

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体をはかる

January 1991 ■ No.2

ハンディ多項目水質チェッカ (U-10)

The Model U-10 : A Handy, Versatile Water
Quality Checker

大川浩美・河野 訓・森 健

Hiromi OHKAWA, Satoshi KOHNO, Takeshi MORI

(Pages 65-72)

株式会社 堀場製作所

ハンディ多項目水質チェッカ (U-10)

The Model U-10 : A Handy,
Versatile Water Quality Checker

大川 浩美・河野 訓・森 健

Hiromi Ohkawa, Satoshi Kohno, Takeshi Mori

要 旨

このほど開発された U-10は、水質の基本的な指標である pH、電気伝導率、濁度、溶存酸素濃度および水温に加えて塩分の計六項目を同時に測定することができる。本器は、一般的な水質調査あるいは養殖や液耕栽培における水質管理などの用途に適し、とくに屋外での測定に威力を発揮する。

本器の構成および特長的な機能についてまず概説し、次に各測定項目の原理を比較的詳細に説明し、最後に各センサユニットに盛り込まれた技術とその特性を紹介した。

Abstract

The recently-developed Model U-10 analyzer can take measurements of the six standard parameters of liquid samples : (1) pH, (2) Conductivity, (3) Turbidity, (4) Dissolved Oxygen, (5) Temperature, and (6) Salinity. The Model U-10 is ideally designed for general analysis of liquid samples ; since it performs well in outdoor field situations, it is perfectly to such applications as the control of agricultural projects dependent on liquid fertilizers. An overview is given here of the configuration and special features of the Model U-10, followed by a relatively detailed explanation of the principles behind its various measurement capabilities. The discussion ends with an introduction of the capabilities of each of the sensor units and the underlying technology.

1. はじめに

地球規模の環境問題が注目されている昨今、工場排水、都市下水、河川、湖沼、農業用水や海水などの水質調査が重要視されるようになってきた。また、養殖および液耕栽培などでは、水質管理により生産性を向上させようとする動きもある。これらの動向の中で、簡便で、しかも高精度な水質測定器を望む声が高まってきている。

このような要望に応えるものとして、このほど当社は、ハンディ多項目水質チェッカ U-10を開発した。本器 1 台で、水質の基本項目である pH、電気伝導率、濁度、溶存酸素濃度 (Dissolved Oxygen : DO) および水温に加えて塩分

の計6項目が測定できる。さらに、本器は、自動校正機能をそなえており、煩わしい校正操作もワンタッチで行え、しかもハンディタイプのため、手軽に現場で測定できるなど多くの特長を有している。

本稿では、U-10の概要を紹介し、測定原理および各センサユニットの特性について紹介する。

2. 計器の構成と特長

2.1 計器の全体構成

U-10の外観を図1に示す。

全体の構成は、表示部、操作キーなどからなる計器本体、および5種類のセンサユニット、プリアンプ、ケーブルなどからなるセンサ本体に分かれており、両者はコネクタによって接続されている。測定は、ケーブルの部分を持ち、センサ本体をサンプル中に垂下して行う。センサ本体のケーブルの長さは、標準タイプの場合2mであるが、そのほかにオプションとして10mのものが用意されている。

計器本体およびセンサ本体の構成を図2に示す。両者の外装は、耐水および耐候性に優れたポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂製である。

一般に、pHセンサ（ガラスpH電極、比較電極）およびDOセンサは、使用につれての劣化、あるいは不測の破損をとまなうものである。そのため、これらのセンサユニットは、カートリッジ式となっており、交換が容易になっている。

U-10の濁度センサは、センサ本体内を上下に貫くガラス管を測定セルとし、その周囲に光学系が配置されている。そのため、直射日光下においても、支障なく濁度を測定することができる。

保護管は、各センサの全体をスカート状に囲むように取り付けられ、測定の際の衝撃による破損を防ぐものである。また、校正あるいは保管の際には、スタンドの役目も果たす。



図1 U-10の外観
External view of the Model U-10

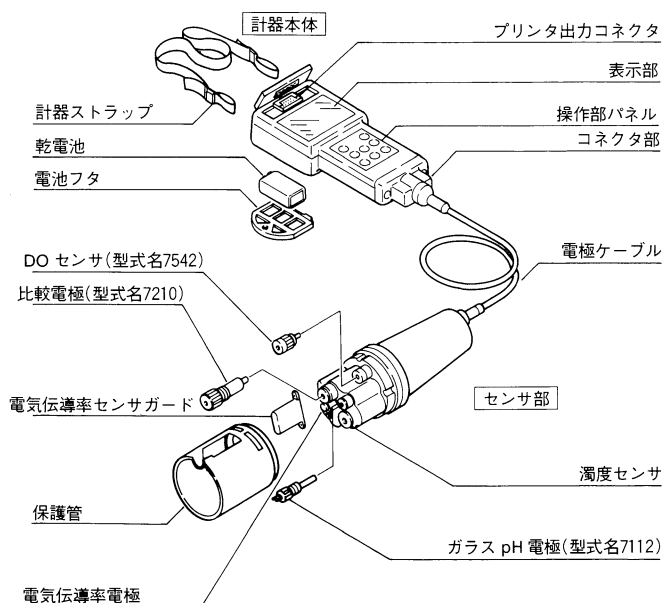


図2 U-10の構成
Configuration of the Model U-10

2.2 内部回路の構成

内部回路のブロックを図3に示す。

センサ本体の特長として、各センサユニットのプリアンプをセンサ本体に内蔵したことがあげられる。計器本体に伝送されるセンサ信号は、プリアンプで低インピーダンス化されている。そのため、ケーブルの高絶縁性および屈曲によって発生するノイズの影響などに関してとくに配慮する必要がなくなっている。

とりわけ、電気伝導率のセンサユニットは、従来であればケーブルの長さを変更した場合、ケーブル抵抗および容量が変化する結果、多少の測定誤差を生じていた。しかし、今回プリアンプをセンサ本体に内蔵することにより、ケーブルの長さに関係なく精度よく測定できるようになっている。

計器本体の特長として、ROM・RAM内蔵タイプのワンチップマイコンにより全てをコントロールしているため、高機能化および小型化が図れたことがあげられる。

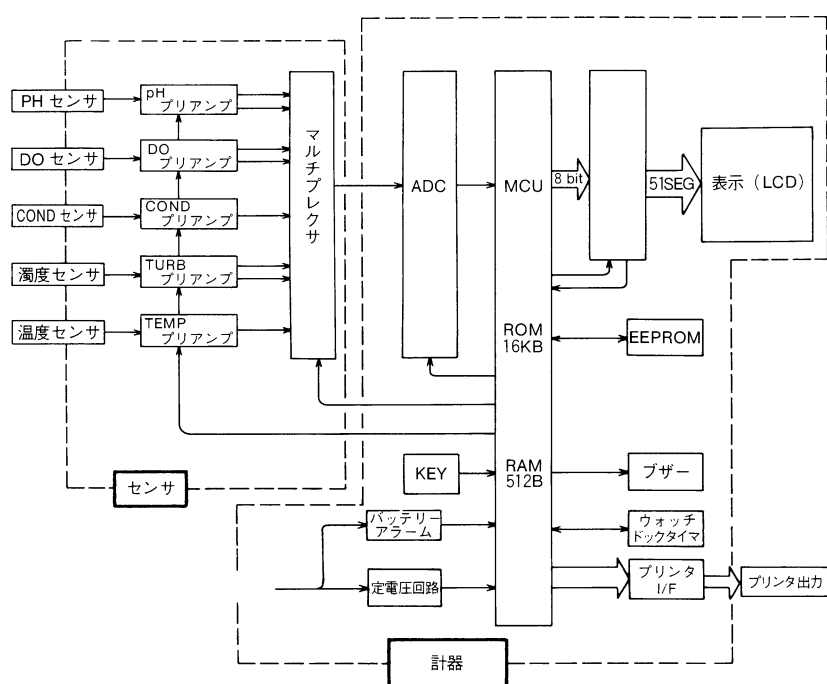


図3 U-10の内部回路ブロック図
Internal circuit block diagram for the Model U-10

2.3 特長となる機能

2.3.1 ワンタッチ自動校正機能

自動校正の操作は、フタル酸塩 pH 標準液を入れた専用の校正容器にセンサ本体を浸し、キーを一度押すだけである。

自動校正は、pH の一点校正 (pH4.01, 25°C)、電気伝導率のスパン点校正 (4.49mS・cm⁻¹, 25°C) および濁度のゼロ点校正を行うものである。DO は、大気によるスパン点校正を行っており、そのため DO センサが校正液に浸らないような構造となっている。この自動校正の内容は、水質チェッカとして十分に性能を発揮するように考慮されたものである。

なお、より高精度な測定を行う場合のために、二点校正の機能も有している。

2.3.2 データメモリ機能

測定した6項目の測定データを最大20組までメモリでき、随時呼び出して、表示することができる。

また、プリンタ出力端子に市販のセントロニクス仕様のプリンタを接続することにより、測定データのメモリおよび呼び出し時に、表示と同時に印字することもできる。たとえば、現場において測定データをメモリし、室内に持ち帰った後にデータを呼び出して利用することなども可能である。

2.3.3 自動塩分補正機能

DOを正確に測定するためには、サンプルの塩分濃度に応じて塩分補正を行う必要がある。

従来より、サンプルの塩分濃度を手動で入力することにより、塩分補正できるDO計はある。しかし、海域などを除けば、サンプルの塩分濃度がわかっている場合はまれであるので、余り使う機会の無い機能である。

U-10は、電気伝導率測定値の情報をもとに塩分濃度を演算し、その値を利用して自動的に塩分補正したDO値を表示する。これにより、サンプルの塩分濃度がわからない場合でも、淡水、汽水あるいは海水のいずれでもDOを正確に測定できる。

3. 測定原理

3.1 pH

pHは、おおむね次式によって表される。

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

ここで、 a_{H^+} : 水素イオンの活量

ガラス薄膜の両側にpHの異なる2種の溶液を置くと、その両面間で両側の溶液のpHの差に比例した起電力を生ずる。その場合の起電力E(V)は、次のNernst式で表される。

$$E = 0.0001983T(\text{pH}_i - \text{pH}_o) + e \quad (2)$$

ここで、T : 溶液の温度 (°K)

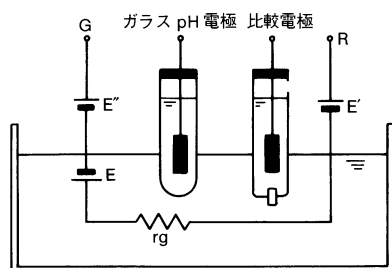
pH_i : 内部液のpH (ガラス膜の内側)

pH_o : サンプルのpH (ガラス膜の外側)

e : 不斉電位差 (V)

通常ガラスpH電極は、電極内部にpH7の緩衝液が封入され、また不斉電位差eもほぼ0(V)に近いので、pH7のサンプルを測定した場合、起電力Eはほぼ0(V)になる。従って、ガラスpH電極は、酸性のサンプルに浸した場合、正の起電力を示し、アルカリ性のサンプルに浸した場合は、負の起電力を示す。

実際のpH計の場合、電位の極めて安定した一対の基準電極を用いて、**図4**のように構成し、ガラス膜両面の電位差を取り出している。**図4**の電氣的な等価回路に示すように、内部電極の電位E'とE''は互いに打ち消されて、ガラス膜の起電力Eのみがガラス膜の抵抗 r_g を介してGおよびR端子間に出力されることがわかる。pH計は、この両端子間の電圧をアンプで増幅して表示するものである。実際には、pHのわかっている標準液を基準としてあらかじめpH計を校正し、サンプルのpHを測定する。



E' : ガラスpH電極の内部電極の電位
 E'' : 比較電極の内部電極の電位
 E : pH起電力
 r_g : ガラス膜の抵抗

図4 pHの測定原理

Principle for Measuring pH

3.2 電気伝導率

電気伝導率は、物質中における電流の流れやすさを示す指標である。

いま、図5のように一辺が1 cm の立方体を考え、その相対する面に2枚の電極を置き、立方体に溶液を満す。この時の2電極板間の抵抗を $r(\Omega)$ とすると、溶液の電気伝導率 $L(S \cdot cm^{-1})$ は、 $L=1/r$ となる。

電気伝導率の一般的な測定方法には、二電極法およびその欠点を解消した四電極法がある。

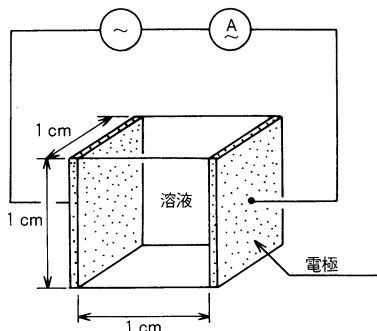


図5 電気伝導率の測定原理（二電極法）
Principle for Measuring conductivity (Two electrodes)

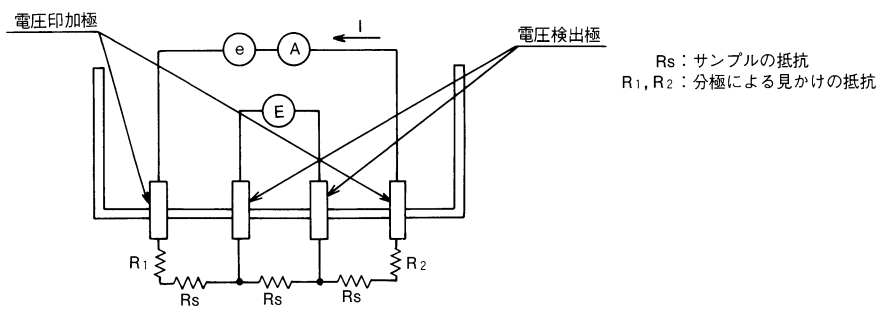


図6 電気伝導率の測定原理（四電極法）
Principle for Measuring conductivity (Four electrodes)

二電極法は、2電極間に電圧を印加し、2電極間に流れる電流を検出して電気伝導率を測定する方法である。このとき、2電極間に電流を流すことによって電極と溶液の界面で分極現象が生じるため、見かけの抵抗が大きくなり、特に電気伝導率の高い溶液の場合には、測定誤差が大きくなる。

この二電極法の欠点を解消したのが四電極法である。U-10は、四電極法を採用している。

四電極法は、図6に示すように、2つの電圧検出極および2つの電圧印加極の計4つの電極から構成されている。電圧印加極は、電圧を印加する電極であり、電極と溶液間の界面で分極を生じているが、電圧を検出する電圧検出極は、電流が流れないため、分極は生じない。いま、電気伝導率 $L(S/cm)$ のサンプル中において、電圧検出極の電圧 $E(V)$ が常に一定になるように電圧印加極の電圧 $e(V)$ を制御して、電流 $I(A)$ を流したとする。ここで、制御は、分極による見かけの抵抗 R_1 および R_2 が変化しても、印加電圧 $e(V)$ を変化させることにより、検出電圧 $E(V)$ を一定とするように作用する。電圧検出極間のサンプルの抵抗 $R_s(\Omega)$ は、 $R_s=E/I$ となるので、電気伝導率 L は、 $L=I/E$ （セル定数が $1cm^{-1}$ の時）となり、電流 I に比例する。従って、電流 I を測定すれば、サンプルの電気伝導率が求められる。

このように、四電極法は、分極の影響を受けないため、非常に電気伝導率の高い領域まで測定することができる大変優れた方式である。

3.3 濁度

濁度とは、濁り具合の指標であるが、その標準物質として一般にはカオリン及びホルマジンが利用されている。U-10は、国際的な標準となりつつあるホルマジンを標準物質とした。

濁度を測定する方式はいくつかあるが、U-10は、図7に示す透過散乱方式を採用している。

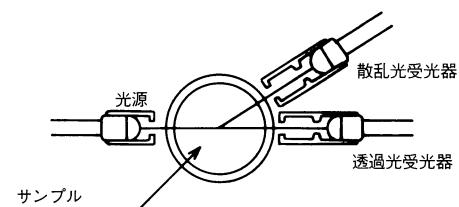


図7 濁度の測定原理（透過散乱方式）
Principle for Measuring turbidity (scattering/transmitting light)

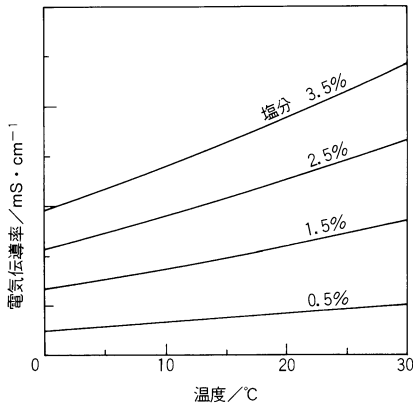


図8 塩分をパラメータとした海水の電気伝導率の温度特性
Temperature characteristics of conductivity in sea water using salinity as parameter

光源よりサンプルに光束を照射すると、サンプルを透過する透過光と、サンプル中の濁度成分によって散乱された散乱光が生ずる。透過散乱方式は、この散乱光と透過光の強度をおおのこの受光器で検出し、両者の強度比率を演算し、あらかじめ求めておいた強度比率と濁度との検量線から濁度を表示する方式である。この方式は、サンプルの色および光源の光量の変動の影響を受けないなどの特長がある。

U-10の場合、散乱光の強度および光学系の制約から、散乱光は前方30°方向にある受光器で検出している。

3.4 塩分

ここで言う塩分とは、海水の塩分濃度である。

温度、電気伝導率および塩分濃度の間には図8のような関係があるので、電気伝導率と温度がわかれば、相当する塩分濃度が求められる。U-10は、この原理に基づいており、電気伝導率および温度の測定値から塩分を演算し、表示するものである。

3.5 DO

DOは、水中に溶け込んでいる酸素の濃度のことである。

DOセンサの測定原理を図9に示す。

貴金属（銀）を酸素透過性隔膜と密着させてカソードとし、一方卑金属（鉛）をアノードとして、両者をアルカリ性電解液に浸し、アノードとカソード間の外部回路を閉じておく。酸素透過性隔膜を通して拡散してきた酸素によりカソードで次の還元反応が生じ、外部回路に電流が流れる。



一方、アノードでは次の反応が生じる。



この電流は、酸素透過性膜を通して拡散してくる酸素量に比例するので、この電流を検出することによって、サンプル中のDOを測ることができる。

この原理に基づくDO測定法は、隔膜電極法と呼ばれ、還元性物質や酸化性物質の影響を除くために複雑な前処理を必要とする化学分析法に比べて、簡便にDOを測定することができる特長がある。

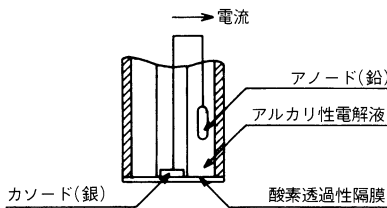


図9 DOの測定原理
Principle for Measuring DO

4. 各センサユニットの特性

4.1 pHセンサ

pHセンサにおいて、ガラスpH電極はサンプルの圧力の影響を受けない。一方、比較電極は、原理的に内部液がサンプルと接する構造となるため、サンプルの圧力の影響が問題となる。

比較電極（当社の型式名7210）の構造を図10に示す。U-10は、センサ本体をサンプル中に垂下して使用するため、比較電極の内部液を密閉状態とする必要がある。このような密閉型の比較電極は、サンプルに圧力がある場合、液絡部を通してサンプルが内部液側に流入し、流動電位などに起因する過渡的な液間電位を生じやすい。そこで、7210の場合、サンプルの圧力に応じてゴムブッシュがたわむようにした。このことにより、ゴムブッシュが圧力を補償する働きをし、液絡部を通してのサンプルの出入りが軽減されることになる。

水深0m（大気圧）と水深10m相当の圧力を交互にかけた場合、どの程度圧

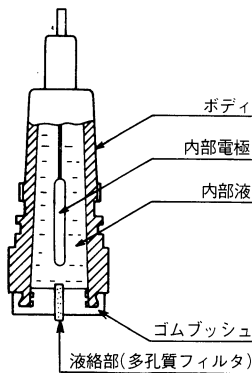


図10 比較電極の構造
Construction of the reference electrode

力の影響を受けるかについて調べた。圧力の影響を受けない圧補償型の比較電極を基準として、7210との電位差を測定した結果を図11に示す。なお、電気伝導率が低いほど圧力の影響が顕著となるので、サンプルとして水道水（約 $120 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 25°C ）を用いた。両圧力条件間の電位差の変化は約 2 mV 、すなわち pH に換算すれば 0.03 pH に相当し、圧力の影響は非常に小さいことがわかる。

さらに、7210は、内部液として高分子ゲルが用いられており、内部液の濃度変化あるいは乾燥が極力抑えられている。

4.2 電気伝導率センサ

電気伝導率センサの電極素材として、耐食性に優れるチタンを採用した。

U-10のようにコンパクトな計器の場合、どうしても測定セルが小さくなり、電極の近くに気泡が付着すると、電場を変化させ、指示値に影響を与える。そこで、U-10の電気伝導率センサは、図12の構造とした。図のようにチタン電極が突き出ているため、気泡が上部に付着したとしても、電場の変化は小さく、指示値への影響は実用上問題とはならないほどに軽減された。

さらに、チタン電極の表面処理および内部電気回路の改良により、測定上限を $100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ まで広げることができた。海水の電気伝導率は常温で $50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 前後であるので、測定範囲は実用上十分に広いといえる。また、電気伝導率センサの直線性は、表1に示すように、3レンジ共に良好な直線性を示している。なお、表1は、各レンジのおおのびについてゼロ点およびスパンの二点校正を行ったのち、中間点の電気伝導率を示す標準液について測定したものである。

計器(No.)	単位($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	U-10測定レンジ/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$					
	0~1		1~10		10~100	
指示値	直線性/%	指示値	直線性/%	指示値	直線性/%	
1	0.297	+0.4	6.71	+0.5	58.4	-0.2
2	0.295	+0.2	6.73	+0.7	58.3	-0.3
3	0.303	+1.0	6.74	+0.8	58.6	0.0
標準液電気伝導率	0.293	—	6.66	—	58.6	—

(備)直線性は、指示値と標準液の電気伝導率との差を、フルスケール値に対する比で表したものである。

表1 電気伝導率センサの直線性
Linearity in conductivity sensor

4.3 濁度センサ

U-10は、透過散乱方式を採用しているが、さらに、パルス点灯の赤外発光ダイオードを採用した。この結果、サンプルの色の影響が少ないという透過散乱方式の特長がより一層向上し、なおかつ低消費電流での動作が可能となった。

着色した200度のカオリン標準液を使用し、指示値への影響を調べた。結果を図13(A)に示すが、色の影響をほとんど受けないことがわかる。なお、多ペンコーダ用の黒色のインクを用いて水を着色し、その着色水溶液をベースとして濁度標準液を調製した。その着色ベース水溶液の分光特性を図13(B)に示す。図13(A)の横軸は、図13(B)の波長580nmにおける吸光度である。

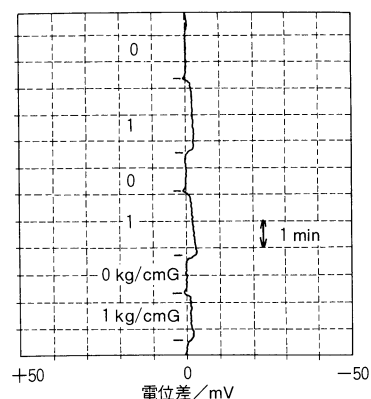


図11 比較電極(型式名7210)の圧力影響
Effect of pressure on the Model 7210 reference electrode

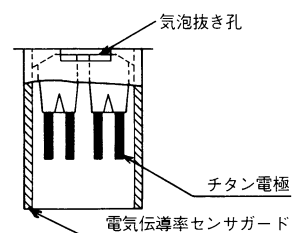


図12 電気伝導率センサの構造
Construction of the conductivity sensor

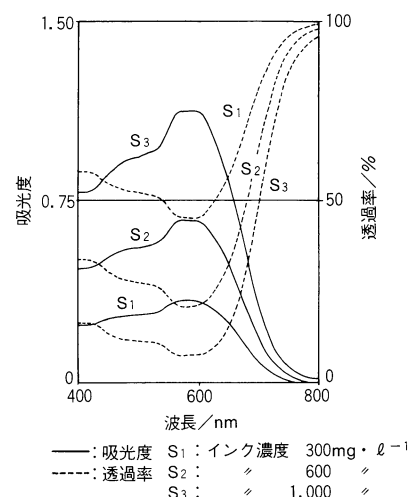


図13(B) 着色ベース水溶液の分光特性
Spectral characteristics of aqueous color-base solution

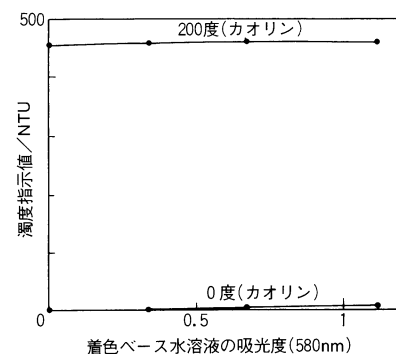


図13(A) 吸光度と濁度指示値の関係
Relation between light absorbance and turbidity value

図13 濁度センサの色による影響
Influence of color on the turbidity sensor

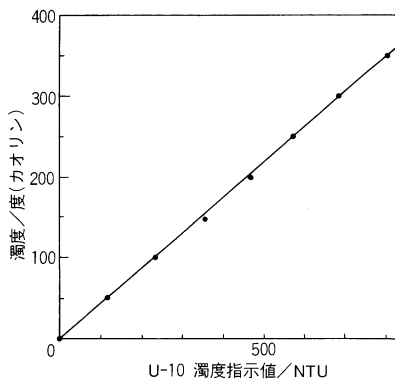


図14 U-10濁度指示値とカリオン標準液の濁度との相関
Relation between the Model U-10 turbidity value (NTU) and turbidity in kaoline standard solution

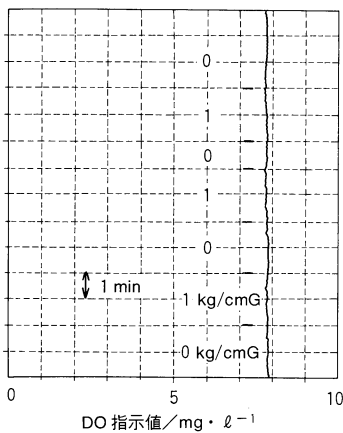


図15 DO センサ (型式名7542) の圧力影響
Effect of pressure on the Model 7542 DO sensor

U-10の濁度標準液は、ホルマジン標準物質としているが、カオリン標準物質とする例も少なくない。そこで、カオリン標準液をU-10で測定し、カオリン標準液の濁度とU-10の指示値との関係を調べた。結果を図14に示すが、両者は直線の相関を示し、両者間の換算は容易であることがわかった。なお、両者の相関は、次式で表される。

$$T_K = 0.433T_F - 1 \quad (5)$$

ここで T_K : カオリンを標準物質とした濁度 (度(カオリン))

T_F : U-10の指示値 (NTU, 度(ホルマジン))

4.4 DO センサ

DO センサは、圧力によって隔膜がたわむため、カソードとの接触状態が変化し、指示値に影響を受ける。そこで、U-10のDO センサ (当社の型式名7542) は、膜の面積をできる限り大きくすることによって、膜のたわみ量を少なくし、圧力の影響を少なくした。水深0mおよび10m相当の圧力を交互にかけた場合、7542がどの程度圧力の影響を受けるかについて調べた。結果を図15に示す。両圧力条件におけるDO指示値の変化は、ほとんど認められなかった。

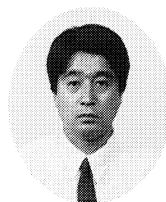
5. まとめ

水質の指標となる最も基本的な5項目の他に、塩分を加えて計6項目について同時に測定することができるU-10について紹介した。各項目毎に専用の計器が市販されているが、U-10は、いわばこれらの計器を1台に凝縮したものである。小型かつ操作の容易さ、および専用計器にも劣らない性能などを考慮すれば、非常にコストパフォーマンスの高い計器であると考えられる。

本稿が契機となり、今後、U-10が環境測定あるいは生産管理に大いに役立つものと期待している。



大川 浩美
開発2部 課長
1947年8月22日生
名古屋大学工学研究科
工業化学専攻



河野 訓
開発2部 主任
1951年9月29日生
成蹊大学工学部機械工学科



森 健
開発2部 主任
1958年7月2日生
同志社大学工学部電気工学科

