

— 手引き書 —

濁度の測定



WTW 携帯型濁度計「Turb 430T」



WTW ラボ用濁度計「Turb 555」



セントラル科学株式会社

COPYRIGHT

原文
© Weilheim 2006, WTW GmbH (独)



日本語版
セントラル科学株式会社
〒112-0001
東京都文京区白山 5-1-3 東京富山会館ビル



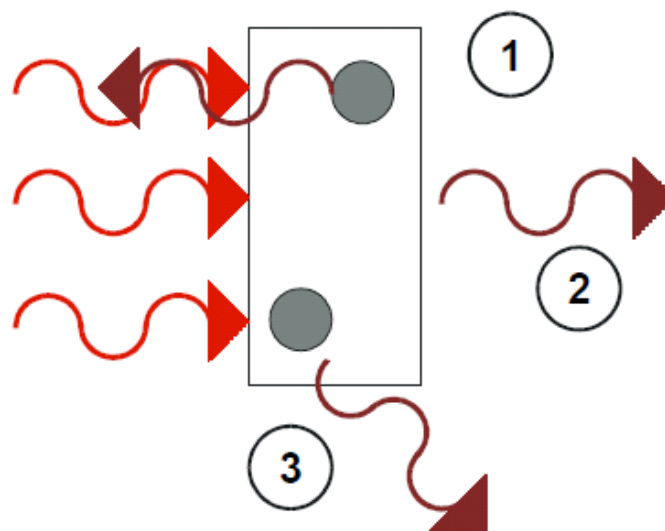
(無許可で本文の全部または一部を、引用または転載することを禁止します)

濁度の基礎

濁度とは不溶性物質の存在によって液の透明性が失われる度合いのことです(DIN EN 27027)。放射された光は不溶性の物質に当たって散乱し、液はその透明性を失い、濁って見えるようになります。この効果の好例は、透明なリンゴジュースと天然の濁ったリンゴジュースを比較すればわかります。



濁りのある天然ジュースをろ過すれば不溶性の果実分が除かれて、液は透明で濁りがなくなり、固形分はフィルターに残ります。従って不溶性の物質が濁度に影響していることは明らかです。放射された光が固形物粒子にぶつかれば、その衝突の仕方に応じて散乱します(下図①および③)。液中での光の進行方向で何も粒子とぶつかなければ光は散乱しません(②)。



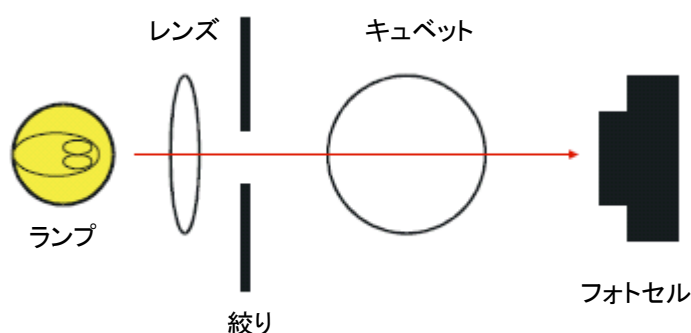
この図は測定原理の可能性についても示唆しています。光をサンプル水に照射し、その変化を分析します。そのためには二つの方法があります。即ちサンプル水を透過した光(②)の強度を測るか、あるいは散乱光(①+③)の強度を測るか、ということです。しかしながら、後者の場合においては、光の強度は主に、入射光方向の90°の位置で測定されています。

測定装置

そこで、測定には二つの方式が用いられています。その違いは、透過光強度を測定する(透過光測定法)か、または 90° の位置で散乱光強度を測定する(散乱光測定法・ネフェロメトリー法)かの違いです。

透過光強度の測定

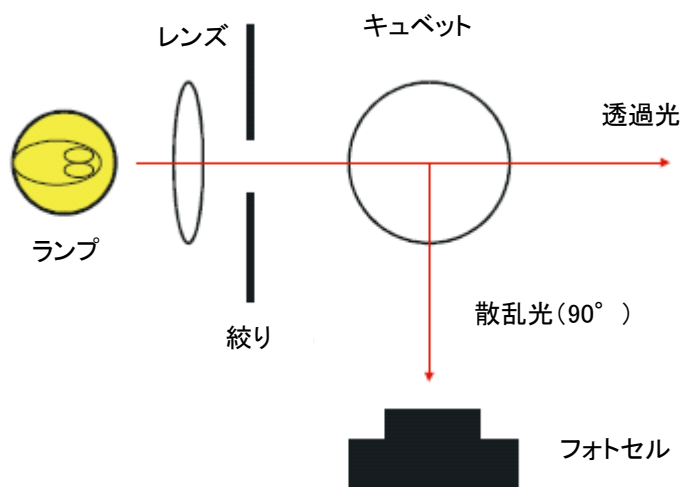
測定装置のセッティングは光度計のセッティングと同様であり、例えば PhotoLab S12 の様に特定の条件を満たす光度計でも測定することができます。サンプルセルに光が照射され、フォトセルによって照射光の強度を測定します。



主としてこの方法は中位から高位の濁度測定に適しています。濁度が低いところでは、入射光と透過光の信号値の変化が非常に低く、良い精度が得られません。

散乱光測定法(ネフェロメトリー測定)

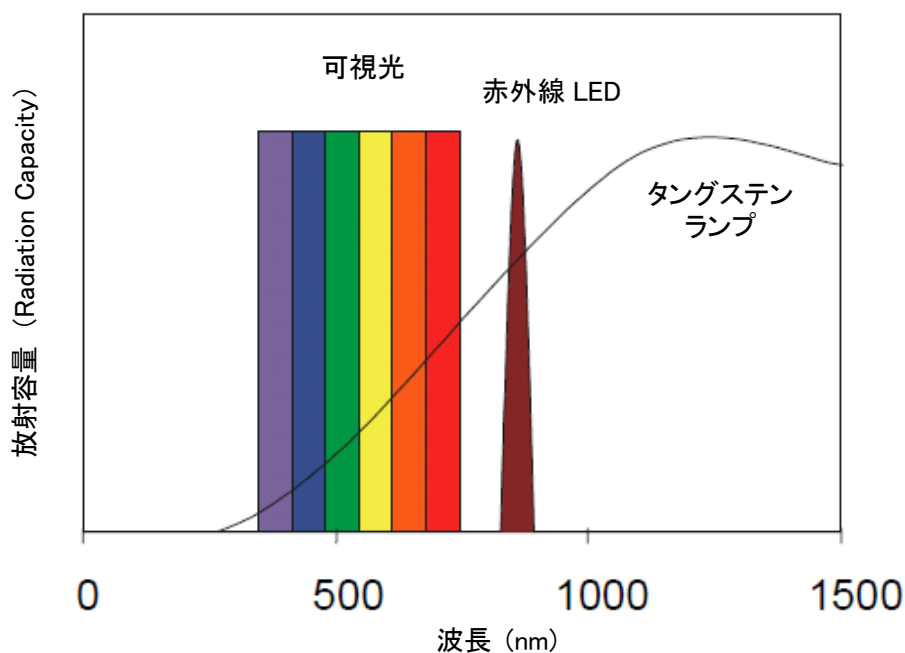
この方式の濁度測定装置では、 90° の位置で散乱光の測定が行われます。この方法は低濃度域の濁度測定に適しています。



二つの測定方法の結果をお互いに直接的に比較することはできません。

光源の役割

可視光の波長範囲はおよそ 400~700nm です。この波長範囲にある光を吸収することができれば物質は色づいて見えます。リンゴジュースが黄色に見えるのは 400nm の範囲にある光がリンゴジュースに吸収されるからです。濁度測定を波長 400nm の光を使って行えば、光が吸収されてしまうことにより結果が歪曲されることになります。この影響を無くす、または最小にするには二つの方法があります。



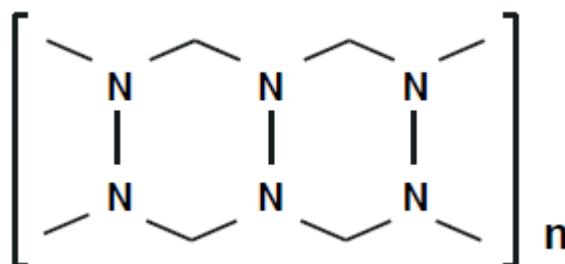
ヨーロッパ (DIN EN 27027 および ISO 7027) では、860nm の赤外線波長域の光が使用されます。この波長域の光は可視光域の外にあり、サンプル色度による測定妨害を受けないという利点があります。一方では、この波長域では微細な粒子による散乱が弱くなり測定の感度に影響を及ぼすという欠点があります。

光源として、単色分光器またはフィルターを付けたタングステンランプ、ダイオードまたはレーザーが用いられます。これらの光源においては、タングステンランプからの広帯域の光が使用されます。この場合、全波長域の光が放射されますが、色度により吸収される領域においてはサンプル色度が測定に影響を与えます。しかしながら、このことは入射光の一部が影響されるだけです。この光源の利点は、微細粒子に対しても感度が高いということです。この方法は米国の Standard Methods 2130B と USEPA (米環境保護局) の規準において選定された方法です。

校正

基本的校正標準液と測定の単位

現在、濁度測定における基本的な校正標準物質は、透過光測定方式においても比濁法においてもホルマジンの標準混和水です(この標準液の調製方法詳細については Appendix 参照)。ホルマジンは、ヘキサメチレンテトラミンと硫酸ヒドラジンの縮合反応により生成され、水に不溶の高分子です。



濁度測定の単位は、使用する校正標準液によって変わりました、使用する測定装置の方式によっても変わります。

はじめての濁度測定装置は燭台型濁度測定装置でした。これはケイ酸の標準液を使って校正されました。これに使われた測定単位は **JTU** (Jackson Turbidity Unit) と表されました。これらの測定装置も標準液も今日では使われていません。

ホルマジンがケイ酸にとって変わりました。これはホルマジン標準液が再現性±1%の精度で製造できるからです。この標準液を使う測定は **FTU** (Formazine Turbidity Unit) と表されました。

散乱光測定法(ネフェロメトリー測定法)が導入されたことにより、測定単位に測定方法を関連させるようになり、**NTU** (Nephelometric Turbidity Unit) が定義されました。この測定単位は、今日でもまだ一般に使われており、Standard Methods 2130B の規格になっています。ここではホルマジンが基本的校正標準物質として本質的なものになっています。その定義に従えば、Trubungseinheiten Formazin (独 = Turbidity Units of Formazine) TE(F)はNTUの測定単位に相当するものです。EuroNorm EN 27027 (DIN norm および ISO norm 7027 に同じ)に基づく測定は、ホルマジン校正用混和液を使う散乱光測定法(ネフェロメトリー測定法)に基づくものでもあります。しかしながら、ネフェロメーターは赤外線的光源を持つことが必要です。そこでこれに相当する測定単位は **FNU** (Formazine Nephelometric Unit) ということになります。

必然的に、NTU と FNU はサンプルに依存しない校正標準液に対してはいつも同じということになります。

ISO-EN-DIN に従って透過光による濁度測定を行う方法もホルマジン標準液で校正されます。透過光強度の測定についての測定単位は **FAU** (Formazine Attenuation Unit) です。

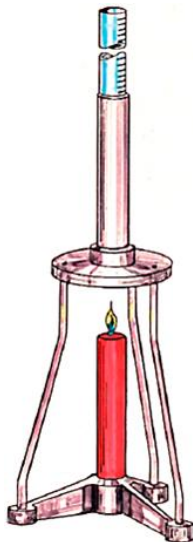
今日、まだ実際に共通して使われている唯一の単位は、NTU、FNU および FAU であり、この他に醸造工業における EBC (換算率 0.245 EBC = 1 NTU) や微生物研究に使われるネフェロ (6.7 Nephelo = 1 NTU) の様な特別な単位もあります。

測定値を比較するとき、つまりオンラインシステムをラボ分析に対して検証するとき、以下のことに留意が必要です。

- 測定システムは同じ原理によっていなければなりません。例えば、両者とも ISO 7027 や DIN EN 27027 に従っていることが必要です。つまり両者とも赤外線光源を使わねばなりません。
- 校正には同じ標準液を使わなければなりません。
- サンプルは安定していて均一でなければなりません。

この結果として、以下のような場合、測定値を比較することは基本的にできません。

- 異なる光源を持つ測定器間で
- 透過光を測定する測定器と散乱光を測定する測定器間で
- 異なる校正標準液を用いて校正した測定器間で
- レシオ測定法を使う測定器とこの方法を使わない測定器間で(本件は以降に詳述)



はじめての濁度計「ジャクソン燭台型濁度計」
ガラスチューブに入れた珪藻土の溶液を標準液としローソクの炎を上から透かして見ることによって濁度測定を行うものでした。

補助的校正標準液

ホルマジン標準液の製造には非常な注意が必要です。製造用薬剤の一つ硫酸ヒドラジンは毒性があり、発癌性があります。

さらにホルマジンの懸濁が変われば保存期間も変わります。Standard Methods によれば 4000 NTU のホルマジン懸濁液は、1年は保存できますが、DIN EN ISO によれば 400 FNU のホルマジン懸濁液は 4 週間しか保存できません。

WTW は濁度測定用にラボ計器の補助的な標準液を提供しています。



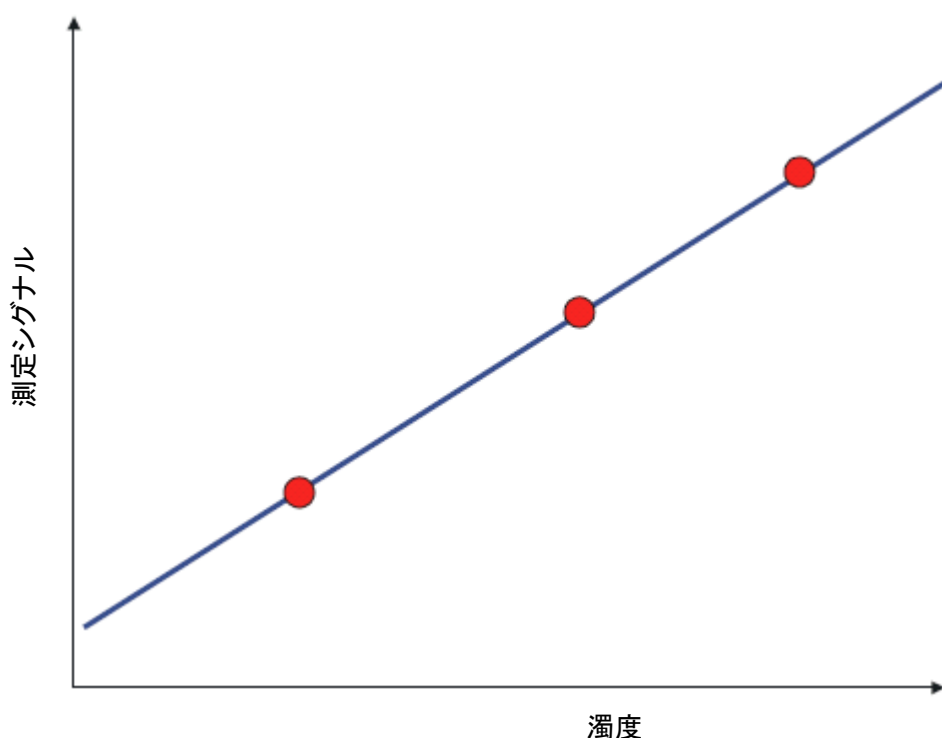
補助的な校正標準液はメーカーおよび測定器に固有のもので、どの様な条件下にあっても、指定された以外の他のどの様な測定器にもこれらを使用することはできません。

補助的校正標準液は基本となる校正標準液に対して校正がなされています。濁度測定の場合は、ホルマジンの基本的校正標準液に対して校正されています。メーカーの校正証明書は基本的校正標準液に遡ってそのトレーサビリティを保証します。

補助的校正標準液の長所は、保存期間が長いということと、取り扱いの容易さにあります。2年間まで保存することが可能であり、またラボでの濁度測定用に適当なセルの中に作りつけてありますからいつでも使用することができます。

校正

校正は、測定器によって測定される散乱光または透過光の強度と既知の正確な濁度値との相関を与えるものです。ラボ用濁度測定器においては、校正を定期的に（通常は4週間おきに）行うことが必要です。これは何故かと言えば、例えばランプの発光量が変化し、それによってフォトセルで測定される光の強度が変化するためです。特に、タングステンランプではこの影響があり、従って米国規格での測定が影響を受けます。



直線は2点で定義されるという数学の事実に従えば、古典的校正方法は2点校正です。この方法は 10NTU までの範囲において、グラフが直線を示すことが分かっていますので十分な精度で測定値を示すことができます。

全測定範囲において必要な精度で測定を行わなければならない時は、全ての校正ポイントを使うことが必要です。このような時に行われるのが多点校正です。

測定を限定された範囲内で行うだけであれば、二つの校正ポイントを、1点は測定値より高く、もう1点を測定値よりも低くなるように選定します。このような方法を括弧内区分法と呼びます。

最後の校正方法オプションは1点校正です。これは校正標準液の濃度近辺で測定値がどれくらい信頼できるかを見るためだけのものです。

測定

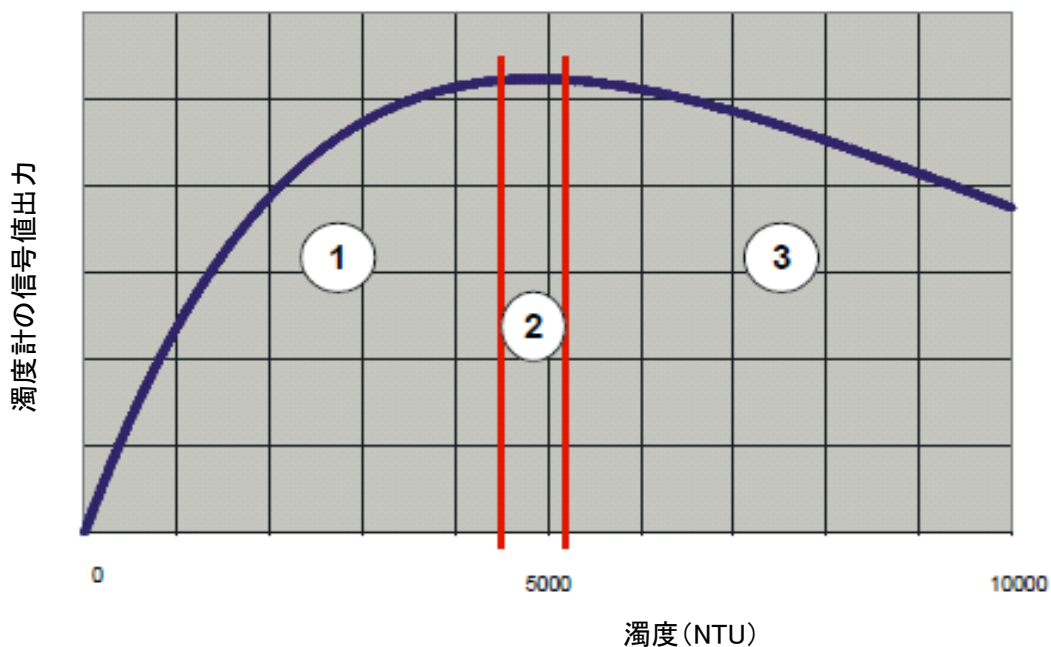
下表は代表的な濁度値です。

	濁度 (NTU)
脱イオン水	0.02
飲み水	0.02~0.5
温泉水	0.05~10
排水(未処理)	70~2000
ろ過水(製紙業)	60~800

0.02NTU 以下の値は物理的に測定不可です。これは純水の濁度値であり、水分子の光に対する影響によって決定されるものです。厳密に言えば、実際の意味上は濁度と呼ぶべきものではなく、抑制することのできない物理的特性であると呼ぶべきものです。

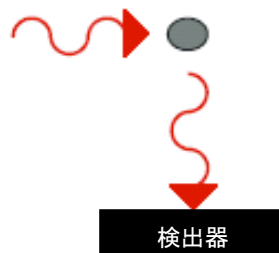
散乱光測定法(ネフェロメトリー測定法)

サンプル水の実際の濁度に対してネフェロメータ(散乱光測定方式濁度計)からの信号がどの様になるかということについては、信号のカーブは一見したところ独特のパターンをたどります。明らかにパターンが異なる3つの濁度範囲があります。

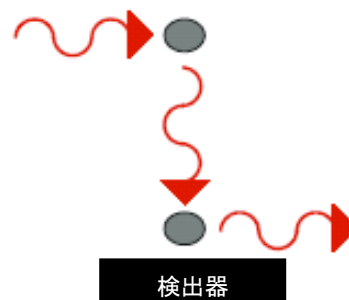


領域 ①:

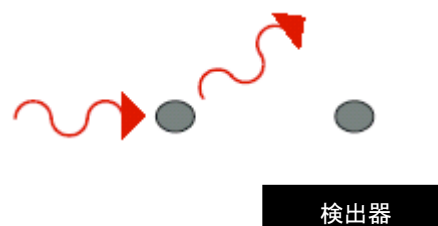
濁度が低い領域では、サンプル中の粒子数が非常に少なく、これらのそれぞれの粒子は入射光に十分に照射されます。必然的に粒子からの散乱光は妨害されことなく検出することができます。信号出力値は濁度に比例して上昇します。

**領域 ②:**

濁度が増加すると、粒子同士が相互に影響しあう様になります。粒子数がより多くなっていますので、全ての粒子が光源光に完全に照射されるということがなくなり、散乱光が検出器に到達しなくなります。基本的には粒子同士がお互いに影を作り合うこととなります。その結果、濁度が増加しても信号出力はそれ以上上昇しなくなり、信号値はあるレベルにとどまってしまう。

**領域 ③:**

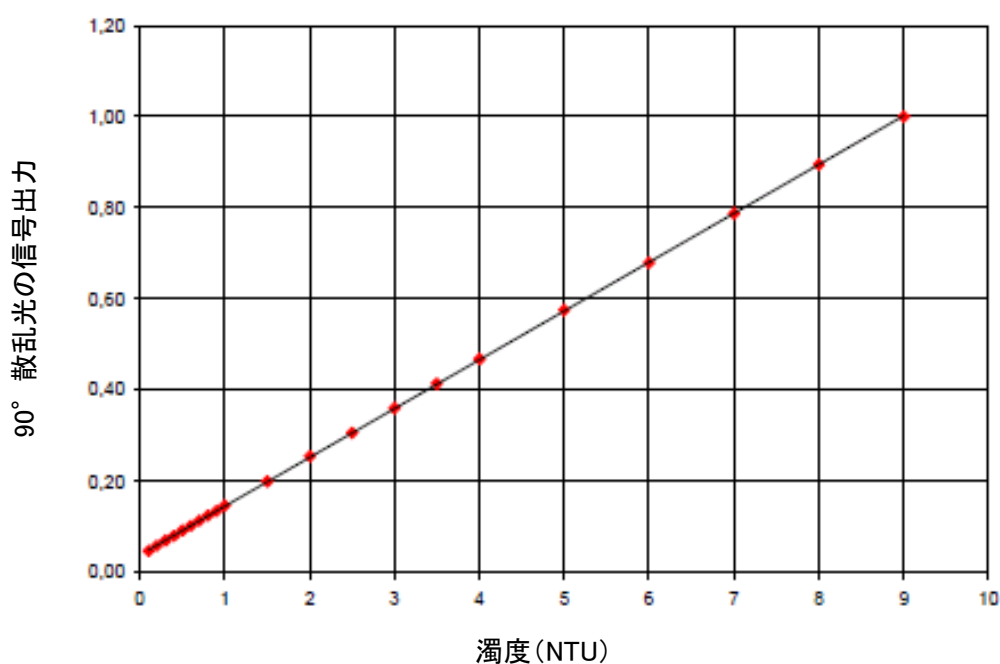
濁度が、また濁度と共に粒子数がさらに増加を続けると、粒子同士の相互干渉がさらに大きくなり、測定値の信号は再び減少するようになります。



通常の散乱光測定方式で得られる最大値(9ページの例では 4,500NTU)は、一般的に測定器の形状により変わります。

しかしながら、測定技術の観点から散乱光測定における出力信号上昇領域と下降領域の違いを付けることができます。測定ポイントを上手に選択して追加的な測定を行えば、濁度カーブ高低の違いを見ることができます。

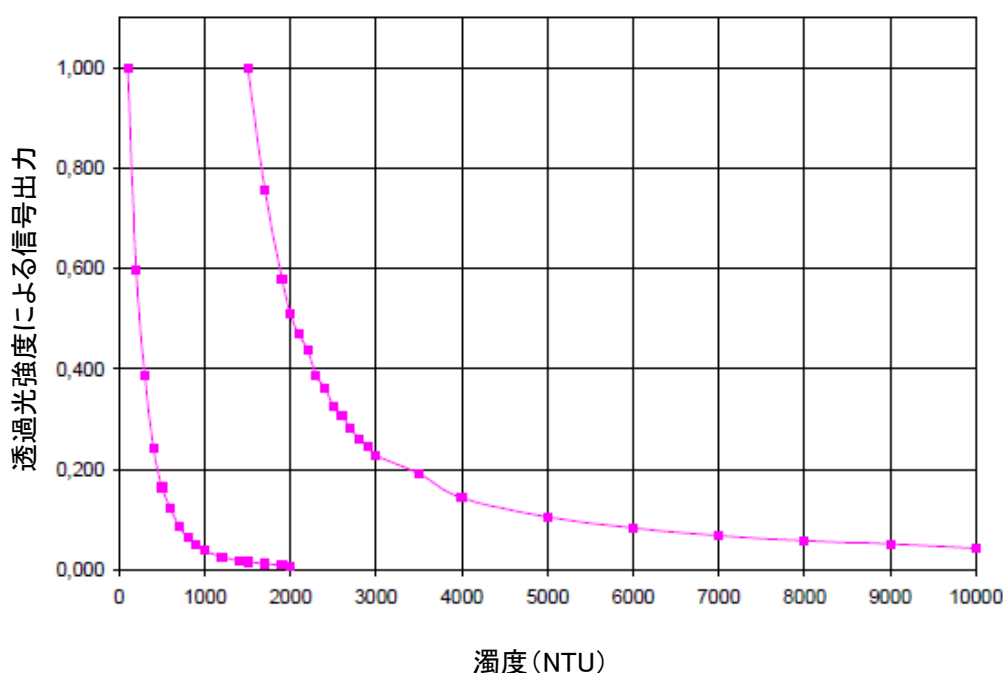
散乱光測定方式は、下図に示す様に主として低濁度域で優れます。下図は濁度 10NTU 以下の範囲での 90° 散乱光の信号出力を示しています。この実験曲線は WTW の濁度計 Turb 555 を用いて測定した結果です。



透過光測定

透過光測定方式は高濁度サンプルの測定において決定的な優位性を有しています。粒子同士の相互作用は散乱光測定方式よりもはるかに少なくしか発生しません。これは散乱光ではなく入射光の強度を分析しているからです。

濁度が低いところでは、光源光はほとんど変化することなく検出器に届きます。このような場合、サンプル粒子にぶつかる光の強度を、サンプル水を透過して検出器に届く光の強度から区分することは困難です。そこで、それぞれ固有の検出感度を有する二つの検出器上に測定光を振り向ける光の分配器を用いる賢明な方法があります。下図はこの様な二つの検出器における透過光信号強度を濁度の変化に対して示した一般的な例です。

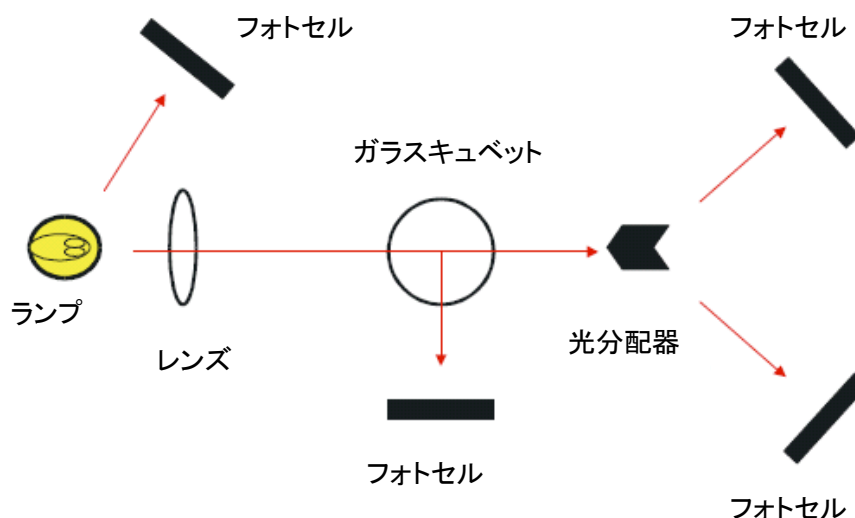


注記:本図はサンプル水濁度が増加する場合の検出器における透過光強度による測定器の信号出力を示します。濁度の単位は NTU で示されています。

レシオ測定

レシオ(比率)測定は透過光測定方式と散乱光測定方式の組み合わせです。レシオ測定では 10,000NTU までの濁度測定ができます。この方法では、透過光測定用検出器と散乱光測定用検出器を同時に使用しています。

WTW の Turb 555 濁度計の装置構成は次の通りです。



上図には、前節の透過光測定のところでも述べた光の分配器とそれに対応する検出器、およびランプの照射エネルギーを測定する参照光度測定用のフォトセル(光電素子)等が示されています。散乱光とサンプル色度による測定妨害の影響は、適切な測定アルゴリズムによるレシオ測定において補正することができます。しかしながら、レシオ測定はいくつか注意すべき点があります。

レシオ測定は問題のあるサンプル水の測定を可能にするものですが、ヨーロッパおよび米国の標準法に適合するものではありません。レシオ測定による補正の方法はメーカー固有の方法です。メーカー毎に固有の方法を有しています。

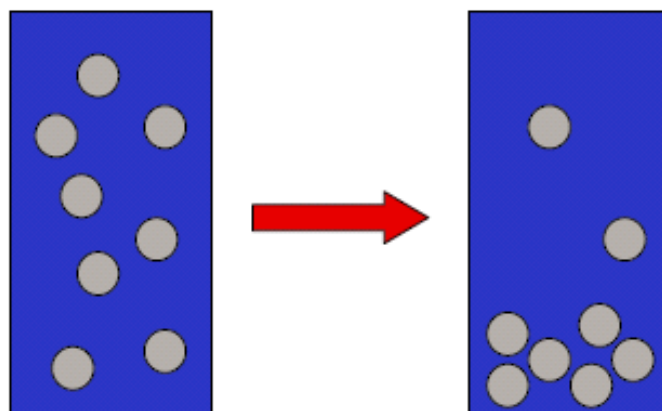
レシオ測定によって得られた測定値であることを示すために、これらの測定値に「ratio」と追記する必要があります。例えば NTU ratio と表します。

実際の濁度測定における注意点

正しい測定値を得るためには、校正や適切な測定器の選択について考慮するだけでなく、サンプル採取から測定結果の記録に至るまでの全てのステップでの配慮が必要です。

サンプルの採取と保管

サンプル採取後は、粒子の沈殿や析出を起こさない様に直ちに測定を行わなければなりません。



粒子が沈降すると照射光の通路に粒子が無くなりますから、濁度の測定値は必ず低下してしまいます。温度の変化も同様に大きな影響を及ぼします。温度変化によって液体の粘度と溶解度が影響を受けるからです。また希釈を行えば濁度も変化してしまいます。

従って、サンプル水は採取後に直ちに測定しなければなりません。もしそれができないのであれば、サンプル水を冷暗所に保ち、それも 24 時間以内とし、DIN EN 27027 によれば、測定を行う前に直ぐに再び室温に戻さなければなりません。

サンプル水の脱気

目で見る事が出来ないほど小さくても気泡が存在すれば測定は影響を受けます。これは気泡が入射光に対して小さいレンズの様に作用するからです。

この影響の度合いは気泡のサイズによって変わります。気泡が大きければ異常な測定信号が出力され、一方、気泡が小さいときは測定値のバックグラウンドノイズとして現れます。従って気泡は取り除かねばなりません。標準法では以下の方法を推奨しています。

- 微陰圧にする
- 表面活性剤を添加して表面張力を減少させる
- 超音波水槽
- 加熱

これらの方法の実施によってサンプルが変化することがありますので注意が必要です。サンプル採取時に気泡を避けることが最善です。

サンプル水の希釈は？

通常の化学的に理解していることに比べると、濁度測定における希釈はある条件をつけてのみ行われるべきことです。500 NTU のサンプルを蒸留水で1:4に希釈したとして、濁度の測定結果は必ずしも 100 NTU にはなりません。希釈は相対比較を行うときにのみ行われるべきものです。このことは例によって説明することができます。製品のサンプル水が常に一定して希釈されていれば、それらの測定値をお互いに比較し、製品品質を相対的に評価することができます。しかしながら、そのことによって無希釈のサンプル水の絶対濁度を推測することはできません。

セルの取り扱い

セルは清浄に保たねばなりません！

この様に書けば一見して普通のことの様に思われますが、濁度測定においては絶対的に重要なことです。セルの内外面を希塩酸やラボ用洗剤で洗い、次いで蒸留水で数回リンスして、空気中で乾燥させます。リンス水として水道水を使ってはいけません。なぜなら乾燥後にカルシウムが析出することがあるからです。測定前にセル外面をきれいにするために、市販のガラス洗浄剤と無発塵布を使用することをお奨めします。

セルの違いがあってははいけません！

ガラスの違いが濁度の測定結果に影響します。特に低濁度域ではこのことが一番大きく影響することであり、一つの同一のセルを常に使用するか、または2本のセルを使うのであれば、両方がぴったり一致していることが必要です。このためには、一致させるべき両方のセルに同じサンプルを入れ、最初のセルによる測定値を記録し、次に他方のセルをセットして同じ濁度値がディスプレイに表示される様になるまでセルを回転させます。その時のセル位置をマークしておきます。

セルはひっかき傷等の傷があってははいけません！

ひっかき傷があるとガラスの光学特性が変わり、測定結果に影響されます。セルにひっかき傷が見られれば、セルを買い換えることが強く奨められます。均一なものにしようとしてシリコン薄層を使用することは、それによって測定に影響を受けますのでお奨めできません。

セルはキャップの部分だけに触れてください！

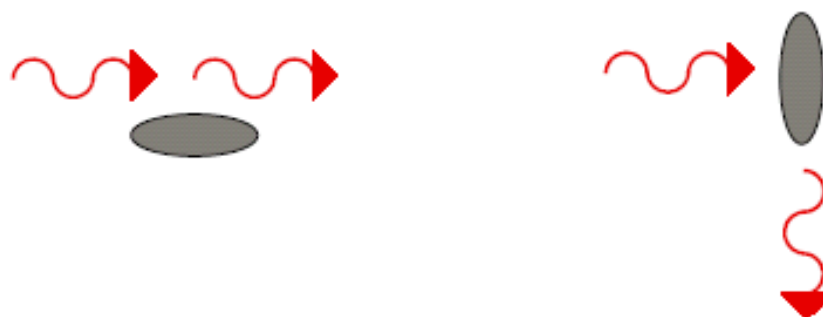
セルに指紋が付けば測定値が大きく変動します。セルのガラスは極めて清浄に保たなければなりません。このことを最も簡単に行うには、原則としてセルをキャップ部分以外では保持しないことです。

測定値の読み込み

セルをインサートしたら濁度計は測定値を表示します。値が安定していればこれを記録します。値が変動していれば、通常そのような変動はサンプルによって引き起こされるのであり、測定器のためではありません。

残念なことに、サンプル中の粒子はほとんどの場合理想的な球形をしていではなく、不規則な形をしています。このために粒子の向きによって濁度の値が変わります。

下図は、このことを単純化して示しています。



このように、測定値が変動することは通常、粒子の位置が変化することによって説明されます(分子のブラウン運動、重力場による配列、等)。

結論：測定値が不安定なのは測定器のためではなく、濁度そのものが不安定であるからです。

測定値がひどく変動するようであれば、一連の測定値を記録し統計的方法で値を評価し、決定します。

測定結果の表示

測定結果は適切な形式で記録しなければなりません。測定結果はその測定でできる以上の精度で表示してはいけません。この場合、測定器のディスプレイの表示桁数が副次的な役割を果たします。

面白いことに、ISO の規準と米国の標準はここでもまた調和していません。以下の表は両規準が求める精度を示しています。

測定値表示	US Standard Methods 求められる測定精度(NTU)	ISO 7027/DIN EN 27027 求められる測定精度 (FNU/FAU)
0~1.0	0.05	0.01
1~10	0.1	0.1
10~40	1	1
40~100	5	1
100~400	10	10 (from ≥ 100)
400~1000	50	
> 1000	100	

濁度計を使って不溶解性物質の濃度を測定できる？

明らかに、固形分と濁度との間には関連があります。濁度が高いということは懸濁物(SS)濃度が高いということになります。残念なことにサンプル粒子のサイズや形状、光学的特性等に帰すべき問題によって、SS濃度を濁度値から計算することはできません。(ISO 7027 / DIN EN 27027)

同じサンプル水においてさえも、直線的な関係はありません。つまり、サンプル水が5倍希釈されれば、濁度値は必ずしも未希釈水の濁度の5分の1にはならないということです。

サンプル水の濁度と固形物濃度の関係は以下の様な特別な条件下においてのみ可能です。

- サンプル組成が常に同一である。
- 常に同じ測定器が使われ、校正が同じ方法で行われている。
- それぞれのサンプルに対してのみ有効な個別のマトリクス濃度曲線が準備されている。

Appendix

ホルマジン標準液(C₂H₄N₂)の調製

ISO-EN-DIN 標準による調製方法:

バクテリア分析用の孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターを 100mL の蒸留水に1時間浸漬します。ついでこのフィルターにより 250mL の蒸留水をろ過し、ろ過水を捨てます。500mL の水を2回ろ過し、この水を標準液調製用に使用します。

このようにして準備した水に 10.0g のヘキサメチレンテトラミン(C₆H₁₂N₄)を溶解させ 100mL にします。同様に、1.0g の硫酸ヒドラジン(N₂H₆SO₄)を溶解させ 100mL にします。

注意: 硫酸ヒドラジンは毒性があり発癌性の疑いがあります!

二つの溶液それぞれ 5mL を混合し、25±3°Cで 24 時間放置します。ついで水を加えて 100mL にします。このようにして調製した溶液の濁度は 400 FAU (formazine attenuation units)、または 400 FNU (formazine Nephelometric units)です。

室温で暗所に置けば、この溶液は4週間保存することができます。

上記の方法で数回ろ過した水を使用すれば、この原液から希釈液を調製することができます。実際のサンプル水は希釈して測定することはできませんが、ホルマジン原液は希釈することができます。

US Standard Methods による標準液の調製方法:

二つの例外を除いて上記と同じ方法で調整します。:

10.00g のヘキサメチレンテトラミン(C₆H₁₂N₄)を溶解させ水を加えて 100mL にします。同様に、1.000g の硫酸ヒドラジン(N₂H₆SO₄)を溶解させ 100mL にします。

二つの溶液それぞれ 5mL を混合し、25±3°Cで 24 時間放置します。このようにして調製した溶液の濁度は 4000 NTU です。

従って、ISO 標準との違いは、ヘキサメチレンテトラミンおよび硫酸ヒドラジン共に精度の高い秤を用いて慎重に秤量しなければならないことと、原液の濃度は10倍高くなっているということです。それぞれ 5mL の両液を混合するだけで、水を加えて 100mL にメスアップすることが行われません。

参考書籍

- [1] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Turbidity – 2130 – 20th Edition 2000
- [2] DIN EN 27027 – Bestimmung der Trübung – DEV 31. Lieferung 1994
- [3] ISO 7027 – Water quality – Determination of turbidity – 2nd Edition 1990-04-05

原文出典 “Primer: Determination of Turbidity”, WTW GmbH(独)、
日本語翻訳: セントラル科学株式会社(文責:松永広助)、2011.05.10

輸入総代理店 セントラル科学株式会社



セントラル科学株式会社

〒112-0001
東京都文京区白山5-1-3 東京富山会館ビル
TEL 03-3812-9186
FAX 03-3814-7538
URL <https://www.aqua-ckc.jp>