

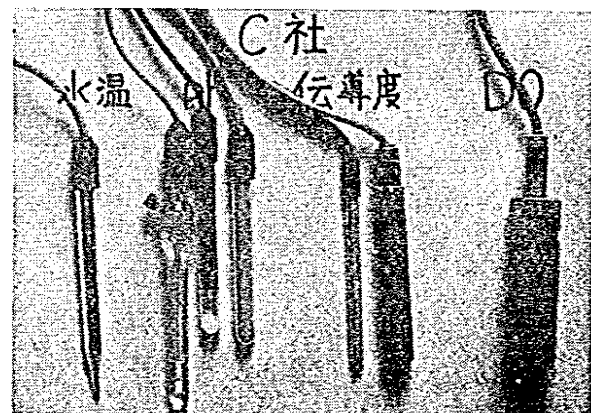
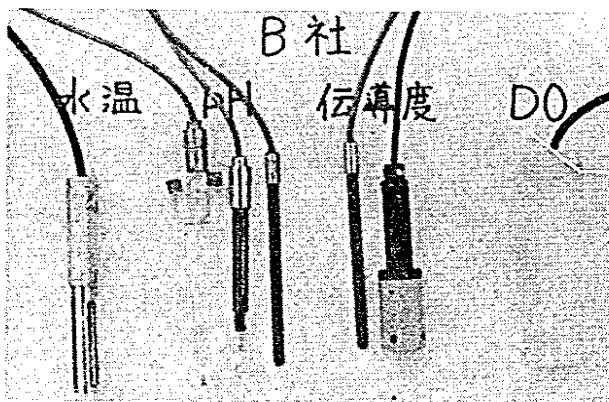
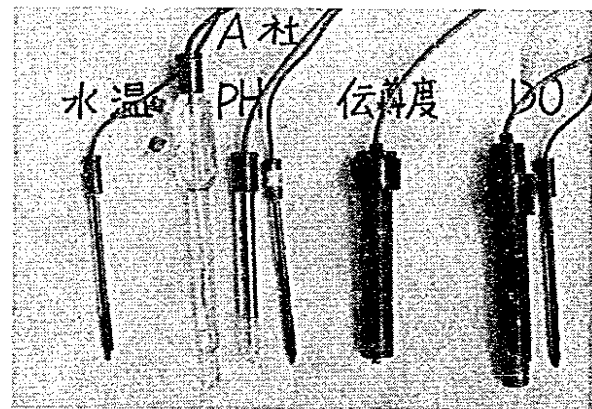
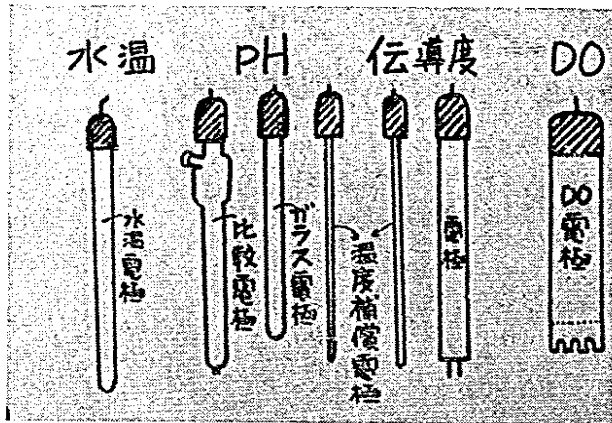


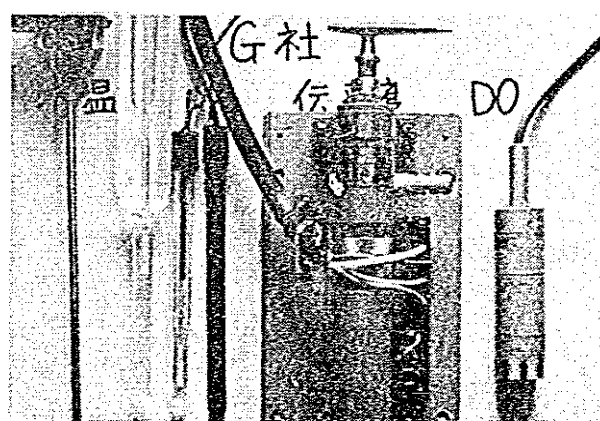
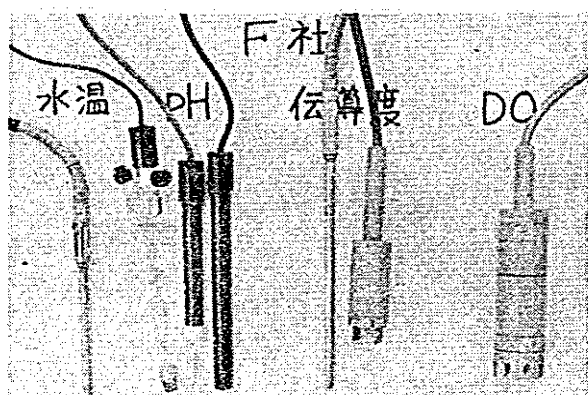
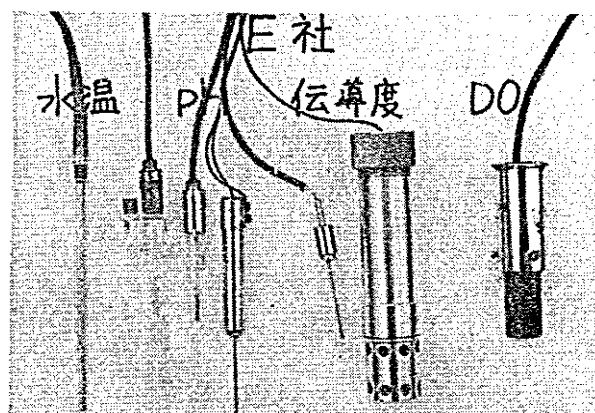
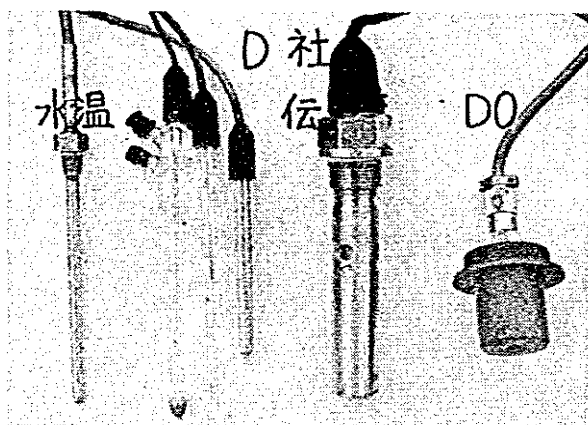
水質自動監視装置各検出器の 性能に関する調査報告書(1)

〔土木研究所資料第850号〕

(昭和48年9月)

建設省土木研究所





目 次

1. 調 査 の 目 的	1
2. 実験装置および実験を行なった検出器の仕様	2
3. 実験に供した河川水の水質	5
4. 実 験 方 法	7
5. 実 験 結 果	8
6. 実験結果の考察	28
7. 各社別検出器の問題点	32
8. ま と め	35

1. 調査の目的

河川水質自動監視装置の標準仕様書(案)は昭和46年度および昭和47年度の2ケ年を通じて、その骨子がたかめられてきた。

さらに、建設技術研究補助金によって、水質自動監視装置の標準化についての研究も行なわれてきた。そして、標準化された試作品も荒川の岩淵水門附近でテストが行なわれ、さらに改善のための研究が続けられている。

水質自動監視装置では、水質の測定のために検出器(センサー)を用いている。多くの検出器は国産化されているが、その性能を統一化する試験法を有するものは少なく、その精度についても不明な点が多い。

このため、各水質自動監視装置で測定された水質の各数値についても、その数値が真の値に対してどの程度の範囲にあるかを判断することが困難であった。実際河川での水質測定では流水中の浮遊性、溶解性有機物および水生微生物によるセンサー表面のよごれによる障害があり、さらに検出器の構造維持に欠くことのできない較正を頻繁に行ない難い。このため、実験室での使用、あるいは工場の工程管理などでの使用と、その使用条件は大巾に異なる。このような苛酷な使用条件にもかかわらず、真値にできるだけ近い水質の測定値が要求されることになる。このため実際河川での測定結果をもとに製造メーカーに対して検出器の性能の向上などについての研究開発をさらに求めていかなければならない。

このため、河川局河川計画課および大臣官房電気通信室の協力を得て、現在、1級河川に設置している国産7社の水質自動監視装置に用いている検出器を実際の河川での使用条件に近い形で、その性能の調査を行なうこととした。そして、これらの検出器を実際河川で使用した場合の信頼しうる性能を把握すると共に、実際河川で使用する場合の検出器の洗浄と較正の方法、ならびにその頻度についても調査を行なったものである。

本報告書は、水質自動監視装置に用いている検出器のうち、水温、pH、導電率、溶存酸素の4項目についての調査結果をまとめたものである。

2. 実験装置および実験を行なった検出器の仕様

実験は土木研究所赤羽支所構内にて隅田川、新河岸川合流点附近から、水中ポンプにより河川水を連続的に送水することにより行なったものである。この河川水を口径50mmおよび40mmのパイプで約90m送水し、屋内に設置した調整槽に流入させた。調整槽からの河川水は並列に設置した検水槽に下部より給水し、上部より越流させた。検水槽1個につき検出器1組を浸漬させることとした。

いままで実験を行ってきた検出器はそれぞれ個別の増巾器を有するものである。今回調査を行なった検出器の測定項目は水温、pH、導電率、溶存酸素の4項目であり、検出器の個数は28本である。これらの検出器をそれぞれ検水槽に浸漬させ、その検出結果を電子管平衡式自記記録計に打点させた。

実験装置のフローシートは図-1に示すとおりであり、実験装置の仕様は表-1に示す。

図-1. 実験装置のフローシート

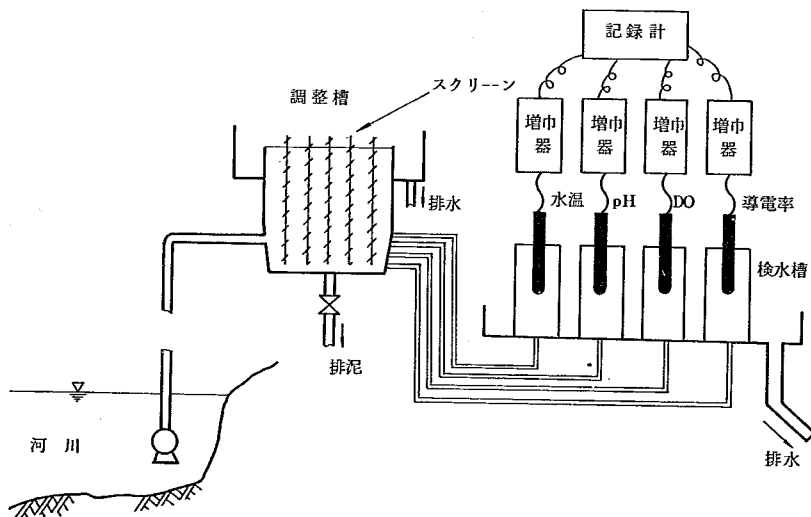


表-1. 実験装置の仕様

品 名	仕 様
揚 水 ポンプ	日立NU-MV汚水用 水中ポンプ 型式 50-52.2形, 出力 2.2 kW, 吐出口径 50 mm
透 水 管	内径 50 mm ゴムホース $L=30\text{ m}$ 内径 40 mm 塩化ビニールパイプ $L=60\text{ m}$
調 整 槽	塩化ビニール製, 余剰水越流型 縦 0.62 m 横 0.62 m 水深 0.80 m 1個 スクリーンはステンレス金網製5枚挿入 網目 30×30 メッシュ, 人力による洗浄を行なう。
検 水 槽	塩化ビニール製, 並列受水型 流入水は底部よりホースで流入し, 越流により放流 径 90 mm 高さ 130 mm
検出器保持板	透明アクリル製 縦 146 mm, 横 147 mm, 厚さ 10 mm

実験を行なった検出器は表-2に示すとおりである。現在1級河川には7社の水質自動監視装置が設置されており, その7社の増巾器付検出器各1組である。水温検出器としてはサーミスタを使用するもの3種, 白金抵抗体を使用するもの4種である。pH検出器はすべてガラス電極を使用している。

導電率は6種が交流2極法, 1種が交流4極法の検出器である。また, 溶存酸素(DO)検出器は6種が隔膜ガルバニ電極, 1種が隔膜ポーログラフ電極を使用している。

これらの検出器は大部分が各社製品であるが, 他社製品を使用しているものもある。しかし, 増巾器はすべて自社製品を使用している。

表-2. 実験を行なった検出器の仕様

測定項目	細 目	社名 A	B	C	D	E	F	G
水	測定方式	ナ-ミス法	ナ-ミス法	ナ-ミス法	白金抵抗法	白金抵抗法	白金抵抗法	白金抵抗法
	測定範囲及び精度	-10~40℃, ±0.5℃	-10~40℃, ±0.5℃	-10~40℃, ±0.5℃	0~50℃, ±0.75℃	-10~40℃, ±1.0℃	-10~40℃, ±0.5℃	0~50℃, ±0.5℃
pH	センサ保護管材質	ガラス	SUS-27	ガラス	SUS-27	SUS-27	SUS-27	SUS-27
	測定方式	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法	ガラス電極法
pH	測定範囲及び精度	2~12 pH, ±0.1 pH	2~12 pH, ±0.1 pH	2~12 pH, ±0.1 pH	2~12 pH, ±0.1 pH	2~12 pH, ±0.1 pH	0~14 pH, ±0.1 pH	4~10 pH, ±0.1 pH
	ガラス電極外形寸法	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ , d ₆ 12φ, 17φ, 12φ, 110, 135, 80	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ 10φ, 14φ, 10φ, 103, 146	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ 12φ, 16φ, 12φ, 110, 145	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ , d ₆ 12φ, 16φ, 12φ, 110, 135, 50	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ 10φ, 14φ, 10φ, 103, 146	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ , d ₆ 10φ, 16φ, 12φ, 30, 150, 125	d ₁ , d ₂ , d ₃ , d ₄ 12φ, 16φ, 17φ, 200
pH	比較電極形式(リファレンス)	ダブル, セラミック	ダブル, ファイバー	—, セラミック	ダブル, セラミック	ダブル, スリーブ	ダブル, セラミック	—, ファイバー
	内 液, 内 液	Hg ₂ Ce ₂ , 3.3 MKCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ	Hg ₂ Ce ₂ , 飽和 KCℓ
pH	温度補償範囲	0~40℃	0~40℃	0~100℃	+5~45℃	0~50℃	0~80℃	0~50℃
導電率	測定方式	交流2極法	交流2極法	交流2極法	交流2極法	交流2極法	交流4極法	交流2極法
	測定範囲及び精度	100 ~10000 μS/cm, ±50 μS/cm	0 ~10000 μS/cm, ±30 μS/cm	0 ~10000 μS/cm, ±20 μS/cm	0 ~1000 μS/cm, ±25 μS/cm	0 ~1000 μS/cm, ±20 μS/cm	0 ~1000 μS/cm, ±20 μS/cm	0 ~10000 μS/cm, ±20 μS/cm
導電率	測定周波数, セル定数	1 KC 1.0	80 Hz 1.0	1 KC 4.05	400 Hz 2.0	1 KC 0.3	1 KHz —	1 KHz 1.0
	基板, 支持管材質	SUS-33, アクリル	SUS-32B, PVC	SUS-27, PVC	SUS-27, PVC	SUS-32, SVS-27	SUS-27, PVC	SUS-27, PVC
導電率	温度補償範囲	なし	0~40℃	15±10℃	5~40℃	0~50℃	0~40℃	なし
DO	測定方式	隔膜ガルバニ電極法	隔膜ガルバニ電極法	隔膜ガルバニ電極法	隔膜ガルバニ電極法	隔膜ポーログラフ法	隔膜ガルバニ電極法	隔膜ガルバニ電極法
	測定範囲及び精度	0~20 ppm, ±0.4 ppm	0~20 ppm, ±0.4 ppm	0~20 ppm, ±0.4 ppm	0~20 ppm, ±0.2 ppm	0~20 ppm, ±0.4 ppm	0~20 ppm, ±0.4 ppm	0~20 ppm, ±0.5 ppm
DO	電極膜, 支持管材質	FEP, アクリル	FEP, ポリアセチレン	テフロン, PVC	テフロン, PVC	FEP, 合成樹脂	テフロン, PVC	テフロン, PVC
	電 解 液	1 N KOH	1 N NaOH	飽和 KCℓ	1 N KOH	1/2 飽和 KCℓ	飽和 KCℓ	飽和 KCℓ
DO	温度補償範囲	0~32℃	0~40℃	15±10℃	0~40℃	0~50℃	0~40℃	15±10℃

注 d₁: 先端の径, d₂: キャップの径, d₃: 保持部の径, d₄: 径 d₁ の長さ, d₅: 全長, d₆: 先端より保持部までの長さ

FEP: 4フッカエチレンと6フッカポリプロピレンの重合体

3. 実験に供した河川の水質

実験に使用した河川水は隅田川と新河岸川との合流点付近から揚水したものである。両河川とも約250 m 上流にある岩淵水門（隅田川）と志茂橋（新河岸川）で荒川下流工事事務所が月1回の水質調査を行っており、昭和47年5月より昭和48年5月までの13ヶ月の調査結果は図-2および図-3に示すとおりである。

岩淵水門での調査結果によればpHは6.9～7.3で余り変化はないが、DOは5.1～1.5 ppm、BOD 40～4 ppm、COD 37～12 ppm、SS 60～12 ppm の範囲にある。

また、志茂橋での調査結果によればpHは年間を通じてほぼ7.0ほとんど変化はないが、DO 7.5～0.8 ppm、BOD 36～9 ppm、COD 51～13 ppm、SS 150～30 ppm と変化の割合は志茂橋の方が大きく、しかも汚染の度合も高い。

すなわち、岩淵水門と志茂橋の水質は、全国の1級河川の水質調査地点の中でもとくに汚染の激しい地点である。このような河川水を実験用として使用した場合には、検出器表面へのスライムの付着による洗浄の必要性、検出器の校正の頻度はかなり高いと考えられた。

それゆえ、本地点から揚水した河川水を用いた実験結果を参考にして定めた検出器の洗浄頻度、校正頻度は全国の水質自動監視装置地点の大部分については、かなり安全側になると推定される。また、本地点では上記のように水質の変化が大きいため、検出器の精度についても全国の水質自動監視装置設置地点の大部分について得られる結果よりも、かなり厳しい数値となるであろう。

図-2. 志茂橋での水質測定結果 (昭. 47. 5 ~ 48. 5)

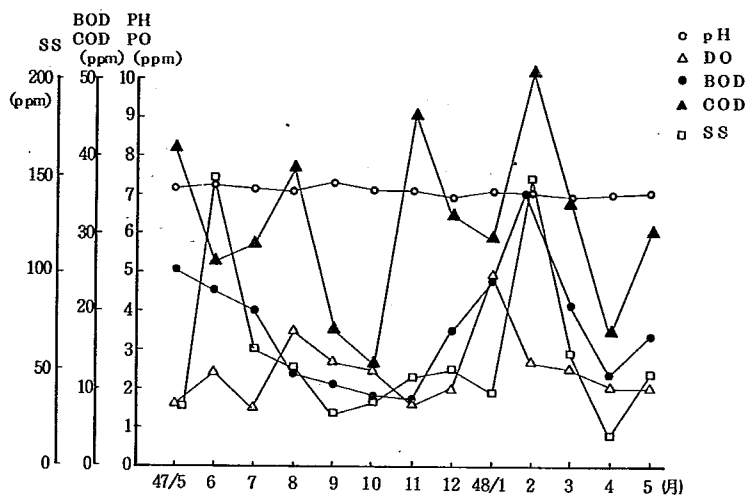
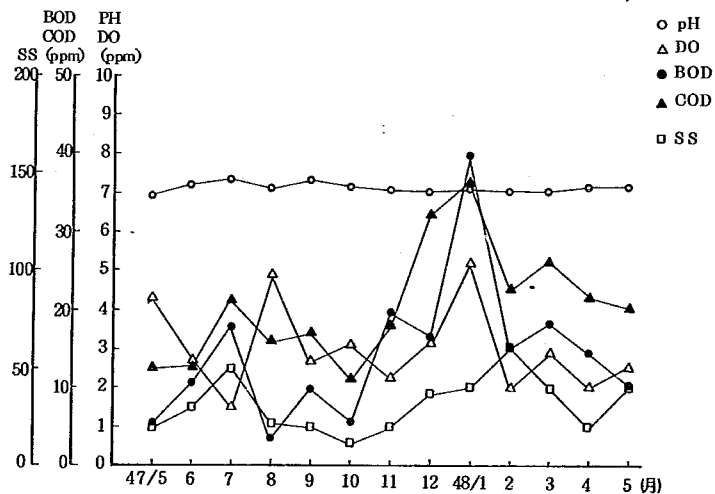


図-3. 岩淵水門での水質測定結果 (昭. 47. 5 ~ 48. 5)



4. 実験方法

実験は検出器表面に付着するスライムの影響と洗浄効果、さらに連続測定についての測定精度の低下を考慮して、次に示す4シリーズに分けて行なった。

〔第1〕シリーズ

実験開始時のみ、検出器の洗浄と較正を行なって、その後は洗浄と較正を行なわないで、実験を4週間にわたって継続した。

〔第2〕シリーズ

実験開始時には、検出器の洗浄と較正を行ない、その後は洗浄のみ週2回行なう実験を4週間にわたって継続した。

〔第3〕シリーズ

実験開始時には、検出器の洗浄と較正を行ない、其の後は洗浄と較正を週1回行なう実験を6週間にわたって継続した。

〔第4〕シリーズ

実験開始時には、検出器の洗浄と較正を行ない、其の後は洗浄を週2回、較正を週1回行なう実験を6週間にわたって継続した。

検出器の洗浄は、洗浄ピンを用いたジェット水洗浄とガーゼ、ソフトペーパーを用いたスライムの清掃を併用することにより行なった。

検出器の較正はゼロ点およびスパン較正用として、次に示す標準液を用いて行なった。

項 目	ゼ ロ 点 調 整 用	ス パ ン 較 正 用
水 温	氷を浮して0℃とした蒸留水	25℃の恒温に保った蒸留水
pH	中性リン酸標準液 pH 約 6.8	フタル酸標準液 pH 約 4.0
導 電 率	塩化カリウム 1/1,000 規定溶液 (導電率 150 $\mu\text{V}/\text{cm}$)	塩化カリウム 1/2,000 規定溶液 (導電率 705 $\mu\text{V}/\text{cm}$)
溶存酸素	亜硫酸ソーダを加えて、溶存酸素を 0 ppm とした蒸留水	エアレーションを行なって、溶存酸素を飽和とした蒸留水

検出器の精度は手分析操作によった。その方法は次のとおりである。

水 温……0.1℃ 目盛の棒状温度計

pH ……実験室用 pHメータ 日立—堀場製 pHメータ (F-7 ss型)

導電率……実験室用電気伝導度計 東亜電波製電気伝導計 (M-2A型)

溶存酸素…ウインクラー・ナトリウムアザイド変法

5. 実験結果

各検出器による測定値は電子管平衡式記録計の記録紙読み取り値であり、実験期間にわたって、毎分2回の割合で各検出器によって測定された値が記録されている。

手分析による測定値は日曜日を除き原則として毎日1回測定を行なうこととした。しかし、種々の事情によって手分析操作を行なうことができなかった日もあったので、各シリーズについての手分析によるデータ取得個数は表-3に示すとおりである。

表-3. 手分析によるデータ取得個数

シリーズ \ 項目	水 温	pH	導 電 率	溶存酸素
第 1	23	22	24	14
第 2	30	30	30	30
第 3	39	41	39	40
第 4	46	41	36	43
計	138	134	129	127

各検出器による測定値と手分析による測定値とより、各シリーズ中の週毎の偏差を求めたのが図-4である。図-5には各シリーズでの測定値の誤差の分布を示してある。また、図-6は図-5の結果を各社別にまとめたものである。

表-4は図-4の結果から各シリーズ毎の標準偏差をまとめて示した。表-4のうち、精度は各社が自社内の試験によって求め、これをカタログなどに記載しているものである。

図-4.1.1 週別偏差値〔水温・第1シリーズ〕

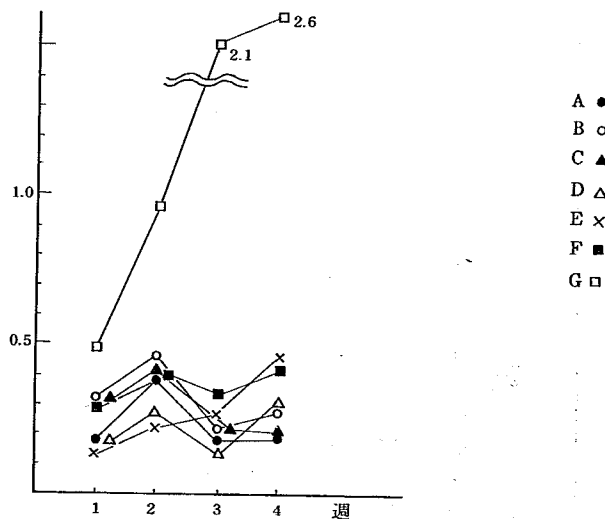


図-4.1.2 週別偏差値〔水温・第2シリーズ〕

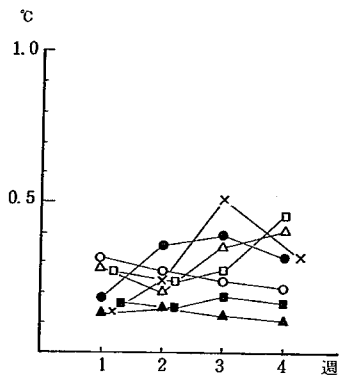


図- 4.1.3 週別偏差値〔水温・第3シリーズ〕

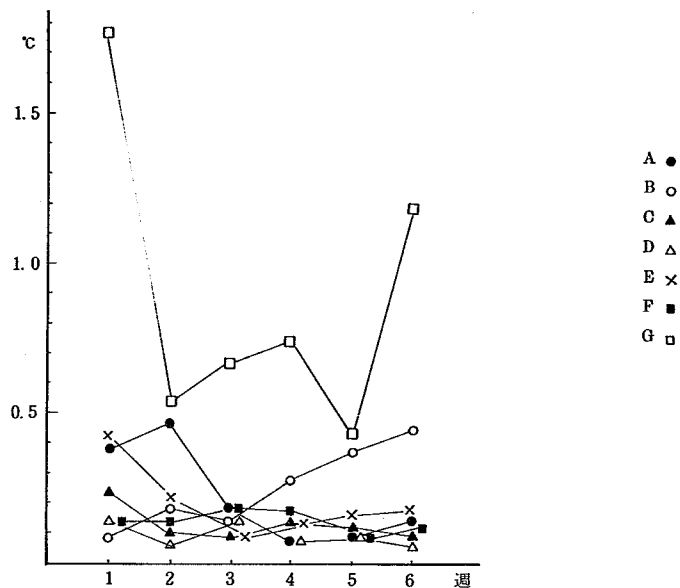


図- 4.1.4 週別偏差値〔水温・第4シリーズ〕

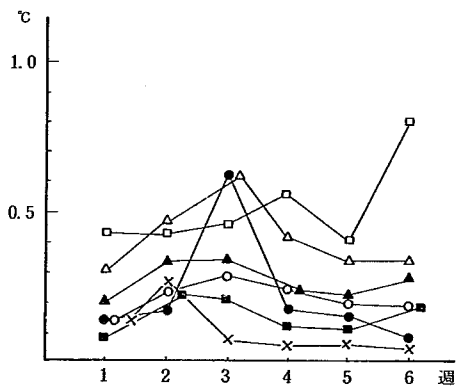


図-4.2.1 週別偏差値 (pH ・第1シリーズ)

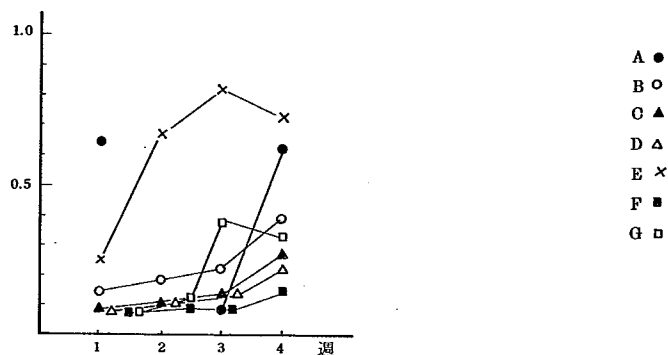


図-4.2.2 週別偏差値 (pH ・第2シリーズ)

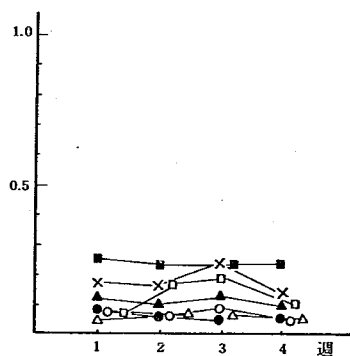


図-4.2.3 週別偏差値〔 pH ・ 第 3 シリーズ 〕

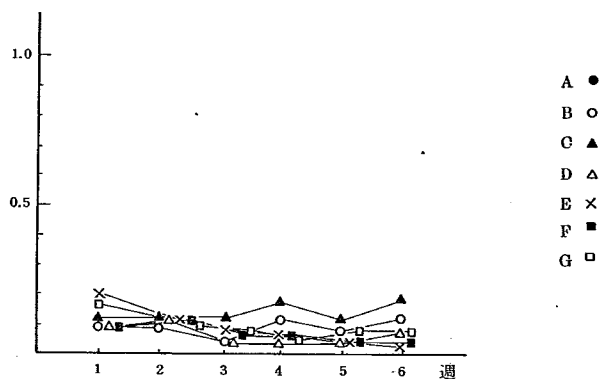


図-4.2.4 週別偏差値〔 pH ・ 第 4 シリーズ 〕

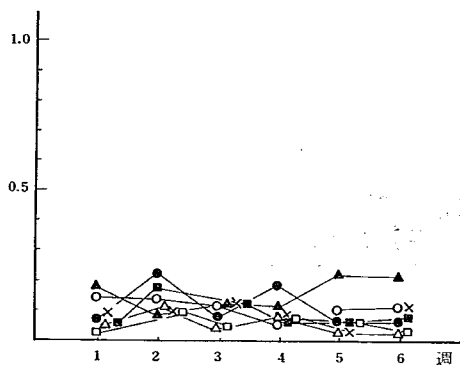


図-4.3.1 週別偏差値〔導電率・第1シリーズ〕

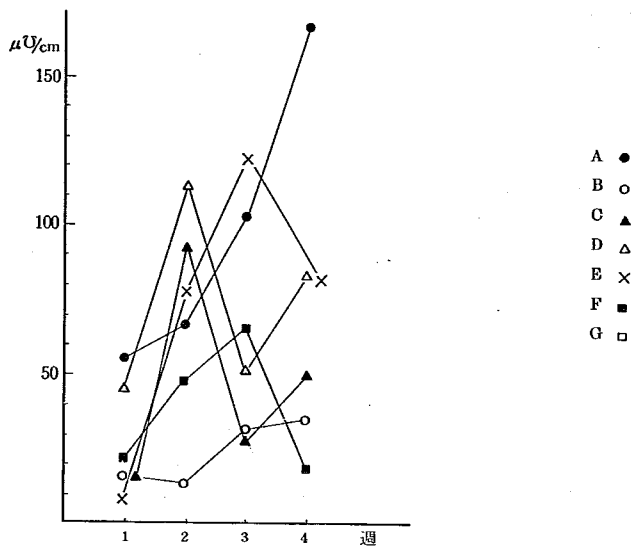


図-4.3.2 週別偏差値〔導電率・第2シリーズ〕

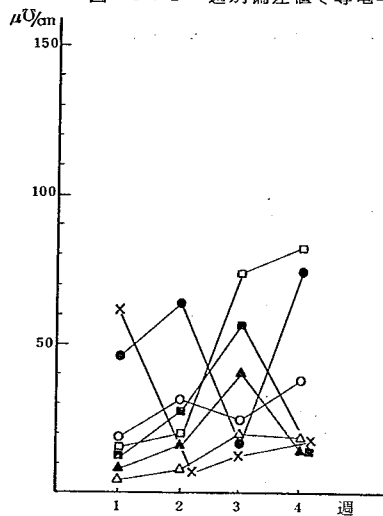


図-4.3.3 週別偏差値〔導電率・第3シリーズ〕

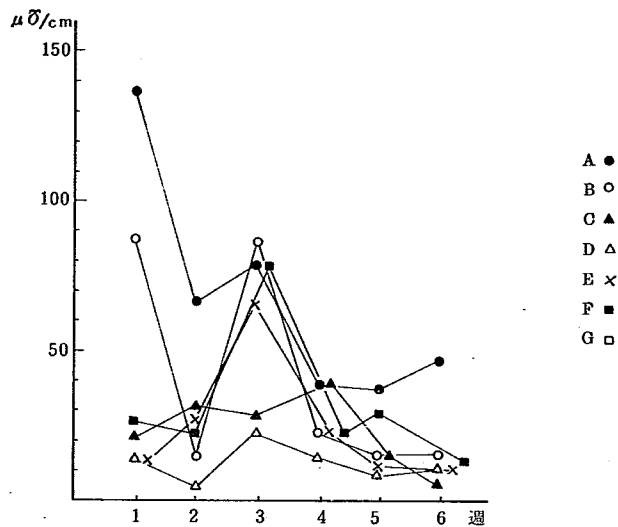


図-4.3.4 週別偏差値〔導電率・第4シリーズ〕

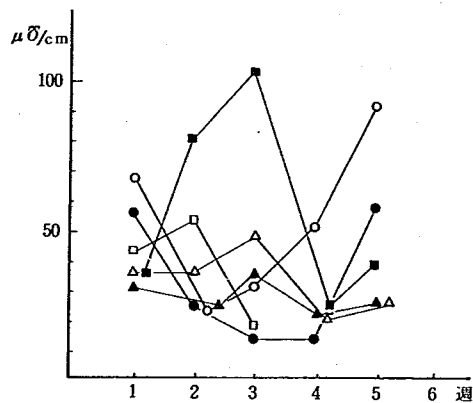


図-4.4.1 週別偏差値〔溶存酸素・第1シリーズ〕

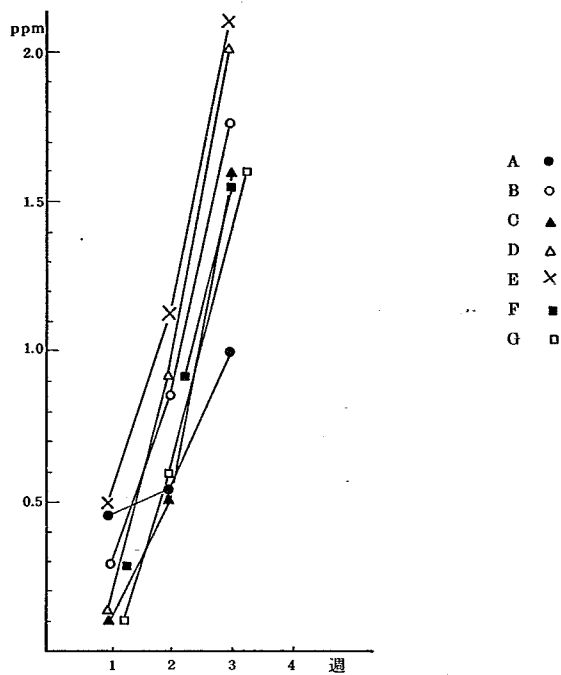
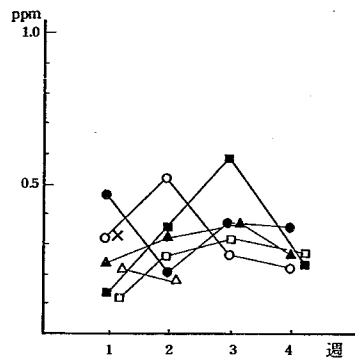
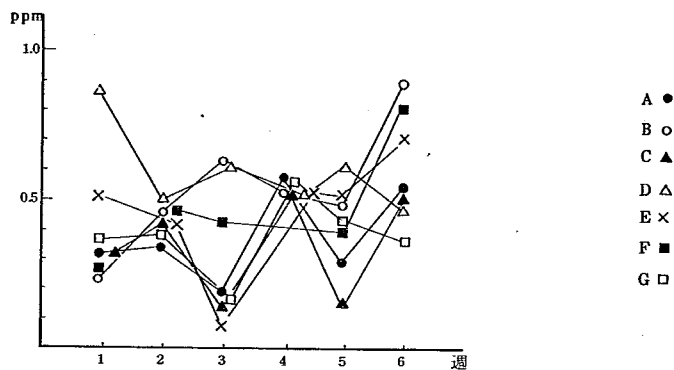


図-4.4.2 週別偏差値〔溶存酸素・第2シリーズ〕



図→4.4.3 週別偏差値〔溶存酸素・第3シリーズ〕



図→4.4.4 週別偏差値〔溶存酸素・第4シリーズ〕

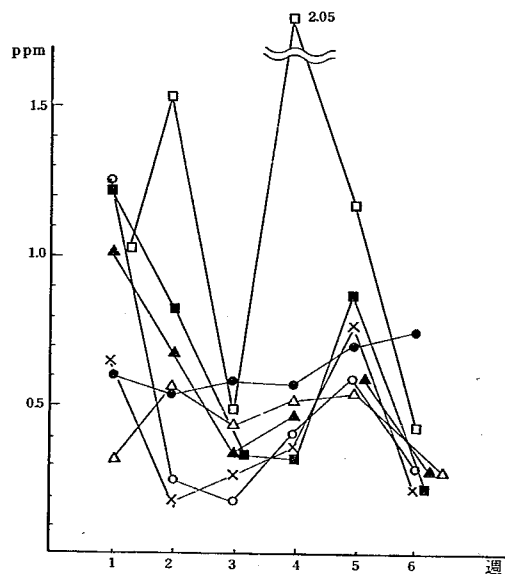


図- 5.1.1 検出器別の誤差分布〔水温・第1シリーズ〕

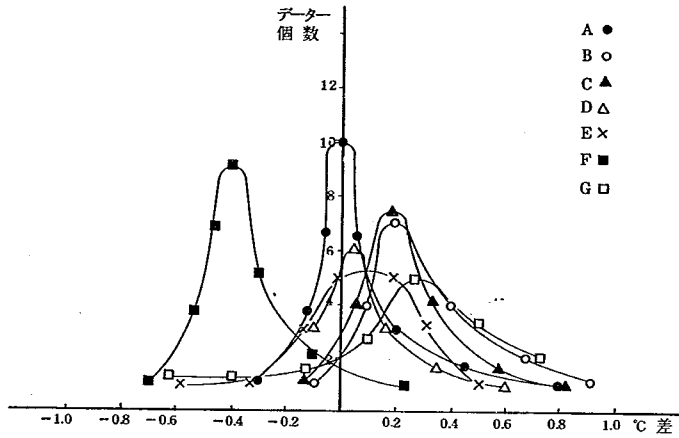


図- 5.1.2 検出器別の誤差分布〔水温・第2シリーズ〕

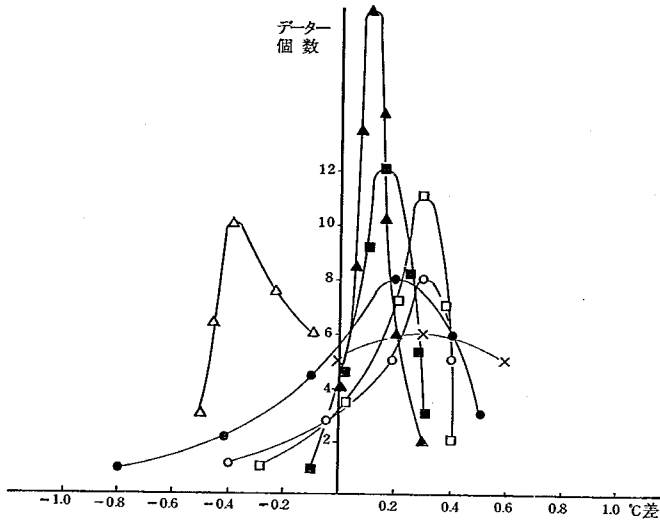


図- 5.1.2 検出器別の誤差分布〔水温・第2シリーズ〕

図 - 5.1.3 検出器別の誤差分布〔水温・第3シリーズ〕

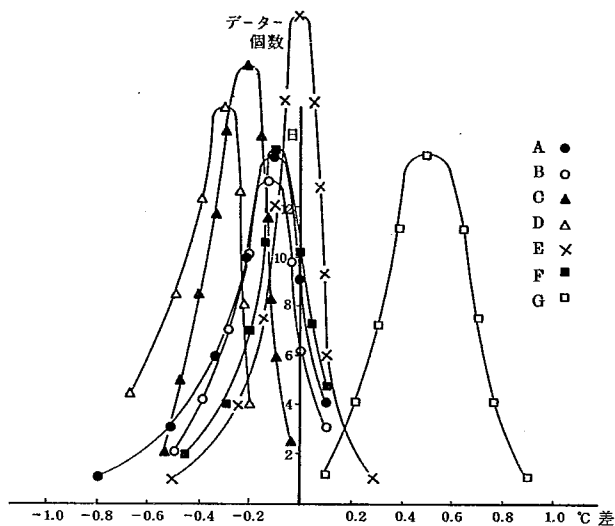


図 - 5.1.4 検出器別の誤差分布〔水温・第4シリーズ〕

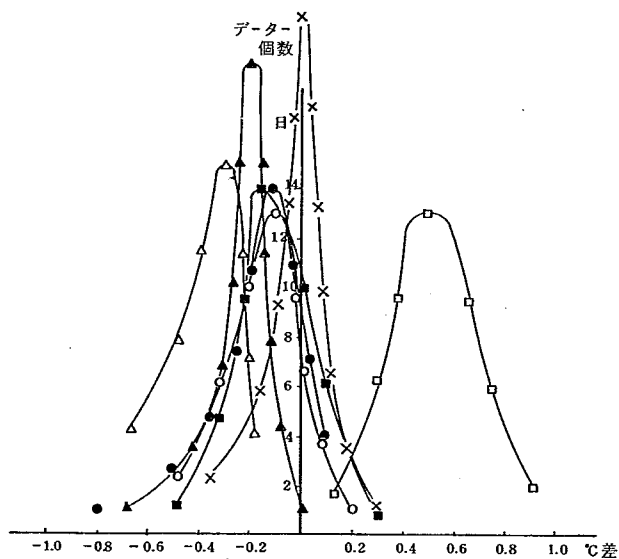


図- 5.2.1 検出器別の誤差分布 (pH・第 1 シリーズ)

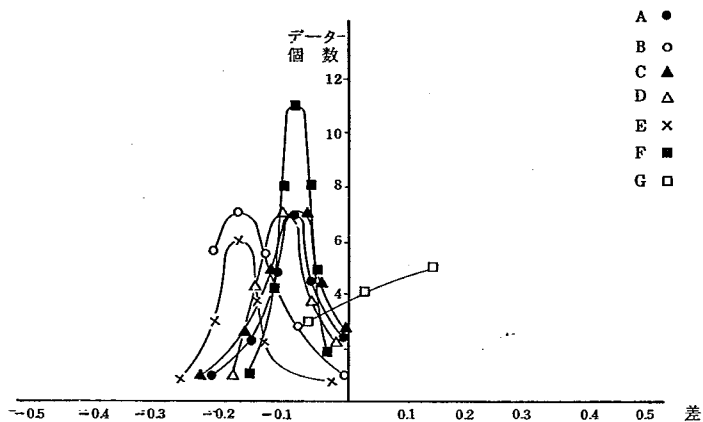


図- 5.2.2 検出器別の誤差分布 (pH・第 2 シリーズ)

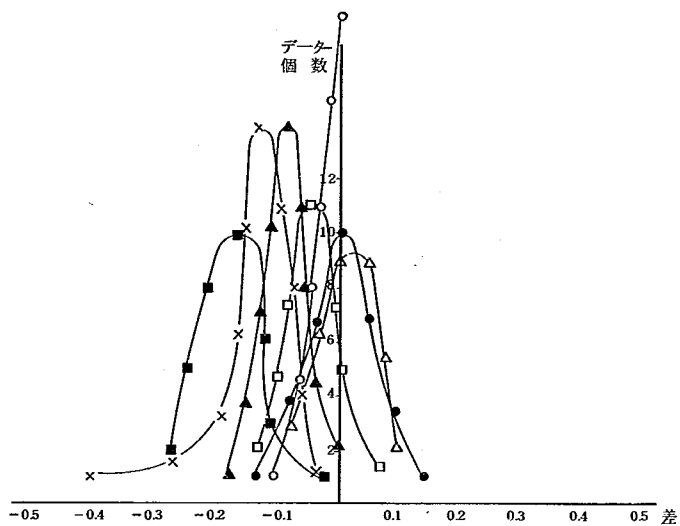


図-5.2.3 検出器別の誤差分布〔pH・第3シリーズ〕

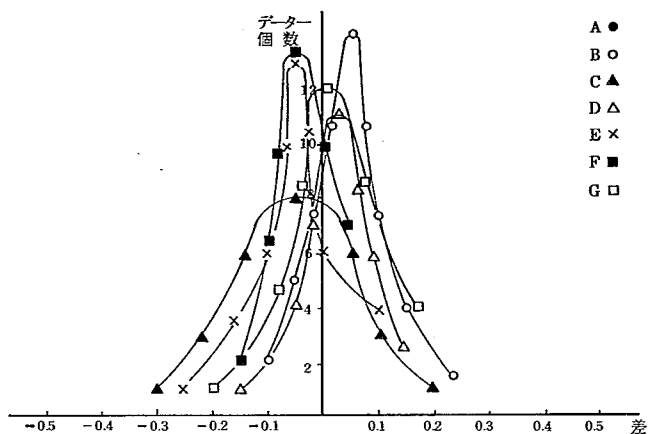


図-5.2.4 検出器別の誤差分布〔pH・第4シリーズ〕

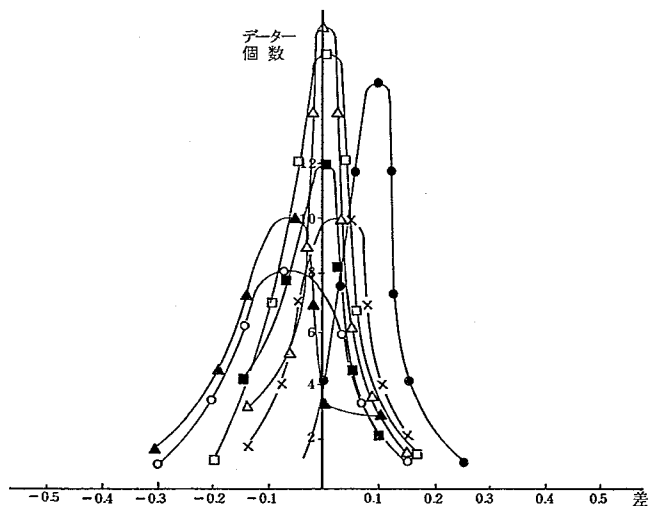


図-5.3.1 検出器別の誤差分布〔導電率・第1シリーズ〕

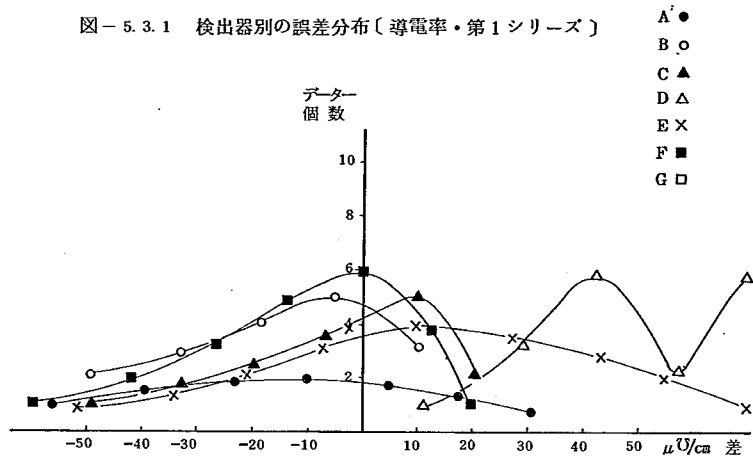


図-5.3.2 検出器別の誤差分布〔導電率・第2シリーズ〕

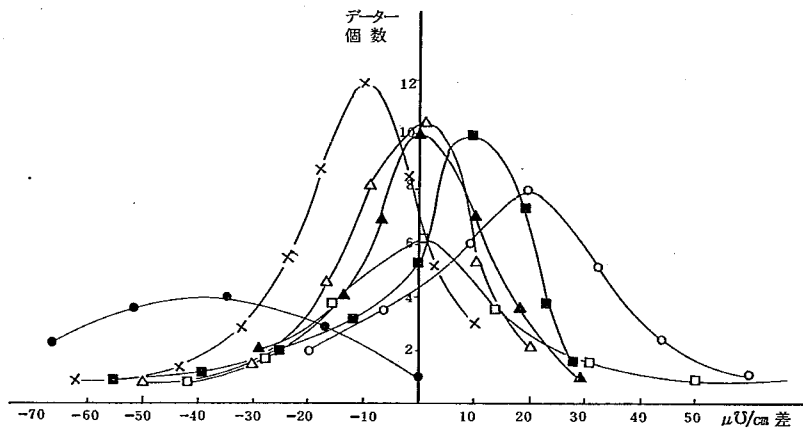


図-5.3.3 検出器別の誤差分布〔導電率・第3シリーズ〕

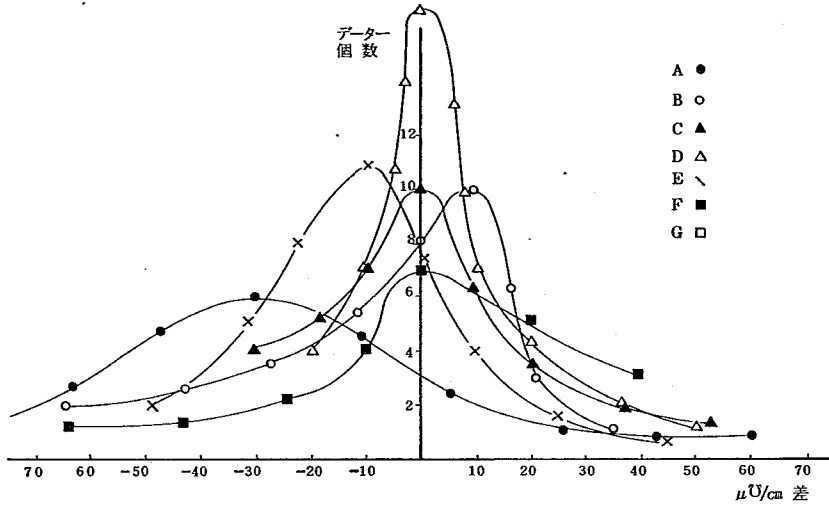


図-5.3.4 検出器別の誤差分布〔導電率・第4シリーズ〕

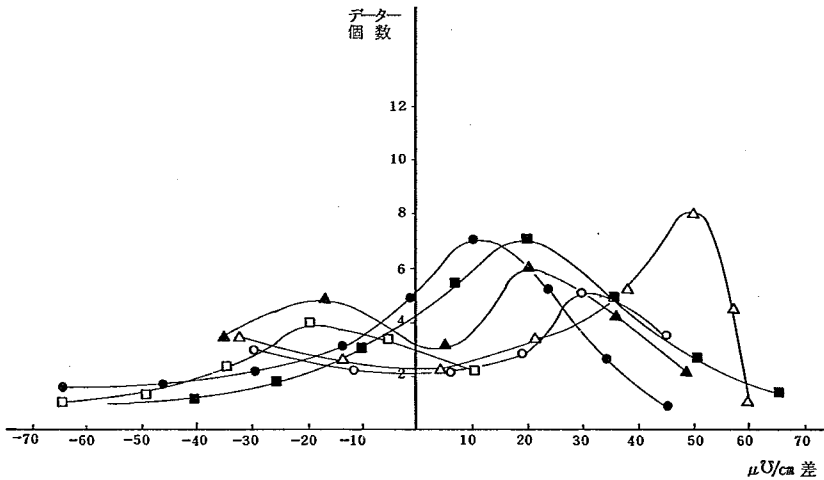


図 5. 4. 1 検出器別の誤差分布〔溶存酸素，第 1 シリーズ〕

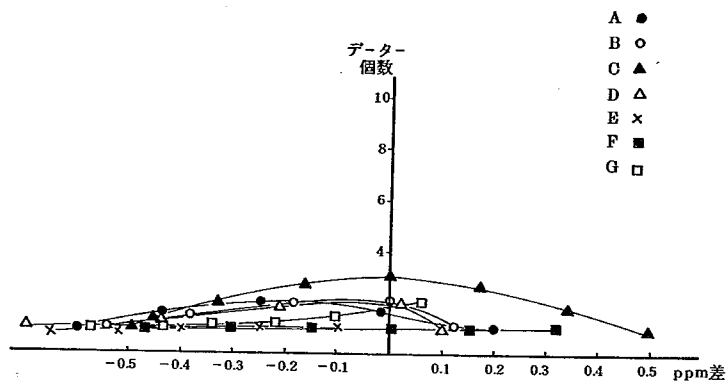


図 - 5. 4. 2 検出器別の誤差分布〔溶存酸素，第 2 シリーズ〕

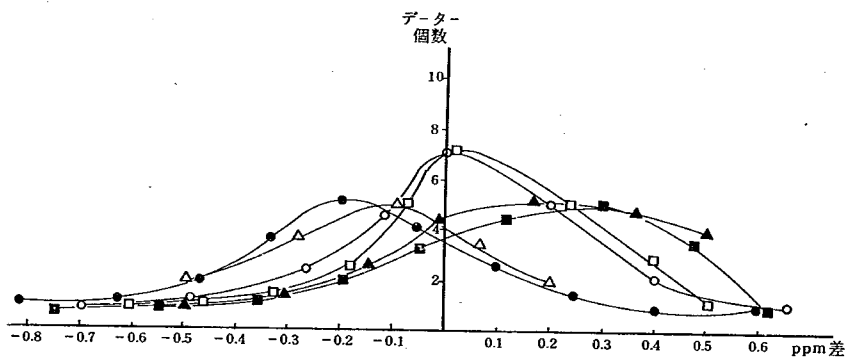


図-5.4.3 検出器別の誤差分布〔溶存酸素、第3シリーズ〕

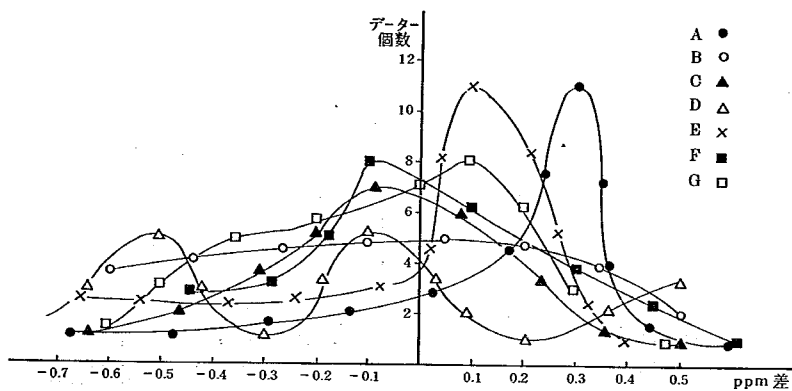


図-5.4.4 検出器別の誤差分布〔溶存酸素、第4シリーズ〕

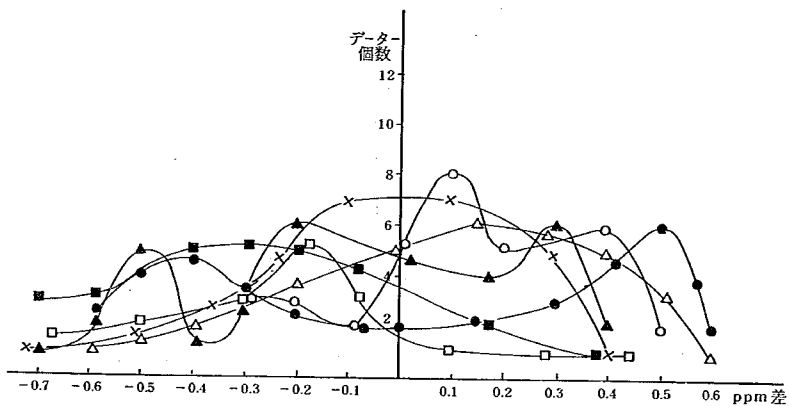


図-6.1 各社別検出器の誤差分布
〔第1シリーズ, 第2シリーズ〕

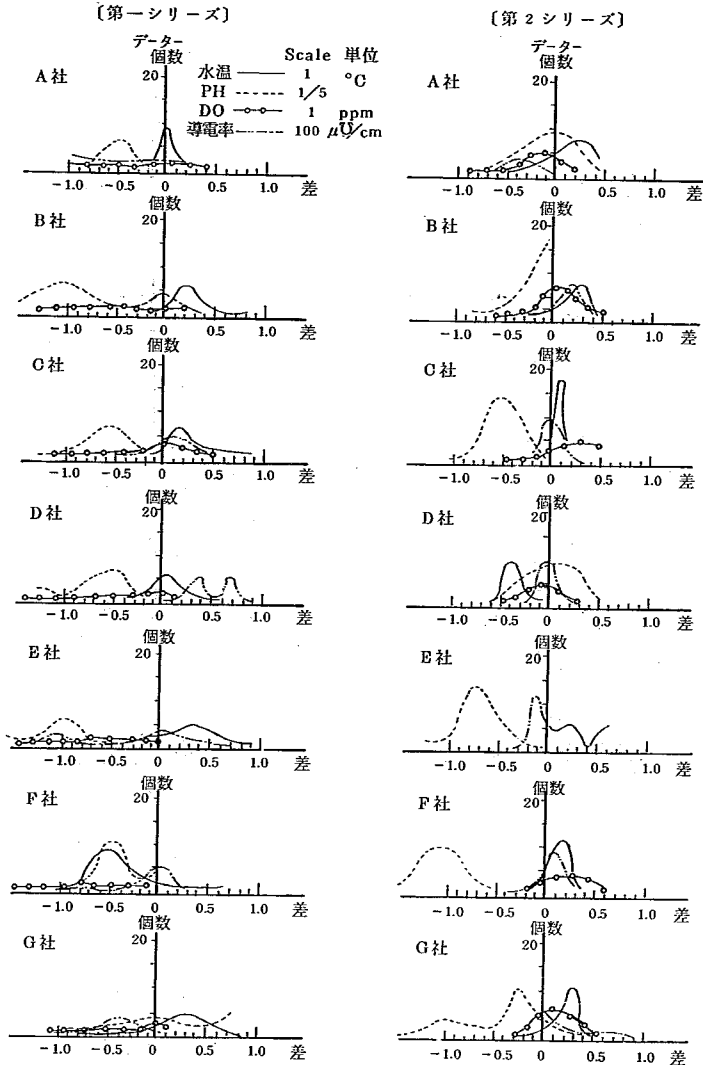


図-6.2 各社別検出器の誤差分布

〔第3シリーズ, 第4シリーズ〕

〔第3シリーズ〕

〔第4シリーズ〕

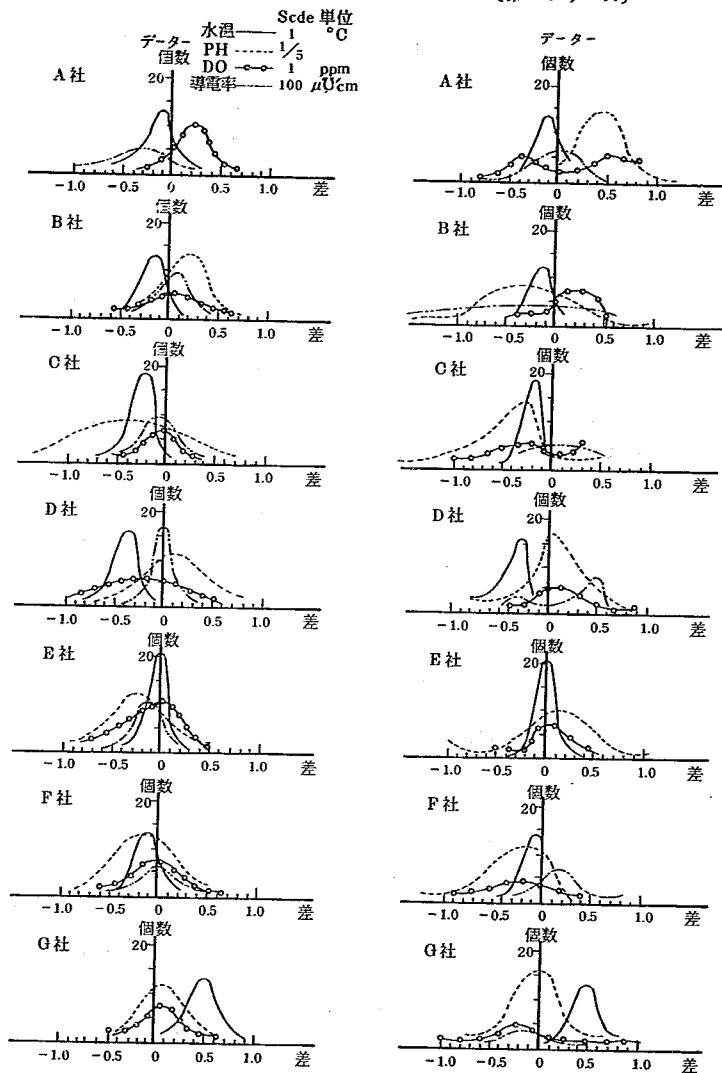


表-4. 各シリーズ別の標準偏差値

			シ リ ー ズ			
水 温 (℃)	社 名	精 度	第 1	第 2	第 3	第 4
	A	±0.5	0.2	0.3	0.3	0.3
	B	±0.5	0.3	0.3	0.3	0.2
	C	±0.5	0.3	0.1	0.1	0.3
	D	±0.75	0.2	0.3	0.3	0.4
	E	±1.0	0.3	0.3	0.2	0.1
	F	±0.5	0.4	0.2	0.1	0.2
	G	±0.5	1.7	0.3	1.0	0.5
pH	社 名	精 度	第 1	第 2	第 3	第 4
	A	±0.1	0.55	0.06	0.19	0.14
	B	±0.1	0.24	0.06	0.09	0.12
	C	±0.1	0.16	0.11	0.14	0.17
	D	±0.1	0.14	0.05	0.07	0.07
	E	±0.1	0.64	0.17	0.10	0.10
	F	±0.1	0.10	0.24	0.07	0.10
	G	±0.1	0.25	0.14	0.08	0.06
導 電 率 ($\mu S/cm$)	社 名	精 度	第 1	第 2	第 3	第 4
	A	±50	97.0	54.7	74.2	39.5
	B	±30	24.9	28.8	52.8	50.5
	C	±20	54.8	23.3	25.9	27.6
	D	±25	78.9	14.2	14.3	33.5
	E	±20	80.8	33.1	32.3	—
	F	±20	43.1	32.7	38.6	59.8
	G	±20	—	54.9	—	41.1
DO (ppm)	社 名	精 度	第 1	第 2	第 3	第 4
	A	±0.4	0.71	0.35	0.40	0.63
	B	±0.4	1.16	0.34	0.56	0.63
	C	±0.4	1.01	0.30	0.37	0.65
	D	±0.2	1.34	0.20	0.60	0.45
	E	±0.4	1.44	—	0.49	0.46
	F	±0.4	1.07	0.38	0.50	0.76
	G	±0.5	1.01	0.25	0.39	1.18

※ 但し、標準偏差値 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\text{検出器測定値} - \text{手分析値})^2}{\text{日 数}}}$ とする

精度：各社が取り扱い説明書に記載している精度

6. 実験結果の考察

6-1. 水温検出器

1種を除き、ほとんどが 0.5°C 以内となっており、これは洗浄、較正回数とは余り関係がなさそうである。水温の測温体では表-2に示したように、サーミスターまたは白金抵抗体を使用しているが、白金抵抗体を使用した1種(G)を除いては、測温体の差による測定精度はほとんどない。水温検出器も他の検出器と同様に、いちじるしくスライムが付着したが、本実験でみる限り、余りスライムによる影響はないといえそうである。それでも、洗浄回数を増加させたシリーズが全体として良好な結果が得られている。このため、精度を向上させるには、検出器の洗浄を十分に行なうのが望ましい。本実験の結果からみる限りでは、較正は4週間に1度程度でよいと考えられる。1種(G)のみ大きな差異が生じたが、Gは図-5.1に示したように常に手分析値よりも高い数値を示していた。この点、今後改善を必要とする。表-4に示したように、1種(G)を除き、河川水質自動監視装置標準仕様書(案)に示す精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内におさまっており、サーミスタ、白金抵抗体のいずれでも測定には問題はないと考えられる。

6-2. pH検出器

図-4.2に示したように、第1、第2シリーズの比較としては、洗浄を行なった第2シリーズの方がはるかに安定した結果が現れた。洗浄を行なわなかった第1シリーズでは測定日数の経過と共に精度が低下する傾向を示した。これは明らかにスライムによる検出器(ガラス電極、比較電極とも)の汚れが原因であり、比較電極の内部液の浸出不良による障害や応答速度の遅れが生じていた。

較正を行なった第3、第4シリーズでは全体として安定した値を示した。しかし、洗浄回数を増加させた第4シリーズの方が必ずしも良好な結果が得られていない。これは電極の劣化によるものではないかと考えられる。

図-5.2にみられるように、較正を行なわなかった場合には、全体として手分析値よりも低い数値を示すことが多かったが、較正を行なった第3、第4シリーズでは精度がかなりよくなっている。

河川水質自動監視装置標準仕様書(案)では精度として $\pm 0.1\text{ pH}$ 以内としているが、表-4に示したように洗浄と較正を十分に行なえば、河川での測定でも $\pm 0.1\text{ pH}$ 以内に入るものが多かった。1種(C)は全シリーズを通じてこの精度をオーバーしており、改良の余地がある。

また、他の1種(A)は増巾器関係の故障が多く、しかも増巾器に関係すると思われる原因で再現性も精度も不良であった。この点、改良を必要とする。

以上の諸点からみて、pH検出器では精度を向上させるためには十分な洗浄と週1度の較正を行なうのが望ましい。洗浄を行わない場合、または洗浄不良の場合には精度が大巾に低下するので注意が必要である。洗浄方法については現在行なっている方法(ジェット水噴射、超音波洗浄)では電極の構造などからみて問題があり、今後さらに検討を行なう必要がある。

6-3. 導電率検出器

図-4.3および図-5.3に示したごとく、導電率検出器は種類によって性能が非常に異なることが認められる。図-4.3によると、洗浄を行なわなかった第1シリーズでは1種(B)を除き、その性能は不安定である。とくにAでは、時間経過と共に精度が大巾に低下していく傾向を示した。また、Gは測定開始5日目よりスケールアウトしてしまい、その後、修理して再開したが結局シリーズの最終までスケールアウトのままで実験が終了してしまった。このため、図-4.3.1にはGのラインは記入していない。洗浄を行なった第2シリーズでは、第1シリーズよりも安定した値を示したが、図-5.3.2に示したようにAについては測定値が手分析値をかなり下廻る結果が現れていた。また、Gは時間経過と共に偏差が大きくなる傾向を示したが、比較的安定した測定ができた。第3シリーズは第2シリーズとほぼ同様の傾向を示した。2種(A,B)についてはシリーズの当初に高い偏差が生じたが、第2週以降は安定した。図-5.3.3に示したように、第3シリーズでは1種(D)が極めて良好な結果が示されている。また、Gはシリーズ当初より指示値が振り切れてしまい実験を行なうことができなかった。第4シリーズでは図-5.3.4に示すごとく、第3シリーズに比べていずれの検出器も不安定で精度的にも低下した。とくに、Eはスケールオーバーしてしまい測定が行なえなかった。第3シリーズで良好な結果が得られたDは本シリーズでは精度的に極めて不安定な結果が得られた。全シリーズを通じての結果は表-4に示したとおりであり、1種(C)のみが安定した値を示したが、Cも実験期間が長くなるにしたがって精度はやや低下する傾向を示している。この原因としては、検出器の使用が長期間にわたる場合には、電気的な絶縁不良など電気的な安定性に問題があると考えられる。

河川水質自動監視装置標準仕様書(案)では精度として較正点の温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ において $\pm 2\%$ 以内、それ以外の温度補償範囲において温度 1°C につき $\pm 0.2\%$ を加算した範囲としている。それゆえ、フルスケールとして $1,000\ \mu\text{V}/\text{cm}$ とした場合には測定点から $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲の精度は

± 20 $\mu\text{V}/\text{cm}$, 測定点から± 10℃ の範囲では± 30 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の範囲の精度でなければならないことになる。シリーズ全体を通じて、較正時との過度差は± 7℃以内であり、その精度は± 24 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 以内となることが要求されているが、この範囲を常に満足するものはなかった。第1シリーズと第2シリーズとの比較においてみられるように、洗浄を行なうことにより精度は向上する。また、第2シリーズと第3シリーズの比較においてみられるように、較正を行なうことにより精度はさらに向上する。しかし、第3シリーズよりも洗浄回数を増加させた第4シリーズでは、逆に精度は低下してしまった。これは電気的な理由以外に考えられない。このような点から考えて、検出器の保持具、絶縁方法、極板の構造や形状などについて今後改良を加えていかないと、河川水の測定で標準仕様書(案)の精度を満足する結果は得られない。

検出器極板の中には、洗浄が極めて行ないにくいものがある。また、一般にみても現在行なっている方法(ジェット水噴射、超音波洗浄)では十分に洗浄が行なえないのではないかと考えられる。逆に、このような洗浄方法でも十分清掃が行なえる検出器の構造を考えた方がよいのかも知れない。このように導電率検出器については今後十分に検討して改良を加える必要があろう。

6-4. 溶存酸素検出器

図-4.4および図-5.4に示したごとく、洗浄を行なわなかった第1シリーズではいずれの検出器も実験期間の経過と共に精度が急激に低下していく傾向がみられた。しかし、洗浄を行なった第2シリーズでは大部分が週間の標準偏差として0.5 ppmの範囲に入っている。このように溶存酸素検出器ではとくに洗浄の問題は重要である。第2シリーズでは1種(E)に故障が生じ、製作メーカーに対して修理を依頼したが、修理が遅れ実験を継続することができなかった。第3シリーズは洗浄のほか較正を加えたが、精度は全体として第2シリーズよりも低下した。第4シリーズでは検出器全体としての精度はさらに低下している。これは検出器の較正を行なった後での検出器の安定性に問題があるためと考える。第4シリーズはいずれの検出器も精度の点で問題があったが、このうち、1種(G)は実験途中で較正不能となったり、測定値と手分析値との間に大きな誤差を生じた。表-4.に示した各シリーズ全体の評価としては、上記Gおよび第2シリーズで故障を生じて測定できなかったEを除き、検出器の性能はほとんど同じ程度である。

河川水質自動監視装置標準仕様書(案)では、溶存酸素検出器の精度として較正点の温度± 5℃において± 2%以内、それ以外の温度補償範囲において、温度1℃について± 0.2%を加算

した範囲内としている。溶存酸素はフルスケールとして 20 ppm を与えているから、較正点の温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ では ± 0.4 ppm、測定点から $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の範囲では ± 0.6 ppm の範囲の精度でなければならない。シリーズ全体を通じて、較正時との温度差は $\pm 7^{\circ}\text{C}$ 以内であり、その精度は、 ± 0.48 ppm 以内となることが要求されている。しかし、全体としての精度は第 2 シリーズにおいては故障により実験を行なわなかった B を除き、この精度を満足したが、第 3 シリーズ、第 4 シリーズに至るほど上記精度に満足する検出器の数は減少していった。

河川水質自動監視装置標準仕様書(案)による溶存酸素検出器の精度は上記のように与えているが、この精度は現在の国産溶存酸素検出器の性能からみて適当なものである。しかし、本実験では調整槽に流入してきた河川水を採取して手分析を行ない、その値と検出器での測定値とを比較したが、実際には流水中の溶存酸素に極めて近い値を検出器で測定しなければならない。この場合、揚水ポンプから水質自動監視装置までの送水管の中に微生物のスライムが発生し、流水中の溶存酸素よりも水質自動監視装置に流入する試料水の溶存酸素は減少する。このため現在の溶存酸素検出器はさらに性能を上げなければ、測定上問題がある。表-4 に示したように、各社で与えている検出器の精度は大部分が当標準仕様書(案)と同様に 0.4 ppm であるが、そのうちの 1 社が与えている精度 ± 0.2 ppm になるよう各社の技術開発による精度向上がのぞまれる。

第 1 シリーズと第 2 シリーズとの比較においてみられるように、溶存酸素検出器は洗浄を十分行なわなければ、精度は大巾に低下していく。この洗浄が現在行なっている方法(ジェット水噴射、超音波洗浄)では十分に行えないのではないかと考えられる。この点、洗浄方法も十分検討しなければならない。また、すでに述べてきたように、溶存酸素検出器は較正後に安定性を欠く。この理由については今のところ不明であるが、これらについても十分検討を行なう必要があろう。

7. 各社別検出器の問題点

本実験は水質自動監視装置を製作し、納入している7社の検出器について、各社、各項目1セットずつの検出器についての調査を行なったものである。検出器は1セットずつであるので、各社の検出器の性能について断言できるまでには至らないが、その間、何回となく各社の専門家に来所してもらい、チェックや修理を行なったり、あるいは各社に持ち帰っての検査や修理も行なってもらった。これらの点を総合して、各社の検出器についての一応の知見を得たと考えている。それゆえ、本章では各社別の検出器についての性能と問題点を記す。

7-1. A社の検出器について

pH 検出器については耐久性および精度の点で問題があり、さらにハンチングやドリフトの状態が多かった。特に増巾器系統に故障が目立った。導電率検出器は測定範囲が100～10,000 $\mu\text{V}/\text{cm}$ であったため、多少ばらつきが目立った。導電率検出器も pH 検出器と同様に増巾器系統に故障が多く、さらに電極板の障害（さびついてとれてしまう）があった。水温および溶存酸素検出器については取りたてていうべき問題がなかったが、溶存酸素検出器は性能アップが必要である。以上のように増巾器系統の故障が多いこと、耐久性に欠ける点について、検出器全体としての再検討が必要である。

7-2. B社の検出器について

水温検出器の較正は電気回路のチェックのみ行なえばよいようになっているが、実際には恒温水による較正を必要とし、本実験でも2種類の恒温水を用いて較正を行なった。導電率検出器については取扱説明書に記載してある較正方法（セルコンスタントの値に増巾器のポリウムを合せる）だけで十分なはずであるが、実際にはセルコンスタントの値に合せても標準液の値を示さないことがあった。このため図-4.3からもわかるようにばらつきを生じ誤差が大きくなっている。pH 検出器については第4シリーズにおいてばらつきを生じ、このため、 ± 0.1 pH の精度の範囲に入らなかった。溶存酸素検出器については性能アップのための改良が必要である。

7-3. C社の検出器について

pH 検出器はゼロ点較正、スパン較正ともうまく行なえるのに、河川水での測定では低く

目の値を示す傾向があった。溶存酸素検出器はときどきスパン較正が行なえないことがあった。この点、今後改良する必要がある。水温、導電率の両検出器は常に安定した測定が行ないうるもので、今回調査を行なった7社の同種検出器の中では優れたものであった。

7-4. D社の検出器について

水温検出器については常に安定した結果が得られた。ただ同社が明記している精度は $\pm 0.75^{\circ}\text{C}$ であり、これは標準仕様書(案)の指定している精度より悪い。しかし、本調査に使用した検出器は全シリーズとも $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲にあった。pH検出器は常に安定した測定が行なえるもので、今回調査を行なった7社の同種検出器のうちでは優れたものであった。導電率検出器は第4シリーズに至り、急激に精度が低下した。これは電気的な問題によるものと考えられる。溶存酸素検出器はドリフトを生ずることが多く、また較正ができない場合があった。今後これらの点について改良を必要とするほか、精度を向上させるための研究開発が望まれる。

7-5. E社の検出器について

水温検出器については常に安定した結果が得られ、C社の検出器と共に優れたものの1つであった。しかし、同社が明記している精度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ であり、どうして水温検出器の精度を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ としているのかについては不明である。水温検出器として、その精度が $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ であれば使用に際して問題がある。

pH検出器については、比較電極のスリーブから内部液の流出が不規則で、これが原因でドリフトすることがあった。これは比較電極の構造上の問題と考えられる。検出器の取扱説明書を送付してくれるよう再三請求したが、送付してもらえなかった。これはE社が検出器を社内で作作してないためと考える。溶存酸素検出器は電極の中央部の陰極の部分で化学変化を起して酸化されてしまう傾向がある。そのため指示値が初めは正しい値を示していても、時間経過と共に狂うようになり、振り切れてしまう。数度にわたって内部液の交換を行なったが、いずれも同じ現象を呈した。原因は内部液の濃度に関係があった。検出器の性能以前の問題として、E社はユーザーに対して自社の製品の使用上の説明を十分に行ない、その使用に対して、ユーザーが誤りをおかさないように配慮する必要があるだろう。

7-6. F社の検出器について

水温検出器は較正時に微調整を行なえない場合がある。原因は較正用ネジのきざみが大きい

ためであり、微調整が行なえないために時には $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ないし $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ のずれを生ずる。その点改良を必要とする。pH 検出器、導電率検出器については実験途中で電氣的な故障を生じたことがある。たいした故障ではなかったが、電気回路、使用部品などについてさらに検討が望まれる。さらに、導電率検出器、溶存酸素検出器についてはその性能を向上させるための研究開発が望まれる。

7-7 G社の検出器について

水温検出器は較正用ネジが無いため、較正を感度用の調整ネジで行なった。しかし、このネジでの調整には限度があり、どうしても較正不能な場合があった。このため精度的にも大きな問題が生じた。通常は較正不要ということであるが、実際は較正を必要とするときがあるため、この点の検討を要する。導電率検出器は電極洗浄後の指示が不安定で一定値を指示したまま動かなくなり、時間がたつと元に戻るという状態が続いた。そのため実験が行なえなかったことが多い。また増巾器内部の故障も目立って多かった。pH 検出器について別段問題はなかった。溶存酸素検出器については第4シリーズにおいて較正不能となったり、大きな誤差を生じたりした。以上のように pH 検出器以外については、個々に大きな問題点を有しており、これらについての十分な検討を必要とする。

8. ま と め

現在、1級河川に水質自動監視装置を設置している7社の4種類の検出器（水温、pH、導電率、溶存酸素）について、同一条件のもとに浸漬して長期間にわたる比較試験を4シリーズに分けて行なった。これらの実験から得られた結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 水温検出器については、一般に性能は優れていたが改良の余地があるものも見受けられた。検出器にはサーミスタを使用したものと白金抵抗体を使用したものとあるが、精度的に変わらないようである。洗浄を余りしなくとも標準使用書(案)に記載した精度の範囲以内にあるが、洗浄を行なうことにより精度は向上する。較正は洗浄を十分に行なえば4週間に1度で十分である。
- 2) pH 検出器については洗浄を十分に行ない、較正を週1度行なえば精度的にも問題のないものである。しかし全体としては、まだ精度アップが必要である。検出器の比較電極の中には内部液の浸出不良による障害や応答速度の遅れを生じたものもあった。洗浄については現在行なっている方法では電極の構造などからみて問題があり、検討が必要である。
- 3) 導電率検出器は種類によって性能が非常に異なる。洗浄を十分に行なえば精度は向上するが、1種を除いては標準仕様書(案)に示す精度の範囲には及ばない。また使用期間が長くなると電気的な絶縁不良など電気的な問題が生ずるため、安定性に欠けるようになる。さらに検出器の電極の構造、形状などについても洗浄による清掃のやりやすさの点からの検討が必要であろう。
- 4) 溶存酸素検出器は1部を除いて、その性能はほとんど同じである。いずれも、さらに研究を行なって精度の向上を行なわなければ河川水質自動監視装置の溶存酸素検出器として問題がある。溶存酸素検出器は洗浄が他の検出器よりも最も重要な因子であり、如何に膜面を清潔に保つか、また現在行なっている洗浄方法で十分であるかなど洗浄についての検討が必要である。また、溶存酸素検出器は較正後の安定を欠く。この点も検討を必要とする。

〔実験および報告書作成〕

河川部水質研究室	柏	谷	衛
	村	上	健
	松	元	賢市

本実験について、佛建設技術研究所第3部 深川幸子氏の協力を得た。