

Product Introduction

新製品紹介

回転式残留塩素計 HR-200RT RA-30

Rotary Residual Chlorine Meter HR-200RT RA-30

田中 耕平

Kohei TANAKA

入江 和大

Kazuhiro IRIE

日本の浄水処理技術は高く、水道起因の水系感染症の感染確率は極めて低いことが知られている。その水道水の安全性を保つために、回転式残留塩素計をはじめとする、HORIBAグループの水質計器が活躍している。その中において、塩素を使った殺菌・滅菌処理は、衛生的な水を供給するために欠かせない処理となっている。日本の上水試験法には水道水中の残留塩素を測定する方法がいくつか記載されており、それぞれに特徴がある。本稿では、まず浄水場での処理の概略を説明し、残留塩素の測定原理とHORIBAグループの残留塩素計の特徴について紹介する。

In Japan, you drink water straight from the tap, damage is not necessarily done to the body. That is because advanced water disposal is performed in the water treatment plant. The Water Treatment & Environment product of HORIBA including a rotary residual chlorine meter supports those water disposals. In the water treatment plant, the processing using chlorine is indispensable processing for sterilization. There are also some methods of measuring residual chlorine and each has the feature. In this paper, firstly, processing in a water treatment plant is introduced. Next, the measurement principle of residual chlorine and the feature of residual chlorine meters are introduced.

はじめに

日本のように蛇口からでてくる水をそのまま飲用水として使用できる国はほとんどない。発展途上国では、水道が十分に発達しておらず、汚れた水をそのまま生活用水として使用している国もめずらしくない。不衛生な水によって亡くなる人の数は戦争で亡くなる人の数よりも多く、水処理は世界各国で重要な課題となっている。

日本国内の水道用水は浄水場で作られ、一般家庭に配水されている。回転式残留塩素計をはじめとするHORIBAグループの水製品は、浄水場の水処理に欠かすことの出来ないものであり、安全な水の供給を支えている。浄水場では河川水、湖沼水、または地下水などを処理し一般家庭へ配水している。浄水処理された水は、水道法に定

められた基準を満たす必要がある。浄水処理が最適な条件で行われるために、各処理プロセスにおける水質をpH計、電気伝導計、濁度計、残留塩素計を用いて監視している(**Figure 1, Table 1**)。浄水場ではpHや濁度、残留塩素などの必須測定項目を測定する計測器をユニット(**Figure 2**)として専用の部屋に設置することが多く、全ての計測器をラインナップすることが上水市場への進出には必須条件である。HORIBAグループとして浄水場向けの仕様である回転電極式の残留塩素計や高感度濁度計をラインナップとしてそろえることは、上水市場におけるトータルサプライヤーとなるために必要な計器である。

浄水処理の一般的な流れ

浄水場ではまず、近くの河川やダム湖から取水場に水を

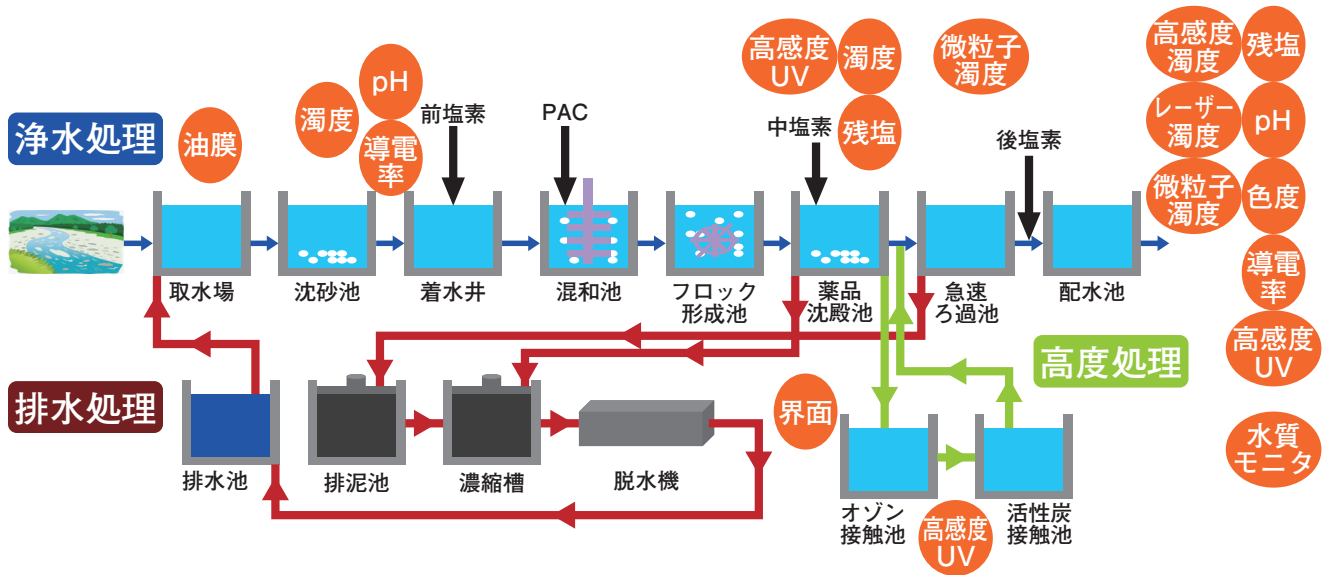


Figure 1 Water purification and treatment

Table 1 Meter specifications

製品	油膜検知	pH	電気伝導度	残留塩素	濁度	高感度濁度	レーザー濁度	微粒子濁度	高感度UV	水質モニタ	界面
型式	LO-200	HP-200	HE-200C	HR-200 HR-200RT	HU-200TB	HU-200TB-H	HU-200LT	HU-200LP	CW-150	TW-100	SL-200
原理	レーザー 反射式	ガラス 電極法	2電極法	電気分析法	透過90度 散乱法	透過90度 散乱法	レーザー干 渉縞カウン ト方式	レーザー干 渉縞カウン ト方式	セル長変調 方式	測定項目に よる	超音波 反射式
レンジ					1000度	10.00/2.000度	2.0000度	2.0000度		残塩・濁度 ・色度・水 温・水圧・ 電気伝導	0-10m
分解能	max3m	pH 0-14	200mS/m	3mg/L	0.01度	0.001度	0.0001度	0.0001度	5.0000Abs		
用途	流入油膜 管理	PAC制御 配水監視	原水監視 配水監視	処理水管理 配水管理	原水監視 処理水監視	配水監視	配水監視	膜破断検知 クリプト監 視	有機物監視 活性炭注入 YHM管理 オゾン管理	給水管末 浄水施設	沈殿汚泥

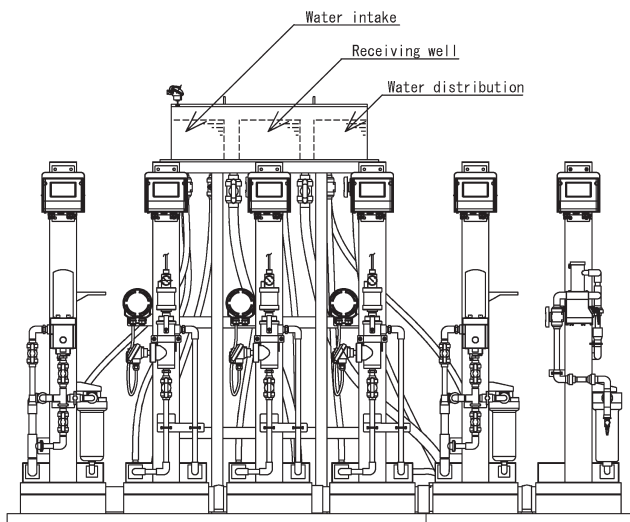


Figure 2 Unit

取り込む。取水場では油膜検知器を用い、河川から取水した処理水に油が含まれていないかを確認する。河川の水質事故の80%近くは油流出事故であり、油流出事故は

浄水場の取水停止や下流の生態系に重大な被害を引き起こす。油を含んだ水が河川から流入すると、その水を処理するために大量の水が必要となる。浄水場内に油膜が入り込まないように油膜検知器は河川からの流入部分である取水場で必要とされている。

処理水は取水場から沈砂池に送られる。処理水には多くの砂やごみ、細菌などの懸濁物質が含まれている。大きな砂やごみは一次処理層である沈砂池で沈降処理により除去する。その後、処理水は着水井に送られる。着水井では水中に存在する鉄・マンガン・アンモニアなどの除去、微生物の殺菌、藻類の発生防止のために次亜塩素酸ナトリウム(次亜塩素酸ソーダ)を投入したり、原水の異臭分を除去するために活性炭を投入したりする。沈砂池、着水井で除去しきれない懸濁物質の処理にはポリ塩化アルミニウム(PAC)、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)のような凝集材を投入し、小さな砂やごみを凝集し沈殿させる。この固まりのことをフロックと言ひ、沈殿させる槽をフ

ロック沈殿槽という。これらの薬品は適切なpHでコントロールすることで最大の凝集効果を発揮する。そのため、処理場ごとにpHの管理値を定めて最適な処理を行っている。この段階でもとりきれなかった微小な懸濁物質はろ過することにより取り除かれる。ろ過水の濁度を濁度計で測定し、凝集材の量をコントロールしている。その後、次亜塩素酸ナトリウムを投入し殺菌消毒を行い、一般家庭へ配水する。

日本では水道法によって配水可能なpHの値は、pH 5.8以上8.6以下と定められている。また、残留塩素についても給水栓における水が、遊離残留塩素を0.1 mg/L以上保持するように塩素消毒をすることと定められている。そのため、処理水のpHと残留塩素濃度を監視し、基準を超えた処理水が家庭に配水されないように配水池にpH計や残留塩素計が設置されている。

浄水処理における塩素処理について

前述したように、浄水処理において次亜塩素酸ナトリウムを投入する目的は2つある。また、夏場に発生するカルキ臭は原水のアンモニア態窒素と塩素が反応し生成するクロラミンによるものであり、塩素注入量を適正化することで臭いの発生を軽減できる。これらの理由から浄水場において残留塩素を測定することは必須となっている。また簡易浄水場とよばれるような施設では、汲み上げたきれいな地下水に次亜塩素酸ナトリウムを投入し、殺菌・滅菌処理だけを行い一般家庭への配水を行っているところもある。

残留塩素の測定方法

残留塩素の測定方法として一般に2種類の方法がある。

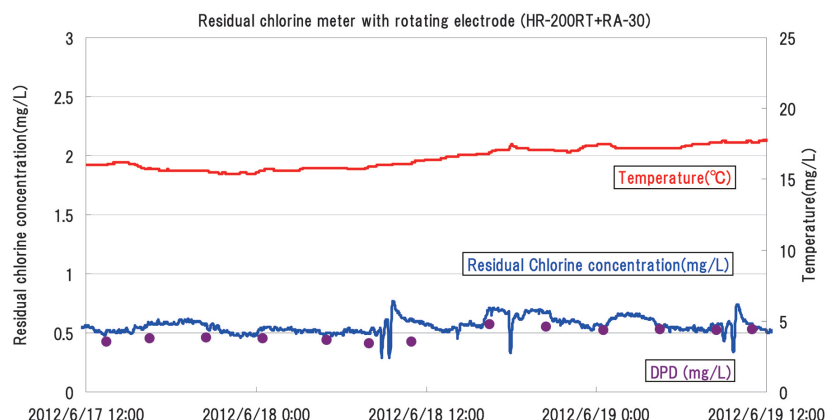


Figure 3 Trends

一つ目はジエチルパラフェニレンジアミン法(DPD法)とヨウ素滴定法に代表される吸光度法である。二つ目はHORIBAグループの残留塩素計で採用した電気分析法である。DPD法は水道法に定められた検査方法であるが連続測定が出来ない。一方、電気分析法では測定セル内に水が流れているかぎり、連続測定が可能である。残留塩素にはpH標準液のような基準となる液体がないため、現場のサンプルをDPD法で測定し、その値に連続測定計器の指示値を合わせる、合わせこみ校正を行なうのが一般的な使い方となっている(Figure 3)。DPD法を用いた計器は使用する試薬の量、セル内の気泡影響、セルの周りの結露、セルの汚れによって、値がばらつくことがあるため、取扱には注意が必要である。残留塩素と呼ばれるものには、遊離塩素(塩素ガス、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン)と結合塩素(モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミン)と呼ばれるものがある。両者を合わせて全塩素と呼ぶ。

HORIBAグループの回転電極式残留塩素計、ビーズ式残留塩素計は遊離残留塩素のみを測定する計器であり、結合塩素が多く含まれるサンプルでは正の指示影響がでる。ビーズ式(HR-200+RA-10/RA-20)は水の流れを利用した洗浄機構を備えている。回転電極式(HR-200RT+RA-30)は作用極自体が回転し洗浄を行なう。日本において、この2タイプが主流であり、特に上水市場では回転電極式が好まれている。

測定原理

残留塩素計で採用した電気分析法は3極式ポーラログラフ法と呼ばれる方法である。電気分析法は極間に流れた電流を測定し、濃度に換算している。HR-200RT+RA-30では作用極には金を、対極と参照極には銀・塩化銀を採

用している。電気分析法にはガルバニック法や2極式ポーラログラフ法もあるが、これらの方法は水の電気伝導度や残留塩素濃度の影響を受けやすい。3極式ポーラログラフ法を採用することで、長期にわたる安定測定を可能にした。3極式ポーラログラフ法は作用極の電位が参照極に対して一定の電位差を持つように制御を行っている。作用極と対極の表面では以下のような反応が起こる。
 作用極： $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
 対極： $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

塩素は作用極に到達するとただちに還元され、塩化物イオンになる。この時電極間に流れる電流量は濃度に比例するため、電流を測定することで遊離塩素濃度がわかる。

電気分析法は前述したように外部から直流電圧を加えているが、この電位差は測定したい物質と電極の材質によって異なるため、測定対象と材質に適した電圧を決めている。しかし、電極反応に寄与する物質(オゾンや過酸化水素などの酸化剤)や電極の状態を変化させる物質(チオ硫酸ナトリウムなどの酸化剤)が含まれているサンプルでは安定した測定が難しくなる。また、直射日光に長期間さらされると対極と参照極の表面が変化するため、直射日光を避けた設置が望ましい。電気分析法では極表面に存在する測定対象物を消費することで電流を得ているためサンプル供給がない場合や電気伝導度の低いサンプルも測定が難しい。

従来製品との比較

電気分析法を用いて遊離残留塩素を連続測定する計器には、HR-200+RA-10/RA-20(2011年販売開始)と新製品のHR-200RT+RA-30がある。HR-200+RA-10はオーバーフロー槽と測定セルが一体になっており、オーバーフロー槽にpH電極を取り付けることができる。HR-200+RA-20はインラインでの測定が可能であり、測定に必要な流量もRA-10と比べて少ない。両製品は水の流れを利用したビーズ式と呼ばれるタイプであり、回転電極式残留塩素計と比較した場合、測定に必要な流量は多くなる。一方で、両製品にはビーズによる洗浄以外に電気化学洗浄という洗浄方法を備えている。回転電極式のHR-200RT+RA-30はビーズによる洗浄のみで、電気化学洗浄は備えていない。回転電極式残留塩素計にしかない機能として、pH補償機能がある。

前述したとおり遊離残留塩素は塩素ガス、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンの形で存在しており、それらの存在量比はpHにより変化する。pHがアルカリ性側に傾くほど次亜塩素酸イオンの割合が増加する。次亜塩素酸イオンは次亜塩素酸に比べ極表面での反応に寄与しにくいいため、pHがアルカリ側に傾き次亜塩素酸イオンの割合が増加すると、遊離残留塩素の指示値が低下する。回転電極式残留塩素計ではpHをRS-485通信で入力するか、サンプルのpHを入力することでpH 6.86時の残留塩素濃度に補正する(Table 2)。

Table 2 Specification comparison table

	RA-10	RA-20	RA-30
	Bead type	Bead type	With rotating
Bead material	Glass/ceramic		Ceramic
Active electrode	Au	Au	Au
Reference electrode opposite electrode	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
In-line measurement	No	Yes	No
Electrochemical cleaning	Yes	Yes	No
pH correction function	No	No	Yes
Flow rate (L/min)	1.3-2.0	0.6-1.0	0.1-0.5

回転式残留塩素計の特徴

回転電極式残留塩素計は少流量での測定が可能である。作用極が回転し、サンプルに対し相対的な流速を得ることで500 mL/min以下という少流量での測定を可能にした。また、作用極表面に金属イオンや有機的な汚れが付着すると感度低下の原因となるが、前述のとおり、本計器はセラミックビーズの中で作用極が回転しており、ビーズによる作用極表面の研磨によって汚れの付着を防いでいる(Figure 4)。また、サンプルは測定セル内でオーバーフローするような構造になっており、インラインでの測定は

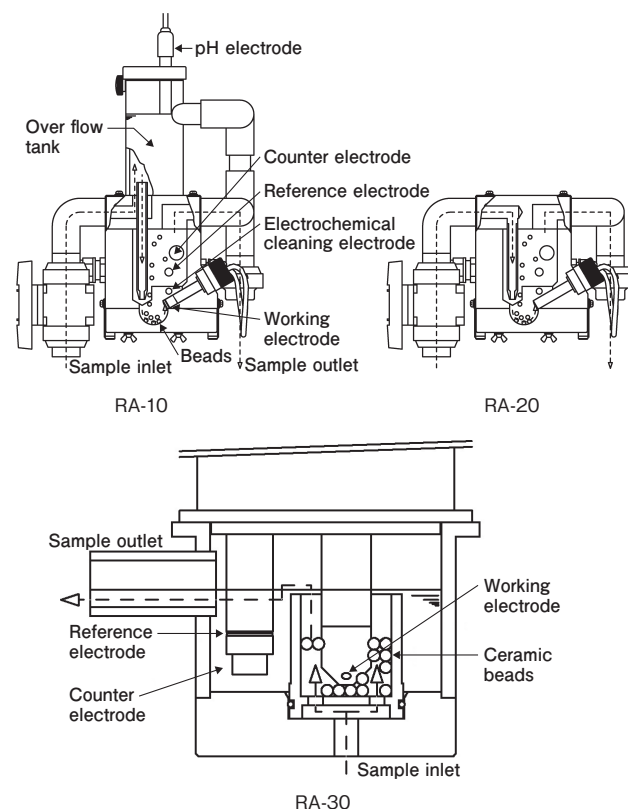


Figure 4 Electrode configuration diagram

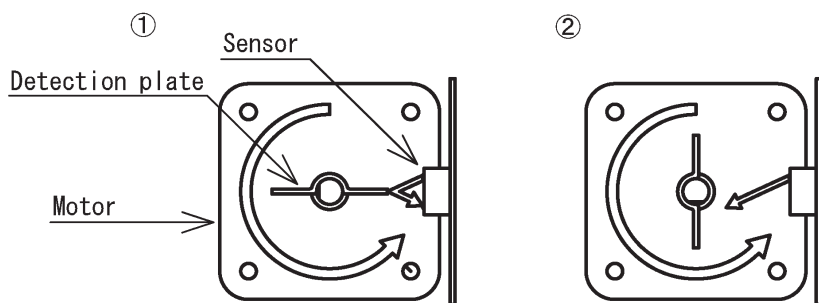


Figure 5 Rotation detection

During rotation, rotation is judged by repeatedly detecting states 1 and 2 above. If there is no change and a state remains constant, the system judges that the device has stopped, and restarts.

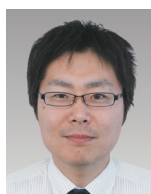
出来ない。浄水場では大型のオーバーフロー槽から分配し、各測定計器に送られているためインラインでの測定はほとんどなく、メンテナンスのしやすいセル開放の構造を採用した。

回転式残留塩素計は回転が止まると、実際の濃度より低い値を表示する。そのため、塩素の過剰注入が起こる危険性がある。本計器では回転が停止した場合に、自動検知し、再起動を行なう機能を備えている。作用極はモーターの回転軸とつながっており、測定中は常に回転している。モーターの軸に取り付けられた検知板によって作用極が回転しているかどうかを検知することが出来るようになっている。モーターが停止した場合、再起動を行い、再起動しない場合は、異常警報を発報する。これにより、モーターが回転しないような異常事態をいち早く知らせると共に、塩素試薬の過剰注入を防いでいる(Figure 5)。

電気分析法では、作用極と対極に流れる電流を測定し濃度に換算している。そのため回転電極式では回転している作用極から電流を取り出す必要がある。HR-200RTでは回転している接点に電気抵抗の小さい銀を採用し、接点用の合金で作られた線材をスポット溶接した板ばねを銀に押し当て信号を取り出している。接点での磨耗が進むと、磨耗粉が発生し接点不良の原因となることがある。銀は金属の中で比較的柔らかい材質であり、押し当てることで削れるのではなく線材に沿うような形で変形することで磨耗を防ぐと共に、軸と板ばねの間に導電性のグリスを塗布し回転による磨耗を防ぎ、長期の安定測定を可能にした。

おわりに

回転式残留塩素計の完成によって、上水市場においてトータルサプライヤーになることができた。電気分析法は残留塩素の測定に限らず、水に関するさまざまな成分の測定を行うことが出来る技術である。今回の残留塩素計開発の経験を生かし、今後も水分析による社会貢献をしていきたい。



田中 耕平

Kohei TANAKA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 開発2課



入江 和大

Kazuhiro IRIE

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 要素技術課