

## PhotoLab® 7600 UV-VIS による光学試薬を使用しない(OptRF)方法

### 測定法

#### OptRF 測定の準備

OptRF 法の用途、最適化、および制限の詳細を下記に記載します。

1 OptRF 測定メニューを開いてください。

2 測定法を選択します。

3 ゼロ調整を実行します。

ゼロ調整には、水晶セルを使用してください。

考えられる限り最高の測定精度を得るために、試料の測定に使用するまさにそのセルについてゼロ調整を実施することを推奨します。

OptRF 法による測定を続ける場合、ゼロ調整は有効性を維持します。ゼロ調整は、OptRF 測定メニューを終了した場合に限り無効になります。

4 必要な場合、試料を希釈して希釈倍数を入力してください。

硝酸および亜硝酸塩の濃度が濃い場合、試料を希釈し希釈倍数を入力してください。必要な希釈は、測定項目に応じて異なる場合があります。

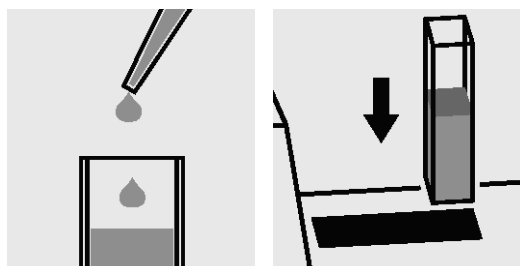
5 ユーザー校正を実施してください(生の値[#]と基準値を測定して入力します)。

この方法は、ユーザー校正を伴う現在の試料マトリクスに最適化されています。

自治体下水道の浄水プラントの試料マトリクスに対応しない試料は、「不適切なマトリクス」に割り当てられます。

溶存 COD: 基準測定のために試料を濾過する場合でも、必ず濾過されていない試料を使って OptRF 測定を実施します。

#### OptRF 測定を実施します



ピペットで試料を取り、10mm 水晶セルに入れます。

セルを光度計セルシャフトに挿入し、測定を開始してください。

6 必要ならば、同じまたは異なる OptRF 測定法を使って新しい測定を開始します。

## 測定操作への OptRF 法の採用

水溶性試料の OptRF 測定は、試薬を使用せずに紫外線範囲 200~390 nm での直接特殊吸光度測定値をもとにします。測光したスペクトラムは、全波長範囲で評価されます。濃度の値は、複雑なアルゴリズムまたは評価モデルを使って算出され、OptRF 法と同様に光度計に保存されます。使用できる OptRF 法は、利用方法と測定位置に加えて関連する測定項目によって決まります。

## 測定項目と利用方法の範囲

現時点で利用できる OptRF 法は、使用範囲「公共下水道浄水プラントの出口」用に開発され最適化されており、標準溶液の測定値を基準とする下記の測定項目と測定範囲で構成されています。

OptRF 測定法	パラメータ	標準溶液の測定値を基準とする測定範囲
3001 CODt_H_Outlet_10	COD <sub>total</sub> <sup>a</sup>	0~75mg/l
3002 CODs_H_Outlet_10	COD <sub>dissolved</sub> <sup>b</sup>	0~75mg/l
3003 NO3_H_Outlet_10	NO3-N	0~3.0mg/l
3004 NO2_H_Outlet_10	NO2-N	0~4.0mg/l

a COD<sub>total</sub>: 試料の粒子状の物質と溶解した物質が計算に入れられます。

b COD<sub>dissolved</sub>: 試料の粒子状の物質と溶解した物質が計算に入れられます。測定値に対する粒子状物質の影響は、自動的に補正されます。基準測定のために試料を濾過する場合でも、必ず濾過されていない試料を使って OptRF 測定を実施します。

プラントごとに排水の組成が異なるため、さまざまパラメータの測定範囲が、標準液用に引用されている測定範囲より大きいことも小さいこともあります。また、ユーザー校正(セクション「OptRF 測定値のユーザー校正」)も、実際の試料の測定範囲の限界に影響することがあります。

また、OptRF 法は、一部の表面水のような同じようなマトリックスを持つ試料にも使用できます。ただし、これは、セル試験セットのような基準操作付きのユーザー試験に合わせて個別に検証しなければなりません(「測定品質の最適化と評価」セクション参照)。

選択した OptRF 法が使用可能である場合、この方法はユーザー校正を使用して最適化することもできます。

## 測定値の限界

粒子、濁度など、および物質構成が大きく異なる試料などの干渉効果のため、各 OptRF 法は特定の試料組成(試料マトリックス)にしか適していません。

一般に、水溶性試料の吸光物質のみが指定されます。砂糖、アルコールなどの物質は、総 COD のパラメータを大きくしますが、スペクトラム測定では判定できません。

また、濁度の大きい溶液の測定は、非常に高い吸光度や沈殿作用のような負の影響のため、制限されるか不可能です。

## 複数パラメータ - さまざまな希釈度 - の同時測定

評価モデルによっては、スペクトラムの波長実測値の重み付けが、各種パラメータごとに異なります。あるパラメータの特定の波長の最大許容吸光度を超えた場合、このパラメータの評価は信頼性を失います。試料は、信頼性の高い測定のために希釈しなければなりません。

測定済み試料の一部パラメータの濃度が高すぎるために吸光度の値が大きくなりすぎる場合、[Dilution](希釈)のメッセージが自動的に生成されます。

この場合、この方法のための最適の希釈を決定するため、各 OptRF 法専用の希釈系列を確立してください。試料の組成に応じて、さまざまな方法に対するさまざまな希釈が必要になります (COD、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N など)。

さまざまなパラメータに対してさまざまな最大許容吸光度が存在するため、各パラメータの測定について同じ試料について複数の希釈レベルが必要になる場合があります (以下の例を参照: 排水処理浄化プラントの排水口からの試料のスペクトラム)。

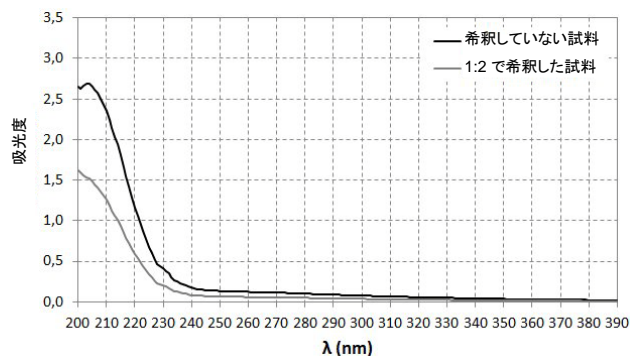
### 例 1

COD 濃度: 約 18mg/l  
硝酸濃度: 約 4mg/l NO<sub>3</sub>-N

COD の判定は、希釈していない試料で実施できます。硝酸の測定には、試料を 1:2 (1+1) で希釈する必要があります。

試料出口 WWTP: 18mg/l COD、4mg/l NO<sub>3</sub>-N

- CSB 測定値: 希釈しない試料を使用可能
- NO<sub>3</sub>-N 測定値: 試料は 1:2 で希釈が必要



- 希釈していない試料のスペクトラム (COD 測定用)
- 希釈率 1:2 の試料のスペクトラム (NO<sub>3</sub>-N 測定用)

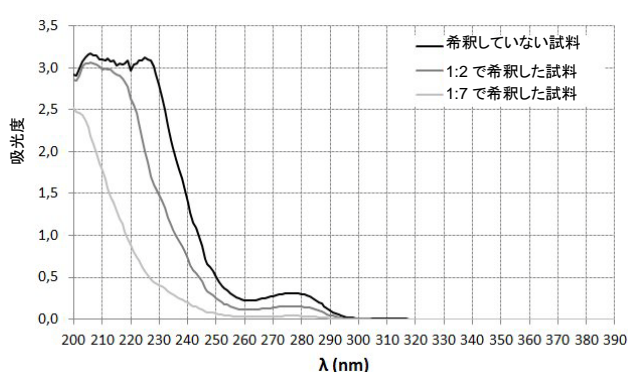
### 例 2

COD 濃度: 約 60mg/l  
硝酸濃度: 約 20mg/l NO<sub>3</sub>-N

COD 濃度が比較的高い場合、試料の COD 濃度は測定範囲内にあっても、COD 値の決定のためにも 1:2 (1+1) の希釈率が必要な場合があります。試料の硝酸濃度を決定するためには、1:7 (1+6) の希釈率が必要になります。

試料出口 WWTP: 60mg/l COD、20mg/l NO<sub>3</sub>-N

- COD 測定値: 試料は 1:2 で希釈が必要
- NO<sub>3</sub>-N 測定値: 試料は 1:7 で希釈が必要



- 希釈していない試料のスペクトラム
- 希釈率 1:2 の試料のスペクトラム (COD 測定用)
- 希釈率 1:7 の試料のスペクトラム (NO<sub>3</sub>-N 測定用)

## 測定値の最適化と評価

OptRF 法はそれぞれ、試料マトリックスの変動の一定の限界内にも適用可能です。たとえば、季節 (硝酸値の増加など) や通常とは異なる物質の排出により、マトリックスの変動が発生することがあります。OptRF 法では、ユーザー校正によって特定の使用場所 (排水浄化プラントなど) とその時点での試料組成に最適化することができます。

## OptRF 法のユーザー校正

OptRF 法の測定を使用する場合、必ず、測定値がユーザー校正なしで使用可能かどうかを確認してください。そのためには、さまざまな濃度 (可能なら予想測定範囲全体を通じての濃度) の試料を測定しますが、それぞれ OptRF 法測定値と基準測定値がなければなりません (2 重測定によるセル試験セットなど)。通常、測定範囲の全体は、短期間の一連の測定値では測定と確認ができません。したがって、対応する試料の個別の測定結果の一

覧を作成する必要があります。ここで COD<sub>total</sub> の例で示したとおり、この一覧には、その OptRF 法測定値の生の値 [#]、基準値、およびサンプリング日時を含んでいなければなりません。

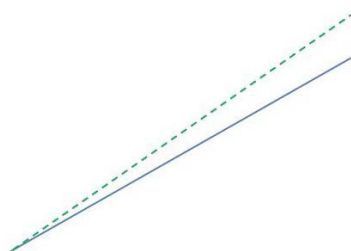
サンプリング日時		OptRF 法の生の値 [#]	基準値
日付	時刻	COD <sub>total</sub> (mg/l)	COD <sub>total</sub> (mg/l)
2015/04/03	07:30	23.5	26
2015/04/03	9:15	28	32
2015/04/05	16:30	13.5	15
2015/04/06	14:20	19	23
...			

互いに対応する生の値と基準値は、値ペアと呼ばれます。

2 種の異なる測定法の結果が互いに大きく異なっている場合、OptRF 法測定値の 1 点校正または 2 点校正を実施して、可能なかぎり最高の正確さに到達しなければなりません。

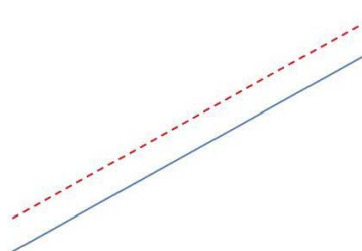
1 点校正では、特性曲線の傾きが変化する一方、2 点校正では特性曲線の傾きと軸切片(2 曲線間の距離)を適合させることができます(例を参照)。

#### 例 1



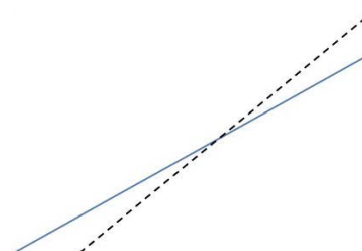
1 点校正: 測定範囲の終わりの値ペアの変更(2 番目の値ペア)

#### 例 2



2 点校正: 両方の値ペアの変更、2 曲線間の距離の修正

#### 例 3



2 点校正: 両方の値ペアの変更、傾きの修正

低い方の測定範囲または高い方の測定範囲の一方が大きくずれている場合、ずれている方の測定範囲のみに 1 点校正を実施すれば通常は十分です。しかし、値の相違が全測定範囲にわたっている場合、または支距がある(平行にずれている)場合は 2 点校正を実施しなければなりません。平行のずれは、生の値と基準値との差が一定であることから判別できます。



生の値 [#] が負である場合、スペクトラムの評価後に表示できます。しかし、負の濃度の値はあり得ません。生の値として負の値が表示されている場合は、算出濃度は自動的にゼロにセットされます。

ユーザー校正中、生の値 [#] が負であれば、濃度値「0」に調整するのではなく、低い値ペアにマイナス符号を付して入力しなければなりません。

ユーザー校正が問題なく終了した後、ときどき、OptRF 法測定値を基準値に照らして確認することを推奨します。これは、一方では可能な場合にプラントまたは測定場所の最適化をさらに推し進めるためであり、他方では、新たなユーザー校正によって変化の可能性がある水マトリックスを特定しさらに正確な濃度測定を確保するためでもあります。

## 1 点校正の実行

OptRF measurement		16.01.15 9:52
	Raw value	Reference value
Value pair 1	0.00 #mg/l	0.00 #mg/l
Value pair 2	5.00 #mg/l	6.00 #mg/l
Reset all		
Back	Reset entry	Apply

1 点校正を行うには、測定範囲の始点または終点からの適切な値ペアを入力フィールドに入力します。もう一方の値ペアは変更しません。この例では、大きい方の値ペア(値ペア 2)を入力しています。これにより、特性曲線の傾きだけが変化し、曲線間の距離は変化しません。

## 2 点校正の実行

OptRF measurement		16.01.15 9:52
	Raw value	Reference value
Value pair 1	0.73 #mg/l	1.25 #mg/l
Value pair 2	5.00 #mg/l	6.00 #mg/l
Reset all		
Back	Reset entry	Apply

2 点校正では、対応する値ペアを選択することで、傾きと 2 曲線間の距離の一方または両方を調整し、特性曲線を最適化できます。

ここでは、低い方の値(値ペア 1)と高い方の値(値ペア 2)を入力して、ユーザー校正を実行します。

ユーザー校正の実施方法の詳細は、機能説明に記載されています。

### 例 1: 公共下水道浄化プラントの排水口での COD<sub>total</sub> 測定値

サンプリング		OptRF 法の生の値 [#]	基準値
日付	時刻	NO3-N (mg/l)	NO3-N (mg/l)
2015/03/03	7:30	23.5	26
2015/03/03	9:15	28	32
2015/04/05	16:30	13.5	15
2015/04/05	14:20	19	23

...

この例では、下記の値ペアによる OptRF 法 3001 COD<sub>t</sub>\_H Outlet 2 点ユーザー校正を推奨しています。

	OptRF 法生データ [#]	基準値
	COD <sub>total</sub> (mg/l)	COD <sub>total</sub> (mg/l)
値ペア 1	13.5	15
値ペア 2	28	32

例 2: 公共下水道浄化プラントの排水口での NO<sub>3</sub>-N 測定値

サンプリング		OptRF 法の生の値 [#]	基準値
日付	時刻	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)
2015/03/03	07:30	12.1	10
2015/03/10	9:15	9.2	7
2015/04/01	16:30	7	5
2015/04/15	14:20	3.1	1

...

約 2mg/l NO<sub>3</sub>-N の濃度オフセットのこの例では、下記の値ペアによる OptRF 法 3004 NO<sub>3</sub>\_H\_Outlet 2 点ユーザー校正を推奨しています。

	OptRF 法の生の値 [#]	基準値
	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	NO <sub>3</sub> -N (mg/l)
値ペア 1	3.1	1
値ペア 2	12.1	10

## 測定品質の評価

OptRF measurement	16.01.15 9:52
[ZERO 16.01.15 9:51]	
[MQ 1]	
<b>2.3</b> mg/l	
Raw value: #2.0 mg/l	
3003:NO <sub>3</sub> _H_Outlet 10 mm	NO <sub>3</sub> -N 0.0 - 3.0 mg/l
Setup	Method list: Citation form

ディスプレイには、測定値に加えて、測定品質 (MQ) の評価番号が表示されています。

評価番号 (1~4) により、OptRF 法評価モデルの現在の試料マトリックスへの適合の度合いについて、情報が得られます。評価モデルの試料マトリックスへの適合度が高ければ高いほど、測定値の質が高くなります。

評価番号の決定のため、記録されたスペクトラムが、ユーザー校正を考慮に入れることなく評価されます。

評価番号	意味
MQ 1	優良な測定品質
MQ 2	良好な測定品質
MQ 3	十分な測定品質
MQ 4	不十分な測定品質、測定値が無効、"Unsuitable matrix" (不適切なマトリックス) の表示



ユーザー校正は計算された濃度値を最適化します。しかし、決定された評価番号は、ユーザー校正の影響を受けません。

## OptRF 法測定値のエラーの特性と発生源

OptRF 法では、測定の前準備と実行の仕方が測定値に大きな影響を及ぼします。下記のようなエラー発生源を除去するよう確実に期してください。

### 異物、粒子、および気泡。

濁度が非常に高い試料または気泡のある試料(ピペット操作が迅速すぎた場合の試料など)は、吸光度が高くなる原因となり、結果的に測定値が不正(高すぎる)になるか、メッセージ "Unsuitable matrix"(不適切なマトリックス)が表示されます。

溶存 COD: 基準測定のために試料を濾過する場合でも、必ず濾過されていない試料を使って OptRF 測定を実施します。

### 水晶セル

セルは清浄で傷がなく、光を通さない側面がなければなりません(自動セル認識)。

水晶セルが非常に汚れている場合、優良実験室規範に従い、小型のブラシおよび/またはエタノールや Edisonite などの適切な洗浄剤を使用して洗浄しなければなりません。

### ゼロ調整

適切な測定結果を得るために、必須のゼロ調整を行い、試料を同じセルと同じ方向で測定しなければなりません。優良実験室規範によれば、ゼロ調整には窒素と COD が含まれていない水を使用しなければなりません(滅多に使用しないイオン交換機からのバクテリアまたは藻の侵入などに注意)。

### ユーザー校正の失敗

測定対象の試料が、利用環境に対応する試料であり、その必須のパラメータの濃度が OptRF 法測定値と適切な基準値から即座に決まるということを確認してください。

セル試験セットの実施中の既知のエラー発生源は除去しなければなりません(試料調整、ピペット取り出し量など)。優良実験室規範に従って、測定は少なくとも2重でなければならず、制御基準を慎重に検討しなければなりません。このようにして、外れ値が特定でき、測定値の妥当性が確保され、あり得る限り最高の測定精度を達成できるのです。基準値の決定については、値が、使用する試験セットの測定範囲の中央になければなりません。

ユーザー校正については、必ず適切な値ペアを選択してください。生の値 [#] が負になっている場合、低い値ペアにマイナス符号を付けて入力しなければなりません(「OptRF 法測定値のユーザー校正」セクション参照)。

### 水マトリックスの季節による機能

硝酸値が高い場合(冬期など)、使用中の方法により異なる結果とメッセージが得られる場合があります。さらに、パラメータによって、またユーザー校正による最適化に加えて、より高い希釈が必要になることがあります。こうした希釈度合いは、各方法に応じて部分的に異なる場合があります。