

明 細 書

発明の名称： 尿素の分析方法及び分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、試料液中の尿素の定量に適した分析方法及び分析装置に関する。

背景技術

[0002] 水中の微量の尿素を精度よく分析し定量することに対する要求がある。例えば、純水製造システムによって原水から純水を製造する場合、純水製造システムを構成するイオン交換装置や紫外線酸化装置では原水中の尿素を除去することが困難であるため、予め尿素を除去した原水を純水製造システムに供給する必要がある。尿素の除去方法として、次亜臭素酸を生成する薬剤を原水に加えて次亜臭素酸により尿素を選択的に酸化する方法が知られているが、次亜臭素酸を生成する薬剤も純水製造システムに対する負荷となるので、薬剤投入量は少なければ少ない方がよい。したがって、原水中の尿素濃度を定量して尿素処理の必要性を判断し、処理が必要な場合は適切な薬剤を投入することが望まれている。さらに、純水製造システムから得られた純水中の尿素濃度を測定することについても要求がある。

[0003] 尿素の定量法としては、ジアセチルモノオキシムを用いた比色法に基づく定量法、例えば、衛生試験法（非特許文献１）に記載された方法などがよく知られている。ジアセチルモノオキシムを用いる比色法では、反応を促進するなどの目的で他の試薬を併用することができる。反応を促進させる目的などで併用される試薬の例としては、アンチピリンと硫酸との溶液、塩酸セミカルバジド水溶液、塩化マンガンと硝酸カリウムとの水溶液、リン酸二水素ナトリウムと硫酸との溶液などが挙げられる。アンチピリンを併用する場合には、ジアセチルモノオキシムを酢酸溶液に溶解させてジアセチルモノオキシム酢酸溶液を調製し、アンチピリン（１，５－ジメチル－２－フェニル－３－ピラゾロン）を例えば硫酸に溶解させてアンチピリン含有試薬液を調製

し、試料水に対してジアセチルモノオキシム酢酸溶液とアンチピリン含有試薬液とを順次混合し、波長460nm付近での吸光度を測定し、標準液との対照によって定量を行う。

[0004] ジアセチルモノオキシムを用いた比色法による尿素の定量方法は、例えば水泳用プール水や公衆浴場水における尿素の定量を目指して意図されたものである。純水製造プロセスに供給される原水などにおける尿素の定量を行うには感度が悪い。そこで特許文献1は、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法に基づきながらフローインジェクション分析を適用して吸光度を測定することにより、試料水中の微量の尿素濃度の連続的にモニタリングするためにppb以下から数ppmの濃度範囲で試料水中の尿素を連続的にオンラインで定量する方法を開示している。

[0005] ここでフローインジェクション分析について説明する。フローインジェクション分析では、液体の連続した流れを細い管の中に形成し、そこに試料液を注入して試薬との反応を生じさせ、管の末端部において反応生成物濃度を測定する。反応が起きる場である細い管は、一般に反応コイルと呼ばれる。このようなフローインジェクション分析は、上述したような尿素濃度の定量のほか、試料液中のさまざまな目的物質の定量分析などに広く用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-338099号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：日本薬学会編、衛生試験法・注解1990. 4. 1. 2. 3 (13) 1 (1990年版第4刷付追補(1995)、p1028)、1995年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] フローインジェクション分析などの定量手法により試料液中の尿素を目的物質として定量を行うときに、安定して定量を行えないことがある。例えば、特許文献1に記載される方法によって試料水中の微量の尿素の定量を行うときには、試料水によっては安定して尿素の定量を行えないことがあり、時には、尿素を含まないことが既に分かっている試料水に対しても尿素が含まれているかのような結果が得られることがある。

[0009] 本発明の目的は、試料液中の尿素を安定して定量することができる分析方法及び装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に基づく分析方法は、試料液中の尿素を定量する分析方法であって、逆浸透膜を有する膜装置及びイオン交換体を有するイオン交換装置の少なくとも一方によって試料液を前処理する前処理工程と、前処理された試料液中の尿素を分析する分析工程と、を有する。

[0011] 本発明の分析装置は、試料液中の尿素を定量する分析装置であって、試料液を前処理する前処理手段と、前処理された試料液中の尿素を分析する分析手段と、を有し、前処理手段は逆浸透膜を有する膜装置及びイオン交換体を有するイオン交換装置の少なくとも一方を備える。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、試料液中の尿素を安定して定量することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施の一形態の分析装置の構成を示す図である。

[図2]本発明の別の実施形態の分析装置の構成を示す図である。

[図3]本発明のさらに別の実施形態の分析装置の構成を示す図である。

[図4]実施例7における通水日数とピーク強度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 次に、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。最初に、

本発明を完成するにあたって本発明者らが得た知見について説明する。フローインジェクション分析における検出手法として、使用する試薬と目的物質とに応じた特定波長での吸光度を測定することが広く行われているが、本発明者らは、試料液中の何らかの妨害物質が試薬と反応して生成した成分が吸光度測定を妨害することがあること、試料液をイオン交換体により処理することによって吸光度測定への妨害を抑制できることを見出した。

[0015] さらに、本発明者らは、尿素の定量を行う場合に試料水中に含まれるフミン質類などの有機窒素化合物が妨害物質となることと、これらの妨害物質は逆浸透膜を有する逆浸透膜装置またはイオン交換体を有するイオン交換装置によって除去できることを見出した。例えばジアセチルモノオキシムを用いる比色法に基づいて尿素の定量を行なう場合、波長460nm付近の吸光度を測定するが、フミン質類などの有機窒素化合物も波長460nm付近に吸収を有するため、尿素の定量における妨害物質になるものと考えられる。なお尿素自体も有機窒素化合物であるので、尿素を分析の目的物質とするときに本明細書において妨害物質としての有機窒素化合物に言及するときは、尿素は含まれないものとする。

[0016] 図1は、本発明の実施の一形態の分析装置の構成を示している。ここでは、純水製造に用いる原水、あるいは純水を試料水とし、この試料水に含まれる微量の尿素をオンラインで連続的に定量する場合を例に挙げて、本発明を説明する。もちろん、本発明において尿素の定量対象とする試料水は、純水製造に用いる原水に限られるものではない。例えば本実施形態の分析装置は、何らかの水処理システムに接続して水処理システムからの水を測定対象とすることができる。純水製造装置も水処理システムの一つであるといえる。本実施形態の分析装置は、大別すると、試料水の前処理を行なう前処理部50と、前処理された試料水中の尿素を分析して定量する分析部20と、を備えている。

[0017] 図1に示されるように、純水製造に用いる原水のライン40が設けられており、このライン40では、原水が図において矢印で示すように送水されて

いる。原水のライン４０から分岐する配管４１が設けられている。配管４１は、原水から分岐した試料水を前処理部５０に送るものである。前処理部５０は、配管４１を介して前処理部５０に供給された試料水を圧送するポンプＰ５と、試料水中の粒子状の不純物を除去するフィルタ５１と、膜装置５２と、を備えている。フィルタ５１はポンプＰ５の出口に設けられている、フィルタ５１を通過した試料水が膜装置５２に供給される。膜装置５２は、逆浸透（ＲＯ）膜である膜５３を備えており、逆浸透膜装置として構成されている。膜装置５２からは、膜５３を透過せずに不純物濃度が高められた試料水である濃縮水と、膜５３を透過することにより不純物濃度が低下した試料水である透過水とが排出される。本実施形態では、前処理された試料水は透過水である。逆浸透膜である膜５３の塩化ナトリウムに対する塩阻止率は、後述する実施例からも明らかになるように、９９％以下であることが好ましい。逆浸透膜の塩阻止率の下限は、フミン質類などを効果的に除去できるものであれば特に定められるものではないが、一例として、５０％以上とされる。

[0018] 膜装置５２の透過水の配管からは、前処理された試料水を分析部２０に送るための試料水配管２１が分岐しており、試料水配管２１は、原水から分岐した試料水の配管であり、そこには開閉弁２２と流量計Ｆ１とが設けられている。

[0019] 試料水配管２１の先端には、サンプリング弁１０が設けられている。サンプリング弁１９は、インジェクター、インジェクション弁ともいわれる。サンプリング弁１０を含めてサンプリング弁１０から下流の部分が分析部２０である。分析部２０は、フローインジェクション分析（ＦＩＡ；flow injection analysis）装置としての構成を有して試料水中の尿素的の定量を行なう。

[0020] サンプリング弁１０は、ＦＩＡ法において一般的に用いられる構成のものであり、六方弁１１とサンプルループ１２とを備えている。六方弁１１は、図示丸付き数字で示される６個のポートを備えている。試料水配管２１はポート２に接続している。また、キャリア水が供給される配管２３がポート６

に接続し、ポンプP 4を介して試料水を排水するための配管2 5がポート3に接続している。ポート1とポート4との間には、所定容量の試料水を採取するためのサンプルループ1 2が接続している。ポート5には、サンプリング弁1 1の出口となる配管2 4の一端が接続している。キャリア水は、尿素を実質含まない水であり、例えば純水である。キャリア水は、配管1 9を介してポンプP 1に供給され、ポンプP 1から配管2 3を介してポート6に向けて送液されている。尿素の連続的な定量を行うときは、開閉弁2 2を常時開とし、ポンプP 4を常時駆動することにより、試料水配管2 1からサンプリング弁1 0に向けて試料水が常時流れるようにする。

[0021] 六方弁1 1においてポートXとポートYとが連通することを(X-Y)と表すこととすると、六方弁1 1は、(1-2)、(3-4)、(5-6)である第1の状態と、(2-3)、(4-5)、(6-1)である第2の状態とを切り替えられるようになっている。図1において、第1の状態でのポート間の接続関係は実線で示され、第2の状態でのポート間の接続は点線で示されている。第1の状態においてキャリア水は、配管2 3→ポート6→ポート5→配管2 4と流れてサンプリング弁1 0から下流側に流出する。試料水は、試料水配管2 1→ポート2→ポート1→サンプルループ1 2→ポート4→ポート3と流れて配管2 5から排出される。この第1の状態から第2の状態に切り替わると、試料水は、試料水配管2 1→ポート2→ポート3と流れて配管2 5から排出され、また、キャリア水は、配管2 3→ポート6→ポート1→サンプルループ1 2→ポート4→ポート5→配管2 4と流れ、下流側へ流出する。このとき、第1の状態であったときに既に流入してサンプルループ1 2内を満たしている試料水は、キャリア水に先立ってポート5から配管2 4へと流れ込み、サンプリング弁1 0の下流側へと流れる。配管2 4に流れる試料水の体積は、サンプルループ1 2によって規定される。したがって、第1の状態と第2の状態とを繰り返し切り替えることによって、例えば六方弁1 1を図示矢印方向に回転することによって、所定容量の試料水を繰り返して配管2 4に送り込むことができる。第1の状態と第2の状態との切

り替えは、反応に必要な滞留時間や、検出器 3 2 で尿素が検出されるまでの時間を考慮して、所定の時間ごとに行うことができる。また、検出器 3 2 に導入した試料水が検出器 3 2 から排出されたことを検知して切り替えを行うこともできる。このように、第 1 の状態と第 2 の状態との切り替えを自動的に行うようにすることで、尿素を連続的に定量することができる。

[0022] 分析部 2 0 では、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法による尿素の定量に対して F I A 法を適用する。そのため、尿素の定量に用いる反応試薬として、ジアセチルモノオキシム酢酸溶液とアンチピリン含有試薬液を使用する。以下の説明では、ジアセチルモノオキシム酢酸溶液を試薬 A とも言い、アンチピリン含有試薬液を試薬 B とも言う。ここではジアセチルモノオキシムと併用される試薬としてアンチピリン含有試薬液を用いる場合を説明するが、ジアセチルモノオキシムと併用される試薬はアンチピリン含有試薬液に限定されるものではない。試薬 A 及び試薬 B は、それぞれ、貯槽 4 1, 4 2 に貯えられる。

[0023] 本発明者らは、これらの試薬を調製後、尿素の連続定量のために長期間、例えば数日間以上にわたって室温に保持した場合に吸光度測定でのピーク強度が低下すること、及び、このピーク強度の低下は試薬、特に試薬 B を冷蔵することにより防ぐことができることを見出している（国際公報第 2 0 1 8 / 1 8 6 1 0 4 号参照）。安定した定量を行うためには吸光度測定でのピーク強度が低下しないことが好ましいので、本実施形態の分析装置では、貯槽 4 1, 4 2 を冷蔵部 4 0 内に設けている。試薬 A はジアセチルモノオキシムを酢酸溶液に溶解させて調製されるが、冷蔵部 4 0 を設ける場合には、調製自体を貯槽 4 1 で行う、あるいは、試薬 A をその調製後、貯槽 4 1 に貯えるようにする。同様に、試薬 B は、アンチピリンを例えば硫酸に溶解させて調製されるが、調製自体を貯槽 4 2 で行う、あるいは、試薬 B をその調製後、貯槽 4 2 に貯えるようにする。冷蔵部 4 0 は、貯槽 4 1, 4 2 を遮光するとともに、貯槽 4 1, 4 2 を冷却し、これによって、貯槽 4 1, 4 2 内の試薬 A、試薬 B の温度を 2 0 °C 以下、好ましくは 3 °C 以上 2 0 °C 以下、より好ま

しくは5℃以上15℃以下に維持する。なお、試薬Aを貯える貯槽41については、遮光保管できるものであれば、必ずしも冷蔵部40内に配置する必要はない。試薬の冷蔵温度は、5℃未満であっても、試薬において結晶の析出が生じなければ差し支えない。衛生試験法（非特許文献1）には、アンチピリンを硫酸に溶解させたアンチピリン硫酸溶液について、褐色瓶に保管すれば2～3箇月は使用できることと、結晶が析出し室温に戻しても再溶解しないため冷蔵保管は適さないことが記載されているが、本発明者らは、衛生試験法にしたがって調整されたアンチピリン硫酸溶液は3℃でも結晶化しないことを実験により確認した。

[0024] 貯槽41には配管26の一端が接続し、配管26の他端は混合部43により配管24に接続している。配管26には、試薬Aを所定の流量で配管24に送り込むためのポンプP2が設けられている。同様に貯槽42には配管27の一端が接続し、配管27の他端は混合部44により配管24に接続している。配管27には、試薬Bを所定の流量で配管24に送り込むためのポンプP3が設けられている。混合部43、44は、それぞれ、試薬A、試薬Bを配管24内の液体の流れに対して均一に混合する機能を有する。配管24の他端は、反応恒温槽30内に設けられた反応コイル31の入口に接続している。反応コイル31は、その内部においてアンチピリンの存在下での尿素とジアセチルモノオキシムとによる発色反応を起こさせるものであり、その長さや反応コイル31の内部での流速とは、反応に必要な滞留時間に応じて適宜に選択される。反応恒温槽30は、反応コイル31を反応に適した温度まで昇温するものであって、例えば、50℃以上150℃以下、好ましくは90℃以上130℃以下の温度に反応コイル31を加熱する。

[0025] 反応コイル31の末端すなわち出口には、反応コイル31から流れ出る液を対象として、発色反応によって液中に生じた発色の吸光度を測定するための検出器32が設けられている。検出器32によって、例えば、波長460nm付近での吸光度のピーク強度あるいはピーク面積を求める。キャリア水が流れているときの吸光度をベースラインとし、尿素濃度が既知の標準液に

対する吸光度から検量線を求めることにより、試料水に対する吸光度から試料水での尿素の濃度を求めることができる。検出器 3 2 の出口には、ポンプ P 1 からサンプリング弁 1 0、配管 2 4 及び反応コイル 3 1 を経て検出器 3 2 に至る管路に対して背圧を与える背圧コイル 3 3 が設けられている。検出器 3 2 の出口と背圧コイル 3 3 の入口との間の位置に対し、圧力計 P 1 が接続している。背圧コイル 3 3 の出口から、F I A 装置として構成されたこの分析部 2 0 の排液が流出する。

[0026] 本実施形態の分析装置では、F I A 装置として構成された分析部 2 0 を使用して、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法によって試料水中の尿素をオンラインで測定することができる。このとき、試料水に対する前処理として逆浸透膜装置に試料水を通液することによって、後述する実施例からも明らかになるように、妨害物質であるフミン質類の影響を排除でき、安定して尿素の定量を行なえるようになる。逆浸透膜装置によって尿素が除去されることがないとはいえないが、逆浸透膜装置による尿素の除去率は、これらの膜装置の運転条件が同じであれば試料水中の尿素濃度に依存しない。このことから、膜装置 5 2 における尿素の除去率を予め求め、分析部 2 0 で得た尿素定量値を尿素除去率に基づいて補正することにより、試料水における真の尿素濃度を求めることができる。なお、フィルタ 5 1 は前処理部 5 0 における尿素の除去には実質的には関与しない。さらに本実施形態では、反応に用いる試薬 A（ジアセチルモノオキシム酢酸溶液）及び試薬 B（アンチピリン含有試薬液）として、特に試薬 B について、それらの試薬の調製後、20℃以下に維持されたものを使用することができる。その結果、後述する実施例から明らかになるように、長期にわたって安定して尿素の連続的な定量を行うことが可能になる。

[0027] 図 2 は、本発明の別の実施形態の分析装置を示している。尿素の定量に対する妨害物質となる有機窒素化合物は、その分子量などによっては、逆浸透膜装置によっては完全に取り除くことができないことがあり、膜装置 5 2 からの透過水にこれらの有機窒素化合物が含まれることがある。そこで、こう

した有機窒素化合物を除去するために、前処理部50において、膜装置52の前段または後段に、少なくともアニオン交換樹脂を有するイオン交換装置を設けることが考えられる。図2に示す分析装置は、図1に示す分析装置において、膜装置52の後段に、少なくともアニオン交換樹脂を有するイオン交換装置（IER）54を設けたものである。膜装置52からの透過水がイオン交換装置54を通過し、イオン交換装置54を通過したのちに試料水配管21に分岐する。膜装置52の前段にイオン交換装置54を設けることが考えられるが、膜装置52の前段にイオン交換装置54を設けた場合にはイオン交換装置54で処理すべき水量が大きくなる上にイオン交換される成分の濃度が高くてイオン交換樹脂を頻繁に再生する必要性が生じるので、膜装置52の後段にイオン交換装置54を設けることが好ましい。なお、尿素は、アミノ基を有するものの非イオン性であるので、少なくともアニオン交換樹脂には実質的には吸着しない。

[0028] 図3は、本発明のさらに別の実施形態の分析装置を示している。図3に示す分析装置は、純水製造に用いる原水中の微量の尿素的の定量に用いられるものであって、図1及び図2に示した分析装置と同様に、純水製造に用いる原水のライン40から分岐する配管41に対して前処理部50が接続し、前処理部50を通過した試料水が試料水配管21を介して分析部20に供給される構成となっている。試料水配管21には開閉弁22と流量計F1とが設けられている。図3に示す分析装置における分析部20は、図1に示した分析装置における分析部20と同じ構成のものであって、FIA装置として設けられている。

[0029] 図3に示す分析装置では、前処理部50には、上流側からフィルタ51とイオン交換装置54が設けられており、ポンプや膜装置は設けられていない。また、イオン交換装置54を通過した試料水の全量が試料水配管21に送られるように構成されている。もちろん、イオン交換装置54を通過した試料水の一部のみが試料水配管21に送られるように構成してもよい。フィルタ51は、試料水に含まれる不溶性粒子を除去する。イオン交換装置54は

、容器内にイオン交換体を配置したものであって、試料水がイオン交換体を通過するように構成されている。イオン交換装置50は、試料水中に含まれていて目的物質の定量のための吸光度測定を妨害する何らかの妨害物質を試料水から除去するために設けられている。ここでは目的物質は尿素である。イオン交換装置50に備えられるイオン交換体は、アニオン交換体のみであってもカチオン交換体のみであってもよく、さらには、アニオン交換体とカチオン交換体とを混床または複床にしたものであってもよい。ここでアニオン交換体は、例えば、粒状のアニオン交換樹脂、モノリス状のアニオン交換樹脂、及びアニオン交換繊維のうちの少なくとも1つである。またカチオン交換体は、例えば、粒状のカチオン交換樹脂、モノリス状のカチオン交換樹脂、及びカチオン交換繊維のうちの少なくとも1つである。

[0030] ここで、イオン交換装置50に備えられるイオン交換体の例を説明したが、このようなイオン交換体は、図1及び図2の各々に示される分析装置におけるイオン交換装置50においても使用可能なものである。

[0031] 図3に示す分析装置の前処理部50ではフィルタ51をイオン交換装置50の入口側に設けているが、フィルタ50をイオン交換装置50の出口側、すなわちイオン交換装置50と開閉弁22との間に設けるようにしてもよい。図3に示す分析装置においても、FIA法を利用し、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法によって試料水中の尿素をオンラインで連続的に測定することができる。このとき試料水をイオン交換体に通液してからFIA装置に導入することにより、検出器32での吸光度測定に影響を与える得る何らかの物質が試料水に含まれていたとしてもその物質はイオン交換装置50によって除去されるため、後述する実施例から明らかになるように、微量の尿素の連続的な定量を安定して行うことができる。さらに、反応に用いる試薬A（ジアセチルモノオキシム酢酸溶液）及び試薬B（アンチピリン含有試薬液）として、特に試薬Bについて、それらの試薬の調製後、20℃以下に維持されたものを使用することにより、長期にわたって安定して尿素の連続的な定量を行うことが可能になる。

[0032] 以上、図1～図3を用い、本発明に基づく分析装置について、分析部20としてFIA装置を用いる場合を説明した。しかしながら本発明では、尿素の定量を行う際に、FIA装置以外の分析機構を用いて分析部20を構成することもできる。すなわち本発明においては、定量方法を問わず尿素の定量に際してフミン質類などの妨害物質の影響を排除するために、尿素の定量の前処理として、逆浸透膜を有する膜装置及びイオン交換体を有するイオン交換装置の少なくとも一方によって試料液を処理すればよい。

[0033] 図1～図3を用いて説明した各分析装置は、FIA装置として構成された分析部20において使用する発色試薬と吸光度測定の変長とを適宜に選択することにより、尿素以外の化学種を目的物質とする微量定量分析にも使用することができる。尿素以外の化学種を目的物質とする場合においても、少なくとも膜装置52とイオン交換装置55の少なくとも一方を備える前処理部50を分析部20の前段に設けることによって、吸光度測定による目的物質の定量に対する妨害物質を前もって除去することが可能になり、目的物質を精度よく定量することが可能になる。目的物質が尿素であるか否かによらず、非水溶媒系でのFIA法も確立されているので、特に前処理部50において膜装置52を設けない場合には、目的物質を含む試料液は水溶液に限定されるものでもない。ここでは、目的物質を連続的に定量することについて図1から図3を用いて説明したが、本発明は、連続的な定量に限定されるものではなく、バッチ式で尿素などの目的物質を定量することにも適用できるものである。

[0034] 図1及び図2を用いて説明した分析装置では、膜装置52として逆浸透膜装置を用いている。しかしながら本発明に基づく分析装置において使用可能な膜装置52は、狭義の逆浸透膜装置を用いるものに限定されるものではない。本発明では、膜53として、例えばフミン質などの妨害物質を除去することができて尿素などの目的物質の除去率が低い膜であれば、ナノろ過（NF）膜を用いることもできる。膜53としてナノろ過膜を用いる場合には、膜装置52は、ルーズ逆浸透膜装置として構成されることになる。ナノろ過

膜やルーズ逆浸透膜も本発明で言う逆浸透膜に含まれる。

実施例

[0035] 次に、本発明の効果を示すために発明者らが行った実験の結果を説明する。以下の説明において塩阻止率の値は、塩化ナトリウムに対するものである。

[0036] [参考例 1]

フミン質類が尿素の定量に対する妨害物質となることを示す実験を行なった。和光純薬工業株式会社製の市販のフミン酸をアルカリ条件下で尿素を含まない超純水に溶解させて試料水とし、図 1 に示す分析装置における分析部 20 からなる FIA 式尿素分析装置で測定した。ブランク試料としてフミン酸濃度が 0 である試料水についても測定した。結果を表 1 に示す。表 1 においてフミン酸の濃度は、フミン酸に含まれる炭素の量を ppb 単位で示したものであり、尿素検出濃度は、FIA 式尿素分析装置が、尿素濃度として検出した値を示している。

[0037] [表 1]

フミン酸の濃度 (ppb (炭素として))	尿素検出濃度 (ppb)
0 (ブランク)	0
140	0.6
920	3.9
2000	10.1

[0038] ここでは試料水は尿素を含んでいないが、試料水がフミン酸を含んでいると、フミン酸が尿素の検出を妨害し、尿度としての検出値が得られてしまう。表 1 より、FIA 式尿素分析装置によれば、フミン酸も尿素と同じ波長でピークが検出されることが分かった。

[0039] [実施例 1]

実施例 1 では、前処理として逆浸透膜装置に試料水を通水することによって、尿素の定量に際して妨害物質となるものを除去できることを示す。

[0040] 図1に示す分析装置のうち、前処理部50と分析部20とを組み立てた。ただし前処理部50にはフィルタ51は設けられていない。膜装置52では、膜53として、塩阻止率が98%であるダウ社製の逆浸透膜TW30-1812を使用した。工場Aで用いる原水を試料水1として、この試料水1を分析部20のサンプリング弁10に供給して分析部20により尿素濃度を計測し、その値を尿素検出濃度とした。また試料水1を前処理部50に通水して得た試料水をRO処理水と呼ぶこととして、RO処理水の一部を分取して分析部20のサンプリング弁10に供給して尿素濃度を計測した。このとき、前処理部50において、供給圧力0.4MPa、供給水量0.55L/分、透過水量0.25L/分の条件で、膜装置52を運転した。ここでは膜53として逆浸透膜を使用しているので、膜装置52は逆浸透膜装置ということになる。このときの膜装置52での水回収率は45%となる。事前に尿素濃度が50ppbであるように尿素標準液を調製し、同じ運転条件で膜装置52に通水したのちに分析部20により尿素的定量を行なったところ、膜装置52による尿素的除去率は10%であることが分かった。

[0041] さらに、強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを見かけ上の体積比で1:2で混床としたオルガノ社製のイオン交換樹脂ESP-2を容器に50mL充填してイオン交換装置を形成し、このイオン交換装置に試料水1を3L/時間、すなわちSV=60、の条件で通水し、イオン交換装置に通水して得た試料水をイオン交換処理水とした。RO処理水及びイオン交換処理水についても、分析部20を用いて尿素的定量を行った。得られた結果を尿素検出濃度とする。尿素的定量とは別に、試料水1、RO処理水及びイオン交換処理水の各々について、全有機炭素(TOC; total organic Carbon)濃度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0042] [表2]

	試料水1	RO処理水	イオン交換処理水
TOC濃度 (ppb)	1280	28	97
尿素検出濃度 (ppb)	20	13	14

[0043] さらに、試料水 1、RO 処理水及びイオン交換処理水の各々について、L C－O C D (Liquid Chromatography－Organic Carbon Detection: 液体クロマトグラフィー－有機性炭素検出) によってフミン質類の濃度を測定した。結果を表 3 に示す。

[0044] [表 3]

	試料水 1	RO 処理水	イオン交換処理水
フミン質類濃度 (ppb (炭素として))	989	5	10

[0045] 表 3 より、本実施例での膜装置 5 2 によれば試料水 1 中のフミン質類をほぼ完全に除去できること、イオン交換処理によってもフミン質類をほぼ完全に除去できることが分かった。これらのことを踏まえて表 2 に示される結果を検討すると、RO 処理水における尿素検出濃度 13 ppb とイオン交換処理水における尿素検出濃度 14 ppb とは、そのまま、試料水 1 中の尿素濃度であると考えられる。RO 処理水の方が尿素濃度が低い、膜装置 5 2 における尿素除去率の 10% を考慮すると、 $13 [\text{ppb}] \times 1.1 = 14.3 [\text{ppb}]$ であることから、尿素除去率を考慮すれば RO 処理水に対する尿素濃度の値とイオン交換処理水に対する尿素濃度の値は整合的であるといえる。試料水 1 に対する尿素検出濃度の 20 ppb には、尿素だけでなくフミン質類の寄与が含まれていることが分かった。

[0046] [実施例 2]

膜装置 5 2 における膜 5 3 の種類を変えたときの尿素除去率を求めた。実施例 1 の装置において膜装置 5 2 に設けられる膜 5 3 として、塩阻止率が 99% であるダウ社製の逆浸透膜 XLE－440 を用い、尿素濃度が 50 ppb となるようにした尿素標準液を調製し、膜装置 5 2 の供給圧力を 0.33 MPa、供給水量を 1130 L/時間、透過水量を 200 L/時間として、実施例 1 と同様にして尿素除去率を求めた。このときの膜装置 5 2 での水回収率は 18% である。尿素除去率は 20% であった。

[0047] [実施例 3]

実施例 1 の装置において膜装置 5 2 に設けられる膜 5 3 として、塩阻止率が 99.7% である日東電工社製の逆浸透膜 ES20 を用い、尿素濃度が 50ppb となるようにした尿素標準液を調製し、膜装置 5 2 の供給圧力を 0.42MPa、供給水量を 6700L/時間、透過水量を 1000L/時間として、実施例 1 と同様にして尿素除去率を求めた。このときの膜装置 5 2 での水回収率は 15% である。尿素除去率は 34% であった。

[0048] 実施例 1～3 の結果から、逆浸透膜である膜 5 3 の塩阻止率が高くなるほど、尿素除去率も高くなった。分析部 20 での尿素的検出結果に対して尿素除去率に基づく補正を行うことで試料水中の真の尿素濃度が分かるが、尿素除去率が大きい場合には補正誤差が大きくなりがちである。そのため、膜 5 2 の塩阻止率は、99.0% 以下であることが好ましい。

[0049] [実施例 4]

図 3 に示す分析装置を組み立てた。ただし、ライン 40 から流量計 F1 に至る部分は設けず、サンプリング弁 10 に対して試料水が直接供給される構成とした。これとは別に、オルガノ株式会社製のイオン交換樹脂 ESP-1 を充填したイオン交換装置を別途設けた。この別途設けたイオン交換装置は、図 3 に示す分析装置におけるイオン交換装置 54 の代わりとなるものである。イオン交換樹脂 ESP-1 は、強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを体積比 1:1 で混合した混床のイオン交換樹脂である。また本実施例では、ジアセチルモノオキシム 2g を 10% 酢酸 100mL に溶解させて試薬 A (ジアセチルモノオキシム酢酸溶液) を調製し、アンチピリン 0.2g をとり、9mol/L の硫酸に溶かし、全量を 100mL として試薬 B (アンチピリン含有試薬液) を調製し、調製後直ちにそれらの試薬をそれぞれ貯槽 41, 42 に貯え、貯槽 41, 42 から各試薬を配管 24 に向けて連続的に供給するようにした。

[0050] 半導体工場 B における超純水製造装置の原水であって尿素やその他の不純物を含む水を試料水 A とする。上記のイオン交換装置に対して $SV = 10$ (L/L-h)、すなわち 1 時間当たりの流量がイオン交換樹脂の体積の 10

倍となるように試料水 A を通水して得た水をイオン交換処理水と呼ぶ。イオン交換処理水に対してさらに尿素分解処理を行って得た水を尿素分解処理水と呼ぶ。試料水 A、イオン交換処理水及び尿素分解処理水をそれぞれこの実施例 4 での試料水とした。尿素分解処理は、イオン交換処理水に対し、尿素分解剤として次亜臭素酸塩を 6 p p m 添加し、反応温度 2 5 ℃、反応時間 2 4 時間で反応させることによって行った。組み立てた分析装置を用いてこれらの試料水の各々における尿素濃度を測定した。尿素濃度の測定に際しては、予め尿素の標準液を分析装置に供給して検出器 3 2 で吸光度測定を行って検量線を作成し、試料水ごとの吸光度測定の結果を検量線に当てはめて尿素濃度を決定した。結果を表 4 に示す。

[0051] [表4]

	試料水 A	イオン交換処理水	尿素分解処理水
尿素濃度 (ppb)	7. 7	5. 0	< 1

[0052] [参考例 2]

次亜臭素酸塩による尿素分解処理での尿素的分解率を検討するために、尿素を含まない純水に対して濃度が 1 0 p p b となるように尿素を添加して模擬水とし、さらに実施例 4 と同様にこの模擬水からイオン交換処理水と尿素分解処理水とを生成し、実施例 4 と同様に、模擬水、イオン交換処理水及び尿素分解処理水について尿素濃度の測定を行った。結果を表 5 に示す。

[0053] [表5]

	模擬水	イオン交換処理水	尿素分解処理水
尿素濃度 (ppb)	1 0	1 0	< 1

[0054] 尿素のみを含む模擬水とイオン交換処理水とでの尿素濃度の測定結果が一致していることから、イオン交換樹脂による処理では尿素は全く除去されないことが分かった。また、尿素分解処理水の結果から、次亜臭素酸を用いる尿素的分解処理により、尿素濃度が 1 p p b 未満となるまで、すなわち検出限界以下となるまで、尿素を除去できることが分かった。

[0055] [比較例 1]

実施例 4 での試料水 A に対し、尿素分解剤として次亜臭素酸塩を 6 p p m 添加し、反応温度 25℃、反応時間 24 時間で反応させて尿素分解処理を行った後、実施例 4 と同様の条件で尿素濃度の測定を行ったところ、尿素分解処理後の尿素濃度は 2.5 p p b と測定された。

[0056] 以上の実施例 4、参考例 2 及び比較例 1 の結果からすると、実施例 4 において試料水 A に対して検出された尿素濃度とイオン交換処理水に対して検出された尿素濃度との差は、波長 460 nm 付近に吸収を有して吸光度測定による尿素的定量に妨害を与える何らかの妨害物質の寄与によるものであると考えられる。このことは、参考例 2 に示されるように、尿素分解処理により尿素濃度を検出下限以下まで低減できることと、比較例 1 の結果は、尿素以外の成分すなわち妨害物質のみによる検出結果を示していると考えられるが、比較例 1 の結果が実施例 4 での試料水 A とイオン交換処理水とでの尿素濃度の検出結果の差に、測定誤差の範囲内で等しいことから支持される。したがって、実施例 4 の結果から、尿素的定量のための吸光度測定に妨害を与える妨害物質はイオン交換樹脂による処理によって除去され、これにより、イオン交換処理水について測定された尿素濃度は、試料水 A についての実際の尿素濃度を表していることが分かった。

[0057] [実施例 5]

実施例 4 で用いた装置におけるイオン交換装置として、オルガノ株式会社製の強塩基性アニオン交換樹脂 A m b e r j e t (登録商標) 40020H を単独ですなわち単床で充填したものと、オルガノ株式会社製の強酸性カチオン交換樹脂 A m b e r j e t (登録商標) 1024H を単独で充填したものと、強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを混合したオルガノ株式会社製の混床樹脂 E S P - 1 を充填したものと、の 3 種類を用意した。そして試料水として試料水 B を使用した。試料水 B は、半導体工場における超純水製造装置の原水であるが、試料水 A とは異なるものである。試料水 B をアニオン交換樹脂に通液して得られたものをアニオン交換処理

水とし、試料水 B をカチオン交換樹脂に通液して得られたものをカチオン交換処理水とし、試料水 B を混床樹脂に通液して得られたものを混床樹脂処理水とする。試料水 B、アニオン交換処理水、カチオン交換処理水、及び混床樹脂処理水の各々について、実施例 4 と同様に、尿素濃度の測定を行った。イオン交換装置への通液量は $SV = 10 \text{ (L/L-h)}$ とした。結果を表 6 に示す。

[0058] [表6]

	試料水 B	アニオン交換 処理水	カチオン交換 処理水	混床樹脂 処理水
尿素濃度 (ppb)	9. 3	5. 3	7. 4	5. 3

[0059] 実施例 5 から、イオン交換樹脂による処理を用いることによって、波長 460 nm 付近に吸収を有して吸光度測定による尿素的定量に妨害を与える妨害物質を除去できることが分かった。イオン交換樹脂として強塩基性カチオン交換樹脂を用いた場合には、強酸性アニオン交換樹脂や混床樹脂を用いる場合に比べて妨害物質の影響を受けやすい傾向にあり、試料水に対してイオン交換樹脂による処理を行う際に、イオン交換樹脂として少なくともアニオン交換樹脂を含むものを用いることが好ましいことが分かった。

[0060] [実施例 6]

試薬 A、B を冷蔵することの効果調べた。図 1 に示す分析装置のうち、分析部 20 の部分を組み立て、尿素濃度を 60 ppb に調製した標準液を試料水としてサンプリング弁 10 に連続供給できるようにした。そしてこの標準液に関して尿素濃度の連続モニタリングを行った。ここでは、標準液について連続的に測定を行ったときに、検出器 32 における吸光度の検出ピークの測定値として得られる尿素濃度がどのように変化するかを調べた。この実施例 6 では、ジアセチルモノオキシム 2 g を 10% 酢酸 100 mL に溶解させて試薬 A (ジアセチルモノオキシム酢酸溶液) を調製し、アンチピリン 0.2 g をとり、 9 mol/L の硫酸に溶かし、全量を 100 mL として試薬 B (アンチピリン含有試薬液) を調製し、調製後直ちにそれらの試薬をそれ

ぞれ貯槽 4 1, 4 2 に貯え、貯槽 4 1, 4 2 から各試薬を配管 2 4 に向けて連続的に供給するようにした。連続測定のために各試薬を貯槽 4 1, 4 2 に注入した後は、連続測定中には試薬を補充しないようにした。また、試薬 A の貯槽 4 1 については常温に維持した。試薬 B については、その調製後の保管温度を 1 0℃とした場合と 2 5℃とした場合の 2 通りについて実験を行った。尿素濃度の変化は、波長 4 6 0 n m での吸光度のピーク強度で確認した。結果を図 4 に示す。図 4 では、試薬 A 及び試薬 B を調製してそれぞれ貯槽 4 1, 4 2 に貯えた直後に 6 0 p p b の尿素標準液を測定した際のピーク強度を 1 0 0 % として、同じ標準液を測定したときの測定値が日時の経過とともにどのように変化したかを示している。

[0061] 図 4 に示すように、アンチピリン含有試薬液（試薬 B）を 2 5℃に維持した場合には、徐々にピーク強度が低下し、連続測定のための 1 0 日間の運転の間にピーク強度が 7 2 % まで低下した。すなわち、尿素の定量を安定して行えなくなっていた。これに対しアンチピリン含有試薬液を冷蔵保管して 1 0℃に維持した場合には、1 0 日間の連続運転の後にもピーク強度が低下せず、長期にわたって安定して尿素の連続定量を行えることが分かった。

[0062] [実施例 7]

実施例 6 と同様に試薬 B（アンチピリン含有試薬液）を調製後、5℃、1 0℃、1 5℃、2 0℃及び 2 5℃でそれぞれ 1 0 日間保管した。そして、この保管の後に試薬 B を実施例 6 の装置に供給した。試薬 B を装置に供給したのち直ちにこの装置を用いて尿素濃度 6 0 p p b の標準液を測定し、そのピーク強度を求めた。その際、試薬 B の調製直後に標準液を測定したときのピーク強度を 1 0 0 % とした。試薬 A（ジアセチルモノオキシム酢酸溶液）については実施例 6 と同様に調製したのち、常温で保管したものを使用した。結果を表 7 に示す。

[0063]

[表7]

試薬保管温度 (°C)	ピーク強度 (%)
5	98
10	99
15	89
20	80
25	72

[0064] 表7に示すように、保管温度が5°Cの場合と10°Cの場合にはピーク強度の低下はほとんど見られず、15°Cで保管した場合には、約1割程度のピーク強度の低下が見られた。20°Cで保管した場合には約2割のピーク強度の低下であったが、25°Cでは3割近くピーク強度が低下した。これらから、微量の尿素濃度を連続的に測定するためには、反応に用いる試薬であるジアセチルモノオキシム酢酸溶液及びアンチピリン含有試薬液のうち少なくともアンチピリン含有試薬液を冷蔵保存すべきであること、その場合、アンチピリン含有試薬液の温度を20°C以下に維持することが好ましく、3°C以上20°C以下に維持することがさらに好ましく、5°C以上15°C以下に維持することがより好ましいことが分かった。

[0065] [実施例8]

実施例7の試薬A（ジアセチルモノオキシム酢酸溶液）を実施例7の試薬B（アンチピリン含有試薬液）と同様の保管温度にて保管したことを除いて、実施例7と同様の試験を行った。試薬Aと試薬Bの両方を冷蔵して測定を行った場合においても、表7に示す結果、すなわち試薬Bのみを冷蔵して測定を行った結果と同様の結果が得られた。

符号の説明

[0066] 10 サンプルング弁
 11 サンプルループ
 20 分析部
 31 反応コイル

- 3 2 検出器
- 3 3 背圧コイル
- 4 0 冷蔵部
- 4 1, 4 2 貯槽
- 4 3, 4 4 混合部
- 5 0 前処理部
- 5 1 フィルタ
- 5 2 膜装置
- 5 3 膜
- 5 4 イオン交換装置 (I E R)

請求の範囲

- [請求項1] 試料液中の尿素を定量する方法であって、
逆浸透膜を有する膜装置及びイオン交換体を有するイオン交換装置の少なくとも一方によって試料液を前処理する前処理工程と、
前記前処理された試料液中の尿素を定量する分析工程と、を有する分析方法。
- [請求項2] 前記膜装置における尿素除去率が20%以下である、請求項1に記載の分析方法。
- [請求項3] 前記逆浸透膜の塩化ナトリウムについての塩阻止率が99.0%以下である、請求項1または2に記載の分析方法。
- [請求項4] 前記前処理工程において前記試料液に対してフィルタ処理を行う、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の分析方法。
- [請求項5] 前記イオン交換体は、粒状のアニオン交換樹脂、モノリス状のアニオン交換樹脂、及びアニオン交換繊維のうちの少なくとも1つを含む、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の分析方法。
- [請求項6] 前記前処理工程において、前記膜装置の前段または後段に設けられた前記イオン交換装置に前記試料液を通液する、請求項5に記載の分析方法。
- [請求項7] 前記試料液中の尿素のうち前記膜装置において除去される分の比率を予め求め、前記分析工程で得られた尿素の定量値を前記比率によって補正する、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項8] 前記分析工程は、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法に基づきフローインジェクション分析によって尿素の定量を行う工程であって、
反応コイルに向けて送液されているキャリア液に対し、前記前処理工程を経た前記試料液の一定量を注入する工程と、
前記試料液が注入されたキャリア液に対して1以上の試薬を添加して前記反応コイル内で尿素と反応させる工程と、

- 前記反応コイルから排出される液の吸光度を測定することにより尿
素の定量を行う工程と、
- を有する、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の分析方法。
- [請求項9] 前記 1 以上の試薬はジアセチルモノオキシム含有試薬とアンチピリ
ン含有試薬とである、請求項 8 に記載の分析方法。
- [請求項10] 前記 1 以上の試薬を調製後、少なくとも 1 つの前記試薬を冷蔵する
、請求項 8 または 9 に記載の分析方法。
- [請求項11] 試料液中の尿素を定量する分析装置であって、
試料液を前処理する前処理手段と、
前記前処理された試料液中の尿素を定量する分析手段と、
を有し、
前記前処理手段は逆浸透膜を有する膜装置及びイオン交換体を有す
るイオン交換装置の少なくとも一方を備える、分析装置。
- [請求項12] 前記膜装置における尿素除去率が 20 % 以下である、請求項 11 に
記載の分析装置。
- [請求項13] 前記逆浸透膜の塩化ナトリウムについての塩阻止率が 99.0 % 以
下である、請求項 11 または 12 に記載の分析装置。
- [請求項14] 前記イオン交換体は、粒状のアニオン交換樹脂、モノリス状のアニ
オン交換樹脂、及びアニオン交換繊維のうちの少なくとも 1 つを含む
、請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の分析装置。
- [請求項15] 前記前処理手段において前記イオン交換装置は、前記膜装置の前段
または後段に設けられて前記試料液が通液される、請求項 14 に記載
の分析装置。
- [請求項16] 前記前処理装置内に前記試料液が通過するフィルタを備える、請求
項 11 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の分析装置。
- [請求項17] 前記分析手段は、ジアセチルモノオキシムを用いる比色法によって
前記試料液中の尿素を定量するフローインジェクション分析装置であ
り、

キャリア液が連続して供給される反応コイルと、
前記反応コイルに供給される前記キャリア液に、前記前処理装置を
通過した前記試料液の一定量を注入するサンプリング弁と、
前記サンプリング弁と前記反応コイルの間の位置において、前記試
料液が注入されたキャリア液に 1 以上の試薬を添加する添加手段と、
前記反応コイルから排出される液の吸光度を測定する検出器と、
を備え、前記反応コイル内において前記目的物質と前記 1 以上の試
薬とを反応させる、請求項 11 乃至 16 に記載の分析装置。

[請求項18] 前記 1 以上の試薬はジアセチルモノオキシム含有試薬とアンチピリ
ン含有試薬とである、請求項 17 に記載の分析装置。

[請求項19] 調製された少なくとも 1 つの前記試薬を貯蔵する貯槽と、
前記貯槽を冷却する冷却手段と、
を備える、請求項 17 または 18 に記載の分析装置。