

## 4. 残留塩素管理の高度化に向けた測定機器の精度管理方法の検討

吉村 誠司  
服部 晋也

### 1. はじめに

お客さまに安全でおいしい水をお届けするためには、微生物学的安全性の確保を目的として、必要な残留塩素濃度を全ての給水栓で保持しつつ、残留塩素濃度を低減化、平準化することが求められる。

本市はこれまで、追加塩素注入設備の設置などのハード面の対策に加え、残留塩素シミュレーションプログラムの確立、市内全域における直圧水及び受水槽経由水における残留塩素濃度実態調査等のソフト面の取り組みによって、残留塩素管理の高度化を進めてきた<sup>1~3)</sup>。一方で、浄配水場における塩素注入率は、様々な種類の残留塩素計によって得られた残留塩素濃度を基に設定されていることから、各種残留塩素測定機器が適切に管理され、正確に測定できることが重要である。そこで本報告では、本市職員、業務委託者が残留塩素濃度の制御、監視及び調査で使用している残留塩素測定機器の精度を向上させるための技術的な取り組み内容とともに、それによって得られた成果についても報告する。

### 2. 本市の残留塩素濃度測定機器

本市では、残留塩素濃度の測定に自動水質計器、ポータブル残留塩素計及び分光光度計の3種類の計器を用いている。

表-1 に各計器の特徴をまとめた。各浄水場では自動水質計器を用いて浄水場出口

表-1 残留塩素測定機器の種類とその特徴

分析機器	分析方法	使用形態	定量下限値 (mg/L)	用途
分光光度計	吸光光度法	ラボ用 据え置き型	0.05	浄水の測定 (毎日)
ポータブル 残留塩素計	吸光光度法	ハンディ型	0.05	浄水・給水栓水の測定 自動水質計器の校正
自動水質計器	無試薬方式 ポーログラフ法	据え置き型	0.05	浄水・給水栓水 の常時監視

の残留塩素濃度を常時監視している一方で、水質試験所では毎日ほぼ決まった時間帯に浄水を採水し、分光光度計による測定を実施し、自動水質計器による結果と相違がないか確認している。また、市内給水栓に設定している水質遠隔監視装置（以下、水質 TM）では自動水質計器を用いて給水栓水の残留塩素濃度を常時監視している。

### 3. 検討方法

#### 3.1 トレーサビリティの確保とクロスチェック体制の構築

本市では、水安全の推進に食品安全マネジメントシステム（ISO22000）を取り入れており、本システムにおいて水道水質のトレーサビリティの確保が求められていることから、測定精度の確保は重要である。しかしながら、残留塩素濃度を測定する自動水質計器の校正を標準液で行うことは構造上、困難であることから、水質試験所の分光光度計を基準器（以下、基準器）と位置づけ、これと一定の精度が保たれるポータブル残留塩素計を用いて、浄水場及び配水場並びに水質 TM の各自動水質計器を校正することによって、分光光度計から自動水質計器における残留塩素濃度のトレーサビリティを確保させる体制を検討した。

#### 3.2 分光光度計による残留塩素測定法の検討

残留塩素の測定法は厚生労働省告示<sup>4)</sup>に示されており、分光光度計の吸光光度法における標準試料に塩素水が示されている。しかし塩素水は測定中に分解しやすいなど取り扱いが難しく、標準液としての安定性に不安があるため、Standard Methods<sup>5)</sup>を参考に、過マンガン酸カリウム 0.891g を精製水に溶かして全量 1L としたものの（DPD 反応における塩素 1000mg-Cl<sub>2</sub>/L に相当）を所望の濃度に希釈したものを検量線用標準液とし、波長 552nm の吸光度を測定する方法を検討した。

また、上記で作成した標準液は、調製後に劣化等によって精度を確保できない可能性がある。このため、標準液調製直後の検量線の傾きと各条件で保存後のものを比較することで、標準液の安定性を検討し

た。なお、保存条件としては、①褐色容器で冷蔵庫（4℃）と②透明容器で室温（20℃）でそれぞれ4時間の保管時間とした。

### 3.3 計器精度の評価方法

#### 3.3.1 計器室指示値における残留塩素濃度管理の精度の評価

各配水系統について、毎日水質試験所の分光光度計（基準器）で行っている残留塩素測定結果（以下、基準器毎日）と各浄水場出口における残留塩素計の9時～10時までの指示値の平均値（以下、計器室時間）との差（以下、測定誤差）を式（1）にて算出し、その度数分布と平均値、標準誤差及び±0.05mg/Lの濃度範囲に占める割合を算出し、評価した。

$$\text{測定誤差} = \text{基準器毎日} - \text{計器室時間} \dots \text{式（1）}$$

#### 3.3.2 浄水場における残留塩素濃度管理の評価

各浄水場の残留塩素計指示値の1日平均値（以下、計器室1日）と残留塩素濃度制御目標値（以下、目標値）の濃度差（以下、目標誤差）を式（2）にて算出し、その度数分布と目標誤差の平均値、標準誤差及び±0.05mg/Lの濃度範囲に占める割合を算出し、評価した。

$$\text{目標誤差} = \text{計器室1日} - \text{目標値} \dots \text{式（2）}$$

## 4. 検討結果と評価

### 4.1 残留塩素測定機器の保守管理体制の標準化

図-1 にポータブル残留塩素計の精度を確認するためのクロスチェックの判定フローを示した。クロスチェックは浄水をガラス瓶に採水したものを試料水として分光光度計（基準器）とポータブル残留塩素計で n=3 回、同時に測定し、指示値の平均値を比較する手法とした。ポータブル残留塩素計の保守管理基準は基準器で得られた濃度との差が±0.05mg/L以内とした。ポータブル残留塩素計の異常をより早く検知するために1回目の合否判定を±0.03mg/L以内とし、±0.03mg/Lを超えていた場合は、フローに従って試料水を再採水・再測定を行うとともに、試料容器やセル部の傷や埃による汚れ、反応試薬の劣化等の不具合要因の除去に努めることとした。なお、ポータブル残留塩素計のH社製はマニュアルによるキャリブレーションが可能であるが、発色させた試料水がキャリブレーション中に退色してしまう懸念があることから、±0.05mg/Lという保守管理基準の範囲を超えた場合はメーカーでの調整を基本とした。

さらに、残留塩素濃度の信頼性を確保するためには、基準器とその他全ての残留塩素計の妥当性が切れ目なく、連鎖している必要があることから、校正用途に使用するものは毎月、現場等の水質調査用途のものは3カ月毎に水質試験所の分

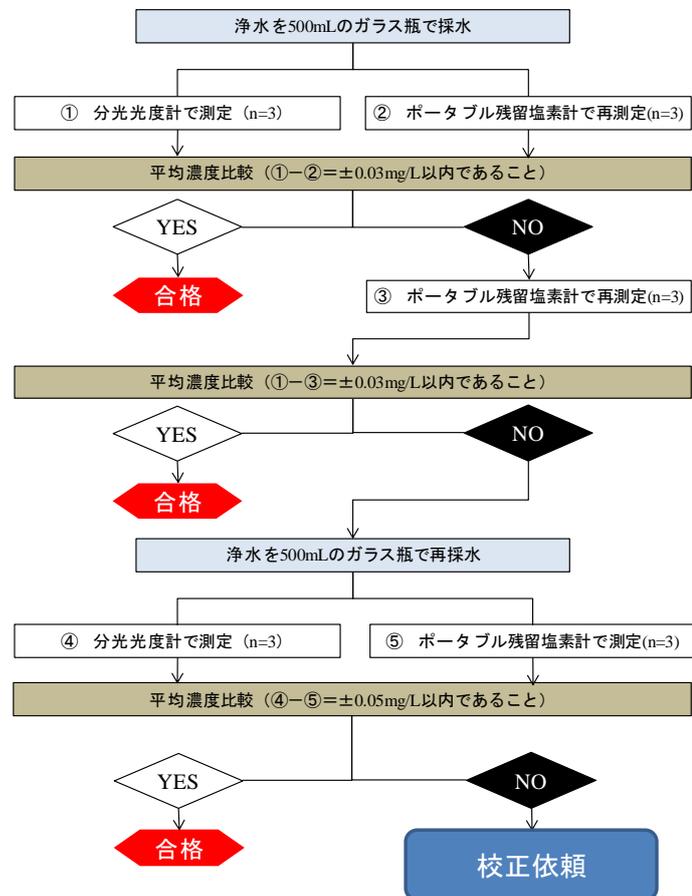


図-1 ポータブル残留塩素計のクロスチェックフロー

光光度計（基準器）とのクロスチェックを実施する保守管理体制とした。

#### 4.2 分光光度計による残留塩素測定法の検討

図-2に0～1 mg-Cl<sub>2</sub>/L相当の過マンガン酸カリウム標準液による検量線、表-2に設定下限値の0.05及び0.10mg-Cl<sub>2</sub>/Lのn=5回の測定結果を示した。検量線の決定係数 R<sup>2</sup>=0.99以上であり、真度90～110%以内、併行精度10%以下と良好な結果を示した。

図-3は、調製直後と各保存条件後の検量線の傾きについて、調製直後の検量線の傾きを100%として、各条件で保存後の傾きを割合で示した。いずれの保管条件においても、調製直後と同程度の傾きであり、検量線の決定係数 R<sup>2</sup>=0.99以上であり、真度90～110%以内、併行精度10%以下と良好な結果を示し、標準液の安定性が十分に確保されていることが示された。

#### 4.3 計器精度の評価

##### 4.3.1 計器室指示値における残留塩素濃度管理の精度の評価

図-4に平成23年度と平成30年度の式(1)に基づく浄水場（各配水系統）における測定誤差を示した。平成23年度当時は、各系統で測定精度の平均値は-0.03～0.01mg/Lと良好であったものの、±0.05mg/Lの濃度割合は、66.9～91.5%と系統によって割合が大きく異なっていた。一方、平成30年度は、各系統で平均値は-0.01～0.02mg/Lとなり、±0.05mg/Lの濃度割合は97.3～98.6%にまで向上し、全系統ともほぼ中央に揃うまでに改善した。

##### 4.3.2 浄水場における残留塩素濃度管理の評価

図-5に平成23年度と平成30年度の式(2)に基づく浄水場（各配水系統）における目標誤差を示した。平成23年度当時、各系統で平均値は-0.01～0.04mg/Lと良好であったものの、±0.05mg/Lの濃度割合は、60.4～99.2%と系統

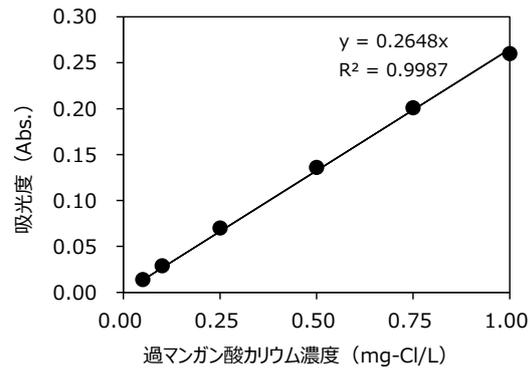


図-2 測定結果

表-2 n=5回の測定結果

設定塩素濃度 (mg/L)	平均	標準偏差	真度 (%)	併行精度 (%)
0.05	0.051	0.00338	101.2	6.7
0.10	0.104	0.00338	104.2	3.2

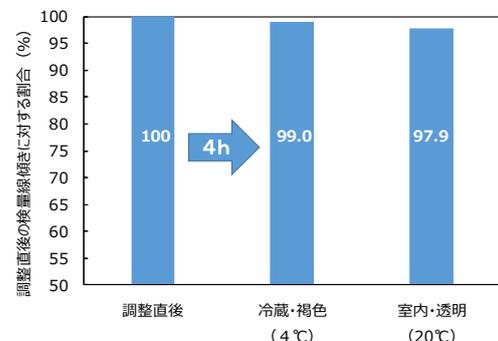


図-3 調製直後と各条件で保管後の検量線の傾き

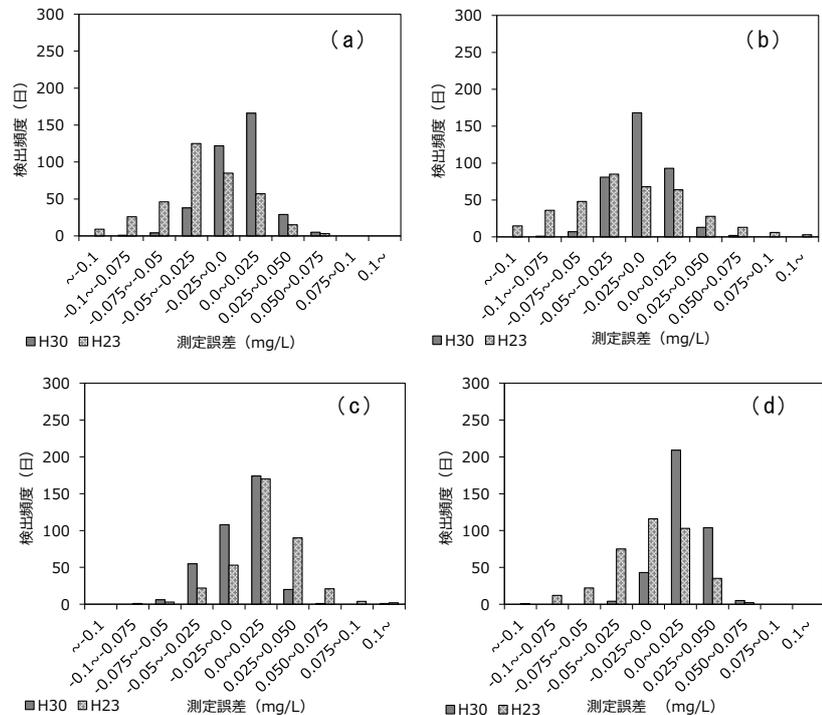


図-4 各配水系統における測定誤差の分布  
(a: 柴島下系、b: 柴島上系、c: 庭窪系、d: 豊野系)

によって大きく異なっていた。一方、平成 30 年度は、各系統で平均値は  $-0.01 \sim 0.02\text{mg/L}$  となり、 $\pm 0.05\text{mg/L}$  の濃度割合は全系統でほぼ 100% にまで向上した。

このように保守管理体制を構築することで、各自動水質計器が同じ基準に従ってほぼ同値を示すようになり、その結果、浄水場における制御目標値の変更幅を従来の  $0.05\text{mg/L}$  から  $0.03\text{mg/L}$  刻みでの変更が可能となり、残留塩素管理の高度化に繋がった。

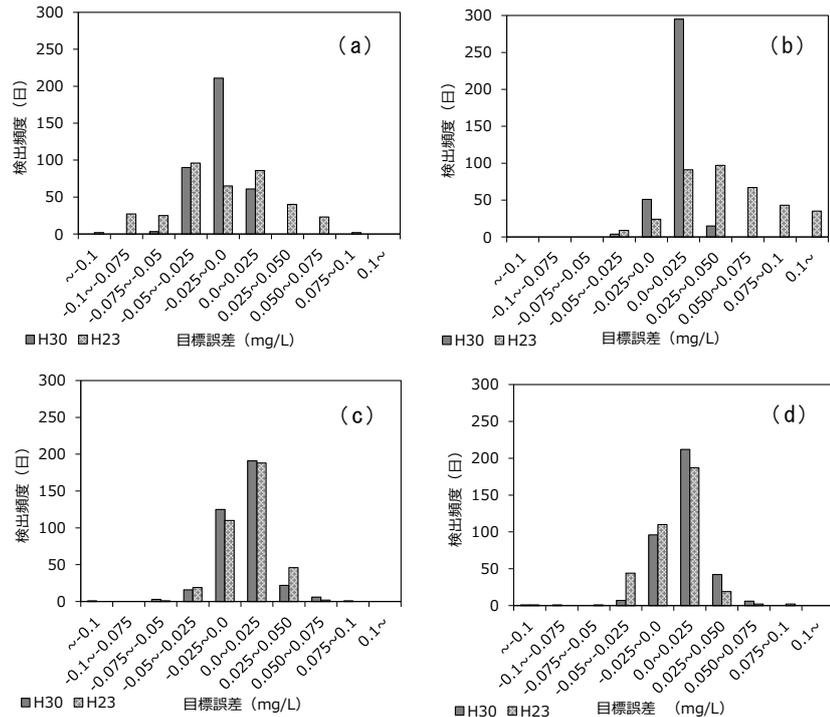


図-5 各配水系統における目標誤差の分布  
(a: 柴島下系、b: 柴島上系、c: 庭窪系、d: 豊野系)

## 5. まとめ

### 1) 残留塩素管理の高度

化を目指して、本市で使用している残留塩素測定機器の管理体制を明確化した。

2) 分光光度計による吸光度法の標準液に過マンガン酸カリウム水溶液を使用することで、標準液を簡便に取り扱えるとともに、決定係数が 0.99 以上の検量線かつ真度 90~110% 以内、併行精度 10% 以下と良好な結果が得られた。

3) 各計器間の測定精度を評価したところ、取り組み当初の平成 23 年度から平成 30 年度にかけて、 $\pm 0.05\text{mg/L}$  の濃度割合は全系統で 98% 以上とほぼ 100% にまで向上させることができた。このため、きめ細やかな残留塩素制御目標値の変更が可能となり、残留塩素管理の高度化に繋がった。

## 6. 参考文献

- 1) 人見文隆、吉村誠司、瀧上知弘：大規模配水システムにおける分散型塩素注入の最適化、平成 26 年度全国会議（水道研究発表会）概要集、pp572-573（2014）
- 2) 當山裕一、吉村誠司、益崎大輔、服部晋也：貯水槽水道における残留塩素予測手法の検討、平成 30 年度全国会議（水道研究発表会）概要集、pp794-795（2018）
- 3) 小川真穂、吉村誠司、當山裕一、原郁夫、高橋準人：大阪市内一円の配水管路における残留塩素等の水道水質の実態調査結果、日本水道協会関西地方支部第 62 回研究発表会概要集、pp147-150（2018）
- 4) 厚生労働省：水道法施行規則第 17 条第 2 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法（平成 15 年 9 月 29 日厚生労働省告示第 318 号、改正：平成 17 年 3 月 11 日厚生労働省告示第 75 号）
- 5) Arnold E. Greenberg et al. : 4500-Cl G. DPD Colorimetric Method、pp4-72、STANDARD METHODS 23RD EDITION(2017)