定量する場合には硝酸水銀よりも感度の低い硝酸銀の方が滴定に使い易い。 $\text{SO}_4^{2-}$ の比濁ではイオン強度を調整するため標準液に塩化ナトリウムを加えたり、 $\text{F}^-$ のように逆に試料に一定量の標準液を加えて $\text{F}^-$ 電極で測定を行うといったようにマトリックスをできるだけ試料に近づけるなどの配慮がなされている。分析法の適用、あるいは標準化にあたっては、あらかじめその試料について測定値に及ぼす共存成分の影響と希釈すれば支障なく分析ができるのか、干渉を排除するために標準添加法、内標準法、あるいは干渉抑制剤の添加、バックグラウンド補正等のいずれを適用すべきかを検討しておく必要がある。

### (3) 機器分析

機器による分析法は化学分析法にくらべて分析者のスキルが要求されない。また、最近の技術開発によって器差が著しく減少したため、標準法に多く取り入れられている。機器分析は標準液で校正した電圧、電流値等のスケールで間接的に濃度の測定を行う方法であり、従来の化学分析のように化学量を測っていないため、スケールの狂いや測定値にあらわれる干渉成分の影響を見落とし易い。読み

値から機械的にある成分の分析値を求めたり、分析値直読式のものでは、共存成分等内外的誤差要因に十分注意を払い、分析試料に一定量の成分を加えて、その量が正確に読みとれるかどうかなどを確認しておかないと、信頼性が保証できない。機器が浸透、普及していない国や地域ではそれらが普及するまで、画一的な機器分析法を標準化するのは難しいかも知れない。

#### (4) 物質の状態分析 (in situ)

真の溶液であれば無機溶存成分は水中ではイオンとして存在する。しかし、シリカやリン酸、鉄などは複雑な存在形態をとる。シリカはイオン状、コロイド状、粒子状などで水中に存在し、通常の化学分析ではイオン状のシリカしか定量できない。スケールなどの障害はイオン状以外のシリカによってもあらわれるため、形態別の分析値が要求されることが多い。また、存在形態によって前処理やクリーニングなどの操作や薬剤を決める必要性が生じる。

このように、分析法を標準化するにあたって物質の存在状態が困難な要素となることが多い。すべての形態のものを正確に定量することは通常困難であって、溶存と粒子状に分別したり、金属成分、リンなどイオン状への分解法を規定する必要が生じる。

また、ある分析法で存在量すべての定量が困難な場合には、分析に使用する化学物質に反応するものを存在成分と定義することもある。複雑な分析法がいくつも併記された標準法には、界面活性剤、 $\text{NO}_3^-$ のように正確な定量が困難な成分が多い。水中の存在物質、RO膜表面に残留するファウリング物質などin situで分析したい場合が多い。スケールやデポジットについてはある程度標準法がつくられている。

#### (5) 環境汚染物質の除却

化学分析法の標準化においては環境にインパクトを与える、水銀、カドミウムなどの化学薬品を排除した方法を設定することが望ましい。

#### (6) 法的裏付け

日本では標準化された分析法に国の規格として法的な裏付けを与えているため、上水、下水、工場用排水、環境水など水に関連するすべての化学分析にJIS法が適用され工場排水等の規制における基準値の検定もこの方法で行われている。標

準化された分析法に法的な裏付けを与えるか否かによって標準化の目的と使われ方が異なってくるであろう。



### 3.3 ROシステムのファウリングに関する分析

#### 3.3.1 ファウリング現象とその防除

ROシステムの運転操作を続けると経時的に塩除去率や透過水量が低下していく。この経時変化は供給水中に含まれるある種の成分と膜との相互作用によって起こるもので、現象的に劣化とファウリングに分けられ、表3.3.1<sup>19)</sup>に示すような諸因子から成っている。圧力による膜自体のクリープ変形（圧密化）や損傷などの物理的劣化、加水分解、酸化などの化学的劣化、微生物により膜が資化される生物的劣化などは膜の不可逆的な変化を伴い、性能は回復できない。劣化を防止するには供給水の前処理によって原因物質を除去し、あるいは劣化やクリーニングに対して耐性の優れたプロセス用膜の選定が必要になる。

ファウリングは膜自身の本質的な変化ではなく、外的因子による膜性能の変化で、クリーニングにより性能を回復させることができる。ファウリングの原因に応じて、表3.3.2<sup>19)</sup>に示すような防止対策が一般にとられている。ファウリングには分離膜表面に、ケーキ層、ゲル層、スケール層、吸着層などの付着層が生じる場合と分離膜内部の多孔質部分に固体、気体などが捕捉され目詰りを起こす場合、及び膜モジュールの供給水流路や透過水流路が固形物で閉塞し、液が流れなくなる流路閉塞を生じる場合の3つがある。ケーキ層やスケール層のように供給水の水質に起因するものと、吸着層の目詰りのように膜のグレードや材質との関係によって生じるものがある。原因が明らかになれば、自ら対策が決まる。

ROモジュールの運転に伴い、ファウリングが生じた場合には、性能回復のためにクリーニングが行われる。クリーニング方法の選択にあたっては、ファウリング物質の種類、モジュールの形態及び膜モジュールを構成する分離膜、その他の部材の耐薬品性等を知る必要がある。ある種の物質は洗浄剤と結合して著しく粘度を増したり、クリーニング液の酸化特性に変化を与え、膜の劣化を加速することがある。表3.3.3<sup>19)</sup>に示すようなクリーニング方法が一般的に適用されている。

クリーニングに伴ってファウリング物質は膜面から剝離し、化学クリーニングの場合には、それらのクリーニング溶媒と混合し、廃液として系外に排出される。新膜は脱水や気体の侵入による細孔の変化とバクテリアによる生物劣化を防ぐた

表3.3.1 膜の劣化とファウリング<sup>19)</sup>

分類	定義	内容		
劣化	膜自身の劣化により生じた不可逆的な膜性能の低下	物理的劣化	圧密化、損傷、乾燥	
		化学的劣化	加水分解、酸化	
		生物的劣化		
ファウリング	膜自身の劣化でなく外物因子により生じた膜性能の低下で、その原因によっては洗浄で性能が回復する	付着層	ケーキ層	供給液中の懸濁物質が膜面上に蓄積されて形成される層
			ゲル層	濃縮により溶解性高分子などの膜表面濃度が増し膜面に形成されるゲル状の非流動性の層
			スケール層	濃縮により難溶性物質が溶解度を越えて膜面上に析出した層
			吸着層	供給中に含有される膜に対して吸着性の大きな物質が膜面上に吸着されて形成される層
		目詰り	固体：膜の多孔質部の吸着、析出、捕獲などによる閉塞	
			気体：疎水性の多孔質部が気体で置換（乾燥）	
流路閉塞	モジュールの原液流路あるいは透過液流路が固形物で閉塞して液が流れなくなる			

表3.3.2 ファウリングの防止法<sup>19)</sup>

		ケーキ層	ゲル層	スケール層	吸着層	目詰り
原液の前処理	pH調整		△	○	○	
	軟化、イオン交換			○		
膜モジュール	スケールインヒビター			○		
	凝集・透過	○				○
	微粒子添加	○	○	△		
膜モジュール	膜材質	○	○	△	○	○
	膜(無阻止薬・分画・孔径)	○	○			
	モジュール種類	○	○			○
膜面の前処理	" 構造	○	○			○
	膜面の前処理		○		○	
操作条件	膜速	○	○			
	回収率	○	○	○	△	○
	温度		○	○	○	

表3.3.3 膜のクリーニング<sup>19)</sup>

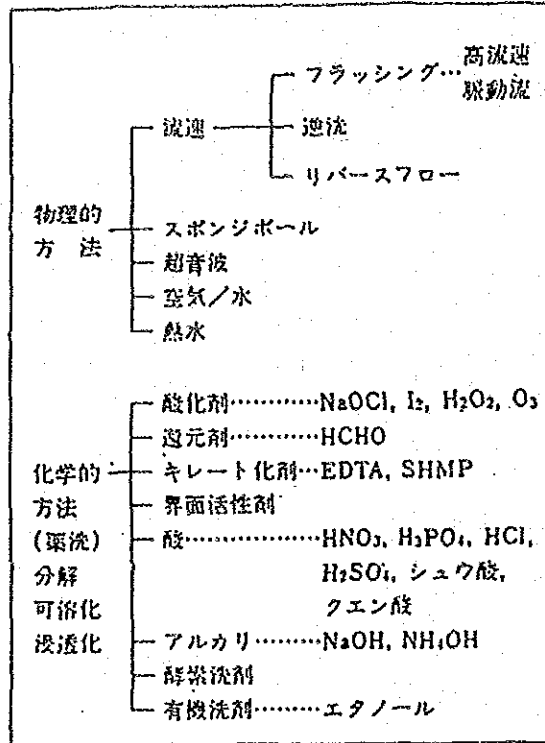


表3.3.4 ファウリングの観察、分析<sup>19)</sup>

	ケー キ層	ゲル 層	スケー ル層	吸着 層	目詰 り
観 察					
付着物(生の状態)観察 (目視・顕微鏡)	○	○	○	○	○
付着物質の定量	○	○	○		
微生物の培養	○				
SEM	○		○		○
XNA	○		○		○
X線回折			○		○
IR	○	○	○		
FT-IR	○	○	○	○	
ESCA	○	○	○	○	

めにホルマリン溶液に浸漬保存する。ROシステムの運転休止時には重亜硫酸ナトリウムが膜の保存用に使用される。<sup>2)</sup>これらの保存液も膜の使用、運転再開時に廃液として放流される。

### 3.3.2 ファウリングに関する分析

分析対象となるRO膜のファウリングは供給水中の物質とRO膜の相互作用によって引き起こされるものであり、ファウリング層の表面、ファウリング層と膜の界面、膜面の深さ方向の形態、構造、組成、結合状態(電子状態)等に関する情報がその現象解明に必要であると思われる。

形態を観察するためには光学顕微鏡やSEM (Scanning Electron Microscope)が使われる。

RO膜は直径数Aのイオンを排除し得る細孔を有するため、微小部分の性状を調べることが必要になる。試料の中の微小部にプローブ線をあてて、そこから放出される電子、イオン、X線などを検出して組成分析や状態分析を行い、かつプローブ線をX-Y走査したり、試料を走査して二次元情報を得る表面分析装置、EMP AやSAMA (Scanning Auger Microprobe Analysis)が用いられている。また、照射線源に細いX線ビームを照射し、試料を走査して表面組成や電子状態の二次元分布を測定する蛍光X線分析法やESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)などが使用される。分子構造に関する情報を得るためには赤外分光法が用いられている。

一般に適用されているファウリング分析を表3.3.4<sup>19)</sup>に示す。

SEMやXMA (X ray Microanalyser)、EPMA、FT-IR (Fourier Transformation Infra Red Spectroscopy)、ESCAなどは膜表面や断面の分析に有効である。SEMによってファウリングの状態を観察し、XMAによる面分析を行い、存在する無機化合物と、FT-IRによる有機化合物の分析を行えばおよそそのファウリング物質は推定可能であるといわれる。<sup>19)</sup>

しかしながら、RO膜のファウリングに関する分析法はほとんど標準化されていない。膜表面近傍における粒子状物質の析出沈積、膜表面への付着、吸着、膜と物質の相溶に基づくゲル化等、膜とファウリング物質相互間の化学結合状態、溶媒和、親和力、膜内部への滲透など、複雑な反応過程、ファウリングへの過渡

現象などの説明が十分になされているとはいえない。

従って、分析結果がたとえば洗浄効果と必ずしも一致しないことが指摘されている。<sup>21)</sup> ファウリング分析における将来の問題点として、現在の表面分析法は高度の真空を必要とし、分析用の試料の作製に著しく手間がかかること、水の存在する系での測定が困難であるため、測定結果が実際のファウリング現象や形態を示しているかどうか危惧されることなどがあげられる。

例えば、差動排気を用い、数Torrの低真空で測定できる ESCAやWet SEM、水の存在する系で測定可能なPAS(Photoacoustic Spectroscopy)、レーザーラマン分光、ケミルミネッセンス、超音波顕微鏡などの分析装置に期待がよせられている。

### 3.3.3 ファウリング分析に用いられる装置

表面の微小部分の形状や化学種とその結合状態、構造等が測定できる表面分析装置が、ファウリング膜の成分分析、組成分析、状態分析等に適用されるケースが多くなっている。ここでは主な分析装置の原理等について簡単に述べ、応用例は後述する。

#### (1) 光学顕微鏡

顕微鏡によるデポジットの観察のみで、繁雑で時間のかかる成分分析をしなくてもファウリングの原因を簡単に判断できる場合も多い。また、成分分析のみでは各成分間の結合状態はわからないが、ファウリング層に含まれる物質が晶質で、その結晶学的性質があらかじめわかっている場合にはその物質の同定が容易にできる。

水から生じたデポジットの顕微鏡による分析法が標準化されている。<sup>21)</sup>

#### (2) X線回折分析

結晶に単色X線を照射すると結晶格子面で反射し、干渉し合って、特定な面間隔の回折線のみが強くあらわれる。結晶の面間隔は物質固有の値であるので回折X線の相対強度を求めて物質を同定することができる。X線回折は結晶の特性に基づく分析法であるから、非晶質には適用できない。また、元素の種類や量は分析できない。水から生成するデポジット中の結晶質化合物の粉末X線回折による同定法が標準化されている。<sup>36)</sup> 油、グリースなどのアモルファス相に混在する物質同定は困難である。

### (3) 蛍光 X 線分析

物質に X 線、 $\gamma$  線、電子線などを照射すると、その物質を構成する原子の殻電子準位に基づく特有な蛍光 X 線を発生する。この蛍光 X 線を用いて物質中に存在する原子の種類を明らかにすること、すなわち、元素分析を行うことができる。付着・吸着した不純物元素の同定などにしばしば用いられる。

蛍光 X 線による元素分析のみを目的とした装置では励起源に X 線が、分析部には普通、エネルギー分散型分光器が用いられている。ASTM には (波長分散型蛍光 X 線分析装置による) 水から生成したデポジット中の元素分析法が標準化<sup>37)</sup>されている。原子番号 11 以上、濃度 0.10% 以上の元素に適用される。

### (4) XMA (X ray Micro Analysis) 又は EDAX (Energy Dispersive Analysis by X ray)

後述の SEM では、電子線を試料にあて、発生する二次電子を取り出してブラウン管に結像させる。このとき試料から二次電子とともに蛍光 X 線も放出されるから、この X 線のエネルギーを測定することによって (3) の蛍光 X 線法と同一手法で、元素分析を行うことができる。SEM の機能と複合させることによって試料が超微量でよいこと、SEM 像に対応した各元素の試料内分布像が得られるなどの利点が生まれる。エネルギー分散型の分光器を用いたこの種の分析装置を XMA または EDAX と呼び、ファウリング膜の分析に広く使われている。後述の EPMA はこの分析装置よりもさらに多くの機能が付加されている。

### (5) ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

固体試料表面に X 線を照射すると X 線によって励起された原子から光電子が放出される。この光電子のエネルギーを測定すれば、照射される X 線のエネルギーは一定であるから、原子内における電子の結合エネルギー、すなわち原子核に結合している内殻電子をたたき出すのに必要なエネルギーが求められる。この内殻電子の結合エネルギーはそれぞれ固有の値を有するので、光電子スペクトルを観測することによって構成元素の同定を行うことができる。また、原子の化学結合状態が異なると結合エネルギーは多くの場合、数 eV 変化するので、このケミカルシフトから化学結合状態が評価される。

この分析法は、測定原理に基づいて XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy)

ともよばれ、構成元素の同定や、ケミカルシフトから原子の化学結合の状態分析に用いられている。ESCAによって測定できる試料表面からの深さはせいぜい1~3 nmで、EPMAなどにくらべて、最表層が分析対象となる。深さ方向の組成を調べるためにはアルゴンイオンエッチングによって断面を切り出すか、試料表面から原子層をはぎ取りながら線分析や面分析を行う。X線によって励起された原子から光電子が放出されると残った原子はイオン化された状態になる。励起状態が再び安定な状態へ戻る際、蛍光X線とオージェ電子が放出される。前者を利用したものが、蛍光X線分析であり、後者を分析するのをオージェ分光法(Auger Electron & Spectroscopy ;AES)という。ESCAにくらべて絶縁物の分析が容易でないこと、定量性が低いことなどからファウリング分析用には用いられていないが、空間分解能が高く、分析時間が短くて済むなどの利点がある。原子のオージェ遷移は価電子準位がスペクトルに寄与するため吸着状態の情報や、価電子帯の微細構造、表面吸着種の研究などに用いられている。特性元素に感度が高いことを利用して付着不純物の同定に利用されている例もある。

#### (6) SEM

直径数 $\mu\text{m}$ に絞った電子線を試料上に走査し、電子線の通過時に発生する二次電子の信号を走査に同期させて、ブラウン管上に画像として取り出す型の電子顕微鏡でSEM専用機の外、(4)に述べたXMA及び(7)に述べるEPMAの最も基本的な機能の一つである。SEM用試料はとくに薄くする必要はない。大きな試料は3mmくらいに切り出し、観測したい面を清浄にして導電性接着剤で試料台に固定する。絶縁性の試料は金などを10~100nm厚に蒸着する。

二次電子像は試料から生じる50eV以下の低エネルギー電子を集めて作られる像で、一部反射電子の寄与も含まれる。試料表面の形状、結晶の場合はその配向、試料の電位や磁場に敏感な像となる。電子線が試料平面を照射した場合、発生した二次電子は試料面と入射線のなす角度に依存した比率で検出器に到達する。このため試料表面の凹凸による局所的な角度の変化が像コントラストの原因になり、また、反射電子の生じる割合は、試料を構成する原子の原子番号に依存するため原子番号コントラストを生じる。通常、20~100 $\text{\AA}$ の分解能が得られている。

#### (7) EPMA (Electron Probe Micro Analysis)



50~60 A の細く絞った電子線を試料に照射し、その部分から発生してくる特性 X 線を検出して、何が ( ${}^4\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$ )、どこに ( $\mu\text{m}$  オーダー)、どれだけ (0.001 W% ~ 100 %) あるかを明らかにする微小部分の元素の定性・定量分析や同時に発生する電子や光の信号を利用して幾何学的形状や電気的特性・結晶状態などを分析する装置である。

EPMA は通常 1) 表面観察、2) 元素分析、3) 結合状態分析、4) 内部特性・結晶解析の 4 つの分析機能をもっている。試料に電子線を照射すると入射電子のエネルギーの大部分は熱に変わるが図 3.3.1<sup>22)</sup> に示すように多くの信号が発生する。

- a. 入射電子の一部は試料表面近くで反射され、後方散乱電子 (または反射電子) となって試料外に散乱する。検出される後方散乱電子は試料表面の凹凸の影響を受けてその強度が変化するとともに、試料の原子番号が大きくなるに従って増加するので、試料の表面状態と平均原子番号を推定するのに用いられる。
- b. 試料中に拡散した入射電子は、試料中の原子と衝突を繰り返し、2 次電子やいろいろなエネルギーの電磁波、X 線、軟 X 線、紫外線、可視光線、近赤外線、赤外線などを励起してその運動エネルギーを失い、電流としてアースに流れる。これを試料電流又は吸収電子といい、入射電子量のモニタになるほか、後方散乱電子と逆に、原子番号が増加するにつれて減少する性質があり、分析部分の大約の組成を推定するのに用いられている。
- c. 試料から放出される電子のうち、エネルギーの小さい 50 eV 以下程度の 2 次電子は後方散乱電子に見られない特徴をもち、SEM における最も重要な信号となる。
- d. 入射電子の衝突によって、励起される電磁波のうち、特性 X 線は、その波長と試料の原子番号との間に一定の関係が成立するので、入射電子照射点の元素の定性分析に利用される。また、その強度を測定することによって定量分析を行うこともできる。X 線の波長・波形・ピーク強度が化学結合の違いによって僅かに変化することを利用して元素間の結合状態をマイクロ領域で測定できる可能性がある。
- e. X 線より波長の長い光すなわちカソードルミネッセンスは、物質特有のスペクトルをもち、状態変化や結晶構造を知るのに用いられる。
- f. 内部起電流は半導体などの欠陥の有無や特性を調べるのに利用される。

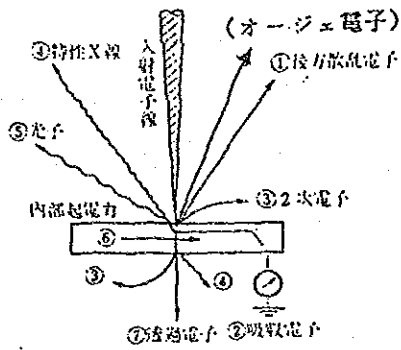


図3. 3. 1 電子線照射によって発生する信号と EPMAに利用される信号<sup>22)</sup>

g. 試料が十分に薄い場合には入射電子の一部は試料を透過する。

この信号はSTEM(Scanning Transmitted Electron Microscope)に利用される。装置は電子線源を放射する電子銃、電子線を絞る電子レンズ、試料上に電子線を走査する走査コイル、試料をX-Yの水平、Zの垂直方向に動かした回転、傾斜させる試料微動装置、電子やX線の検出器、真空ポンプ等から構成される。フィラメントから出た熱電子はウエネルトで制御され、カソード、アノード間の電位によって加速されたのち、収束及び対物レンズで50Å~500μm程度に絞られて試料上に照射される。試料上に電子線を真円に結像させるため非点収差補正コイルと入射電子線を試料面上で1μm<sup>2</sup>~10mm<sup>2</sup>の範囲で任意に操作する電子線偏向コイルに導かれる。後者の電子線偏向コイルと同期してブラウン管を走査することによって、あらゆる信号をブラウン管上に表示することができる。ブラウン管の走査幅は一定であるので、表示される像の倍率は、試料上の電子線走査範囲とブラウン管面積との比で自由に、かつ簡単に決められる。

観察光学系は、試料微動系と併用して分析位置を探索、確認するために必要であり、同時に分析位置をX線分光器の焦点に確実に合わせるためにも不可欠である。また、カソードルミネッセンスの信号は観察光学系を通して取り出され光学分光器に導かれる。

X線検出器としては波長分散型とエネルギー分散型の2種類があり、前者の波長分散型X線分光器は通常、複数台取り付けられて、<sup>4</sup>Be~<sup>92</sup>Uのすべての元素のおのおの及び複数元素の同時分析ができるようになっている。取り出されたX線は集中方式の分光結晶で回折分光され検出器に入る。分光結晶を駆動し回折角を変えて任意の測定元素を選ぶ。対物レンズと試料に近いところに10kV程度の電圧が印加されたシンチレータと光電子増倍管よりなる検出器が取り付けられ、この電圧のオン・オフによって2次電子又は反射電子を検出する。反射電子の検出には半導体検出器も使用される。全体の系はロータリーポンプとディフュージョンポンプで10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>Torrの真空に保たれる。

電気系は電源制御系と信号処理系に分かれ、前者には高圧発生、励磁電源、走査、真空等の制御回路が、後者には2次電子、X線などすべての信号の処理を行

うための直流・交流信号処理回路、測定結果を表示記録するスケーラ、ブラウン管、レコーダなどが含まれる。

試料上を入射電子線が2次的に走査するときブラウン管(CRT)においてもビームが同期して走査され、試料から発生した信号はCRTの電子銃のグリッドに入り、信号量に応じて輝度変調されて試料上の組織形状がCRTに写し取られ、信号の強さがCRTの明るさとして表現される。

EPMAの主な使用目的は微小部の成分分析である。どの場所を分析するかは表面観察の結果、決められる。

分析モードは点、線、面の3つに分けられる。

① 点分析 波長走査を行う定性分析・状態分析と特定波長に分光器を固定して行う定量分析とがある。

② 線分析 入射電子線又は試料を1次的に動かして、直線上での元素の分布変化を分析する。

③ 面分析 電子線を2次的に走査して、さまざまな信号をCRTに表示させる。

EPMAのファウリング分析への応用例については後述する。

#### (8) 赤外線吸収スペクトル分析

分子に赤外線(IR)を照射すると、分子固有の振動数に等しい振動数のIRのみが吸収される。そのため、試料を透過した光を分光し、吸収されたIRの振動数、吸収強度を測定することによって、分子の構造に関する情報が得られる。赤外線分光計には回折格子又はプリズムによって分光し、熱電対で検出する分散型IR分光計とフーリエ変換型IR分光計(FT-IR)の2つの分光方式がある。FT-IR分光計では、干渉計を通したIR光を試料に照射する。干渉計はビームスプリッターと固定鏡及び移動鏡から成り、入射光はスプリッターで二分されてそれぞれ固定鏡と移動鏡で反射し、再びスプリッターで合一されて放射される。干渉計を出る光はそれぞれの反射光の光路差によって位相がずれ干渉波となって検出器に検出される。干渉波は通常のスペクトルのフーリエ変換になっているから、移動鏡を走査して干渉パターンを測定し、逆フーリエ変換を行えばもとのスペクトルを得ることができる。普通、移動鏡は秒単位で走査し、一度の走査で全波数域の測定が完了する。フーリエ変換はコンピューターに行わせる。FT-IR分光計は従来の分散型分光計

に比べ、次のような特徴がある。

- ① 回折格子やプリズムによる分散を行わず、かつスリットを用いないため、光の利用効率が高く、高感度分析が可能である。
- ② 全波数領域を同時に測定しているため、測定時間が大幅に短縮できる。
- ③ レーザー光で波数較正を行っているため、波数精度が高い。

FT-IRはRO膜に付着・吸着した有機物の分析や微小部分の表面分析などに応用できる。また、黒色がかった暗い試料や水溶液の測定にも使える。

IR法では通常の透過法以外に試料の形態に応じて反射(ATR)法、粉体反射法などの測定法があり、ファウリング膜の分析に応用されている。有機物の特定の官能基は分子が異なっても、ほぼ同じ波数域に吸収をもつので、吸収波数から分子に含まれる官能基や分子構造が推定できる。

### 3.3.4 ファウリングに関連する分析例

#### (1) 膜面に沈着する物質のEPMAによる分析例

ケーキやスケール層の形成ならびに流路閉塞は供給水中に含まれる粒子状物質や難溶性塩の析出によって起こる。前者のファウリングに関与する物質の指標として濁度(NTU)並びにSDIが用いられている。SDIは $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて206KPaの加圧下で試料水を濾過し、初めの500 mlを濾過するのに要した時間と、同じ状態で15分間継続して濾過した後に、ついで500 mlを濾過するのに要した時間から算出される。日本ではFI(Fouling Index)と定義されている。

SDIは通常濁度と極めてよい相関性を示すが、海藻の繁殖期にNTUは低いのにSDIが上昇して目標値をクリアできないことがしばしば経験されている。

EPMAによる分析の結果、<sup>23)</sup> NTUとして測定される物質は図3.3.2に示すようにSi、Alの特性X線像がSC像で示される粒子像とほぼ一致し、ケイ藻とアルミノケイ酸系の粘土粒子であると判断される。NTUとして測定されずにSDIの上昇をきたす物質はSEM像が得られない。蛍光X線分析の結果、元素PとSが検出され、その面分析パターンは粒子の特徴を示さずに、単に斑点密度に差が認められるのみであり、膜への均一な付着を示唆している。この物質はコロイド状か溶解性の海藻の高分子代謝生産物であろうと推定される。このことはSDIの指標性に関わる問題

であって、MFに捕捉される高分子物質がRO膜のファウリングに関与するか否かは別の問題である。

図3.3.3にMF膜に捕捉されたケイ藻のSEM像<sup>22)</sup>を示すが、EPMAはこのように微生物の観察にも有用である。

前処理に関して、地中海の海藻粒子を含む( $10^3$ 個/ml以下)海水の除濁に硫酸アルミニウムとアニオン性高分子凝集剤が有効であると報告<sup>24)</sup>されている。しかし、RO膜による地下水の脱塩の際に前処理に用いたPAC(ポリ塩化アルミニウム)がリークしてケーキ層が膜面に形成され、ファウリングを起こすことがある。

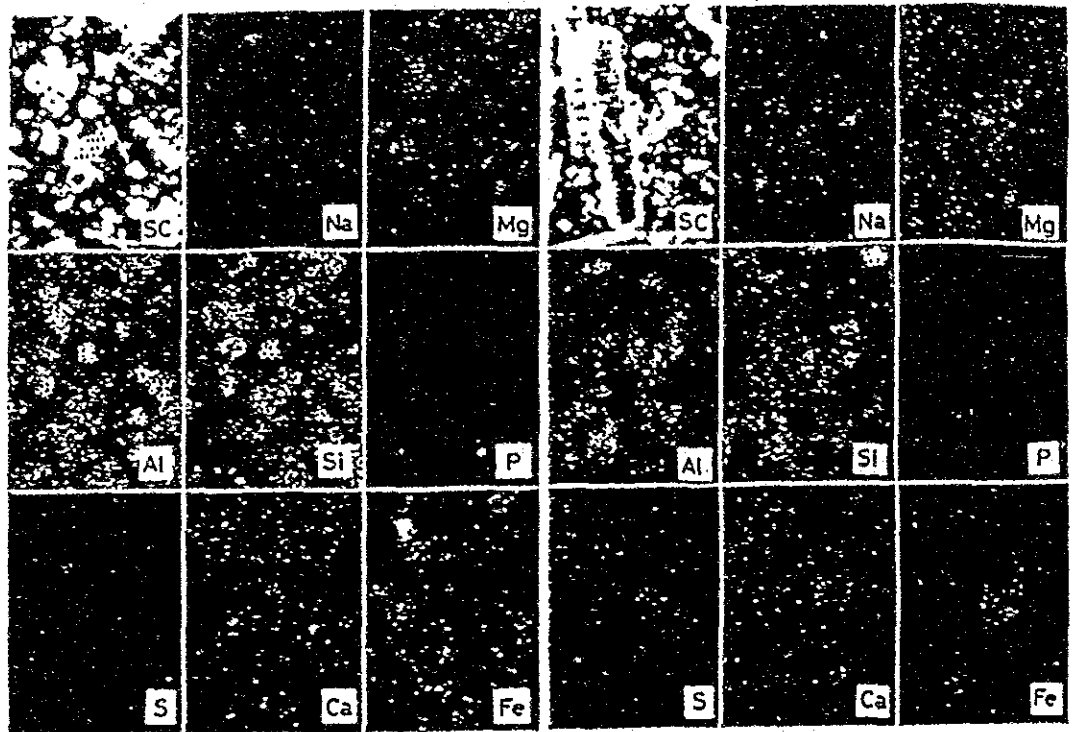
図3.3.4<sup>25)</sup>はXMAによるこの分析例である。SEMの観察面に対してAlの面分析を行うとAlの存在が白色の点として確認される。これをSEM像に重ね合わせるとAlがケーキ層に均一に存在していることがわかる。ケーキ層がひび割れしているのはSEM分析用試料調整時の乾燥によるものである。図3.3.5<sup>25)</sup>はRO膜とは直接関係ないが、UF膜面に析出したリン酸鉛スケール層のXMA分析で粒子が鉛とリンから構成されていることがわかる。

図3.3.6<sup>26)</sup>は炭酸カルシウムと炭酸ストロンチウムの共沈澱粒子のSEM像であるが、結晶形の違いが、はっきり認められる。

以上にあげた諸例にはもちろんEPMAが適用できる。また、炭酸塩、硫酸塩、シリカ等難溶性性塩のスケールが析出する場合、それらの形態的観察や化合物の同定に極めて有用な分析法となる。ファウリングの原因物質に対して、ファウリングを起こしにくい膜が開発されている。膜の性能を評価したり、ファウリング耐性のすぐれた膜の選択にあたって、EPMAが用いられる。

図3.3.7<sup>25)</sup>はコロイドシリカを大量に含む地下水に対して、Si、Caの吸着が膜の種類によって違いのあることを示したXMA分析例である。Auのスペクトルは試料の金蒸着によるものである。

実際のROプラントでは前処理に塩化第二鉄を加えている例が多い。<sup>27)</sup>800m<sup>3</sup>/日の海水淡水化プラントの運転において膜モジュールの塩除去率の低下が認められ、その原因は膜表面への鉄分の蓄積によるもので、鉄分の接触作用による膜の化学的劣化であろうと推定<sup>28)</sup>されている。通常、クエン酸によるクリーニングが行われているが、処理水中に微量に残存する鉄が明らかにRO膜のファウリングに



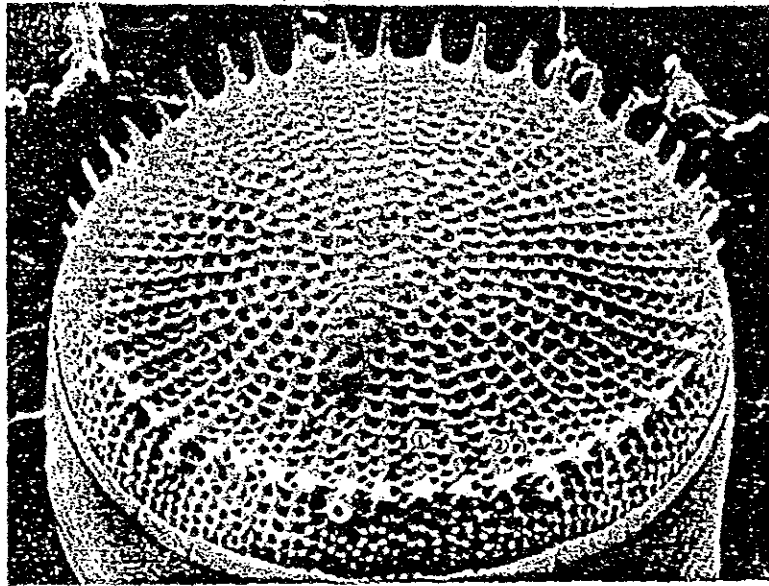
(a)

(b)

図3.3.2 膜上の粒子の状態(SC)及び特性X線写真<sup>23)</sup>

(a) 濁度:0.8ppm MFT:219 , (b)濁度:1.0ppm MFT:3085

MFT:Filtering time with 0.45 $\mu$ m MF(sec/l sample)

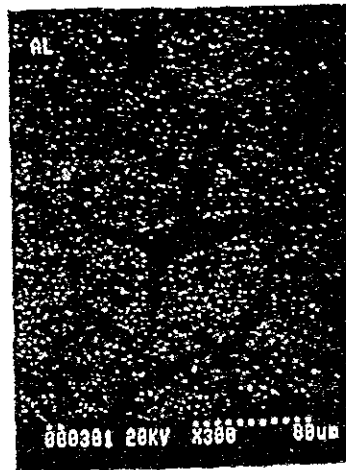


x10000(x0.9)

図3.3.3 ケイソウ<sup>22)</sup>



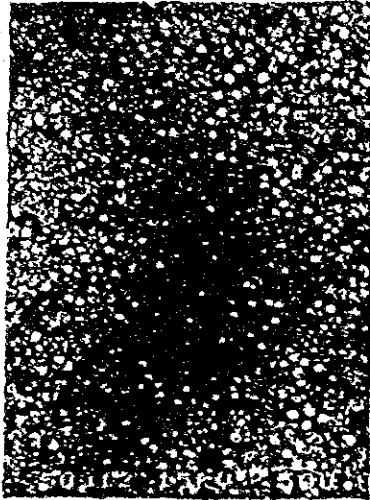
SEM



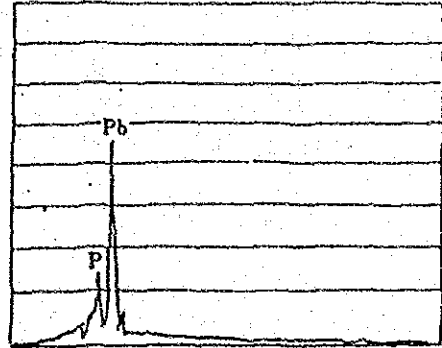
XMA (Alの面分析)

図3.3.4 凝集剤によりファウリングしたRO膜のSEM, XMA<sup>25)</sup>





膜面SEM写真



X-MAチャート

図3. 3. 5 UF膜面に生成したリン酸鉛の結晶<sup>25)</sup>



図3. 3. 6 SEM像の一例。炭酸カルシウムと炭酸ストロンチウムの共沈粒子<sup>26)</sup>

関与している。このような現象解明にEPMAが寄与するであろう。

#### (2) 赤外線分析計による分析例

UF膜に関する分析例であるが、図3.3.8<sup>25)</sup>は素材の異なる膜を電着塗料液に接触させた後、膜のFT-IR スペクトルを測定したものである。スペクトルはおのこの吸着層が形成された膜と新しい膜との差スペクトルで、膜自身の吸収は除かれている。膜の種類によって吸着層を生じにくいことがわかる。FT-IR は有機物の吸着等によるファウリングを評価する有用な手段となる。前項(1)に示したように濁質を除去するのにアニオン又はカチオン高分子凝集剤を使用すると膜の劣化をもたらすことが経験されているが、このような検討にもFT-IR が適用されるであろう。

#### (3) 海水中の難溶性塩によるスケールの生成予測と防除

すでに冒頭に述べたLSIやS & DSI によるCaCO<sub>3</sub>スケールの生成並びに難溶性硫酸塩スケール、シリカスケールの析出予測等に関する計算法がASTMに標準化されている。スケール層以外のケーキ層や吸着層の形成の可能性についても計算や簡単な予備実験によって予測する方法がとられている。

#### (4) 海水中の有機物汚染の予測と検討

社会の繁栄に伴って、開発、工業化はますます進展し、海水の有機汚染は増大する傾向にある。RO膜のファウリングを生起するおそれのある物質を監視、探知し、供給水の水質劣化を未然に防止する対策を立てておく必要がある。この目的には次のような分析装置が用いられる。

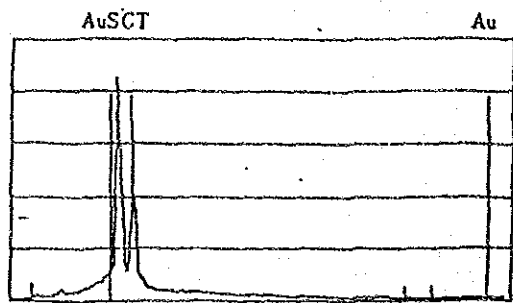
##### a. 蛍光分析計

水中の90種以上の有機物が検出できる。一般的な分析法が標準化されている。<sup>29)</sup>

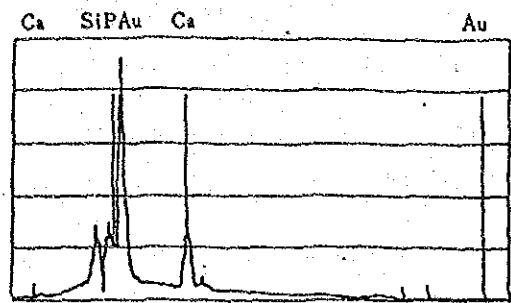
##### b. 紫外線(UV)分析計

多くの有機物は220~260nmのUV領域に吸収スペクトルがあらわれる。試料に水銀灯を照射して、非分散型光度計でUV域の吸収を計測すると、海水中の有機物の有無を確認できる。

日本では環境庁の告示によって、海や湖沼へ放流できる有機物の日間総量が工場ごとに定められているが、この有機物量の測定にUV分析計が用いられている。



NTR-7410 Sは膜自身に由来する吸収



ポリスルホン

図3. 3. 7 膜素材の差によるシリカ吸着性の差<sup>25)</sup>

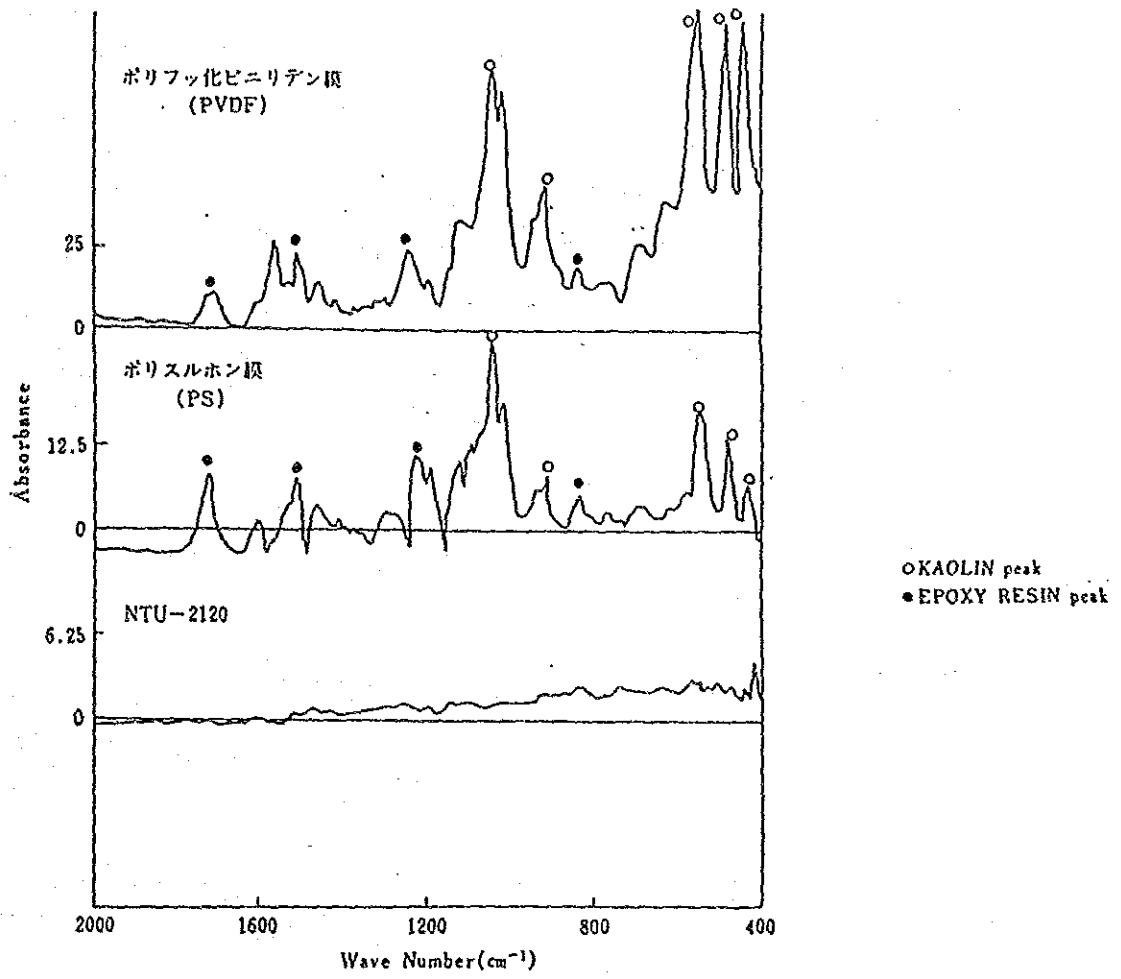


図3. 3. 8 FT-IR差スペクトルによる膜表面への塗料付着性評価<sup>25)</sup>

c. GC-MS 水から抽出してGC-MSで有機物の分析を行う。<sup>35)</sup>

d. TOC計

有機物の検出に広く用いられている。2.1の表2-4(25)を参照されたい。

e. 石油(Petroleum)

ROプラントの運転に支障をきたす成分の一つであり、しばしば汚染源から海水に流れ出す。一般的なPetroleumの定量に関しては3.2.1の表3.2.4を参照されたい。石油の汚染源を追跡するための分析法が標準化されており、蛍光分析<sup>30)</sup>、ガスクロマトグラフ<sup>31)</sup>、高速液体クロマトグラフ<sup>32)</sup>、赤外分光<sup>33)</sup>などの機器が用いられている。また、S、Ni、Vの定量には蛍光X線分析法<sup>34)</sup>が使われている。

(5) クリーニング過程における分析

クリーニングの対象となるファウリングは次の3つの要因から成ると考えられる。

a. 風雨等により地表から海中に運搬された岩石崩壊物、砂、粘土等の鉱物の大部分は沈降するが、その一部は浅層に残留して水、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sなどとの相互作用により、[微粒子 = コロイド = 溶存]の離会合を繰り返す。難溶性塩を形成しやすいCa、Mg、Ba、Sr、Al、Fe、Mn、SiO<sub>2</sub>、PO<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>などの成分はイオン、水和イオンなどの溶存状態、及び相互間の化学結合や解合によって生じるコロイドや結晶粒子として海水中に微量存在している。これらの成分は海水が濃縮されて濃度が上昇するなど環境の変化によって難溶性塩の生成、コロイドの高分子化合物への会合などが起こるため、前処理過程で粒子として存在する物質とともに除去される。それでも微量に残存する成分は相互に難溶性塩を形成しないようにpH、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度のコントロール及び飽和度に達しないような濃度に抑える。しかし、一部はスケールやケーキとして膜面に析出する。前処理に使用した薬剤の一部が微量残存して、膜面に蓄積する。凝集に用いるFeが膜面に濃縮されることは明かであるが、その形態は解明されていない。供給水中の残存Feを除去するか、膜のクリーニングによって除去するかは経済性からの選択であろう。

b. 地表生態系の代謝生産物、地表に滲出した石油や掘削した石油の一部が海水中に流入する。大部分は海洋微生物によって資化されるが、資化されにくい植物

起源のリグニン、フミンやタール、アスファルト、ピッチなどが水和した形態で、海洋生態系の代謝生産物とともに海水中に微量存在する。これらは物質種が多様な上、すべてが高分子物質で、広い分子量分布をもっている。これらの物質群のなかにはRO膜ととりわけ親和性の強いものが想定され、吸着層やゲル層の形成因になるであろう。

c. バクテリア、酵母、カビなど微生物相の増殖によって、その代謝生産物とともにスライムが形成される。

ファウリング膜のクリーニングにあたってはクリーニング剤の選定と関連してファウリング物質を明らかにすることが一層求められる。上述のように系が複雑である上、物質が多様にわたっているため、3.2 に述べた分析法を駆使しても満足な結果が得られにくい場合が多い。放射性元素でラベルした塩を用い、スケールの生成、クリーニングによる脱着の挙動を明らかにしようとする試みもあるが、実用的ではない。分析に時間がかかることもあって、一般にはクリーニング前後の純水の膜透過流束を比較し、その回復率をもってクリーニング効果の判定が行われている。また、析出した沈積物を乾燥させ、一定温度で、一定濃度の洗剤溶液と6時間接触させたときの減量を測定して、クリーニング剤の効果を判定する実際的な方法が標準化されている。<sup>35)</sup>

クリーニングには多量の水が使用され、その水質要求は次の通りである。

Fe < 0.05mg/l

Mn < 0.02mg/l

SiO<sub>2</sub> < 40 mg/l

一般細菌数 < 1000/ml

大腸菌群数 = 0/100ml

NTU = mg/l

遊離塩素 < 0.1mg/l

クリーニング操作においてはスケールやケーキは酸やアルカリに溶解し、あるいはEDTAなどのキレート剤、ポリリン酸やギ酸、シュウ酸、クエン酸など有機酸のキレート、錯化合物などを生成させて、溶解又は剝離させる。天然の高分子有機物はアルカリや酸による溶解・分散、酸化剤による酸化分解、酵素による消化、

界面活性剤によるミセルの形成、乳化などによって除去する。微生物は酸化剤や加熱・紫外線照射などによって殺菌する。

膜の種類によって酸やアルカリ、酸化剤に耐性のないものがある。また、酸化剤のみでなく、溶存酸素に弱いものもある。滅菌時に使用する次亜塩素酸ナトリウムは膜の透水側へ移行しないため透水側の殺菌ができない。次亜塩素酸として存在するpH域で使用すれば効果があるが、pHを下げると塩素を発生したり、モジュールの腐食、膜の劣化をもたらすおそれがある。過酸化水素や抗菌スペクトルの広いヒドロキシ酢酸が透水側へ透過するので、これらの酸化剤が使われている。また、好気性バクテリアの増殖を抑えるため重亜硫酸ナトリウムが使われる。このようにクリーニング剤の選択がクリーニングにおける重要な要素になる。クリーニング剤の分析及び使用後の廃液の分析法の一部が標準化されている<sup>21)</sup>が、酸やアルカリ、有機酸、酸化剤等の含量を滴定によって求める簡単な方法によっている。殺菌効果は生菌数の測定によって判断することが多い。

ASTM、Standard Methods、JISなどには一般細菌の他、従属栄養細菌の試験法が標準化されている。必要に応じて酵母、カビなども試験する。(表3.2.5 参照)

#### (6) 分析法の提案

前項に述べたようにクリーニング過程で使用されるクリーニング剤は多様で複雑なため、画一的な分析法を適用しにくい。洗浄後の廃液を含めて将来、有用と思われる分析法をあげておく。

##### a. HPLC

図3.3.9<sup>40)</sup>にHPLCによる有機酸の分析例を示す。有機酸の他、クリーニングで使用される有機物の分離定量にHPLCが使用できる可能性がある。

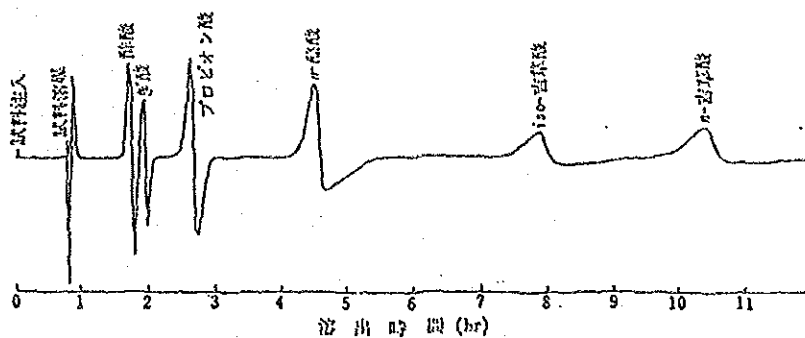
天然の高分子有機物の分子量の測定にはHPLCのカラムをGPC (Gel Permeation Chromatography)カラムに変えて使用することができる。

##### b. 自動的滴定装置

酸やアルカリのpH滴定、酸化還元電位滴定、電位差滴定、電量滴定などに用いられ得る。

##### c. 電量滴定計

遊離塩素を始め、酸化還元性物質、キレートなど種々の物質の定量に利用できる。



展開条件  
 分離カラム：長 1000 mm 径 8 mm  
 検出カラム：長 70 mm 径 8 mm  
 固定相：AG 1×8 (230-400 mesh)  
 溶出液：0.1 N HCl  
 展開温度：室温  
 検出温度：35°C  
 流速：0.63 ml/min

図 3. 3. 9 低級脂肪酸混合物のクロマトグラム<sup>40)</sup>



る。

d. ポーラログラフ

有機物の電気化学的酸化、還元状態を検討でき、有機化合物の推定、定量に利用できる。

e. イオンクロマトグラフ

アニオン、カチオンの外、有機酸、イオン性有機物の分離定量に使用できる。

f. ゼータ電位計<sup>41)</sup> (Zeta Potential)

電気二重層、荷電の測定により、コロイド粒子や微小粒子の膜界面における付着、吸着状態に関する情報が得られる可能性がある。

g. 酸化還元電位計 (ORP)<sup>42)</sup>

殺菌等酸化剤を使用するプロセスの管理分析、濃度の測定などに用いられ得る。

金属の分析については3.2 でふれた。最近の分析装置の進歩には目ざましいものがあり、殻内電子の核結合エネルギーを利用した分析法、とりわけ状態分析や表面分析への利用に関心がよせられている。

従来は分析を行うために水を溶媒として用いる必要があった。水は単なる分析のための媒体であって、本質ではないため水溶液を用いる湿式分析法が次第に水を使わない乾式分析法に変えられつつある。

しかし、ROは水そのものに関する技術であり、分析も水溶液の系で行うのが自然であり、実際的である。ファウリング現象の解明にはコロイドや粒子の水を介した膜界面における挙動を明らかにする必要がある、水溶液化学の立場から、最近の進歩を踏まえて電気化学的な分析法の検討がなされてよいであろう。

### 3.4 廃水処理装置の運転管理に関する測定・分析技術

廃水処理装置は、該当廃水の排出特性に対して適切に処理できるように配慮された、各種のプロセスから構成されているシステムである。

同業種の廃水であっても廃水の排出特性は異なっていることから、廃水の処理システムも事業場ごとに異なっているのが一般的である。従って、廃水処理装置の運転管理方法も装置ごとに異なっている。そのため、廃水処理装置の運転管理は、その装置の「運転説明書」に沿って実施することが大切である。各プロセスの技術的原理および処理システムの基本的考え方を十分に熟知したうえで、運転管理に当たることが重要である。また、廃水処理装置の日常の運転管理を通して、装置の最適運転条件が見いだされてくるものである。

ROプラント装置から排出される主な廃水は、プラントの洗浄廃水、膜モジュールの保存液及び膜分離工程からの濃縮廃水である。このうち処理の対象となる廃水は、洗浄廃水と保存液である。これらの廃水は有機性廃水であることから、その処理に一般に用いられる生物処理法のうち代表的な活性汚泥法を例にとり、その運転管理の行われている測定・分析項目の基本的事項について述べる。

#### 3.4.1 活性汚泥法

##### (1) 原理と特徴

有機物を含む廃水を適当な条件の下で曝気と攪拌を行うと、種々の好気性微生物が繁殖し、廃水中の浮遊物質やコロイド状物質を凝集して、いわゆる活性汚泥が得られる。この汚泥は多数の好気性微生物を含むゼラチン状フロックからなる生物性汚泥で、有機物の吸着能力や酸化力に優れ、また、沈降性も高い。

活性汚泥法は、この生物汚泥を廃水と混合して曝気攪拌を行い、微生物の代謝作用を利用して有機物を除去する方法である。この混合液は静置することにより容易に上澄水と活性汚泥に分離する。上澄水は処理水として放流し、沈殿した活性汚泥は曝気槽に返送して、再び廃水の処理に利用される。

活性汚泥法による浄化機構は、次の三つに要約される。

- ① 有機物の吸着
- ② 吸着した有機物の酸化及び同化
- ③ 沈降性のよいフロックの形成

廃水の活性汚泥処理は混合培養系による生物学的酸化処理法であり、発酵生産の分野における単一微生物の総括的な機能、生理的な特性として表現される。

活性汚泥は、①細菌類、②真菌類、③原生動物、④後生動物など異種個体群の微生物により構成される混合培養体であり、食物連鎖を通じて相互に関連しあいながら廃水を浄化する。

その模式図を図3.4.1 に示す。

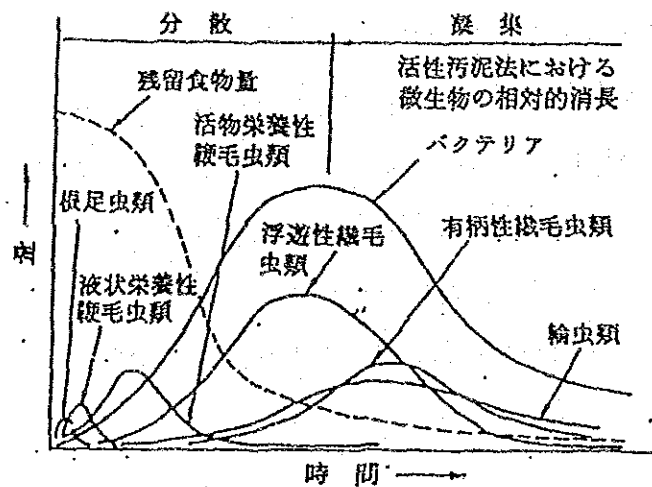


図3.4.1 廃水の安定化に伴う微生物の増殖と遷移の模式図<sup>43)</sup>

当該廃水を処理する際に、廃水成分の濃度によっては廃水を希釈して処理をする必要がある。希釈水に海水を用いる場合を参考資料として、“On the Treating Ability and the Microflora of the Sea-Water-Activated Sludge under Various Treating Conditions” 及び “On the Microflora of the Sea-Water-Activated Sludge, Especially on the Resident Microflora Investigated through a Conventional Method” を紹介する。

## (2) 基本的処理プロセス

活性汚泥法による有機性廃水の処理は、通常、図3.4.2 に示すプロセスの組み合わせによって実施される。廃水は活性汚泥処理にかけられる前に、スクリーニング、

沈降、浮揚などの物理的処理によってきょう雑物、浮遊物、遊離した油分などを分離、除去する。この予備処理を一次処理と呼んでいる。次にこの一次処理水を活性汚泥処理法によって処理し、BOD成分である有機物を除去するわけであるが、これを二次処理といっている。

一次処理水は調整槽に受け入れ、水質の均質化、あるいは必要に応じて希釈、pH調整、窒素、りん等の栄養塩の添加等を行う。また、調整槽は曝気槽への廃水の供給をコントロールする役目を持っているので、水量変動に対応できる大きさのものが設置される。

調整槽に貯留された廃水は、その一定量を連続的に曝気槽に送る。曝気槽に入った廃水は、あらかじめ対象とする廃水で集殖、馴養された活性汚泥と一定時間、曝気混合され、有機物が酸化分解される。また、このとき細かい土砂などの汚濁物質は、汚泥に吸着される。

ついで、曝気槽内の汚泥と処理水の混合液は、自然流によって静かに沈殿槽に導かれる。ここで混合液を2～3時間滞留させ、汚泥を沈降分離する。上澄水（処理水）

は、通常そのまま放流されるか、場合によっては高度処理（三次処理）が行われる。この三次処理は、更に窒素、りんの除去や残存するBOD、CODを除去するものである。

一方、沈殿槽の底部に沈降した汚泥は、連続的に曝気槽へ返送して（汚泥返送）、再び新しく流入した廃水と混合される。有機物を分解して増加した汚泥（余剰汚泥）は系外に抜き出し、別途に処理・処分する。この活性汚泥処理システムでBODは90%以上除去される。

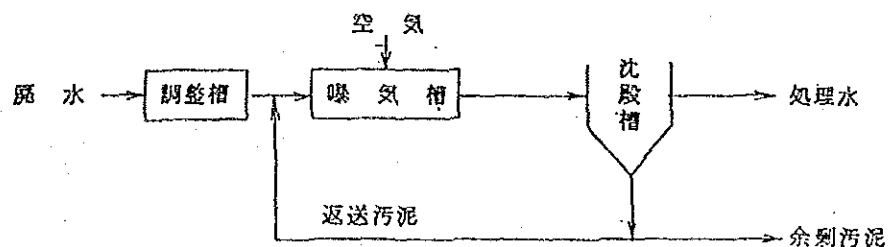


図3.4.2 標準活性汚泥法の処理フロー<sup>44)</sup>

### (3) 活性汚泥の集殖、馴養

廃水によく馴養された活性汚泥を作ることが良質の処理水を得るための必須条件である。汚泥の集殖と馴養には廃水を曝気して自然発生したものを増殖させる方法があるが、所定の汚泥量に達するまでにかかりの日数を要するので、既設処理場（廃水の種類は問わない）の余剰汚泥を大量に使用する方法が一般にとられている。

この場合、汚泥の馴養期間は普通 5～10日間程度であるが、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール等の合成有機化合物を分解させるためには、30～50日間の馴養が必要になることもある。

海水による希釈に際し、界面活性剤の影響に関する資料として、“Employment of Some Detergents as a Circumstance-Restricting Agent in the Sea-Water-Activated Sludge-Process” を紹介する。

### (4) BOD 負荷

BOD 負荷は、BOD (F) と、活性汚泥 (M) の比 (F/M) の概念に基づくもので、表し方には容積負荷と汚泥負荷の 2 つがある。

BOD 容積負荷は、曝気槽  $1 \text{ m}^3$  当たり 1 日に流入する BOD の kg 数を示すもので、次式で表される。

$$L_v = L_f \cdot Q / V$$

$L_v$  : BOD 容積負荷 ( $\text{kg-BOD} / \text{m}^3 \cdot \text{日}$ )

$L_f$  : 流入廃水の BOD 濃度 ( $\text{kg} / \text{m}^3$ )

$Q$  : 流入廃水量 ( $\text{m}^3 / \text{日}$ )

$V$  : 曝気槽の容積 ( $\text{m}^3$ )

一方、BOD 汚泥負荷は、MLSS  $1 \text{ kg}$  当たり 1 日に流入する BOD の kg 数であり、次式のように表される。

$$L_s = L_f \cdot Q / V \cdot S$$

$L_s$  : BOD 汚泥負荷 ( $\text{kg-BOD} / \text{kg-MLSS} \cdot \text{日}$ )

$S$  : MLSS 濃度 ( $\text{kg} / \text{m}^3$ )

従って、 $L_v$  と  $L_s$  の関係は、

$$L_v = L_s \cdot S$$

となる。

BOD汚泥負荷と、有機物の分解及び汚泥増殖の関係を図3.4.3に示す。

BOD汚泥負荷を高くしていくと、未分解のBODが多くなり処理水が悪化する。他方、汚泥負荷を $1 \text{ kg-BOD/kg-MLSS} \cdot \text{日}$ 程度に高くすると、処理水の問題だけでなく、汚泥の糸状性バルキングを起こし汚泥の沈降分離が困難になる等、安定した処理が不可能になる危険性がある。

BOD負荷は、一般に次のような数値が採用されている。

- ① BOD容積負荷： $0.5 \sim 1 \text{ kg-BOD/m}^3 \cdot \text{日}$
- ② BOD汚泥負荷： $0.2 \sim 0.4 \text{ kg-BOD/kg-MLSS} \cdot \text{日}$

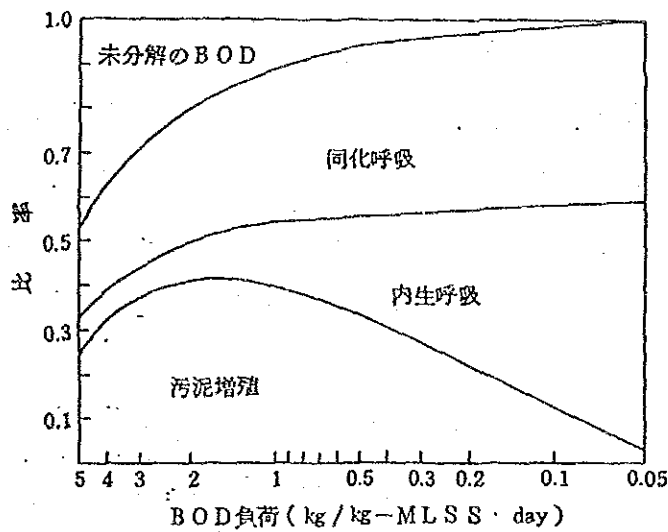


図3.4.3 BOD負荷と有機物の分解、汚泥増殖の関係<sup>45)</sup>

#### (5) 汚泥容積指標

汚泥は沈降性がよく、沈降槽で処理水と容易に分離できることが必須の条件である。この汚泥の沈降性を表す指標として、汚泥の容積指標(SVI)がよく用いられる。

SVIは、曝気槽混合液を100~1,000 mlのメスシリンダに入れ、30分間放置して汚泥を沈降させた場合に(このとき、液量に対して沈降した汚泥の占める体積の

%を $SV_{30}$ という)、1 gの活性汚泥が占める容積 (ml) を示したもので、次式によって表される。

$$SVI = SV / S$$

SVI : 汚泥容積指標 (ml/g)

SV : 30分静置後の汚泥容積 (%)

S : MLSS濃度 (%)

SVIは活性汚泥の基本的な物理的性質を示しているのではなく、同じ汚泥であってもMLSS濃度の高低によって、その値がかなり異なってくる。

正常な汚泥のSVIは50~100の範囲にあって沈降性がよい。また、装置の安定した運転におけるSVIが確認されているときは、 $SV_{30}$ で代用することができる。

#### (6) 返送汚泥量

曝気槽ではBOD汚泥負荷を一定にするために、MLSS濃度を調節しなければならない。このMLSS濃度の調節は、沈降槽からの返送汚泥によって行われる。

返送汚泥量を求めるには、一般に次式が用いられている。

$$S = S_r \cdot R / (1 + R)$$

$S_r$  : 返送汚泥のSS濃度 (mg/l)

R : 汚泥返送率

なお、汚泥返送率は曝気槽への流入廃水量に対する返送汚泥の比である。

一方、返送汚泥量は、SVIからも次式によって求めることができる。

$$S \leq 10^6 / SVI \cdot R / (1 + R)$$

S : MLSS濃度 (ml/l)

SVI : 汚泥容積指標 (ml/g)

R : 汚泥返送率

また、便宜的に $SV_{30}$ から、次式によって汚泥返送率を定めることができる。

$$R = SV / (100 - SV)$$

R : 汚泥返送率

SV : 30分静置後の汚泥容積 (%)

#### (7) 必要酸素量

曝気槽内で活性汚泥微生物が消費する酸素は、除去されたBODのうち、エネル

ギー獲得のため酸化分解して消費した部分と、微生物の内生呼吸に要する部分を合計したもので、次式によって表される。

$$X = a' \cdot L_r + b' \cdot S'$$

X : 必要酸素量 (kg/日)

L<sub>r</sub> : 除去されたBOD量 (kg/日)

S' : MLSS量 (kg)

a' : 除去されたBODのうち、増殖のエネルギー獲得のために利用される割合

b' : 汚泥の内生呼吸に利用される割合 (1/日)

a' 及び b' の値は、廃水の種類や汚泥の性状によって異なるが、一般に a' は 0.35~0.55、また、b' は 0.05~0.24/1 日程度の値となる。

運転では、溶存酸素 (DO) が常に 1~4 mg/l に検出されることが必要な条件である。DO がゼロに近い運転では、廃水は満足に処理されず処理水の BOD は高くなる。また、DO が高い運転では、BOD は処理されるが、微生物は自己酸化により微細化して、凝集性が失われるため、沈降分離が十分に行えず SS として流出する。さらに、液中のアンモニウムが硝化菌により亜硝酸あるいは硝酸となり、pH の低下あるいは COD の上昇をきたす。

#### (8) 処理装置の運転と維持管理における分析測定

活性汚泥処理装置の維持管理の中心は曝気槽の管理である。曝気槽では活性汚泥を廃水中の有機物を栄養として培養増殖させ、凝集性のよい活性汚泥微生物を保持し、余分の汚泥は系外へ排除して有機物とのバランスを保ち、その結果として処理水が良好に保たてる。その活性汚泥は廃水の性状によって微生物の様子が違ってくる。いいかえれば、廃水処理装置のひとつひとつに最適な活性汚泥が存在し、その活性汚泥はそれぞれ異なる性状であることができる。このような生物反応と固液分離からなる活性汚泥法は、その処理効果は次のような因子に左右される。

##### a. 外的因子

###### ① 流入廃水の性状

水温、成分、濃度、生物処理に対する難易度

###### ② 流入廃水の水量及び水質の付加変動



b. 内的因子

① 運転操作（処理条件）

滞留時間、送気量（溶存酸素濃度）、MLSS濃度、BOD負荷、沈殿槽での汚泥の管理

② 活性汚泥の性状（活性度、SVI等）

③ 嫌気好気法等の変法運転

④ 汚泥処理工程からの返流水負荷

水質管理項目は次の通りである。

c. 流入廃水の水質管理項目

① 外観、水温及び透視度

色、臭気、泡立ち、SSや沈殿物、油等の外観

② pH

生物処理に害を及ぼさないよう事前のチェックが必要である。

③ その他

BODまたはCOD、SSは曝気槽の水質管理上重要であるので、必要に応じて測定しておくことが望ましい。

d. 曝気槽の水質管理項目

① 水温

微生物の活動は、水温が35℃が適切である。

② pH

硝化脱窒素反応のパラメーターとなる。

③ MLDO

DOは0.3 mg/l以上あればよいとされている。通常曝気槽出口で2～3 mg/l以上という目安がある。

④ SV

30～80%がよいとされている。

⑤ MLSS

MLSSに対してMLVSSは75～85%といわれているが、有機性廃水ではVSSの割合は高くなる。

## ⑥ 活性汚泥生物

微生物による水質管理は経験を要するが、適確である。

活性汚泥処理装置の運転で一般に行われている管理内容について、表3.4.1に日誌例を、表3.4.2に週報例をそれぞれ示す。

### 3.4.2 その他の変法

活性汚泥法が開発されて以来、先に述べた標準活性汚泥法と呼ばれる方法が習慣的に採用されてきた。現在では、活性汚泥法の変法である各種の方法が実用化されている。また、好気性処理法には生物膜を利用した方法、特殊菌を利用した方法があるので紹介する。

#### (1) 活性汚泥変法

##### a. ステップエアレーション

返送汚泥はタンクの流入口に全量返送するが、流入水をタンクの流れ方向の数カ所から分割して流入させる方法である。特徴として、①槽内混合液の酸素利用量の均一化ができること、②BOD負荷量の変動してもMLSS濃度の管理が容易であること、③SVIが高くなった場合でも対応しやすい、がある。

##### b. コンタクトスタビリゼーション

曝気槽に流入した廃水中の有機物は、比較的短時間で吸着されるのに対し、有機物を摂取した活性汚泥が十分に有機物を異化（同化）するには長時間を要することから、活性汚泥を廃水と約30～60分間曝気槽で混合し、活性汚泥によって有機物を吸着除去したのち、沈殿槽で沈降分離し、この汚泥を再曝気槽にて曝気し、凝集吸着力とフロック形成能との回復を図る方法である。

##### c. 長時間曝気

BOD汚泥負荷を標準活性汚泥法の10分の1程度に保つことにより、余剰汚泥の発生量を少なくする方法である。

##### d. オキシデーションディッチ

長時間曝気法の一つで、曝気槽の構造に違いがある。これは水深1～3mの無線端水路にて廃水と活性汚泥を混合、曝気する方式で、完全混合形の長時間曝気法反応といえる。もうひとつの特徴として、酸素を供給する方法が攪拌機によることである。

表3.4.1 処理運転日誌例<sup>(45)</sup>

年 月 日 ( 曜 )		天候 外気温 ℃		種汚泥投入日より 月 日		担当者印					
測定	時刻		9:00								
	調整槽	項目					BOD/COD				
		流入量					曝気槽内 pH				
	曝気槽給液	液量					曝気槽内 DO				
		流入量					MLSS				
	返送汚泥 ( % )	希釈水					BOD 負荷				
余剰汚泥	引抜き量					汚泥負荷					
水質分析	分析項目		温度	pH	BOD	COD	T-N	NH <sub>3</sub> -N	T-Cl	SS	油分
	調整槽	項目	9:00								
		時刻									
	曝気槽	項目	9:00								
		時刻									
処理水 (放流水)	項目	9:00									
	時刻										
除去率 ( % )	項目	9:00									
	時刻										
曝気槽内	項目	温度	pH	DO	SV <sub>30</sub>	MLSS	MLVSS	MLVSS/MLSS ( % )	返送汚泥 SS (mg/l)		
	時刻	9:00									
示標の計算	SVI	$\frac{SV_{30}}{MLSS} = \frac{\quad}{\quad} =$									
	BOD 負荷 (kg/m <sup>3</sup> ・日)	$\frac{C \times Q}{V} = \frac{\quad \times}{\quad} =$									
	汚泥負荷 (kg/kg・日)	$\frac{C \times Q}{V \times MLSS} = \frac{\quad \times}{\quad \times} =$									
備考	運転管理 MEMO							活性汚泥の顕微鏡スケッチ (150×, 600×)			

表3.4.2 処理運転週報例<sup>(45)</sup>

区分	測定項目		月日	月日	月日	月日	月日	月日
環境条件	天 候							
	気 温 ℃							
	風向, 風速 (m/sec)							
原 水	処理廃水量 (m <sup>3</sup> /日)							
	水 温 ℃							
	TS							
	SS							
廃 水	BOD <sub>5</sub>	mg/ℓ						
	kg/日							
水	COD <sub>Cr</sub>	mg/ℓ						
	(またはTOD) kg/日							
水	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub> (TOD)比							
	CODMn mg/ℓ							
	油分mg/ℓ (n-ヘキサン)							
処 理	水温							
	入出水温度差							
	TS							
	SS							
理	BOD <sub>5</sub>	mg/ℓ						
	除去率							
水	COD <sub>Cr</sub>	mg/ℓ						
	除去率							
水	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub> (TOD)比							
	CODMn	mg/ℓ						
	除去率							
曝 気 槽	NO <sub>2</sub>							
	NO <sub>3</sub>							
	油 分	mg/ℓ						
	除去率							
運 転 条 件	透 視 度 cm							
	汚 泥 負 荷	BOD <sub>5</sub>						
		COD(orTOD)						
	容 量 負 荷	BOD <sub>5</sub>						
		COD(orTOD)						
	曝 気 槽 水 温	℃						
		入出温度差						
	DO mg/ℓ							
	MLSS (or MLVSS)							
	MLVSS/MLSS比							
	スプレイ水量 (返送処理水量)							
	返送汚泥量 (返送率)							
	滞留時間(h)							
	SV <sub>30</sub>							
汚 泥 微 生 物								
発泡有無 (状況・色調)								
沈の条 段運 槽転件	水 面 積 負 荷							
	滞 留 時 間(h)							
	返送汚泥濃度							
特記事項 (その他)								

#### e. 回分式活性汚泥

ひとつの反応槽の中で、廃水の流入から、曝気、沈降、排出と一連の廃水処理工程を時間的に連続させる処理法で、間欠流入方式と連続流入方式の2種類がある。

ひとつの槽で曝気と沈降を兼ねるので設備が簡単になることと、バルキングが防止されること、窒素、リンの除去率が高いこと、維持管理が容易であること等の特徴がある。

#### f. 酸素曝気

活性汚泥法は有機性廃水の処理に対し、現時点では合理的なプロセスであると考えられているが、高負荷で運転するための方法として、酸素を空気によらず純酸素を用いて供給量を増加する方法である。一方では、そのためのランニングコスト高となる。

#### g. 嫌気好気

曝気槽の前段に嫌気槽を設けることによって、リンの除去機能を付加した方法である。活性汚泥が嫌気槽でリンを放出し（同時にBOD源も摂取）、好気槽でリンを過剰摂取するという仮説で説明されている。この嫌気槽の条件は溶存酸素も結合酸素も存在しない絶対嫌気槽で運転される。

#### h. 脱窒素活性汚泥

廃水の活性汚泥処理において、窒素は必要栄養塩類として、BOD：窒素の比として100：5がよいとされ、不足する場合は添加しているが、過剰な廃水については除去する必要がある。

活性汚泥中に自然発生的に生息している硝化菌と脱窒素菌の生理作用を合理的に組み合わせることにより、各種の窒素化合物を最終的に窒素ガスに変換して大気中に放散させる方法である。

#### i. 濃度勾配

曝気槽において処理開始時点から処理終了時点へ高濃度から低濃度になるように基質の濃度勾配を形成させるように考えられ、更に曝気槽の混合特性に返送汚泥のバランス操作を行うことで、より有効な基質濃度勾配を形成させる条件を付加したシステムである。

### (2) 生物膜法

#### a. 散水ろ床

原則的には活性汚泥法における生物化学的原理と同様で、特に生物膜の表層において好気性菌の生物化学的作用により、廃水中の有機物を分解するものである。

ろ床を構成する砕石、セラミックス、樹脂成形物に固定されていて、廃水の方が順次、同方向に流れるようになっている。その生物相は、ろ材表面の嫌気層から廃水に接する好気性層に至る異質連続層構造をなし、廃水中の有機物を微生物が摂取し、更に、その微生物を原生動物あるいは後生動物が摂取するという食物連鎖が生物膜内に起こっている。このようなバランスのとれた環境条件で、優れた処理効果を発揮する。

#### b. 回転円板

回転ろ床法の一つで、円板を水槽に一部浸漬させ、低速回転させて円板の表面に形成する生物膜が廃水中の有機物を吸着、分解するものである。

散水ろ床法では、廃水が鉛直方向に流れるのに対して、回転円板では水平方向に流れる。生物膜は散水ろ床の場合と同様、細菌、菌類及び原生動物が円板に固定され、ひとつの生態系を形成し、比較的長い食物連鎖をもつもので、これが回転円板を含め生物膜法の特徴である。生物膜は、定期的に回転板から剝離して処理水中に落下し、沈殿槽で分離される。なお、生物膜は表面が好気的で、深部では嫌気的であるので、この嫌気部で脱窒作用が働くとされている。

#### c. 固定床（接触曝気）

曝気槽に接触基材を浸漬、固定し、これに微生物を吸着繁殖させて廃水を浄化するものである。ろ材としては、プラスチックハニカムや繊維材などの固定床が利用されているが、近年では、砂、軽量骨材、粒状活性炭、プラスチック球、セラミックス粒、その他の粒状媒体を曝気槽内に浸漬し、媒体に生物膜を形成させて、その大きな比表面積を利用して効率よく処理する技術が、流動床とは別に生物膜ろ過技術として広く利用されている。

#### d. 流動床

散水ろ床法、回転円板法、接触曝気法などの生物膜が、なんらかの支持体に保持されているのに対して、流動床法においては、支持体の代わりに小粒径の担体を生物の媒体として、この担体を曝気槽内で流動循環させるようにしたものである。担

体は固定床で述べたものと同様であり、これを流動攪拌させるのに必要なエネルギーは、流動床槽内に底部より供給される空気によって与えられる。剝離した微生物は、後続工程の沈殿槽で分離され、余剰汚泥として系外に排出される。

e. 生物膜ろ過

粒状媒体を充填した槽上部から廃水を流入させ、槽下部から処理水を得る重力式ろ過装置と同様の構造を有しており、槽下部から散気を行っている。槽上部から流入した廃水が粒状媒体の間を通過する間に、媒体表面に付着した微生物の働きにより、溶解した酸素を取り入れて廃水中の有機物を分解する。

以上述べたその他の変法による処理は、いずれも活性汚泥によるものであることから、処理の基本的原理は標準活性汚泥法と同一である。従って、装置の運転管理方法も基本的には変わらない。

### 3.5 研究所における測定分析に関する一般事項<sup>46)</sup>

研究所における試料保管室、実験施設、器具の予備、危険物対策等の施設の整備、及び高圧ガス、電気類、防火対策、放射性同位元素等の施設の保守管理に関する研究施設の管理は、分析業務とも直接に関わりを持っているが、研究所における管理共通事項と考えて本章では除外する。

#### 3.5.1 測定分析業務に関する管理

##### (1) 記録の整備と管理

###### a. 測定値の記録

測定値が将来問題となった場合や、提出した分析データの総合的判断が必要になった場合に備えて、測定値の信頼性の判断基準として報告書作成までの過程をできるだけ詳しく記載した記録を保存しておくことが大切である。

###### b. データの整理

###### (a) 機器分析におけるデータの整理

多数の試料を同時に機器分析によって測定する場合は、測定条件をいちいち記録することは煩雑であることから、一定の様式による計算手順書を作成しておき、この記録結果と共に記録チャートまたは検量線を付し、測定条件を刻したゴム印等を記録チャート紙上に直接押印し、必要事項を記載しておくことと整理が容易である。

###### (b) 固体試料のデータの整理

固体試料の成分分析を行うときには次の記録のほか、湿重量 (wet weight)、乾燥重量 (dry weight)、灰化重量 (ash weight) のいずれの単位によるかを明記しなければならない。

###### ① 試料採取方法

###### ② 試料乾燥法

乾燥の方法の種類、温度・時間・容器等、乾燥重量

###### ③ 試料の前処理

分解法や灰化法の種類、操作法、用いた試薬の量、灰化温度・時間・容器等、灰化した場合は灰化重量、試料調製溶液の希釈率

###### ④ 分析試料の測定法

pH または酸濃度、操作法、用いた溶媒など試薬の種類と量、検量線、標準



添加法、内部標準法、その他

#### ⑤標準溶液

標準物質の種類と純度、標準物質の製造会社名・ロット番号等、調製操作

#### (c) 試料採取時の記録事項

試料採取時には次の事項を記録する。

- ①試料の名称、②採取場所の名称及び状況、③採取方法、④年月日、時間、
- ⑤天候（当日及び前日）、⑥気温・水温、⑦pH、⑧試料の外観、⑨臭気
- の有無、⑩その他参考になる事項

ROプラントや廃水処理装置においては、運転状況を同時に記録しておく。また、フィールドにおける調査記録は、ポケットにはいるくらいの表紙のかたい帳面で出来たいわゆる野帳（フィールドノート）を作成しておくこと記録が容易である。

#### c. 成績表の管理

測定値は報告用などのため整理しなおすことが多いが、この報告済みの分析結果は整理されないまま、埋もれさせないようにすべきであり、しばしば貴重な資料として将来も参考に求められることを考慮し、散逸しないようその保存管理を心がけるべきである。

書類、資料等を極めて簡単な操作で短時間に製本できるブックバインド等を利用して、保存管理すると便利である。

記録チャート等の生データは、測定日、測定内容、測定条件等の記録票を表紙に付した保存袋の中に格納し保管するとよい。

#### (2) 試料、薬品、標準品の管理

##### a. 試料の管理（ASTM, JIS K 0094工業用水、工場排水の試験採取法）

水質分析において採取した試料は、すみやかに試験を行わなければならない。特に、試料水中の有機物、懸濁物質、フェノール類、シアン、硫化物、重金属、窒素化合物などの成分は、生物分解、加水分解、揮散、吸着等によって変化しやすく、予備処理を行うことが必要である。

##### b. 試薬の管理（JIS K 8001 試薬通則, JIS K 0050 化学分析通則, JIS K 8002 試薬試験用溶液類の調整方法, JIS K 8003 試薬試験用基準原液及び限度基準溶液の調整方法, JIS K 8004 試薬一般試験方法, JIS K 8005 容量分析用

標準試薬、JIS K 8006 試薬の含有試験中滴定に関する基本事項)

試薬とは一般に科学教育、試験研究、分析実験、特殊工業などに用いられるもので、一定品位が保証された試験用薬品である。その純度を規定したものが試薬規定であり、日本国には等級(試薬特級、試薬一級)及び用途(アルカリ金属定量用、乾燥用等)別に区分されている。また、残留農薬試験用、原子吸光分析用、吸光光度用分析用、蛍光分析用、クロマトグラフィー用など目的に応じた試薬が市販されている。その他、米国化学会分析試薬委員会 Reagent Chemicals 5版(1975)による試薬規格(ACS規格)、Merck 規格(ドイツ)、Analar R規格(イギリス)がある。これらの試薬は品質による等級別はなく、ほとんどがJIS特級程度に一本化されている。

また、試薬のラベルには、使用上の注意事項として次の分類がある。

- ①有害物質；労働安全衛生法で指定された有害物質の場合の取扱い注意事項
- ②危険物；消防法による危険物の分類
- ③毒物・劇物；毒物及び劇物取締法による毒物・劇物はその容器及び被包に「  
医薬用外」の文字及び毒物については赤地に白色をもって「毒物」の文字、劇物については白地に赤色をもって「劇物」の文字が表示

試薬のうちでも、特に呈示試薬はロットが変わったり、同じ品でも長期間保存したものをを用いると、呈示の様相が変化することがあるので、このようなおそれがあるときには、検量線を再検討する必要がある。比較的安定な試薬類についても保存期間は10~20日間である。

金属成分の測定に際し酸処理など高濃度の酸を多量に用いる場合は、最上級品でも微量のPb、Cu、Cd、Hg等が検出され(アンモニア水、塩酸、硝酸、硫酸などに含まれる重金属Pb、Fe、Cl等の不純物の混在量はPbとして0.2~0.5 ppm)、溶出、濃縮などの過程で汚染物質として処理される危険性があるため、特殊用途むけ試薬の超微量成分分析用(精密分析用、超特級等)の純度の高いものを用いる方が安全である。

分析に用いる水は、蒸留水または脱塩水(イオン交換樹脂によって精製した水)とされているが、脱塩水を蒸留したものを用いるのがよい。

### c. 標準品の管理

#### ① 容量分析用標準試薬 (JIS K 8005 容量分析用標準試薬)

標準試薬は使用する前に、あらかじめ乾燥しなければならない。新品または使用中のものは、常に乾燥剤を入れない空のデシケーターに入れ、冷暗所で外気をさけて保存する。

#### ② 検量線用標準試薬 (JIS K 0102 工場排水試験方法)

無機成分の検量線作成用標準物質としては、普通は純度99.5%以上あれば十分であり、ほかに容量分析用標準試薬と同様の品位が要求される。

無機の標準溶液の濃度は原液(貯蔵液)としては1 mg/l程度とし、沈殿または分解を生じない液性(例えば0.1 N以上の酸性、またはアルカリ等)にしておき、それ以下の希釈溶液は使用のつど原液を水または薄い酸またはアルカリ等で薄めてつくる必要がある。

### d. 危険薬品の管理及び保管

研究所は数多くの危険薬品を取り扱う関係上、できれば施設ごとに薬品管理責任者を置く等の配慮が望まれる。科学者としての自覚と認識によって、これら使用薬品の性質を十分把握し、また法令等を理解して事故を起こさぬよう注意しなければならない。

一般に危険薬品の保管に当たってまとまった量は施設できる薬品庫または薬品室に保管し、実験室にはできるだけ少量にかぎっておくべきであり、また貯蔵保管する場合は有毒性、混合危険性、引火性など各種の危険性をもつ薬品ごとに分類し、戸棚または棚を分けて保管することが望ましい。日本化学会では、各種薬品の危険性区分を、発火性、引火性、可燃性、爆発性、酸化性、禁水性、強酸性、腐食性、有毒性、有害性、放射性の11区分に分け、直観的に見分けができるような防災ラベルを制定している。

一方、転落防止と共に振動による隣接びんとの衝突を防止する等の考慮も必要で、最近では、薬品類の安全、保管整理上専用のキャビネット、また耐震用のボトルトレー、マグネット付転落防止用カップ等が市販されている。

### (3) 分析機器の管理

分析精度の向上は、分析を担当する技術者の資質が優秀であることはもちろんで

あるが、使用される分析機器が優れた精密度と安定性を有すること、その保守整備が確実であることに支えられているものである。

機器の使用に当たっては、機器の設置場所の条件も重要な点である。振動の無い場所、直射日光の当たらないところ、恒温室、湿度の少ない場所、機種によって設置条件はまちまちであるが、特に微量測定を行う場所は、バックグラウンドに対する配慮も必要である。また、電源にノイズを生じたり、高周波を生ずる装置が近くにあるため、影響を受け易い場所についても測定機器に影響を与えないかどうか、調査しておくことが大切である。

機器の管理に当たっては、管理に対する研究所の基本的方針と、機器に対する「機器管理基準」を定めて行うことが大切である。使用頻度の高いいわゆる汎用機器（例えばpH計、小型の分光光度計、化学天秤等）のように不特定多数の研究者によって使用されるものについては、その保守管理はきめこまかな配慮のもとにつくられた管理マニュアルによって整備、点検が行われることが望まれる（表3.5.1 分光光度計管理基準モデルを参照）。大型機器（質量分析計、X線分析計等）については、当然高度の専門知識と技術を有する専任担当者を配して、管理されるものであるが、できれば専任のオペレーターによって運転されるのが望ましい。

一般に特定物質の濃度などいわゆる化学量を測定する測定機器や分析機器が、物理量を測定する機器と大きく異なる点は、ひとつに必ずしも絶対測定方式でないことである。この種の測定機器は何らかの標準になる物質を必要とし、その測定しようとする量において標準とする物質との相対的に値を指示するものである。従って、保守の面での著しい相違は、目盛のゼロやスパン点を確認する作業を必要とすることである。この作業には標準物質が不可欠であって、正しい標準物質を用いて、測定機器の性能、特に精度を維持することが保守の重要な一項目である。

機器の保守管理を行うときに、機器の部品等が原因で不良になったり、破損が生じた場合等の比較的軽易な場合が多い。このような損失度の高い部品等については、あらかじめ予備品を用意しておくとともに、軽易の故障等について独自で補修ができるよう、機器に対してハードの技術をも確保しておくことも重要である。なぜなら、部品の入手が容易に行えなくて、長期間にわたって使用不能になることがよく起こるからである。

表3.5.1 分光光度計管理基準モデル<sup>47)</sup>

(8点検交換)

管理項目			基準	始動時	管理周期					実施方法	備考
対象	項目				日	週	月	3月	6月		
光源部	光源	1.点灯 2.光源位置	点灯すること 正常であること	○						目視 取扱説明書による	
	集光ミラー	1.汚れ 2.位置	汚れ,劣化のない こと				○			目視 取扱説明書による	
試料室部	試料室	汚れ,腐食	汚れ,腐食のない こと	○						目視	
	セルホルダ	1.汚れ,腐食 2.セルの設定	汚れ,腐食のない こと 再現性よく設定されること	○						目視 セルを設定し確認 測定値の再現性を見る	
	窓板	汚れ	汚れないこと	○						目視,紫外部の感度 チェック	
	シリカゲル	劣化	吸湿能力が十分あること	○						目視により点検。交換	
総合検査	波長精度		規格内にあること					○		取扱説明書または JIS K 0115による	
	透光		規格内にあること					○		JIS K 0115による	
	測光精度		規格内にあること					○		JIS K 0115による	
	吸光度交換の直線性  0,100% Abs 0の 安定性		規格内にあること  規格内にあること						○	同一試料を透過率レン ズおよび吸光度レン ズで測定。透過率 を数表より吸光度に 変換し,測定吸光度 との一致性を見る 動作状態にしてチェ ック	

### 3.5.2 測定分析技術に関する管理

#### (1) 重量分析 (JIS K 0050 化学分析通則 重量法)

分析化学における重量分析は、定量分析の一方法であり定量しようとする目的成分を純粋な化合物あるいは単体として他成分から分離し、その重量を測定して目的成分が試料中にどのような割合で含まれているかを求める方法である。

機器分析による微量分析は前項で述べたように比較法であり、その標準試料は重量法によって正確に調製される。

##### a. 分離 (JIS K 0050 化学分析通則)

用いる分離法の種類により、沈殿法、ガス発生法、電解法等に区分される。

##### b. 乾燥 (JIS K 0050 化学分析通則)

乾燥とは水分を含んだ物から水分を除去する操作をいうが、厳密には水分のみならず揮発性物質のしめりを取り去ることも含まれている。一般に固体の乾燥は気体や液体にくらべて複雑である。固体物質の乾燥には次の方法がある。

- ① 室温で放置して水分を蒸発させる方法
- ② ろ紙または素焼板上での乾燥
- ③ 圧縮による乾燥
- ④ 乾燥剤を入れたデシケーターでの乾燥
- ⑤ 加熱乾燥
- ⑥ 凍結乾燥
- ⑦ 沈殿の乾燥

##### c. 恒量 (JIS K 0050 化学分析通則)

物質の質量を測定することを秤量といい、通常の重量分析では精密天秤または化学天秤が多く用いられており、微量測定の場合には微量天秤 (読み取り限度  $1 \mu\text{g}$ ) が用いられる。

秤量の注意事項は次の通りである。

- ① 天秤室は、温度は  $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 、湿度は 60% 程度が望ましい。
- ② 天秤台が安定であるとともに、振動が伝達しないこと。
- ③ 測定に際しては、正しく着座し、数値読取りの際、必要以上に天秤に接近しない

④超微量の測定の際は、すり合わせふた付きのガラス製秤量びん、白金ざら、白金などの金属性のるつぼに収めて行う。

(2) 容量分析 (JIS K 0050 化学分析通則, JIS K 8005 容量分析用標準試薬, JIS K 8006 試薬の含量試験中滴定に関する基本事項)

容量分析は、滴定分析ともいわれ種々の定量分析法のなかで広く用いられており、重量分析とともに最も基本的な定量法である。

滴定法には化学反応を基にした分類と終点の検出方法による分類がある。前者には、①中和滴定または酸塩基滴定、②酸化還元滴定、③沈殿滴定、④錯滴定、があり、後者には、①指示薬による方法、②沈殿生成あるいは消失による方法、③電位差滴定法、④電導率滴定法、⑤電流滴定、⑥光度滴定、⑦その他に高周波滴定、温度滴定などがある。

留意事項として以下のことが挙げられる。

- a. 試料中の被滴定物質と当量的に等しい量の滴定試薬を含む標準液が添加された点を当量点という (中和滴定の場合は中和点)。実際の容量分析で認められるものは必ずしも理論的な当量点でなく終点とよばれ、両者の差が定量誤差である。
- b. メスフラスコに E (Einguess) と記してあるものは“受用”で標線まで入れた液量が標準温度のときの所定の表示体積になる。  
また、A (Ausguess) と記してあるものは、“出用”で標線まで入れた液を外部に出したときの標準温度での所定の表示体積になる。
- c. 通常 1 滴の体積は 0.03 ml である。
- d. 終点における液量を記録後、更にもう 1/2 ~ 1 滴ほど標準溶液を滴下し、終点を確認するとよい。

(3) 吸光光度法 (JIS K 0115 吸光光度分析方法通則)

試料物質またはその内容に適切な試薬を加えて呈色させ、光電分光光度計または光電光度計を用いて、その溶液の吸光度を測定し、試料中の目的成分の濃度を求める方法である。

留意事項は以下のとおりである。

- ① 適当な呈色反応を得ることが最も重要である。

②通常1%以下の濃度を分析するのに用いられる

③測定に誤差が入り込むことは避けられないが、誤差の原因には装置に原因があるものと、試料溶液に原因があるものがある。異なった装置を用いて同じ測定値を得ようとするときは、それらのスペクトル幅や波長精度、試料が蛍光を出すか、濁っているかに注意する必要がある。

(4) イオン電極法 (JIS K 0512 工場排水試験法, JIS K 0122 イオン電極方法通則)

イオン電極またはイオン選択性電極とは、溶液中の特定イオンに感応して電極電位を示す電極である。この電極電位は特定イオンの活量(または濃度)に関係しているので、溶液中のイオン濃度を選択的に測定することができる。この電極を用いる分析方法をイオン電極法という。

電極の種類には、①固体膜電極、②液膜型電極、③酵素電極、④ガス感応電極、⑤イオン選択性電極、がある。また、電位の測定に際し、試料溶液をスターラーで攪拌しながら行うことが大切である。

希薄溶液中の目的イオン濃度を短時間に測定する場合には、標準添加法を用いてグランプロット法 (Gran's plots) で求める方法がよい。

(5) 原子吸光光度法 (JIS K 0121 原子吸光分析通則)

試料を適当な方法により解離して原子化した蒸気層に、個々の元素に固有の波長をもつ光を通過させると、基底状態にある原子がこの光を吸収する吸光度を光電測光などにより測定して、元素濃度を求める方法である。

測定誤差の要因として次のことが挙げられる。

①標準試料の選択の不適當及び調製の誤り

②分析試料の処理方法と希釈の不適當

③標準液と分析試料溶液の組成や物理・化学的性質の差異

④共存物質による干渉

⑤光源ランプのドリフトと劣化

⑥光源部及び波長選択部の光学系の調整不良

⑦測光部の不安定または調整不良

⑧噴霧器及びバーナーの汚染や目詰まり

⑨可燃性ガス及び助燃ガスの流量や圧力の変動



⑩炎を透過する光束の位置の調整不良

⑪検量線作成の誤り

#### (6) 発光分光分析法 (JIS K 0116 発光分光分析通則)

高周波エネルギーにより発生させたアルゴンの高温プラズマの中心部に溶液試料を注入してイオン化し発光させ、各元素に対応したスペクトル線の中の特定波長の光を回折格子により分光して光の強度を測定する方法である。また、プラズマによって生成したイオンを高感度で分析できる質量分析装置と組み合わせたICP-MSは、多数の元素を極微量域まで分析できる。

検出感度は試料の性状や装置の操作条件によって大きく左右される。このため目的元素や定量しようとする濃度範囲、主成分の種類によって何らかの前処理を行う必要がある。目的元素の濃度や種類により、十分感度が期待できない場合や、主成分元素による妨害が予想されるときは、主成分との分離や濃縮操作等を行い合わせて化学的、物理的形態を整えてから定量操作を行わなければならない場合もある。

#### (7) 赤外分光光度法 (JIS K 0117 赤外分光分析通則)

各波長における赤外線が試料に吸収される量、すなわち吸収スペクトルを用いて、試料中の成分の定性及び定量分析を行う方法である。

留意事項として次のことが挙げられる。

##### ①試料相の状態

同一物質であっても気相、液相、固相のどの状態で測定されたかによってスペクトルが若干変化する。

##### ②溶媒

溶液のスペクトルを測定するとき、用いた溶媒の種類によって吸収が変動する。

##### ③濃度及び温度

同じ溶媒でも濃度及び温度が変化すると、会合状態が変わってスペクトルが変動する。

##### ④分子の内部構造

原子団の電子状態は、隣接する原子または原子団の種類によりかなり変化し、したがって、その特性吸収の位置も若干変動する。また、原子団の内の原子

の質量や分子内で、他の原子団とのカップリング効果によっても影響を受ける。

(8) イオンクロマトグラフィー (JIS K 0124 高速液体クロマトグラフ分析のための通則)

溶液試料を、イオン交換樹脂が充填されている分離カラムを通過させているイオン種を分離し、各イオン種をそれぞれ単独に含む溶液の電気伝導度 (または吸光度、酸化還元電流) を測定することにより、イオン種の濃度を定量する方法である。

(9) ガスクロマトグラフィー (JIS K 0114 ガスクロマトグラフ分析通則, ASTM; Index of Mass Spectral Data)

高純度窒素ガス等のキャリアーガスを移動相として、気体試料または液体試料を気化させて、充填剤を固定相とした分離カラム内に展開させ、試料中の各成分と固定相との親和力 (分配計数等) の大小により分離カラム内の移動速度に差異を生じさせ、各成分を分離し、検出器で検出して、定性または定量分析を行う方法である。適当な充填剤と検出器を選択することにより、多くの有機化合物、有機金属化合物の分析に適用される。

この分離カラムで分離した各成分を、インターフェイスで濃縮して真空下のイオン室でイオン化を行い、分析器でイオン線をつくって質量スペクトルを得ることにより物質が同定される。この方法がGC-MSである。このスペクトルの解析は煩雑で、迅速かつ有効に処理するためには電子計算機の使用は不可欠である。これがGC-MS-COMである。この代表的なものが米国環境庁 (EPA) が開発した検索システムである。検索結果は可能性の高い順に、Similarity Index (0-1) で打ち出されてくる。

### 3.5.3 測定分析結果の評価

#### (1) 共同実験

共同実験とは、共通の試料について複数の機関がひとつの特性を測定することをいい、これによって客観的で信頼性の高い判断を得ようとするものである。共同実験の目的を大別すると次の3つとなる。

① 測定値の確定

② 測定法の確立・測定法の精度の調査

### ③測定者の測定技術の向上

#### a. 統一精度管理調査

多数の機関を対象としてその分析結果を比較する方法である。これは同一の標準試料を多数の対象分析機関に送付して分析させ、その結果を比較検討する方法として最も有効である。

#### b. クロスチェック

試料の一部を分取し、自らか、あるいは2～3の第三の機関に委託して、測定分析結果が妥当であったかどうかをチェックする方法である。

### (2) 自己管理

自己管理とは、研究所内における測定データの自主的な精度管理である。管理の3要素として次のことが挙げられる。

①指標 目的を明確に定め、その目的を具体的・科学的・計量的に表現すること。

②認識 目的を達成するための要因を洗いだし現状を把握すること。

③制御 目的を達成する具体的方法を考えて実行すること。

#### a. 全体的な精度管理

##### (a) 標準、基準の設定

##### ①物質的標準化

標準物質、標準試料、基準試料の管理

##### ②技術的標準化

測定方法に標準化されていない操作基準、動作基準を定める。測定の過程、例えば試料採取→化学前処理→測定の各段階に自動化・計装化を取り入れたりする。

##### ③事務的標準化

帳票の標準化である。試料の受付から、測定を行い、報告する全過程を貫いて、帳票を介して多数の分担業務が連結され、帳票によって依頼、連絡、指示、記録、報告を行うものである。

##### (b) 変動要因の認識

精度管理の実効をあげるためには、変動要因がどこに存在しているかを大局的

に把握し、数多くの要因の中でどれが最も寄与が高いがをつかんで対策することが必要である。

(c) 誤差制御の体制

精度管理は、自主管理、自己管理の意欲をもって機能することが望ましい。そのためには、統計的な考え方に基礎をおく誤差の認識と変動の理解が必要である。

b. 統計的な精度管理

(a) 測定データの統計的表現

データを測定する者と使う者、測定を管理する者とされる者、データによって監視する者とされる者の共通の言葉と共通の尺度が統計的表現である。

(b) 測定データの統計的認識

誤差のないデータが価値のあるものとする考え方は誤りである。誤差をとまわらない測定はあり得ないのであり、変動の姿を見極めることでしか真値をうかがう手段はないのであって、変動こそ真値の母床なのである。

(c) 測定データの統計的処理

統計的処理の基本は検定と推定であり、これを分析に例えるなら定性と定量に相当する。

①測定値の処理

数値の丸め方、測定値の丸め方に関する規定

②測定値の判定

測定値の許容差と破棄に関する規定

③測定値の表示

i. 定量限界が定められている場合

- ・測定値が定量限界以下のときは“検出されない”と表示
- ・測定値が定量限界以上のときは、定量限界のけたまで表示
- ・定量限界以上の有効数値の表示のけたは、原則として2けたとする

ii. 定量限界が定められていない場合

- ・測定値の標準偏差にもっとも近い1の倍数または約数のけたまで表示
- ・表示のけたは原則として2けたとする

## 引用文献

- 1) JIS K3802-1989 "Technical terms for membrane and membranes processes"
- 2) JIS K3805-1990 "Testing methods for solute rejection and water flux of reverse osmosis membrane element and module using aqueous solution of various solutes"
- 3) ASTM D4194-89 "Standard test methods for operating characteristics of reverse osmosis devices"
- 4) ASTM D4516-85 "Standard practice for standardizing reverse osmosis performance data"
- 5) Japan Standard Association, Textbook for explanation meeting of JIS amendment (membrane and membrane processes), 1990
- 6) ASTM D4195-88 "Standard guide for water analysis for reverse osmosis application"
- 7) ASTM D4472-89 "Standard guide for record keeping for reverse osmosis systems"
- 8) ASTM D3739-88 "Standard practice for calculation and adjustment of Langelier Saturation Index for reverse osmosis"
- 9) ASTM D4582-86 "Standard practice for calculation and adjustment of Stiff and Davis Stability Index for reverse osmosis"
- 10) ASTM D4692-87 "Standard practice for calculation and adjustment of sulfate scaling salts ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$ ) for reverse osmosis"
- 11) ASTM D4993-89 "Standard practice for calculation and adjustment of silica ( $\text{SiO}_2$ ) scaling for reverse osmosis"
- 12) Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed., APHA-AWWA-WPCF, 1989
- 13) Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology.

vol. 11.01-11.02 (Water), American Society for Testing Materials,  
1991

- 14) JIS K0101-1991
- 15) JIS Z8802 "pH Meter"
- 16) JIS K019-K022 "pH Standard Solution"
- 17) ASTM D2277-86 "Standard practice for determination of precision and bias of applicable methods"
- 18) ASTM D3856-88 "Standard guide for good laboratory practices in laboratories engaged in sampling and analysis of water"
- 19) Ken'ichi Ikeda, "Separation by polymer membrane", Chemical Instrument, 88-96, Nov. 1990
- 20) T. Yamabe, "Cleaning of membrane instrument" Piping and Instrument, 46-52, Jun. 1991
- 21) ASTM D1245-84
- 22) H. Fukushima, "Electron beam microanalysis", 4, 267, Nikkan Kogyo, 1987
- 23) Hideo Tsuge, et al, "Relationship between MF value and suspending substances in seawater", Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, vol. 35, 140-148, 1981
- 24) A. Adin, et al, Desalination, vol. 58, 227, 1986
- 25) Yoshiyasu Kamiyama, "Cleaning of Separation Membrane", Spring Edition for Design of Cleaning Apparatus, Kindai Henshusha, 1987
- 26) Yoshiharu Izumi, et al, "Guidebook of Mechanical Analysis", vol. 3, 113, Kagaku Dojin, 1980
- 27) Hideo Iwahashi, et al, "Operation of the world largest RO Sea Water Desalination Plant", Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, vol. 44, 147-151, 1990
- 28) Yuichi Kunisada, "Sea Water Desalination by RO Process", Journal of Membrane Application Technology, 108, Chemical Industry Associa-