

レーザーネフェロメトリ方式を用いた高感度濁度計の開発

小西隆裕*, 小島敬久*,
津倉洋**, 池田一治**, 鮫島正一**

* (株)明電舎 環境システム技術部
東京都中央区日本橋箱崎町 36-2

** (株)明電舎 総合研究所 環境研究部
東京都品川区大崎 2-1-17

概要

クリプトスポリジウムなどの有害原虫に汚染された水道水を原因とする大規模な集団感染症が国内外で報告されている。厚生省はその対策として、ろ過池出口で濁度 0.1 度(従来の濁度計では十分な精度で測定できないレベル)以下に管理することを指導しており、新たに微粒子カウンタ方式などを用いた高感度な濁度計が実用化されるに至った。

それに対して、筆者らはレーザーネフェロメトリ方式を用いた高感度濁度計を開発した。これは、濁度を従来通りに集合体濁度として測定しつつも、分解能 0.001 度の高感度化を達成したものである。

本稿では、その測定原理、計測例などを紹介し、得られた知見を示す。

キーワード

クリプトスポリジウム, 高感度濁度計, レーザーネフェロメトリ

1 はじめに

平成8年10月に「水道におけるクリプトスポリジウム暫定対策指針」(以下、暫定指針)が厚生省より通知され、浄水場においてろ過池出口の濁度を常時監視し、0.1 度以下に維持する事が指導されている。従来は、水道水質基準で2度という基準値が示されていたため、当然ながら濁度計もその近傍の値の有為差を区別できれば問題はなかった。しかし、暫定指針の0.1 度を正確に定量するには、少なくともその10分の1以下の分解能がなければ信頼できる測定は困難であり、より高感度な濁度計の開発が求められていた。その結果、種々なる測定原理のものが実用化され、それらの性能評価試験も各方面で活発に行われている。

このような動向に対応して、筆者らは世界的に第一標準とされるネフェロメトリ方式(側方散乱光方式)に注目し、この方式の高感度化を検討したが、ランプ光源のままでは迷光が多く、単にセル長を伸ばすことだけでは十分な性能は得られなかった。最終的には、レーザー光源を採用することでこの課題をクリアし、レーザーネフェロメトリ方式を用いた高感度濁度計(以下、LN濁度計)を開発するに至った。

2 測定原理

濁度測定の方法としては、ランプ光源による透過光測定法、散乱光測定法などの計測器が従来から用いられてきたが、いずれも0.1 度以下の低濁度の測定には感度不足で新たな測定法が求められることとなり、半導体産業における超純水の管理用として開発された微粒子カウンタ方式による計測器等も発表されている。

それに対して、LN濁度計は側方散乱光測定法(ネフェロメトリ)の高感度化をレーザー光源の採用により達成したもので、濁度測定の標準法の考え方から外れることなく、検出感度0.001 度の高感度測定が可能な検出器

として開発された。

図1の原理図に示すように、半導体レーザーから細く集束した670nmの赤色光線を試料水中に照射し、この光束軸と直角方向にシリコンフォトセルを配置する。光束内に捕捉された濁質粒子からの反射/屈折による散乱光がフォトセルの光電面で検出され、散乱光強度に比例した電気出力として取り出される。

レーザーの光源はパルス点灯されているため、フォトセルからの出力も光源パルスの周波数で変調のかかった交流信号になっており、交流増幅器で選択増幅された散乱光信号は外部からの迷光の影響が除去された電気出力として取り出すことができる。

実物は図2に示すように、レーザー光源とフォトセルが一体化され、センサープローブを構成している。このプローブがフローセルに挿入された状態(図3)で連続計測を行う。

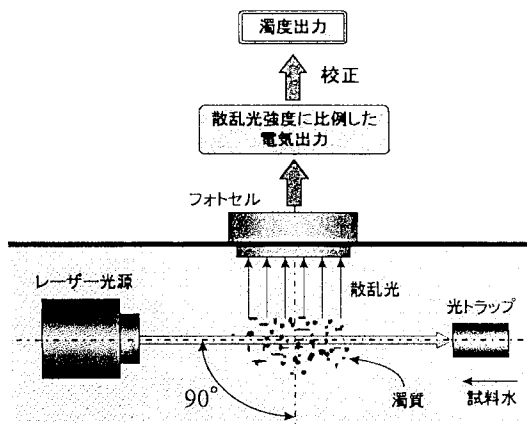


図1 レーザーネフェロメトリ方式の測定原理

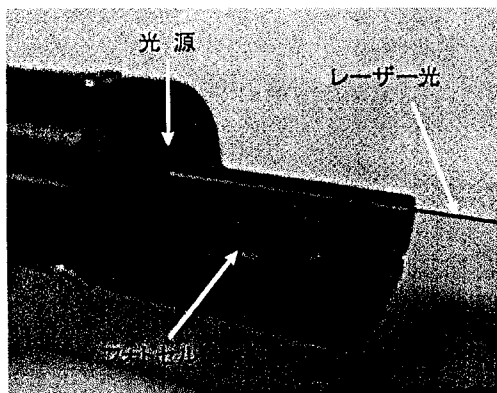


図2 センサープローブ先端部の構造

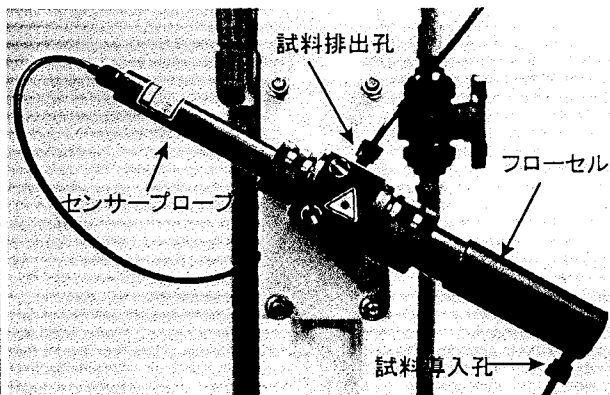


図3 プローブ挿入型フローセル

測定原理から、LN濁度計の特長をまとめると次のようになる。①光束の広がりのないレーザー光源の採用により、迷光がなく長期の安定性が確保できる。②試料水の流速の影響を受けない。③センサー部の汚れ等の付着に対して、保守の容易な構造を採用している。④容易に校正が行うことができ、ユーザー側での精度管理が可能。

3 性能評価試験

3.1 直線性

ホルマジン標準液から調製した試料液に対するLN濁度計の指示値を図4に示す。0~2 NTUレンジ、0~0.25 NTUレンジ共に良好な直線性を得た。

3.2 長期スパン変動

LN濁度計を関西地方B市のある浄水場に設置し、砂ろ過水の連続測定を約200日間行った。その期間に、適宜0.1 FTUと1.0 FTUの標準液のバッチ測定を行い、スパンのドリフトを検証した。その経過を図5に示す。なお、試験期間中は、ゼロ校正及びスパン校正は一切行わず、一ヶ月に一回程度は発光部と受光部を水質器具用ティッシュペーパーで拭取って、汚れの影響を排除した。その結果、濁度指示値(NTU)の変動係数(CV値)は1 FTU

が1.50%、0.1 FTUが3.85%であり、長期間の安定性が確認できた。また、汚れの影響も月に一回程度の拭取りで十分対応可能なことが明らかになった。

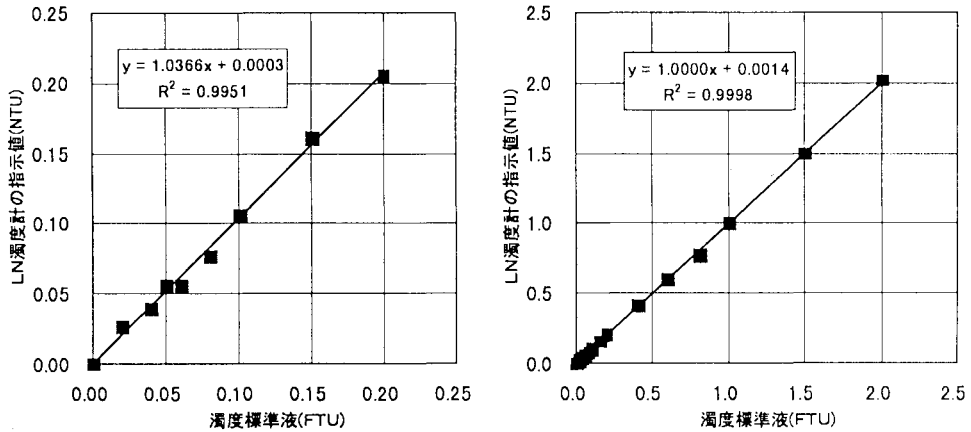


図4 LN濁度計指示値の直線性

3.3 ゼロ水の検討

表1に各種ゼロ水における濁度測定値、微粒子数を示す。使用した計器は以下の通りである。

- ①濁度：LN濁度計、及び比較試験用には米国H社製卓上型濁度計
- ②微粒子数：国内R社製光遮断方式微粒子カウンタ

LN濁度計については、ゼロ点を光源OFF状態での光学的校正、スパンは1 FTUホルマジン標準液による校正を行った。また、使用した試料水は次の通りである。

- ①水道水：関西地方A市内の水道水
- ②蒸留水：都内某地区の水道水を蒸留したもの
- ③浄水器水：関西地方A市内の水道水を家庭用浄水器（国内T社製）に通したもの
- ④超純水：精製最終段階で0.22 μmフィルターでろ過されたもの
- ⑤市販水A：ペットボトル入りのミネラルウォーターで、フィルターろ過されたもの
- ⑥市販水B：ペットボトル入りのミネラルウォーターで、フィルターろ過されたもの
- ⑦市販水C：ペットボトル入りのミネラルウォーターで、フィルターろ過の有無は不明

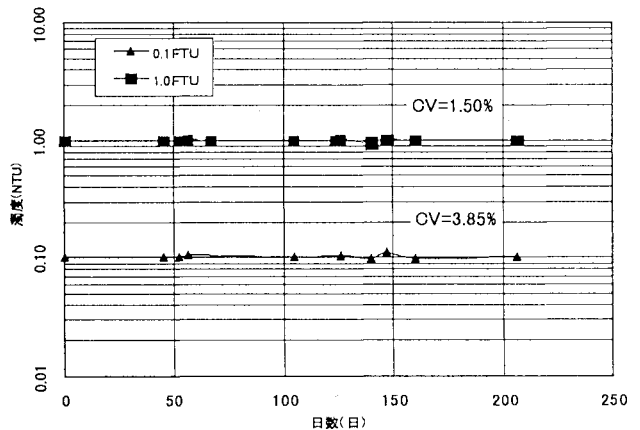


図5 長期スパン変動

表1 各種ゼロ水の濁度および微粒子数

	水道水	蒸留水	浄水器水	超純水	市販水A	市販水B	市販水C
濁度:LTB-1000型(NTU)	0.056	0.008	0.007	0.006	0.005	0.005	0.006
濁度:卓上型濁度計(NTU)	—	0.039	0.037	0.036	0.033	0.033	0.034
2 μm以上の粒子数(個/mL)	7.4	10.8	7.8	0.8	0.0	0.0	0.1
5 μm以上の粒子数(個/mL)	1.6	1.5	1.6	0.1	0.0	0.0	0.0

LN濁度計で測定した濁度レベルで見れば、水道水を除く6つの試料水はほとんど値が等しかった。一方、微粒子数で見れば、超純水、市販水に2 μm以上の微粒子数はほとんど検出されなかったものの、蒸留水や浄水器

水では浄水場砂ろ過水と同じレベルの微粒子数が認められた。以上から、超純水、市販水には2 μm以下の微粒子が存在し、それが濁度として検出される可能性が示唆された。

また、これらの試料水がスパン液調製用希釈水への使用に耐えるかどうかであるが、市販水は品質が常に一定である保証はなく、使用には注意を要する。蒸留水、浄水器水、超純水は、基本的に希釈水としての使用は可能であるが、精製の容易性から浄水器水が最も適切と思われる。膜孔径はなるべく小さいのが望ましく、0.1~0.2 μm程度のものを用いるべきであろう。

3. 4 カオリン濁度とホルマジン濁度の関係

LN濁度計をホルマジン標準液でスパン校正し、濁度表示をホルマジン濁度 (NTU) の状態でメーカーの違う各種カオリン標準液を測定すると、図6のようになる。ホルマジン濁度 (NTU) に対してカオリン濃度 (mg/L) の関係はカオリンのメーカーによって大きく異なることが分かる。

これは、微粒子径が異なると、散乱光の分布範囲が変化することが原因と考えられる。つまり、図7に示す通り、光源の波長に対して粒径が大きいほど前方散乱を起こし易く、側方散乱を起こしにくくなるため、散乱光を測定する方式では受光面に受ける散乱光量が受光角度によって差が生じる。表2によると、国内A社製のカオリン濁度標準液は粒径2 μm以上が比較的多く、B社やC社では2 μm以上が比較的少なかった。よって、粒径の大きいA社のカオリンは側方散乱を起こしにくく、ネフェロメトリ方式ではB社・C社のカオリンと比較して濁度としては低い値を指示する。

以上より、粒径が小さくその分布範囲が狭いホルマジン (表2下参照) を用いたほうがカオリンに見られるような試薬による品質の違いが少ないため、汎用的な濁度管理ができると考えられる。

しかし、現段階で、濁度管理がカオリンベースの方法が標準法として認められている以上、今後も、種々のカオリンについて粒径やその分布などの特性を調査する必要がある。また、カオリン標準液とLN濁度計 (ホルマジンベースでの精度管理) との相関を検討し、適切な濁度補正係数 (カオリン濁度とホルマジン濁度の変換係数) を提供する必要があると思われる。

3. 5 LN濁度計の濁度指示値と微粒子カウンタ (光散乱式、光遮断式) 指示値との関係

実験方法は次の通りである。光散乱式については、試料水は関西地方A市の水道水と同フィルター (一般家庭用浄水器) ろ過水である。濁度はLN濁度計で連続測定したものの平均値である。微粒子数はLN濁度計のフローセル出口からの流出水をフラスコに受け、微粒子カウンタに通水したときの指示値8回分を読み取り、データ

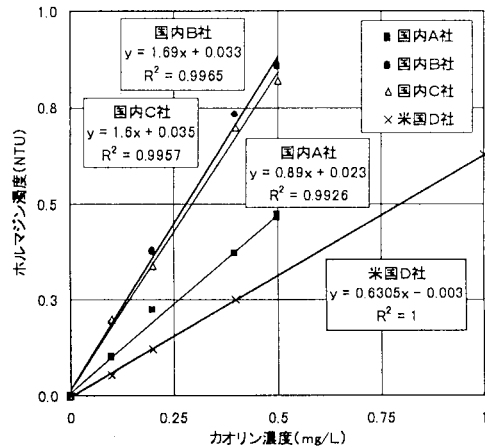


図6 カオリン濁度とホルマジン濁度の関係

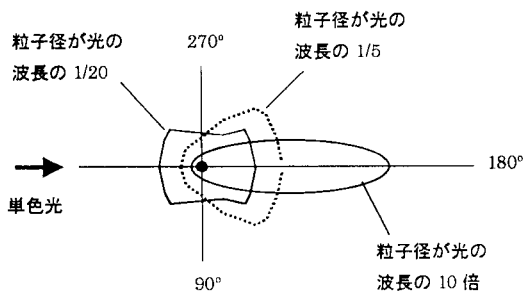


図7 粒子の大きさと光散乱の極座標

表2 各種カオリン・ホルマジンの濁度と微粒子数

	国内A社			
	0.1	0.2	0.4	0.5
カオリン濃度 (mg/L)	0.1	0.2	0.4	0.5
LN濁度計の濁度指示値 (NTU)	0.10	0.22	0.37	0.47
2 μm以上の粒子数 (個/mL)	513.8	1106.1	2105.4	2427.6
5 μm以上の粒子数 (個/mL)	28.8	66.5	117.5	129.6
	国内B社			
	0.1	0.2	0.4	0.5
カオリン濃度 (mg/L)	0.1	0.2	0.4	0.5
LN濁度計の濁度指示値 (NTU)	0.19	0.38	0.73	0.86
2 μm以上の粒子数 (個/mL)	114.2	212.1	389.6	397.2
5 μm以上の粒子数 (個/mL)	3.0	5.2	3.7	6.5
	国内C社			
	0.1	0.2	0.4	0.5
カオリン濃度 (mg/L)	0.1	0.2	0.4	0.5
LN濁度計の濁度指示値 (NTU)	0.20	0.34	0.70	0.82
2 μm以上の粒子数 (個/mL)	157.7	306.0	610.5	687.2
5 μm以上の粒子数 (個/mL)	8.7	9.6	14.7	18.3
	国内D社			
	1.0			
ホルマジン濃度 (FTU)	1.0			
LN濁度計の濁度指示値 (NTU)	1.02			
2 μm以上の粒子数 (個/mL)	32.5			
5 μm以上の粒子数 (個/mL)	3.1			
	米国E社			
	1.0			
ホルマジン濃度 (FTU)	1.0			
LN濁度計の濁度指示値 (NTU)	1.00			
2 μm以上の粒子数 (個/mL)	7.3			
5 μm以上の粒子数 (個/mL)	1.3			

とした。また、光遮断式については、試料水は関西地方B市の浄水場の砂ろ過水である。測定手順は光散乱式と同様とした。

両方式での濁度と粒径 $2\mu\text{m}$ 以上又は粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子数との関係を図8、9に示す。光散乱式、光遮断式とも、粒径 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子数と濁度との間には良い相関があった。しかし、光遮断式では $5\mu\text{m}$ 以上の粒子数と濁度との相関は $2\mu\text{m}$ 以上のものと比較して悪かった。原因としては、砂ろ過水には $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子が多数混入しており、この粒径分布の違いが濁度指示値に影響した結果、ばらつきが生じたものと想定できる。以上から、微粒子カウンタを濁度管理に利用する場合は、単に濁質粒子数だけでなく、その分布についても十分留意する必要があると思われる。

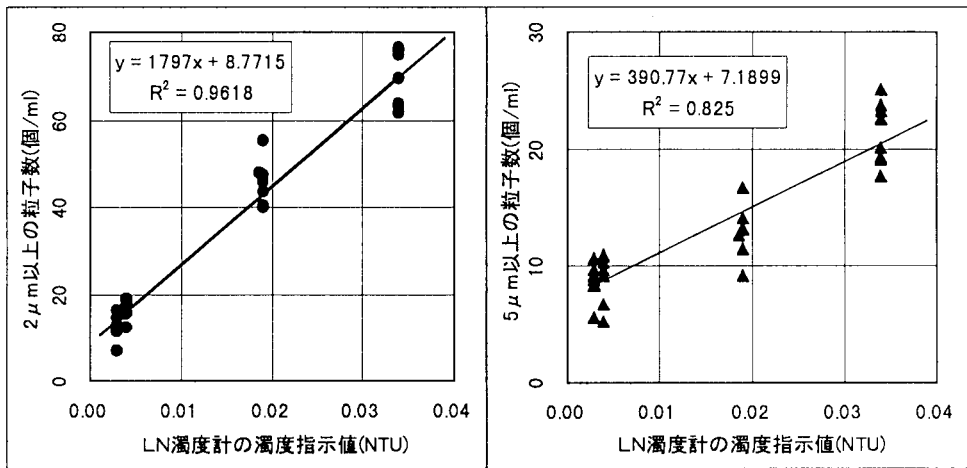


図8 光散乱式微粒子計による微粒子数とLN濁度計による濁度指示値

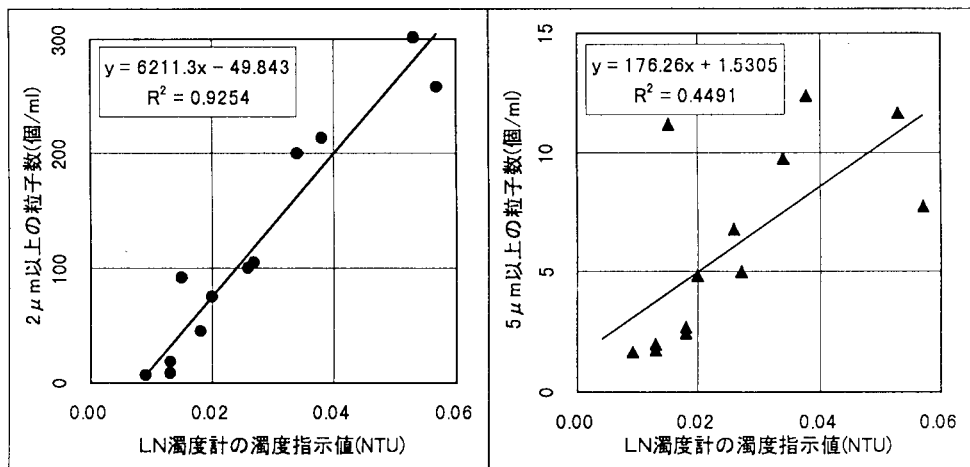


図9 光遮断式微粒子計による微粒子数とLN濁度計による濁度指示値

3.6 LN濁度計の連続測定

関西地方B市の浄水場での連続データを図10に示す。測定試料水は、8つの急速ろ過池からの集合池の水をサンプリングポンプにて導水し、それを脱泡槽を介して、連続測定した。図10に見られる幾つかのデータの山は、ろ過池の洗浄を完了し、ろ過を再開した際に生じたもので、8池あるろ過池を1日に2池ずつ洗浄をかけていたために、1日当たり2つの山が見られる。濁度としては、ピーク時でも約0.04度で暫定指針の示す0.1度をク

リアしているが、8池からの集合池のデータであるため、実際は他の7池の水で希釈された結果と考えると、一概に全く問題がないとは言い切れない。

以上のようにLN濁度計は、濁度0.1度以下の微変動を的確に捕らえることができ、暫定指針の0.1度の管理に有効なことを確認した。

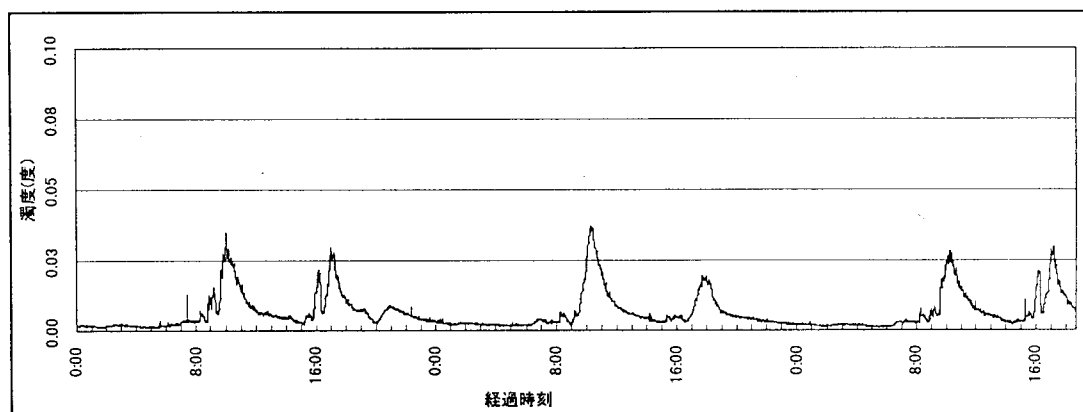


図10 LN濁度計の連続測定データ

4 まとめ

筆者らは、クリプトスポリジウム暫定対策指針に対応して、レーザーネフェロメトリ方式を用いた高感度濁度計を開発し、その性能評価試験を行った。併せて、濁度測定自体に付帯する問題についての検討も実施した。その結果、以下に示す項目を確認した。

①LN濁度計が測定感度に優れ、直線性、繰返し性も十分満たす測定器であること。②このレベルの感度の濁度計には濁度標準液の調製に用いる希釈水にもMF膜ろ過水を用いるなどの配慮が必要なこと。③カオリンにはメーカーによって粒径とその分布に大きな違いがあり、ホルマジンベースの濁度管理への移行が求められるが、当面は種々のカオリンについての濁度指示特性を調査の上で対応する必要があること。④微粒子数と濁度の関係は、粒径とその分布によって差異が生じること。⑤LN濁度計が実機場のろ過水濁度の連続測定において、有効な計測器であること。

また、長期連続測定の際に起こりうる汚れの影響も、容易に排除できる構造を採用して、保守面を考慮した。更に、従来の高感度濁度計にはないゼロ・スパン校正機能も持ち合わせており、ユーザー側での精度管理が確実に行えるという特長も付け加える。

最後に、フィールドでのデータ収集の場をご提供頂き、本LN濁度計の開発に際して、多大なる協力を賜りました各浄水場関係者各位に、感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) 竹田他:「ろ過水の濁度及び微粒子数の相互関係」、第49回全国水道研究発表会講演集、平成10年5月、p446～447