

Product Introduction

新製品紹介

浄水場における色度の測定と色度計の特長 HU-200CL CI-20 Color meter HU-200CL CI-20

Water Color Monitoring in the Purification Process and the Feature of the Color Meter HU-200CL CI-20
Color meter HU-200CL CI-20

木崎 寛子

Hiroko KIZAKI

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。その水道水の水質基準を保つために、残留塩素計をはじめとする、pH計、濁度計などのHORIBA Gr.の水質計器が活躍している。日本の上水試験法には水道水中の水質管理についての項目とその基準値が記載されている。管理項目の1つである色度は、目視でも確認できるため注目されやすく重要な項目である。色度計 HU-200CL CI-20では2波長吸光光度法を採用し、自動ワイパー洗浄器を装備することにより、メンテナンスなしで長期の安定測定を可能にした。本稿では色度の測定方法と色度計の測定原理、特長について紹介する。(Figure 1)

It is commonly known that the possibility of infection route from tap water is very low because Japanese water purification technics are on a high level. In a purifying process those typical monitors from HORIBA Gr. including residual chlorine meter, turbidity meter or pH meter are applied to maintain required water quality. Several water quality items and criterions are shown in the book of Japanese water examination methods. Color one of the water quality items is an important and attentional item which can be observed by eyes. The Color meter HU-200CL measures the color by 2-wave length absorption method that makes it possible to be long term stable measurement with no maintenance helped by an auto cell cleaning wiper in the CI-20. In this paper the measuring method of color, principle and feature of the color meter are described. (Figure 1)

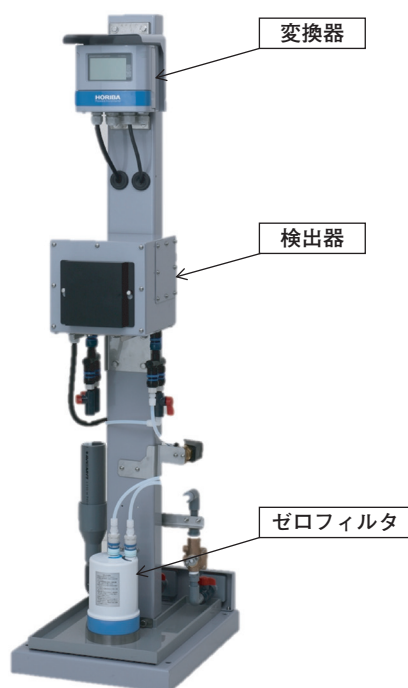


Figure 1 色度計 外観

はじめに

水道水は私たちの生活に欠かせないLifelineのひとつであり、わが国では安全・安定・安価な水が蛇口をひねれば何時でも得られる快適な環境が維持されている。国内の水道普及率は97.7%^[1]で、水道水の安定供給を確保するために浄水場などの施設が整備され、水道法にもとづき必要な運転管理が行われている。51項目にのぼる水質基準が規定されており、基準を満たした水道水を供給しているか確認するため、定期的な水質の検査が実施されている。

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、残留塩素計、濁度計、色度計など計測器を用いて監視している。浄水場ではpHや残留塩素、濁度、色度などの必須測定項目を測定する計測器をユニットとして専用の部屋に設置することが多い。そのためHORIBA Gr.でも浄水向けH-1シリーズでそろえた、色度計をラインアップする必要があった。また、人材不足やコスト削減の観点からメンテナンスが不要で、安定測定でき

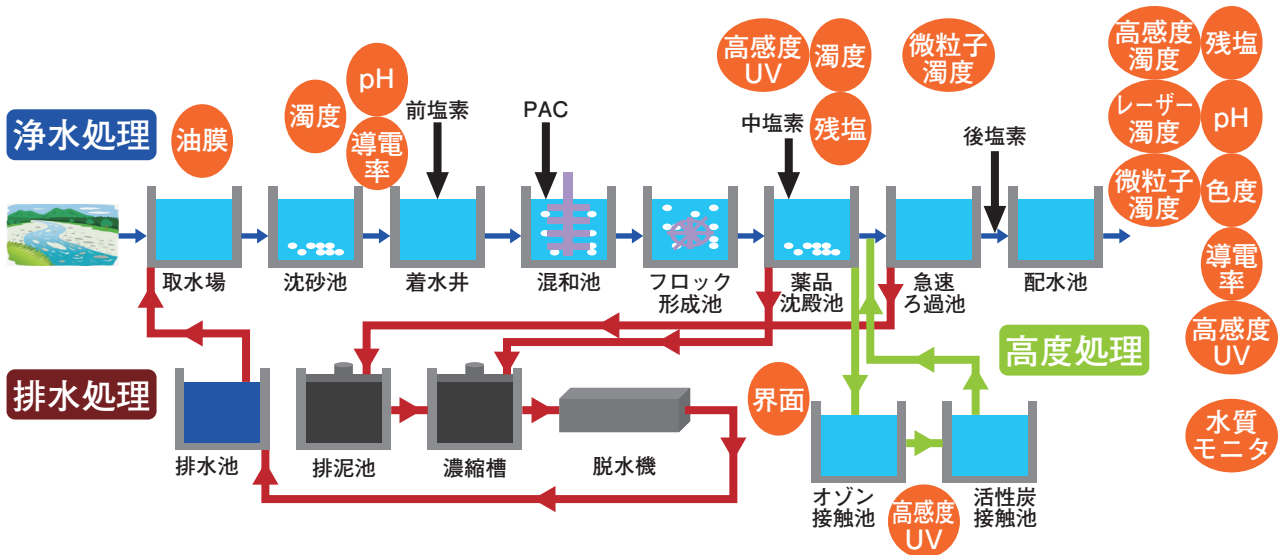


Figure 2 浄水処理プロセスの流れ

る連続測定機器が求められていた。本稿では、浄水処理の紹介から色度の定義と色度計の測定原理、特長について説明する。

浄水処理の一般的な流れ

一般的な浄水処理プロセスの流れをFigure 2に示す。普及している浄水方式は、水源の水量と水質の違いにより4方式(消毒のみ、急速ろ過方式、緩速ろ過方式、膜ろ過方式)に大別され、浄水量の約8割を占める急速ろ過方式が最も標準的である。急速ろ過方式は、凝集・沈澱・ろ過・消毒の各プロセスから成り立っており、短時間で大量の水をろ過できる^[2]。一部の溶解性物質やコロイドも除去できるが、基本的には懸濁物質の除去を目的としている。懸濁物質とは、粘土質や藻類による濁りだけではなく、肉眼では見えないような細菌の一部や耐塩素性病原生物(クリプトスポリジウム等)をも含むので、濁度を指標とする懸濁物質の

除去は、水道水の衛生学的安全性を担保するために非常に重要である。

浄水プロセスでは様々なHORIBA Gr.製品が活躍している。(Table 1 HORIBA Gr.浄水向け計器ラインナップ)まず、近くの河川やダム湖から取水場に水を取り込む。取水場では油膜検知器を用い、河川から取水した原水に油が含まれていないかを確認する。原水は取水場から沈砂池に送られ、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される。その後、着水井に送られ、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、藻類の発生防止する場合には次亜塩素酸ナトリウム(次亜塩素酸ソーダ)の投入、原水の異臭分を除去する場合には活性炭の投入が行われる。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、小さな砂や浮遊固定物を凝集沈殿させる。pHに

Table 1 HORIBA Gr.浄水向け計器ラインナップ

製品	油膜検知	pH	導電率	残留塩素	残留塩素	浸漬濁度	濁度	高感度濁度	レーザ濁度	レーザ濁度	微粒子濁度	色度	高感度UV	水質モニタ	界面
型式	LO-200	HP-200	HE-200C	HR-200	HR-200RP	HE-200TB-IM	HE-200TB-W	HU-200TB-H	HU-200TB-EH	HU-200LT	HU-200LP	HU-200CL	CW-150B	TW-100	SL-200
原理	レーザー	ガラス	2電極法	3極電極式	回転電極式	透過90度	透過90度	透過90度	散乱光式	レーザー干渉縞	レーザー干渉縞	2色透過光式	セル長	測定項目による	超音波
	反射式	電極法				散乱法	散乱法	散乱法							
レンジ	max 3 m	pH 0-14	200 mS/m	3 mg/L	3 mg/L	4000度	2000度	10.00/2.000度	2.0000度	2.0000度	2.0000度	色度：100度 濁度：50度	5.0000 Abs		0-10 m
用途	流入油膜	PAC制御	原水監視	処理水管理	処理水管理	原水監視	原水監視	配水監視	膜破断検知	膜破断検知	膜破断検知	配水監視	有機物監視	給水管末	沈殿
	管理	配水監視	配水監視	配水管理	配水管理	処理水監視	処理水監視						配水監視		クリプト監視

よって凝集効果が異なるので、最適なpHコントロールが行われている。微小な懸濁物質は凝集フロックを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、凝集剤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。水道法で配水可能な色度の値は5度以下と定められている。また、pH、残留塩素、濁度についても基準が定められている。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濁度計や色度計などが設置されている。

色度の定義とその要因

水道法における色度^[3]とは、「水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する淡黄色から黄褐色系統の色を対象として、目視によって識別できる程度を数値で表したものである。濁度の高い河川水は、色度も高く見える場合があるが、その濁りを遠心分離、あるいはろ過操作により除去すると、色度が認められなくなる場合が多い。このように、色度には、「浮遊物によって与えられるみかけの色度」と、「濁りを除いてもなお残る真の色度」とがあるが、ここでは「真の色度」を対象とする。

河川や湖水では、植物の腐植質(フミン酸、フマル酸)により、色度が上昇することがある。また地下水では、無機の鉄やマンガンの酸化物が色度の原因となることがある。河川水等の着色の主な原因であるフミン質は、人体に対し特に有害なものではないが、上水などでの塩素消毒によって生成するトリハロメタンなどの有機ハロゲン化合物の前駆物質といわれている。

色度の浄水処理方法

色度の除去方法としては酸化吸着法やオゾン処理、生物活性炭処理、膜ろ過処理などの方法があり、浄水場では主に酸化吸着法が用いられている。酸化吸着法は塩素処理により色度となる物質を酸化させ凝集沈殿、およびろ過により、

色度を取り除いている。

色度の測定方法

色度を目視で測定する方法として、ヘキサクロロ白金酸カリウムと塩化コバルトを混合して作成した標準列(色度標準液)と試料水を肉眼で比較する比色法がある。また自動測定が可能な方法として390 nm付近の吸光度を測定する透過光測定法がある。

比色法は、水中に含まれる溶解性物質およびコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を、低濃度ではほぼ同様の色を呈する色度標準液を段階的に希釈し作成した標準例と肉眼により比較測定する。また、比色法を用いる場合、混濁した試料において、外観上色度が高く見えるときは、まず、みかけの色としてそのまま色度を測定し、その後遠心分離し、上澄み水またはろ過水について測定しなければならない。

一方、透過光測定法は水中に含まれる溶解性物質およびコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を、波長390 nm付近で吸光度により測定するため、連続測定が可能である。

測定原理

色度計で採用した二波長吸光度法では、光源には390 nm付近および660 nmの波長を放射する二波長LED光源を用いて、セル長100 mmの測定セルの透過率から色度と濁度を求めている。660 nmの波長では濁度を測定する。色度を測定するための390 nm付近の光の吸収は、濁度によって影響されるため、390 nm付近の吸光度から、任意の係数を掛けた660 nmの吸光度を引くことで、濁度による影響を補償した色度を得るようにしている。

上水試験法では色度の測定方法について光路長50 mmまたは100 mmのものとされており、色度計では光路長100 mmの光学セルを採用しつつ、0~100度までの測定範囲を拡げている。光学セルに波長390 nm付近の光と、660 nmの光を交互に入射し、それぞれ透過光量を検出する。(Figure 3

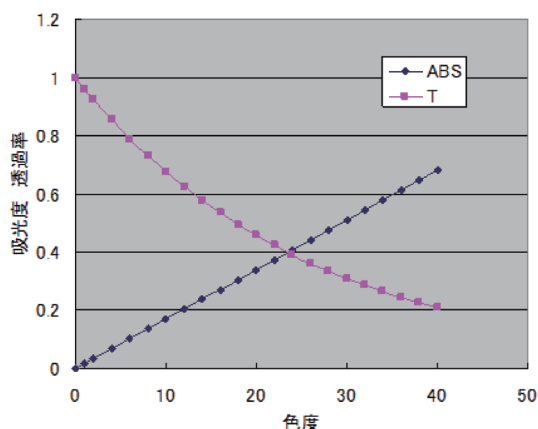


Figure 3 色度 吸光度 透過率

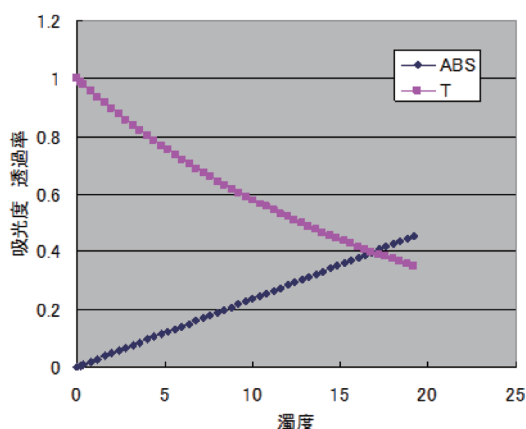


Figure 4 濁度 吸光度 透過率

色度 吸光度 透過率)(Figure 4 濁度 吸光度 透過率)また、参照用にそれぞれの光源の強度を検出する。ゼロ水を満たした状態で、それぞれの波長での透過率を100%と見做すゼロ校正を行い、最新のゼロ校正の透過光量と比較して、試料水の透過率を求める。

- ①390 nmの透過率 $T_c = (C_s / C_z) / (C_{rs} / C_{rz})$
 Cs:390 nmの試料水の透過光量,
 Cz:390 nmの記憶されたゼロ水の透過光量
 Crs:390 nmの参照光量1,
 Crz:390 nmの記憶されたゼロ校正時の参照光量
- ②660 nmの透過率 $T_t = (T_s / T_z) / (T_{rs} / T_{rz})$
 Ts:660 nmの試料水の透過光量,
 Tz:660 nmの記憶されたゼロ水の透過光量
 Trs:660 nmの参照光量,
 Trz:660 nmの記憶されたゼロ校正時の参照光量

それぞれの透過率から吸光度を計算する。

- ③390 nmの吸光度 $A_c = -\log T_c$
- ③660 nmの吸光度 $A_t = -\log T_t$
 補償された吸光度 $A_k = A_c - k * A_t$
 (kは濁度補償用の係数0.00から10.00まで)
 色度 = $F_c(A_k)$; F_c は色度を求める A_k の関数
 濁度 = $F_t(A_t)$; F_t は濁度を求める A_t の関数
 (ただし、濁度標準物質ごとに異なる関数)

色度計の特長

色度計の検出器の構成と特長をFigure 5に示す。前述でも述べたように、光路長100 mmのガラス管を採用しつつ、色度は最大100度、濁度は最大50度まで測定範囲を広げた。色度、濁度ともに低濃度域の最小分解能は0.01度である。

光源にはワンチップで390 nmと660 nmを発光する二波長LEDを採用して、装置の小型化を図っている。二波長を交互に点滅させ、測定セルを透過する光と参照光をフォトダ

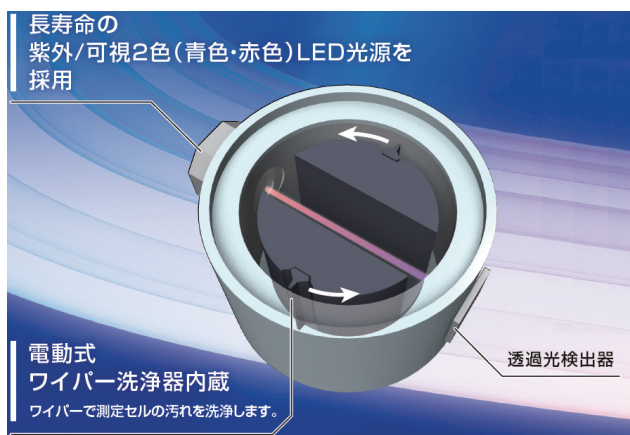


Figure 5 検出器の構成・特長

イオード検出器で検出し、4つの信号から色度と濁度を求めている。また、この点滅光源により周囲光をキャンセルすることができる。単色性の高い光源の特性で、スパン感度が安定しており、自動的に実施されるゼロ校正機能で長期の安定性が確保される。測定値の精度を維持するためには、検出器の経時変化によるドリフトと気温、水温によるドリフトを補正する必要がある、適時のゼロ校正が必須である。自動ゼロ校正機能は内部タイマーもしくは外部接点による指令により動作制御が可能である。試料水とゼロ水を切り替える自動ゼロ校正機能は、ソフトウェアと制御出力が標準装備されており、外部に3方電磁弁を設けることで、自動ゼロ校正を機能させることが可能である。

また、検出器の円筒ガラス管の内面を自動的に洗浄するワイパーを装備している。自動ワイパー洗浄を装備することで、メンテナンスなしで長期の安定測定を可能にした。ワイパーにより汚れだけでなく、気泡を除去できるので、立ち上げの際の泡の付着問題を解消できる。さらに、ワイパーユニットの容積を大きくすることで、測定セルの内容積を減らして、試料水の置換を速めている。ワイパーの動作についても、自動ゼロ校正機能と同様に、内部タイマーもしくは外部接点による指令により動作制御が可能である。

季節により室温と水温の差が大きく計器内が結露する課題があったが、乾燥剤を二重構造にすることで問題なく測定することが可能となった。測定セルの前面は透明窓となっており、気泡や測定セル内の汚れ状態を目視で確認することができる。また、Figure 6に示すように透明窓を外しワイパーユニットの取り外しも可能な構造となっている。ワイパーユニットを取り外すと、測定セルの内部を隅々まで掃除することも可能である。さらにFigure 7のようにワイパーユニットに付属されたワイパーブレードのみの取り外しも可能で、容易に交換することができる。さらにオプションとして、自動ゼロ校正組み込み架台や、Figure 8のようなセンサを加圧状態で気泡分離できる加圧脱泡槽を提

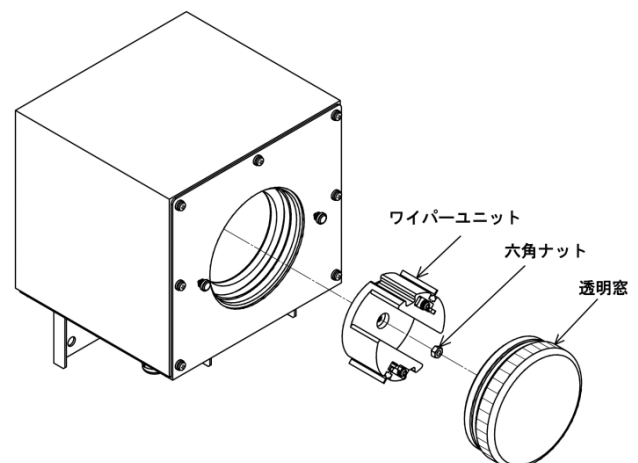


Figure 6 メンテナンス例(セル内部の清掃)

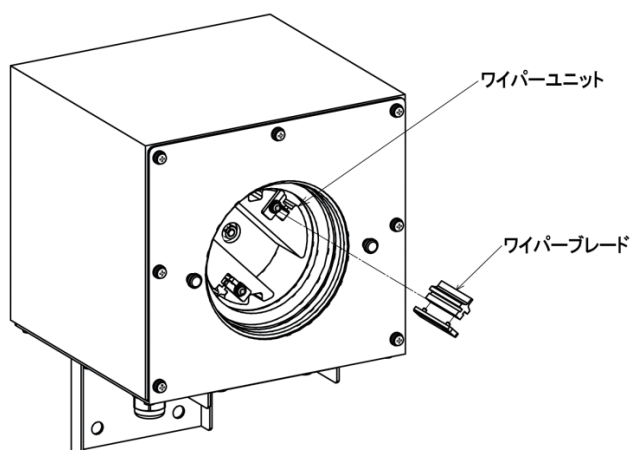


Figure 7 メンテナンス例(ワイパーブレードの交換)

供している。自動ゼロ校正組み込み架台では、試料水の圧力(大気圧と有圧)の二種類のフローを用意することで、浄水場の多様なフローに対応できるようになった。

おわりに

従来の色度計と比較して、小型でありながら洗浄器を備え、処理水の低い色度から、原水側の高い色度まで、安定に色度を測定できることは他に例がない。メンテナンス面では自動ゼロ校正機能により校正の手間がなく、簡単にセルを掃除できる構造としたことで、原水側の測定においても、ユーザの負担を少なくすることができたと自負している。透過測定法は色度や濁度の測定に限らず、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。今回の色度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。

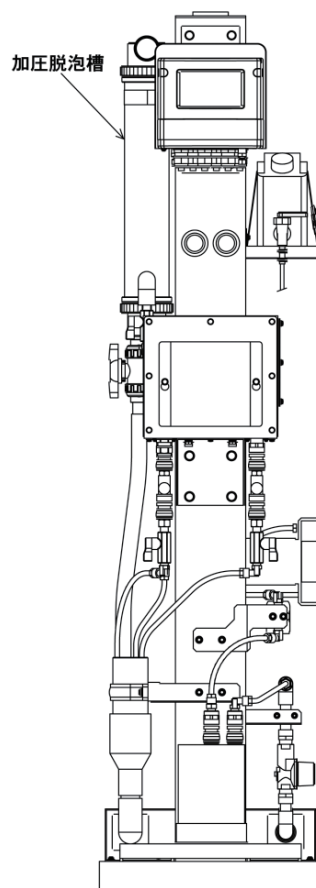


Figure 8 色度計 自動ゼロ校正組み込み架台 外観

参考文献

- [1] 厚生労働省“平成25年度水道の基本統計 給水人口と水道普及率”
- [2] 実用 水の処理・活用大辞典編集委員会編,“実用 水の処理・活用大辞典”
- [3] 上水試験方法(日本水道協会2011年版)



木崎 寛子

Hiroko KIZAKI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部 ソリューション開発課