

3-13 各社の粒子数測定値の相関について

(1) 急速ろ過カラム 横河電機：川鉄商事 2 μ m<、3~7 μ m

横河電機 (WP402G) と川鉄商事 (Met-one) は測定原理が類似しているため、実験プラントの運転が安定している期間のデータをみると測定結果の相関性は高く、相関係数も 0.7 から 0.9 であった。

(2) 凝集沈殿 横河電機：川鉄商事 2 μ m<、3~7 μ m

凝集沈殿処理水については、運転が不安定であったため、相関係数も 0.2~0.3 と低かったが、運転状況が比較的安定しているときには 0.7 程度の相関係数が得られている。

(3) 活性炭カラム 富士電機：島津製作所 1 μ m<、3~7 μ m

富士電機 (ZYU) と島津製作所 (LATS-1) は測定原理は全く異なるが、1 μ m 以上の粒子数については装置が安定して稼働している場合、0.9 以上の高い相関係数が得られた。

表 3-17 各社の粒子計測機器における計測結果の相関性

日付	急速ろ過カラム		凝集沈殿		活性炭カラム	
	横河, 川鉄		横河, 川鉄		富士, 島津	
	>2 μ m	3~7 μ m	>2 μ m	3~7 μ m	>1 μ m	3~7 μ m
8/23	0.6927	0.6488	0.5139	0.4632	0.4383	0.0722
8/30	0.6610	0.5724	0.1545	0.1482	0.0863	0.1981
9/6	0.8973	0.8221	0.2391	0.1829	0.5289	0.5656
9/13	0.8743	0.7011	0.4693	0.4419	0.1697	0.0001
9/20	0.5748	0.5325	0.1721	0.1610	0.9379	0.7505
9/27	0.8441	0.7676	0.5612	0.5184	0.9501	0.5997
10/4	0.6023	0.5180	0.5271	0.4999	0.5647	0.2542
10/11	0.6383	0.4945	0.2352	0.2112	0.7527	0.1715
10/18	0.6134	0.4239	0.2821	0.2866	0.6421	0.2566
10/25	-	-	-	-	0.0540	0.2571
11/1	-	-	-	-	0.9495	0.1250
11/8	0.3409	0.2899	0.3571	0.3449	0.9334	0.5691
11/15	0.3785	0.3454	0.1354	0.0551	0.9544	0.0387
11/22	0.3073	0.3534	0.2081	0.1405	0.9211	0.3811
11/29	0.0382	0.0121	0.7583	0.7322	0.2606	0.7097
12/6	0.7218	0.6506	0.7005	0.6755	0.6205	0.4826

(4) 濁度との相関

富士電機 (ZYU) と島津製作所 (LATS-1) の粒子測定結果と富士電機の卓上型高感度濁度計による濁度測定値との間の相関は下記の表に示すとおりである。

LATS-1 の粒子数と濁度との相関は $1\mu\text{m}$ 以上では測定頻度の 50% 近くが相関係数が 0.9 以上と高い関係が求められた。

また, ZYU での粒子数と濁度の相関は非常に高く, $1\mu\text{m}$ 以上の粒子に対する相関係数は全て 0.98 以上であった。

表 3-18 濁度との相関

日付	濁度 (富士) との相関			
	島津		富士	
	>1 μm	3~7 μm	>1 μm	3~7 μm
8/23	0.4416	0.1463	0.9931	0.0866
8/30	0.0896	0.0046	0.9901	0.6197
9/6	0.5695	0.0362	0.9919	0.4319
9/13	0.1810	0.3910	0.9896	0.0989
9/20	0.9191	0.7798	0.9961	0.6992
9/27	0.9454	0.5876	0.9987	0.9882
10/4	0.5712	0.3503	0.9938	0.1512
10/11	0.7867	0.2856	0.9898	0.4119
10/18	0.6802	0.1101	0.9935	0.9316
10/25	0.0017	0.1007	0.9858	0.0066
11/1	0.9584	0.6566	0.9982	0.2406
11/8	0.9396	0.6918	0.9984	0.9167
11/15	0.9685	0.5361	0.9968	0.2715
11/22	0.9226	0.4414	0.9977	0.0319
11/29	0.2394	0.7351	0.9929	0.7937
12/6	0.6360	0.5733	0.9918	0.5366

4. 考 察

4-1 各測定機器の測定原理の比較

各社の計測機器の測光方式の違いにより、データに差がでている可能性が考えられることから、各社が使用した微粒子計測機器の測定原理等の比較を行った。

使用した微粒子計測機器は全ての機種において、光源にレーザーを使用している。レーザーを用いた微粒子計測機器の計測原理は次のとおりである。

フローセル中の粒子が、レーザービームを横切るときレーザー光が散乱される。この散乱された光を集光レンズと受光素子を用いて検出し、粒子として認識する。散乱される光の強度は粒子の大きさに依存するが、媒質（液体）や粒子の屈折率にも大きな影響を受ける。微粒子計測機器の粒径校正は標準粒子を用いて行われるため、測定される粒子径は標準粒子相当径となる。

液体の屈折率が大きい場合は、測定している粒子の粒径が、表示されている粒径よりも大きい粒子であることが考えられる。

また液体と粒子の屈折率が近似している場合には、実際の粒子径よりも小さく測定されるため、結果の考察については測定対象とする粒子の性状について考慮する必要がある。

このように、測定する粒子の組成は未知の場合が多く、校正用粒子と光学的特性が異なる場合がある。この場合、光散乱式の微粒子計測機器で計測される粒子の大きさは、光源の波長や、散乱光の検出方向、散乱光を集光する集光立体角に依存する。したがって微粒子計測機器の基本設計に大きく依存するが、光遮蔽式微粒子計測機器ではこれらのパラメータが固定されているため、機種やメーカーが異なっても正しく管理されていれば測定値が大きく異なることがないという利点がある。

また、レーザー回折・散乱法においてもこれらのパラメータの影響は大きくない。

測定原理についてみると、光散乱方式は、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のより微小な粒子の測定に適しているが、構造がやや複雑で装置が大型化する欠点がある。

これに対して粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の場合には、構造が簡単で軽量、小型、安価な光遮断方式でも十分に測定できると言われている。

いずれにしても粒子と媒質の光学特性の影響は避けられず、特に気泡は粒子と同じように検出されるため測定時の注意が必要である。

今後、凝集沈殿やろ過池の運転状況や施設の機能評価に、この微粒子計測機器を応用するような場合には、測定原理の違いが問題となることも考えられる。

4-2 各粒子計測機器の特性を決定する因子

溶液中の微粒子測定のための代表的な手法としては、粒子の光散乱現象を利用した自動微粒子計（パーティクルカウンター）や、散乱光の強度分布パターンから粒子径及び粒子数を測定する方法がある。これらの計測機器の特性を決定する因子として次のことが考えられる。

(1) 測定方式

微粒子の測定方式には次の方式がある。

① 光散乱方式 (Light Scattering)

透明なフローセル部（液体試料の流路部）に交わる光ビームを照射し、その照射領域を通過する粒子の光散乱現象によってもたらされる散乱光パルスから、粒径、個数を求めるものである。

光散乱方式は、より微小な粒子を測定するために、照射領域のエネルギー密度を高めることを目的として、光源に半導体レーザーや He-Ne ガスレーザーを用いる。

構造がやや複雑で、装置が少し大型化するが、 $0.1\mu\text{m}$ からの測定が可能である。

② 光遮断方式 (Light Extinction)

受光側に到達している光が通過粒子によって減少することでもたらされるパルスから、粒径、個数を求めるものである。

光遮断方式は、LED やランプを光源とし、受光部にもフォトダイオードを用い、構造的に簡素、軽量、小型、安価であるという特徴がある。

係数効率は 100%となるが、微小加測粒径は $1\mu\text{m}$ が限界となる。

③ 前方散乱光微粒子計測機器方式 (透過散乱光方式)

今回の実験で使用した計器の中で、富士電機の装置は粒子数と濁度を同時に測定できる形式であり、その原理は次のとおりである。

この方式では、液体中にレーザービームを照射し、濁質微粒子 1 個 1 個からの散乱光をパルスとして検出し、濁度に換算する測定原理であるため、従来の濁度計に比べ高感度化が図れ、 0.001mg/l という低濁度のリアルタイムでの測定が可能である。

この装置では液体試料 1ml 中に存在する粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の微粒子の数を個数濃度として測定できる。

濁度は、濁質粒子の集合体全体としての光散乱量に関係するものであるから、1 個 1 個の濁質粒子の散乱光量を換算することによって濁度を計測することができる。したがって、各粒径区分の粒子数から濁度を換算することができることとなる。

この装置では粒子計機能と濁度換算の両方を切換により測定することが可能である。

④ レーザー回折・散乱光方式

測定対象は、濁度および粒子径（粒度分布）であり、粒子の測定については他の方式とは異なり、粒子径や粒子個数を、前方散乱光の強度分布パターンに基づき直接的に測定している。

その測定原理は下記に示すとおりである。

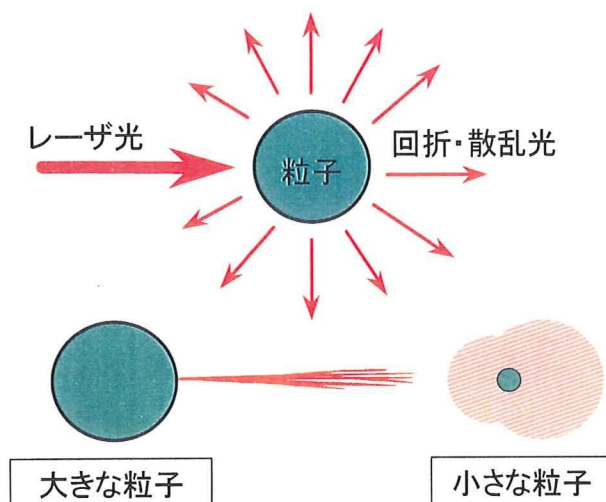


図 4-1 粒子による散乱現象

図 4-1 に示すように、粒子にレーザー光を照射すると、粒子からは、全ての方向に散乱光が発せられる。大きな粒子から発せられる散乱光は、前方の狭い角度範囲に集中し、その範囲内で激しく変動する、小さな粒子から発せられる散乱光は、前方だけでなく、側方や後方にも発せられる。

(2) 測定機器の構成

レーザービームによる溶液中の粒子の測定機器の一般的な構成は下記の図 2-2 に示すとおりである。

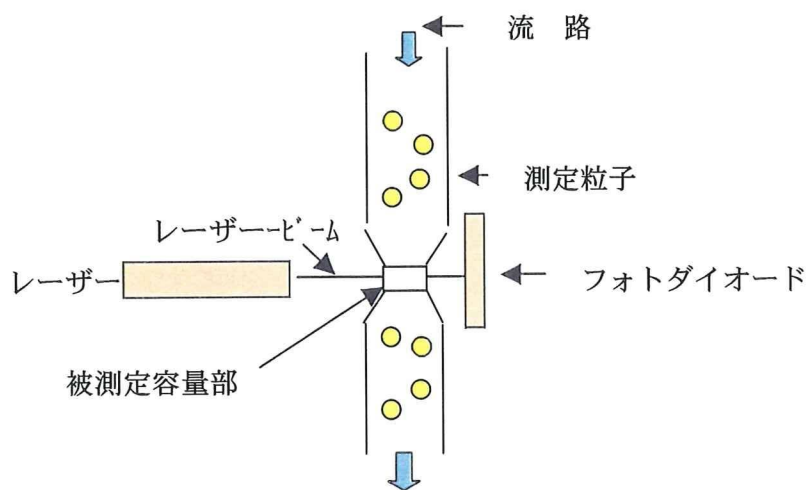


図 4-2 粒子計測方式による測定機器の構成

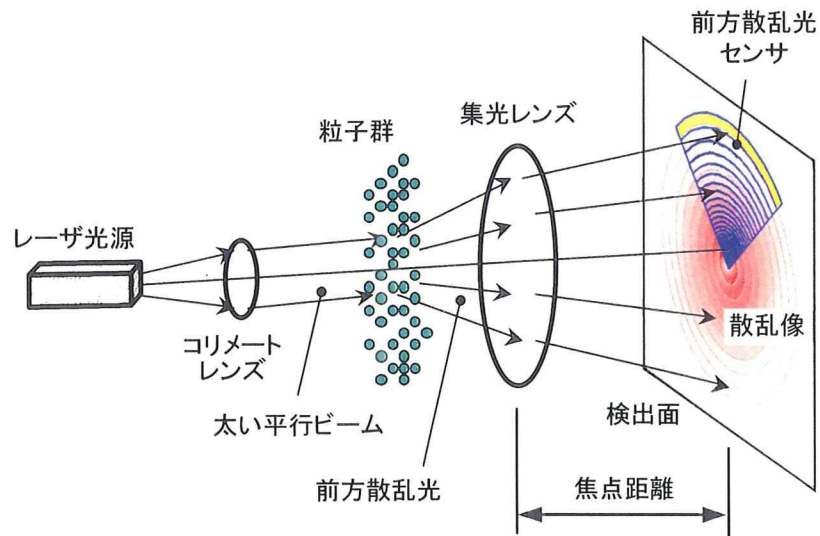


図 4-3 レーザー回折・散乱光方式の光学系の基本的な構成

レーザー回折散乱光方式では、図 4-3 に示すように、レーザー光源をコリメートレンズを用いて太い平行ビームに変換して、測定対象となる粒子群に照射している。粒子群から発せられた前方散乱光は、集光レンズによって集光され、その焦点距離の位置におかれた検出面に、同心円状の散乱像を結ぶ。これを検出面に配置された同心円状（1/4 円）の前方散乱光センサーによって検出する。

(3) 粒径分解能

大きさが一定の粒子を微粒子カウンターに導入した場合、常に完全に同じパルス電圧がえられるとは限らない。照射光の不均一性、フローセル内で粒子が通過する位置、受光素子に入射した光子が電子に変換される効率である量子効率の揺らぎ、フローセル内の流速分布と電気回路の周波数特性などがパルス電圧に影響する。

したがって粒径が完全に同じ粒子であっても、パルス電圧は多少異なる。その程度を粒径分解能として定義している。

粒径分解能が低い微粒子カウンターを用いた場合、粒径感度の校正が正しく行われていても測定結果が異なることがある。このため粒径分解能を規定することが必要である。

下図の粒子検出部の光ビーム強度分布は、粒径分解能に影響を与える要因の 1 つである光強度の不均一性を示したものである。

一般にレーザーは光強度がガウス分布をしているため中心から離れるほど強度は弱くなる。したがって粒子の通過位置により光の減光量は異なり、結果として計測される粒子の大きさがばらついて見えることとなる。

以上の理由により、微粒子カウンターで校正用粒子を測定すると、実際の粒径分布よりも小さい粒径や大きい粒径に分布が広がることとなる。

下記の図4-4は、粒子検出部の光ビームの強度分布を示しており、図4-5は粒径分解能の測定方法を示している。これは校正用粒子を測定した場合のパルス波高値分布である。

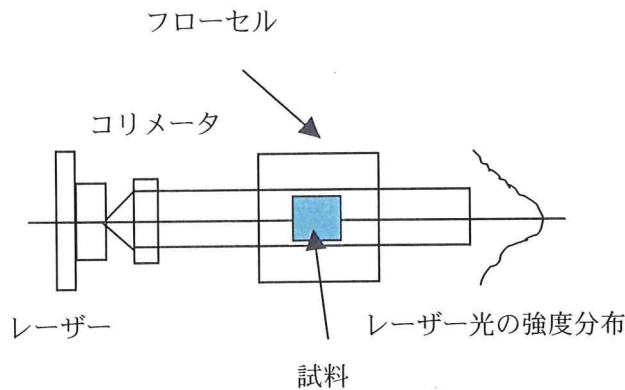


図4-4 粒子検出部の光ビームの強度分布

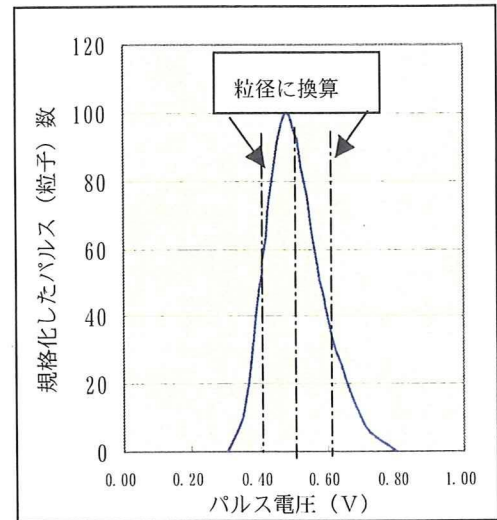


図4-5 粒径分解能の算出

(4) 粒径感度の校正

微粒子測定装置は製造した段階では粒子の大きさを正しく測定できない。粒径が既知である校正用粒子を装置に導入し、それに対して微粒子測定装置からの信号を解析して粒径感度の校正を行うことが必要である。

また、使用している間に光源の光出力変動や受光素子の感度、又光学系の機械的変動などにより粒径感度が変化することがある。したがって、粒径感度を定期的に確認し、必要であれば閾値電圧の再設定を行わなければならない。

下記の図4-6に校正用粒子を導入した場合の微粒子カウンターのセンサーから出力されるパルス信号の頻度分布を示す。図の横軸は光を粒子が通過することにより、受光素子に到達する光量が減少する量である。これは粒子の大きさと対応させることができる。縦軸はある減光量（パルス電圧）に相当するパルス数（粒子数）である。粒子の大きさは既知であるから、頻度が高い付近がその粒径における微粒子カウンターの感度と考えることができる。この頻度分布を二分するパルス電圧が、その微粒子カウンターにおける既知粒径の閾値電圧となる。

校正用粒子は少なくとも $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ の3種類、又は製造業者が指定する粒径で行い、粒径-パルス波高値の粒径応答曲線を作成する。校正粒径以外の粒径についてはこの曲線から閾値電圧を読みとり設定する。この校正法は手動法と呼ばれる方法であり、この他には波高分析器を用いる電気法とソフトウェアなどを用いて自動的に閾値電圧を算出する自動法があるが、これから得られる値は手動法と同じ結果が得られなければならない。

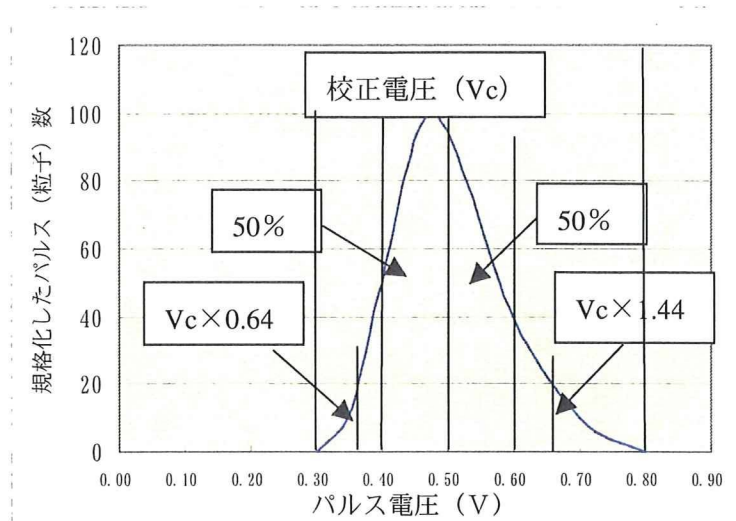


図 4-6 校正用粒子を導入した場合のパルス電圧分布

(5) 同時通過損失

粒子濃度が高くなると、光ビームに複数個の粒子が同時に入る確率が増加する。この場合は複数個の粒子を1個として計数するため、微粒子カウンターが表示する値は実際の粒子数よりも少ない値となる。これを同時通過損失 (coincidence error) という。同時通過損失は理論的にフローセル及び光ビームの大きさに依存するが、実際の装置ではこの他に電気回路の処理時間などにも依存する。

一般的に同時通過損失の割合が5%または10%となるような粒子濃度を、最大定格粒子濃度と称している。したがって使用する微粒子カウンターの最大定格粒子濃度は、測定対象とする粒子濃度よりも高くなければ正確な粒子測定ができない。

(6) 検出効率 (計数効率)

検出効率とは、フローセルを流れる流量に対して、レーザービームで検出している流量の比である。より小さい粒子を検出しようとした場合、レーザー光のエネルギー密度を高くする必要がある。したがって同じ出力のレーザーを用いれば当然レーザービームは細く絞らなければならない。これは測定用量が減少することを意味する。メーカーによってはこの点について明確に表現していない場合もあるが、測定上重要な点であると考えられる。

光散乱式の微粒子カウンターでは、粒子の大きさと散乱される光量は、粒径がレーザーの波長に比べて小さくなると、粒径の6乗に比例する。粒径が半分になるとレーザー光のエネルギー密度を64倍にしなければならない。したがって、より小さい粒子を検出しようとするレーザー光を細く絞る必要がある。レーザービームを絞ることにより粒径感度は向上するが、検出する体積は減少することとなり濃度感度は減少する。

(7) 微粒子カウンターのキャリブレーション方法

各社の測定結果に差が認められる主要な原因として計測の基準となるキャリブレーションの方法の違いが考えられる。

例えば、セントラル科学が販売している装置は、アメリカの Chem Track 社製のものであり、キャリブレーションは本国で行われた後に日本に出荷されている。

測定値の差が大きい原因として、キャリブレーションにおけるゼロ点調整がずれていることも考えられるが、2~3 μm 以外のレンジでは他社と大きな差が認められないことから、2 μm の粒子を検出する電気量の閾値の調整に問題があると思われる。

各社によりキャリブレーション方法が異なるようであり、このためデータの精度並びに測定結果に違いが出ているようである。

キャリブレーションの例として、野崎産業の微粒子カウンターMet One と横河電機(株)の微粒子カウンターWP402Gの校正時の粒子径と、しきい値電圧のデータを示すと下記の表4-6及び4-7に示すとおりである。

ただしこの値は校正の一例である。

(例-1) 野崎産業 Met One のキャリブレーション チャート

表4-1 しきい値電圧測定データ

Measured Data	
Size (μm)	Threshold (mv)
2.013	32
3.063	48
4.991	126
6.992	181
9.975	337
15.030	637

表4-2 しきい値電圧校正入力データ

Measured Data	
Size (μm)	Threshold (mv)
2.013	32
3.200	38
3.000	47
3.500	61
4.000	81
4.500	104
5.000	126
5.500	143
6.000	154
6.500	166
7.000	181
7.500	202
8.000	226
8.500	253
9.000	281
9.500	310
10.000	338
12.000	451
15.000	635
15.030	637

例-1の検量線

前記の表4-1及び表4-2のデータに基づく検量線は下記の図4-7及び図4-8に示すとおりである

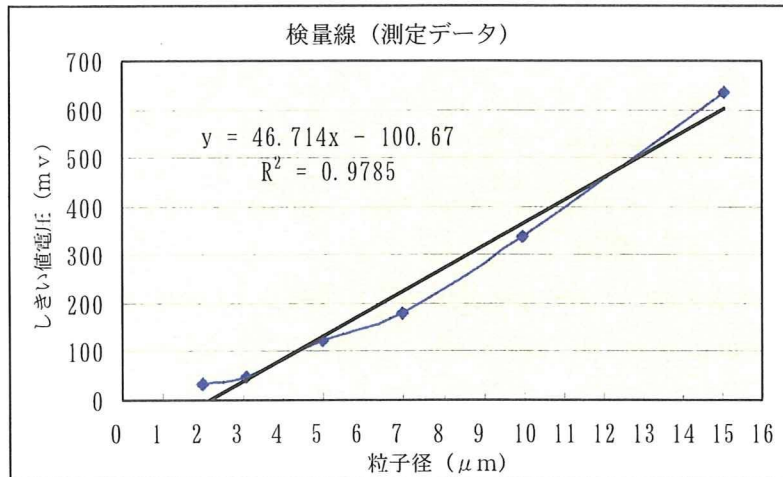


図4-7 粒径としきい値電圧の関係 (測定データ)

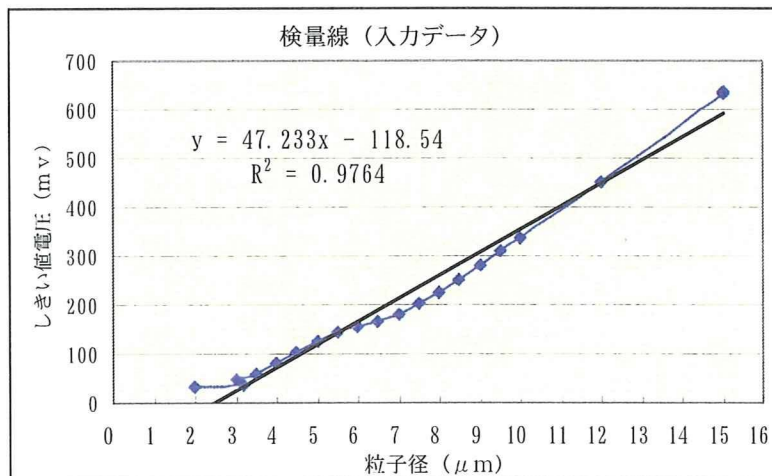


図4-8 粒径としきい値電圧の関係 (入力データ)

(例-2) 横河電機 (株) の WP402G のキャリブレーション チャート

表 4-3 各 PSL 粒子のしきい値

粒径 (μm)	しきい値電圧 (mV)
2.013	23.6
3.063	34.0
4.991	81.0
6.992	123.0
9.975	222.0
15.000	398.0
25.090	757.0
50.400	1570.0
103.000	3220.0

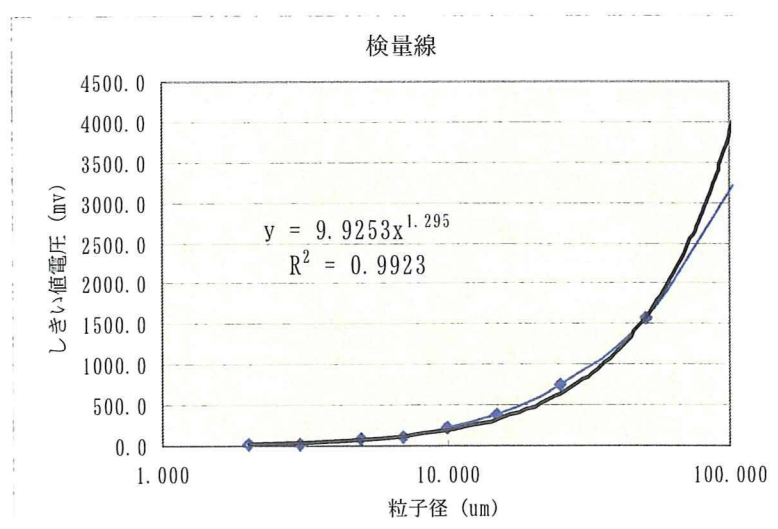
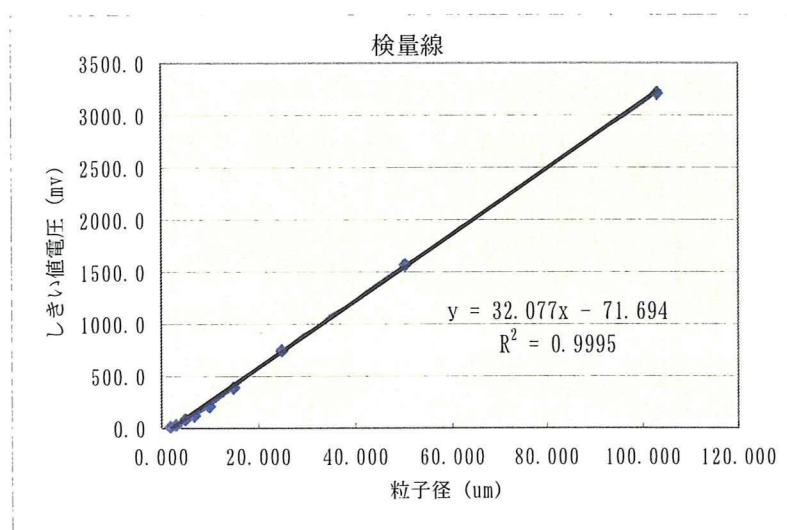


図 4-9 粒径としきい値電圧の関係 (横河電機)

4-3 クリプトスポリジウムの代替観測機器としての有効性の検討

平成10年6月に厚生省より「水道におけるクリプトスポリジウム暫定対策指針」の改正が通知され、浄水処理の徹底について濁度管理の留意事項等が追加されたところである。

浄水場において、浄水処理過程のろ過水や浄水中のクリプトスポリジウムを、連続的に直接測定することは現状の技術では困難であり、そのため現状ではろ過水及び浄水の濁度による管理が行われている。

低濁度の測定が可能な濁度計については、各計測器メーカーにおいて開発が進められており、水道事業体においても、レーザー光方式による高感度濁度計が導入され始めている。

平成9年度のこの委員会での研究において、富士電気製と三国機械（株）製の低濁度計を用いてトレーサー粒子の測定を行い、クリプトスポリジウムの代替観測機器としての有効性の検討を行ったが、明確な評価には至らなかった。

水道において原水、処理水、特にろ過水の水質管理や、凝集沈殿や砂ろ過の機能管理に微粒子カウンターを用いる場合には、その原理や特性を十分に理解して使用しなければならない。また、容量精度、流量精度、粒径感度、閾値精度、粒径分解能などの基本的な項目を定期的に確認することが信頼のおける粒子計測にとって重要である。

そこで今回の実験結果より微粒子カウンターの代替観測機器としての評価について次のとおり検討した。

(1) トレーサー粒子数と微粒子カウンターの測定値の相関

今回使用した粒径 $5\mu\text{m}$ の蛍光トレーサー粒子数と微粒子カウンターの測定値の間には、高い相関が認められた。

粒径分布においては、トレーサー粒子の仕様が $5.0\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ であるのに対し、微粒子カウンターによる計測では、メーカーにより $3\sim 5\mu\text{m}$ または $5\sim 7\mu\text{m}$ のレンジにおいてピークが測定されている。これはキャリブレーションを行う際、各メーカーにより粒径のしきい値電圧の設定値が違うことによるものと思われる。

(2) 沈殿処理水濁度及びろ過水濁度と微粒子カウンターの測定値の相関

微粒子カウンターの測定値は、沈殿値やろ過池の濁度変動に非常に良く追従しており、相関性が高いといわれている。

最近のレーザータイプの低濁度計は、測定原理が微粒子カウンターと同じであることから、濁度計の値と微粒子カウンターの測定結果の相関が高いことは当然であるともいえる。

しかし、今回の実験において、沈殿処理水及びろ過水中の蛍光トレーサーとそれぞれの濁度との相関を見たところ、ほとんど相関が認められていない。これは蛍光トレーサーの粒径が $5\mu\text{m}$ であることから、濁度の粒子の指標として適合していないためと思われる。

(3) データの信頼性

微粒子カウンターの検出効率は、機器により大きく異なる。この検出効率は、微粒子カウンターの精度を評価する上で、最小検出粒径と同様に重要な要素である。対象とする試料の清浄度が高ければ高いほど検出効率は高く、実行測定量は多くなければならない。試料の粒子濃度が希薄になるにしたがい、微粒子カウンターが検出する粒子数は減少し、データの信頼性がなくなる。つまり検出効率の低い微粒子カウンターで測定すると粒子が存在してもゼロと表示する確率が高くなる。清浄度が高い場合、粒子が微粒子カウンターで検出される確率はポアソン過程にしたがうと考えられる。清浄度が高いとき微粒子カウンターはより多くの試料を測定しなければゼロカウントのデータが多く得られて正確な評価ができない。したがって、微粒子カウンターで表示される粒子数は、検出効率などを考慮して母集団の粒子濃度を確率的に判断する必要がある。検出効率が低いほどデータに対する信頼性は低く、ゼロカウントであっても試料には相当数の粒子を見込む必要がある。

また測定に要する時間についても考えなければならない。特に水道のようにオンラインでリアルタイムで粒子数の管理を行う場合には、粒子数の異常に対し迅速に対応する必要がある。そのような意味からも検出効率は高い方がよい。

微粒子カウンターは管理しようとする粒径に合わせて選定することが重要である。必要以上に粒径感度が高くても検出効率が低ければ管理しようとする粒径さえも検出できなくなる。したがって管理しようとする粒径で極力検出効率の高い微粒子カウンターを選定することが最も重要なポイントである。

4-4 クリプトスポリジウムの代替観測機器としての微粒子カウンターの評価方法

今回の実験により、沈殿処理水、ろ過水中の濁質を微粒子カウンターにより高感度に計測できることが確認された。微粒子カウンターによりクリプトスポリジウムを直接的に計測することは不可能であるが、浄水処理におけるクリプトスポリジウムの除去性について、微粒子カウンターにより管理・評価することは十分に可能であるといえる。

今回の実験においてクリプトスポリジウムの模擬粒子としてポリメチルメタアクリレート（PMMA）製の蛍光トレーサーを用いて、微粒子カウンターによりクリプトスポリジウムが観測できるかを調査した結果、3~7 μ mの粒子として計測できることが確認された。

標準粒子の粒径分布からみて測定レンジが広がった理由としては、計器の粒径を決めるしきい値電圧の調整方法の違いによるものと考えられる。

また、各社の計測機器の比較においては、測定データの値には機器により大きな差がある場合があるが、データの変動に対する相関は非常に高いことが明らかとなった。この理由については、各社の計測機器のキャリブレーション時におけるゼロ点調整やスパン調整及びしきい値電圧の設定等の違いによるものと思われる。

したがってこれらの問題点を解決すれば、微粒子カウンターはクリプトスポリジウムの代替観測機器として十分機能を発揮することができる。

(1) 微粒子カウンターのトレーサビリティ

微粒子カウンターには基本的に管理されなければならない二つの項目がある。それは粒径感度と検出効率（計数効率）である。このどちらかに不具合があると測定結果は不正確なものとなる。

微粒子カウンターの粒径感度校正や粒径分解能の測定を行う場合、それに用いる測定機器はトレーサビリティがとれていることが望ましい。

今回の実験・調査においては、使用した各社の微粒子カウンターの粒径感度校正等は、それぞれメーカーが行ったが、トレーサビリティについては検討していない。

今回各社のデータのばらつきが大きかった理由として、同一の基準による管理が徹底されていなかったことが考えられることから、今後はこの点についても十分検討していく必要があると思われる。

(2) 校正用粒子及び標準液

日本薬局方における注射剤の不溶性微粒子試験法では、校正用粒子（PSL粒子）で校正した光遮蔽型自動微粒子測定装置を用いて注射剤など医薬品の微粒子管理を行うよう求めている。

PSL粒子は、ポリスチレンを主体とする有機合成ポリマー粒子（Polystyrene latex particle）からなり、JIS Z 8901「試験用粉体及び試験用粒子」（1995改訂）で試験用粒子1として記載されていることを始め、JIS B 9925「液体用光散乱式自動粒子計数器」などでも校正用標準試料として記載されている。

日本薬局方で求められている校正用粒子には、粒径感度校正用と、粒径分解能・計数率・閾値精度の試験用の2種類があり、それぞれ次の一定条件を満たしたPSL粒子を用いるとされている。

① 粒径感度校正用の粒子

粒径は、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ の3種類が指定されており、これらの粒径は国家または国際的な長さのトレーサビリティを持つ必要があり、不確かさが3%以内とされている。

日本合成ゴム（株）（JSR）では、 $10\mu\text{m}$ 未満の粒径を透過型電子顕微鏡（TEM）、 $10\mu\text{m}$ 以上を光学顕微鏡を用いた方法により、それぞれ値付けしている。これらの方法では、校正用内部標準として回折格子レプリカとブロックゲージをそれぞれ使用しており、これらの内部標準は、長さの国家標準である工業技術院のレーザー波長標準にトレーサブルな方法で定期的に校正される。また、工業技術院のレーザー波長標準は、国際度量衡局（BIPM）を介して米国NISTを含む各国のレーザー波長との間に精度確認が行われているため、JSRの校正用粒子粒径は、工業技術院、BIPMおよびNISTの長さ標準に対してトレーサビリティを有している。

② 粒径分解能・計数率・閾値精度の試験用粒子

粒径分解能・計数率・閾値精度の試験用には、個数濃度が既知である $10\mu\text{m}$ のPSL粒子計数参照標準液として用いられる。個数濃度は $1,000\text{個}/\text{ml}\pm 10\%$ 、CV値5%以下と規定されている。

長さの場合と異なり、個数濃度に関しては国家標準、国際標準がいずれも存在しない。したがって個数濃度の測定方法については、その技術的根拠が明確であることが一層重要であるとともに、PSL粒子と同サイズ領域の異物粒子の個数濃度がPSL粒子個数濃度に比べて十分低いなど、その品質に注意を払うことが必要である。

③ PSL標準粒子の個数濃度測定方法

JSRでは、微量の粒子分散液中の全粒子数を性格に計数する、全数直検法を用いている。この方法は、重量校正したマイクロシリンジで $1\mu\text{L}$ の粒子分散液を正確に計り取り、走査型電子顕微鏡により試料中の全粒子数を計数する。

シリコンウエーハを清浄平滑面とし、直径 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ の円形に親水化し、その中に粒子分散液を滴下して清浄雰囲気下で乾燥すると、粒子は 0.2mm 以下の円の中に重なり合わずに集合する。通常、 $1\mu\text{L}$ 中に約 $1,000$ 個の粒子を含む条件で繰り返し測定し、平均値を得る。

全数直検法で個数濃度を求めた基準液を、 $1,000\text{個}/\text{ml}$ になるよう希釈して、計数参照標準液の基準に合う濃度とする。希釈濃度を検定する目的で、製品濃度は微粒子カウンターにより測定され、計数率を考慮して個数濃度が確認されている。

④ 計数参照標準溶液の使用上の注意

PSL粒子の比重は水よりもわずかに重く、純水中に分散した粒子は徐々に沈降するため、使用時には攪拌による分散処理が必要である。特に、日本薬局方が求める $10\mu\text{m}$ 粒子では、サブミク

ロンサイズの粒子に比べて沈降速度は格段に大きい。例えば、静置状態で 5cm 程度の高さを沈降する時間は、 $0.3\mu\text{m}$ の粒子ではブラウン運動の影響が大きく数ヶ月かかるのに対して、 $5\mu\text{m}$ の粒子ではほぼ Stokes 式にしたがい 1~2 時間である。このため、測定前に十分攪拌して用いることが、正確な測定を行う上で重要である。

4-5 実際の浄水処理工程管理における微粒子カウンターの有効性について

平成10年度の実験では、濁質としてカオリンを使用していることから、実際の濁質の組成や粒径分布と異なっている。したがって、平成11～12年度の実験により、実際の浄水処理においても同様の結果が得られるかを検証する必要があると考える。

12年度に行った微粒子計測機器の代替観測機器としての有効性評価実験の結果は次のとおりである。

(1) 計測機器によるデータの収集及び解析

水中の粒子の粒子数、粒径、及び濁度については各社ともにパソコンによりデータ処理が可能なソフトを開発しており、浄水場の運転管理上支障のないレベルで使用可能であると思われる。

各社の測定仕様は次のとおりである。

表4-4 各社の測定仕様

会社名	機種名	測定原理	測定レンジ(μm)
川鉄商事	Met-One Model PCX	レーザー光遮断方式	2～750(5ch)
島津製作所	粒子計 LATS-1	レーザー回折・散乱光方式	0.5～50(51ch)
横河電機	WP402G	レーザー光遮断方式	2～400
富士電機	ZYU	透過散乱光方式	0.5～
			濁度;0～1mg/l
			0.001mg/l 測定可能

今回使用した機器の内、原水の濁度レベル(単位水量当たりの粒子個数)を計測できる仕様を有していたのは、川鉄商事1社であった。他の機種は沈澱処理水、ろ過水等について支障無く測定することが可能な仕様である。

また、粒径、粒子数と濁度を同時に測定できる機種は島津製作所と富士電機のものであったが、島津製作所の機種は測定原理が他社と異なり、レーザー回折・散乱法により、体積基準の粒度分布及び一定容積中の粒子の絶対個数を測定する仕様であることから、他社の測定結果と差が生じる結果が得られていた。

(2) 各社のデータ間の相関及び信頼性について

今回の調査に用いた計測機器について、それぞれの相関性は次のとおりである。

① 粒子数測定結果の相関

横河電機と川鉄商事の相関は比較的高く、処理施設の運転状況が安定している期間における相関係数は0.9以上と高い値が認められている。

② 粒子計と濁度計の相関

富士電機の粒子数と濁度計の相関係数は、処理状況が安定している場合には、0.9以上の高い値が得られている。

これらの結果より測定原理が同様な場合には、粒子の測定結果について機種間の相関は高いことが認められた。しかしながら沈澱処理水以上の粒子数のレベルになると相対的な相関は高いが、粒子数の測定結果に3～5倍程度の差が認められた。

この原因については10年度の調査において課題として出されている、計数効率、キャリブレーションの閾値電圧等によるものと考えられるが、現状においては各社間での調整がとれる体制にはなっていないようであり、今後早急に対応をとる必要があると思われる。

5. まとめ

平成 11 年度の調査結果に基づき、粒子計測機器間の測定値のばらつきの原因及び対策を検討するため、各参加企業において粒子計測機器のキャリブレーションの実施、各粒径を検出する閾値電圧の校正及び調整を実施した。これらの計器を用いて実験プラントによる浄水処理過程における標準粒子及び濁質粒子の測定を行い、各機器の測定結果の比較を行うことにより代替観測機器としての有効性について調査を行った。

水中の病原性原虫であるクリプトスポリジウムの測定には多くの時間と費用を要するうえ、試料の濃縮や測定について高度の専門的技術を必要とすることから、ほとんどの浄水場ではこの検査業務を専門の検査機関に委託しており、検査結果を浄水場の運転管理や維持管理に活用することは困難な状況にある。

そこで「水道におけるクリプトスポリジウムの暫定対策指針」では、浄水場における浄水処理を徹底し、凝集・沈殿処理後のろ過水濁度を 0.1 度以下に維持することにより、クリプトスポリジウムの管理を行うよう指導している。

浄水処理の工程管理を強化・徹底することによりクリプトスポリジウムの処理性を評価する方法としては、濁度管理と粒径・粒子数の管理が考えられる。

厚生労働省においてはこれまでに低濃度用濁度計と粒子カウンターについて、各メーカー、機種による仕様、測定精度、測定原理、測定データの比較を行い、これらの測定機器がクリプトスポリジウム測定の代替観測機器として有効に利用できるかを検討してきた。

平成 10～12 年度までの 3 ヶ年間に行った研究結果として、粒子計測機器の有効性について次のとおりまとめることができる。

- ①低濃度濁度計については測定方式の光学的差異により粒子に対する検出特性に差がある。
- ②粒径の定まった標準粒子の個数と濁度との間には高い相関が認められたが、浄水場原水及び処理水中の濁度と粒子数の間の相関性については不確実である。
- ③メーカーとしての同一機種間の測定値は安定しているが、メーカーの異なる計測機器間にばらつきが認められる。
- ④計器のキャリブレーションや標準粒子及び校正方法等がメーカーにより異なる。
- ⑤同一の測定器による測定値間の相関は非常に高い。
- ⑥液体と粒子の屈折率が近似している場合には、実際の粒子径よりも小さく測定されるため、結果の考察については、測定対象とする粒子の性状について考慮する必要がある。

これらの結果より、粒子カウンターは濁度計を補完する計測機器として、凝集沈殿処理の状況や、ろ過池における濁質除去機能の診断等、浄水処理工程の変動を相対的に評価する手段としては十分に有効であると考えられる。

参 考 资 料