



水質自動監視装置各検出器の 性能に関する調査報告書(2)

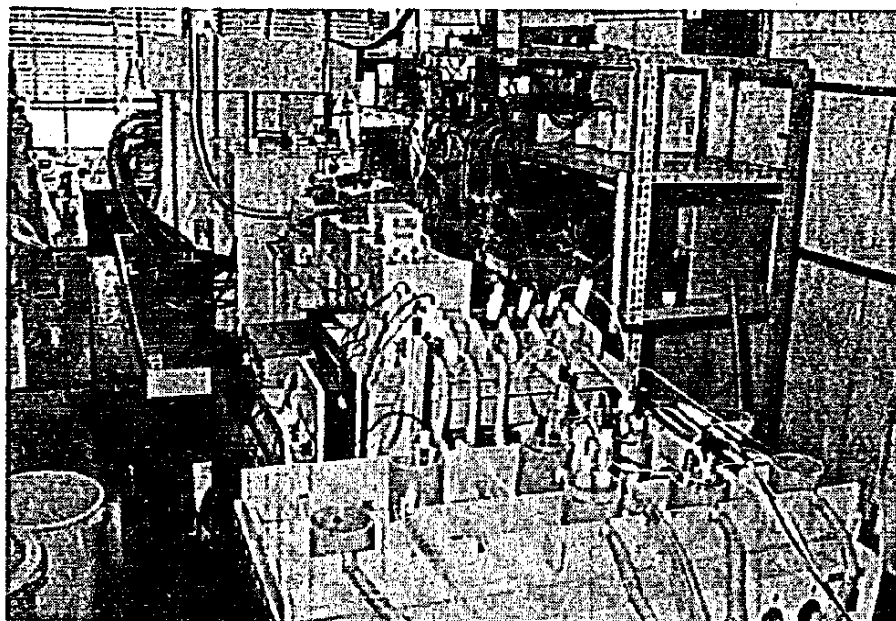
〔土木研究所資料第1017号〕

(昭和49年3月)

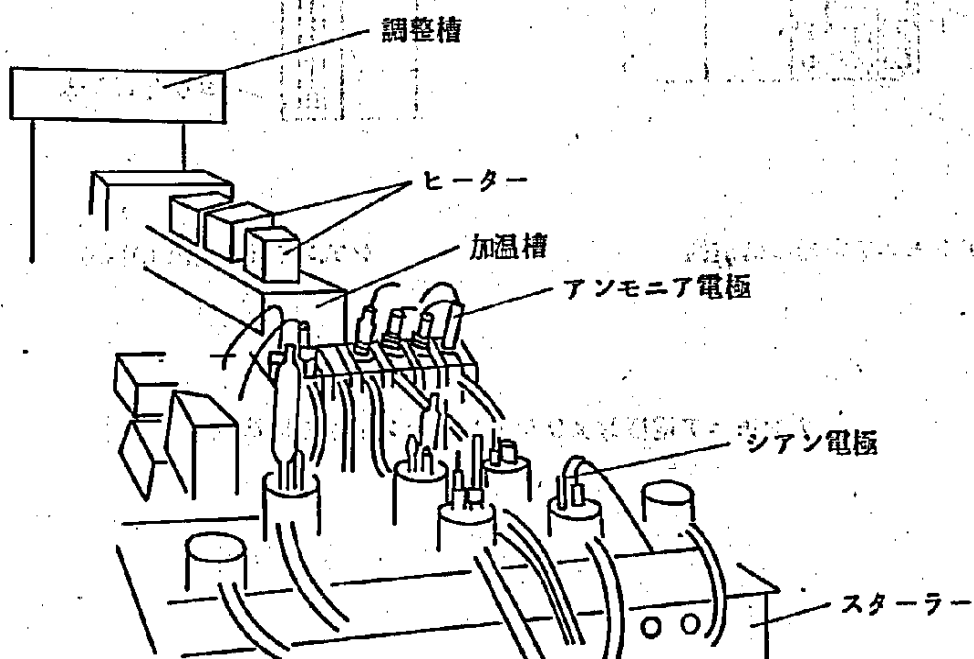
建設省土木研究所

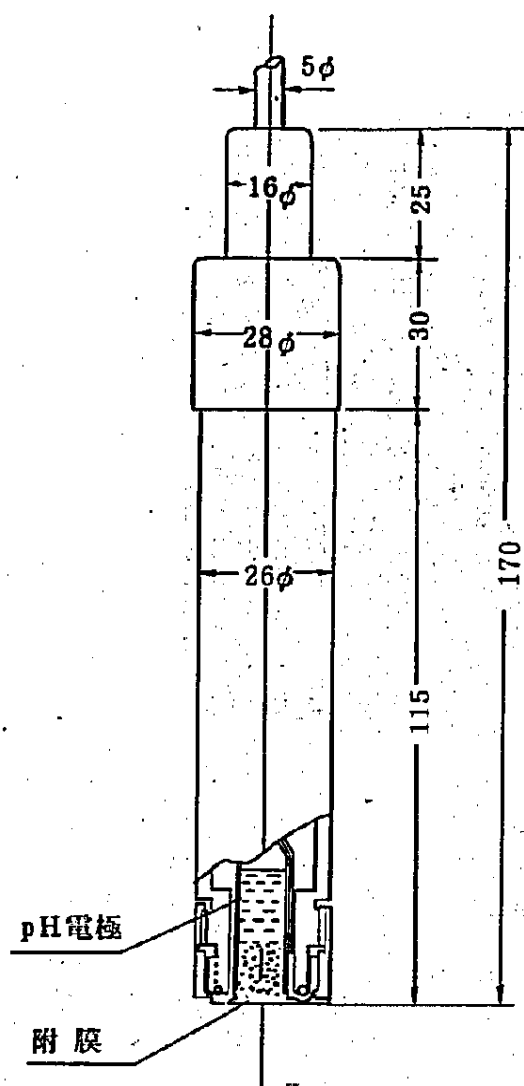
目 次

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	9
6. 実験結果の考察	16
7. 各検出器の問題点	17
8. ま と め	18

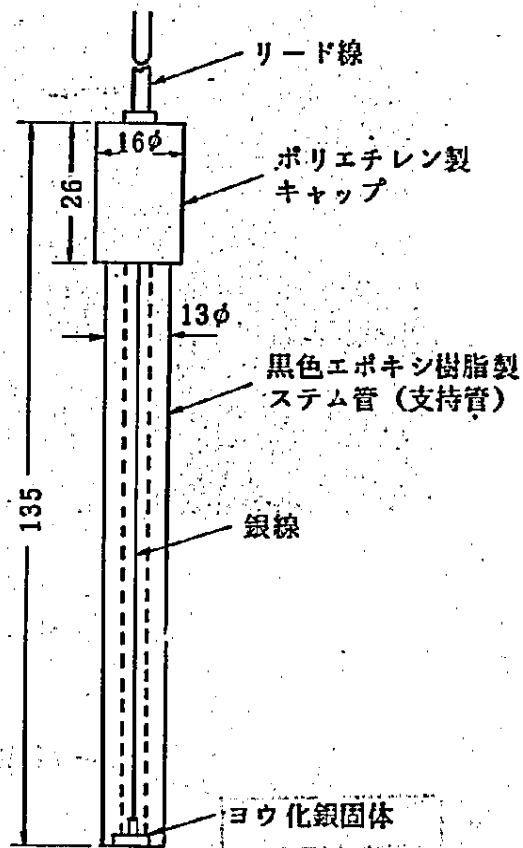


実験装置





アンモニア電極の構造例



シアニオン電極の構造

アンモニア電極およびシアニオン電極の構造例

1. 調査の目的

建設省で設置、管理する河川水質自動監視装置については、その設置に関する仕様書（案）が昭和46年度に作成されて以来、毎年度改訂されることによってその骨子がかためられてきた。

さらに建設技術研究補助金による水質自動監視装置の標準化についての研究も昭和47年度、昭和48年度と民間機関の協力を得て行なわれてきた。そして標準化された試作品も荒川の岩瀬水門附近でテストが行なわれ、また下水道や湖沼用の水質自動監視装置の開発も進められてきている。

このように水質自動監視装置を用いた水質測定の精度向上のための調査研究が続けられているが未だ不十分な点が多い。特に実際河川に設置して連続測定した場合に計器による測定値と手分析値とを比較したデータはほとんどなく、実際に応用した場合の測定値の精度や信頼性の検討は全くされていない状況にある。

このため、今年度も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、現在水質自動監視装置に用いている検出器のうちでアンモニアとシアンの検出器について実際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校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。

なお pH、水温、溶存酸素、導電率の各検出器についてはすでに同様な調査を行っており、その結果は土木研究所資料第850号にとりまとめている。

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。水中ポンプで送水された河川水は屋内に設置した調整槽に流入させその後沈殿槽および加温槽に送り込む。沈殿槽でpH調整(pH)を1.1以上にする)と苛性ソーダによる水酸化物のフロックの除去を行ない、また加温槽で河川水を恒温(20℃)に温度調整した後、各検出器用の検水槽へ流入させた。検水槽1個につき検出器1組を浸漬させ、シアン用の検水槽についてはスターラーを用いて搅拌した。

今回調査を行なった検出器の測定項目はアンモニア、シアンの2項目で国産および外国製の検出器、計12本を用いて実験を行ない、その検出結果を電子管平衡式自記記録計に打点させた。またpH、水温の調整状況を見るために加温槽に卓上pH計および水中温度計を設置し各検出器と同様に観測結果を記録計に打点された。

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。

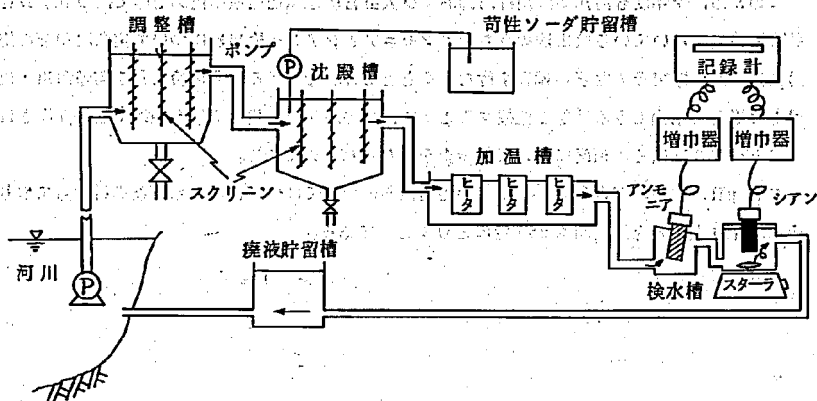


図-1 実験装置のフローシート

実験を行なった検出器は表-2のとおりである。アンモニア検出器についてはすべて隔膜電極法の形式である。またシアン検出器についてもすべてイオン電極法である。

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2.2kW, 吐出口径50mm
送 水 管	内径50mm ゴムホース L=30m 内径40mm 塩化ビニールパイプ L=60m
調 整 槽	塩化ビニール製, 余剰水越流型 縦0.62m, 横0.62m, 水深0.80m 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。
沈 殿 槽	透明アクリル製, 余剰水越流型 縦572mm, 横374mm, 高さ450mm 1個 スクリーンは合成ビニール網製 3枚挿入 人力による洗浄を行なう。
加 温 槽	塩化ビニール製 縦1.158m, 横140mm, 高さ150mm
検 水 槽	塩化ビニール製 径89mm, 高さ105mm 流入水は円筒下部より流入し, 円筒上部より放流, シアン用
	透明アクリル製 縦80mm, 横40mm, 高さ85mm 流入水は容器下部より流入し容器上部より放流, アンモニア用
検 出 器 保 持 板	透明アクリル板 径89mm, 厚さ6mm
苛性ソーダ貯留槽	塩化ビニール製 径400mm, 高さ500mm
廃 液 貯 留 槽	塩化ビニール製 縦400mm, 横400mm, 高さ500mm
電熱器 (ヒータ)	サーモライト型 100V, 900W, 10~60° 2個 100V, 780W, 10~100° 1個
苛 性 ソーダ液 送 水 ポ ンプ	小型定量ポンプ

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
アンモニア	測定方式	隔膜電極法	隔膜電極法	隔膜電極法	隔膜電極法	隔膜電極法	隔膜電極法
	測定範囲, 精度	0.1~10 ppm ±2%	0.1~10 ppm ±6%	0.1~10 ppm	0.1~10 ppm ±6%	0.1~10 ppm ±1%	0.1~10 ppm ±5%
	アンモニア電極膜	高分子膜	テフロン	テフロン	ミリポア性多孔性	—	—
	支持管材質	ABS	ポリプロピレン	塩化ビニール	テフロン	テフロン	—
	内部液	塩化アンモニウム	塩化アンモニウム	塩化アンモニウム	塩化アンモニウム	—	—
ガラス電極 温度補償	測定用	pH測定用	pH測定用	pH測定用	pH測定用	pH測定用	pH測定用, 塩化銀
	温度補償	0~50°	0~50°	15±10°	恒温化	0~50°	恒温化
シアン	測定方式	イオン電極法	イオン電極法	イオン電極法	イオン電極法	イオン電極法	イオン電極法
	測定範囲, 精度	0.026~2.6 ppm ±5%	0.03~3 ppm ±0.1PCN	0.03~3 ppm ±0.1 PCN	0.03~3 ppm ±0.1 PCN	0.03~30 ppm ±0.1 PCN	0.03~30 ppm ±0.1 PCN
	電極支持管材質	合成樹脂	プラスチック	プラスチック	プラスチック	プラスチック	プラスチック
	比較電極	pH用比較と同じ	pH用比較と同じ	pH用比較と同じ	pH用比較と同じ	pH用比較と同じ	pH用比較と同じ
	温度補償方式	恒温化方式	恒温化方式	サーミスタ	恒温化方式	恒温化方式	サーミスタ
" 補償範囲		0~50℃	10~35℃	15±10℃	25±10℃	5~40℃	15±10℃

注: 社名 B, F についてはアンモニアとシアンの項目ごとに社名が異なる。表の整理上同じ付号を用いた。

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附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48年4月より昭和49年3月までの12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6.85～7.5, DOは1.2～4.4 ppm, BODは5.3～37.6 ppm, Cl^- は24～1130 ppm, SSは14～146 ppm, $\text{NH}_4\text{-N}$ は0.17～11.5 ppm, CN^- は0～0.03 ppmの範囲にある。

また志茂橋での調査結果によれば PHは6.9～7.5, DOは0.7～5.6 ppm, BODは4.9～28.4 ppm, Cl^- は14.9～1450 ppm, SSは6～98 ppmの範囲にあり, CN^- は検出されなかった。

このように岩淵水門と志茂橋の水質は非常に汚染されているため検出器表面へのスライムの付着に対する洗浄の必要性, および校正の頻度はかなり高いと考えられる。

またアンモニア検出器の測定範囲がほとんど10 ppm以下であるため, 河川水のアンモニアが10 ppm以上の日には水道水で希釈して10 ppm以内の範囲にして実験を続けた。逆にシアノ検出器については測定濃度が0.03 ppm以下は測定できないので測定できる範囲の適当な標準液を混合して実験を行った。

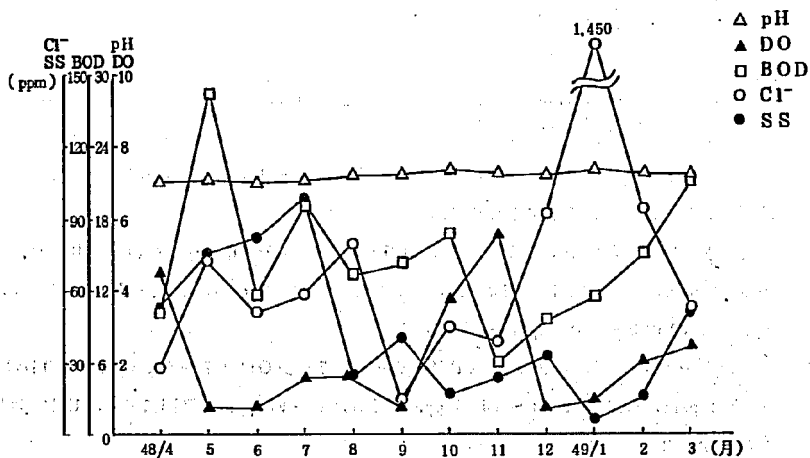


図-2 志茂橋での水質測定結果 (s 48.4 ~ 49.3)

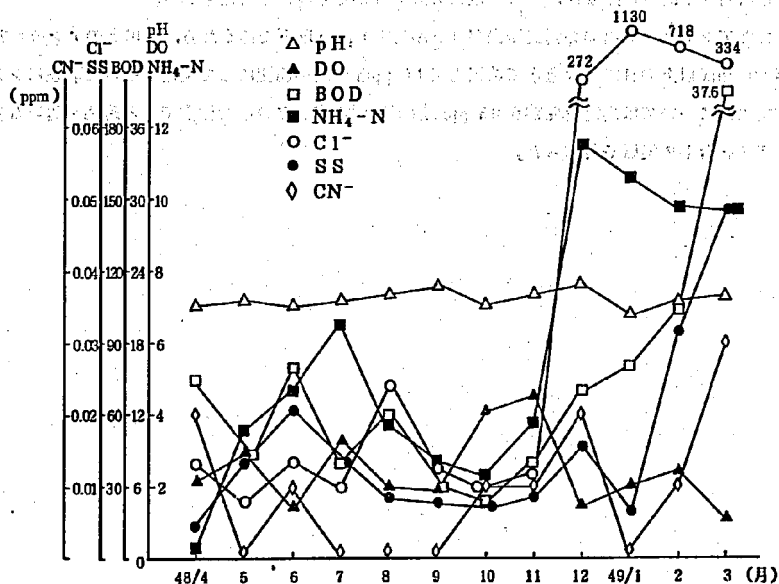


図-3 岩瀬水門での水質測定結果 (s 48.4 ~ 49.3)

4. 実験方法

今回の調査も前回の調査（土木研究所資料第850号）と同様に検出器表面に付着するスライム等の洗浄および検出器の校正を考慮して次に示すシリーズに分けて実験を行なった。

アンモニア検出器について

〔第1〕シリーズ

検出器の洗浄を週2回、校正を週1回の頻度で行なう実験を4週間にわたって継続した。

〔第2〕シリーズ

検出器の洗浄を毎日行ない、校正を週1回の頻度で行なう実験を4週間にわたって継続した。

〔第3〕シリーズ

検出器の洗浄を毎日行ない、校正は適宜行なうという実験を4週間にわたって継続した。

アンモニア検出器についての洗浄方法は洗浄ビンによる吹付け、およびガーゼ、ソフト紙によるスライムの除去を行なう。校正はゼロ点、スパンの2点校正とし標準液（ゼロ点用：塩化アンモニウム0.5 ppm 溶液、スパン用：塩化アンモニウム5 ppm 溶液）を用いて校正を行なう。

この洗浄方法、校正方法は〔第1〕～〔第3〕シリーズ同じ方法とした。

シアン検出器について

〔第1〕シリーズ

検出器の洗浄を毎日行ない、校正を週1回の頻度で行なう実験を4週間にわたって継続した。

〔第2〕シリーズ

検出器の洗浄および校正は〔第1〕シリーズと同様に行ないかつ酢酸鉛を添加して硫化物を除去した河川水について連続実験を4週間にわたって行なった。

洗浄方法はアンモニア検出器の洗浄方法と校正時にエメリーペーパーで電極表面の研磨を行なう。校正はゼロ点、スパンの2点校正とし標準液（ゼロ点用：シアン化カリウム0.1 ppm 溶液、スパン用：シアン化カリウム1 ppm 溶液）を用いて校正を行なう。

この洗浄方法、校正方法は〔第1〕、〔第2〕シリーズとも同じ方法とした。

検出器の精度確認のための手分析操作および、調整状況（pH、水温）のチェックについての方法は次のとおりである。

アンモニア..... 水蒸気蒸留ネスラー法

シアン ビリジン・ピラゾロン法

pH 実験室用 pHメータ 東亜 pHメータ

水温 水中温度計（サーミスタ）総合社

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の読み取り値であり、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	第 1	第 2	第 3	合 計
アンモニア	36	20	22	78
シーアーン	10	26		36

各検出器による測定値と手分析による測定値より、各シリーズ中の週毎およびブロック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。

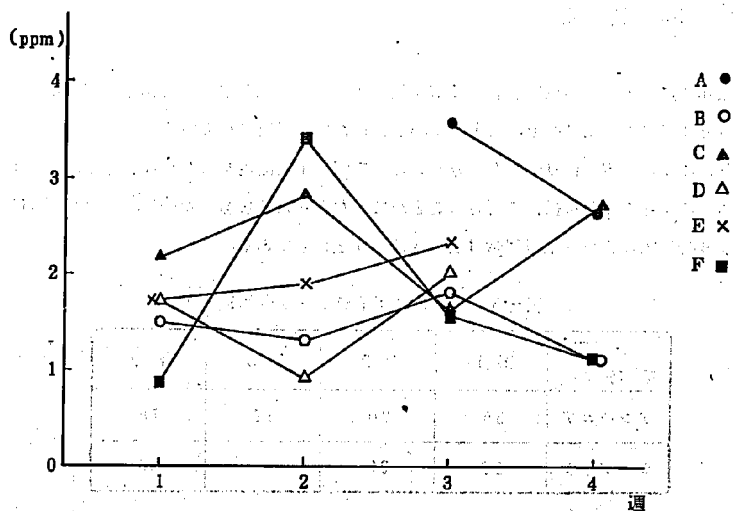


図-4.1.1 週別偏差値 [アンモニア・第1シリーズ]

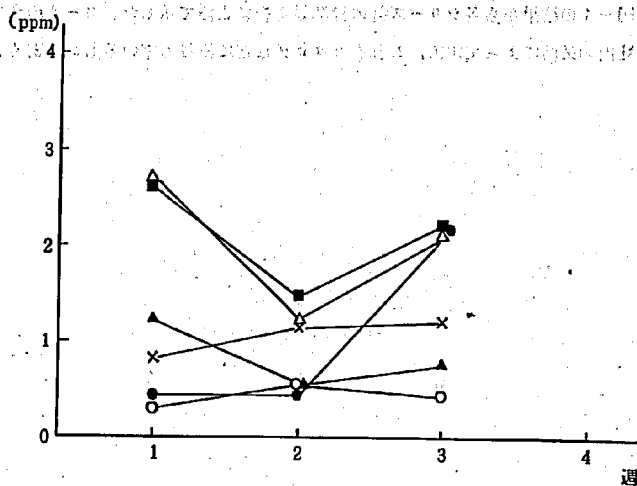


図-4.1.2 週別偏差値 [アンモニア・第2シリーズ]

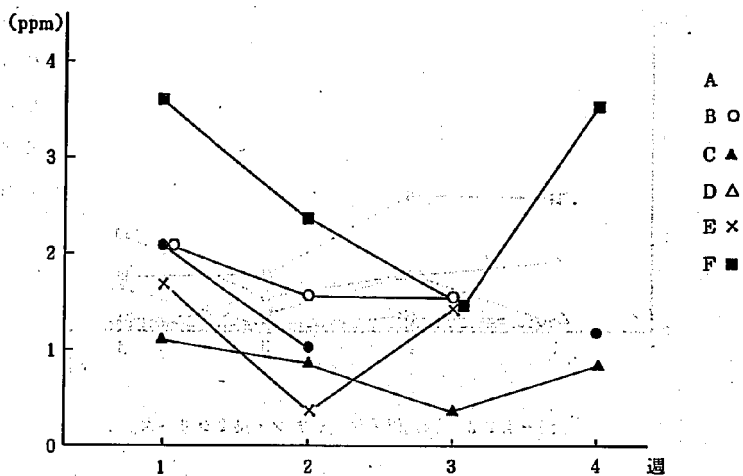


図-4.1.3 週別偏差値 (アンモニア・第3シリーズ)

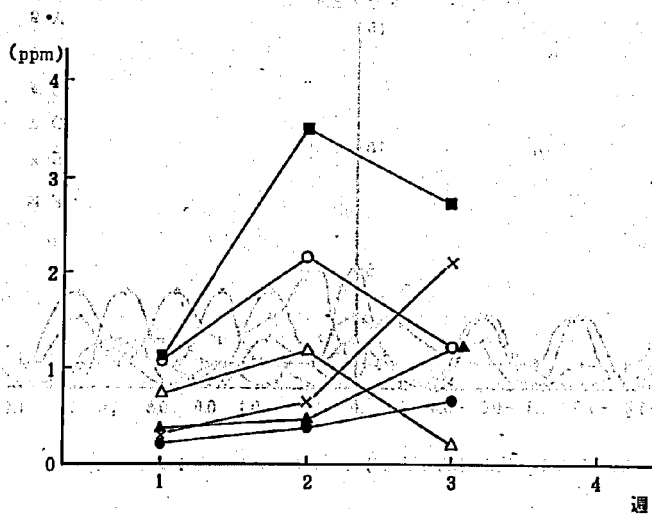


図4.2.1 週別偏差値 (シアン・第1シリーズ)

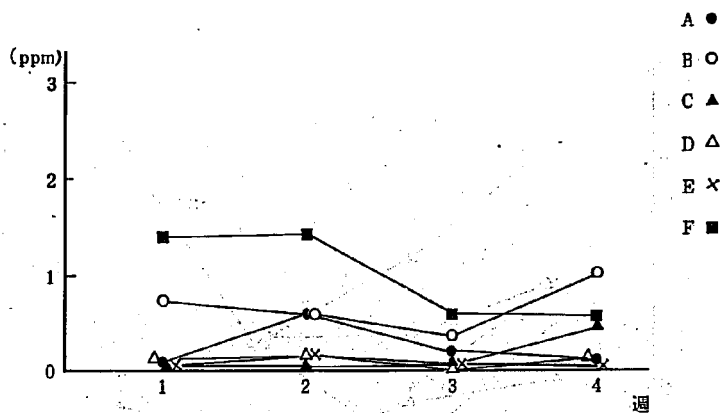


図-4.2.2 週別偏差値 (シアン・第2シリーズ)

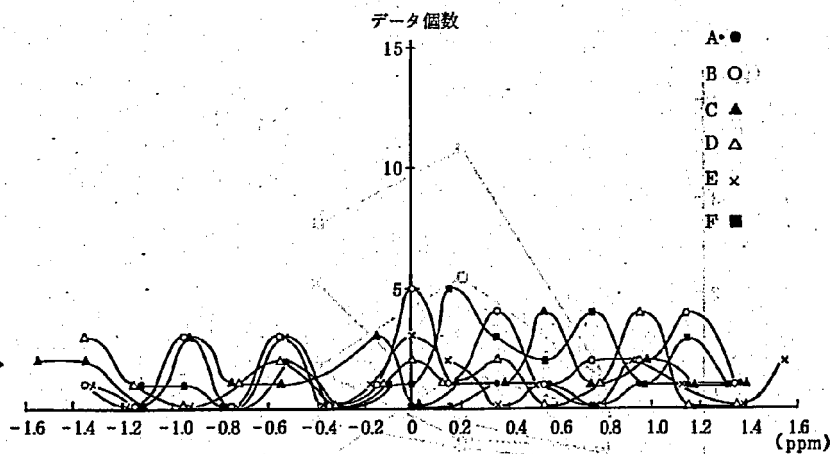


図-5.1.1 検出器別の誤差分布 (アンモニア・第1シリーズ)

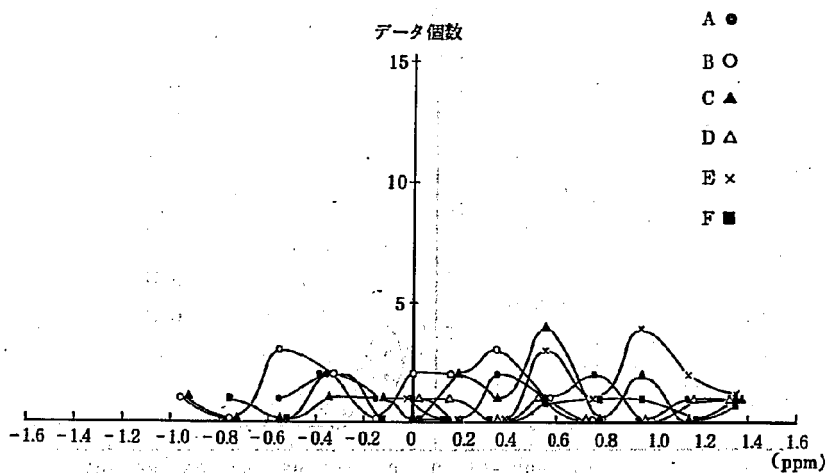


図-5.1.2 検出器別の誤差分布 (アンモニア・第2シリーズ)

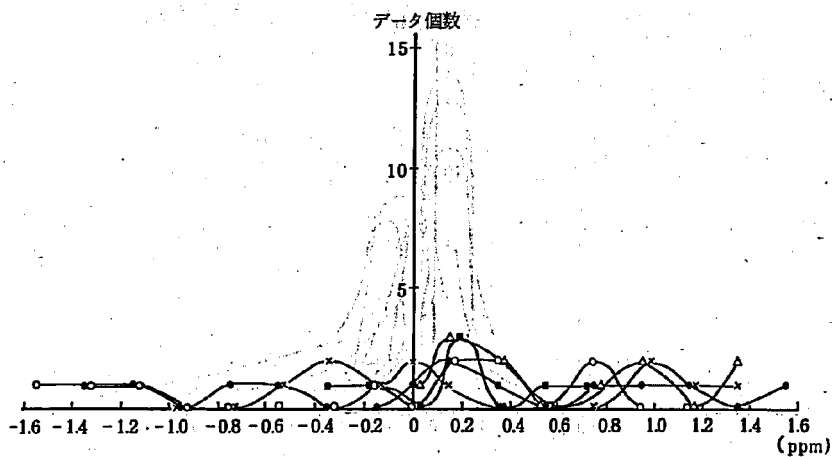


図-5.1.3 検出器別の誤差分布 (アンモニア・第3シリーズ)

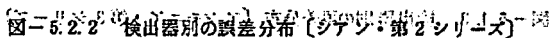
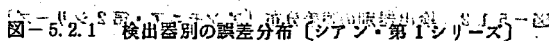


表-4 各シリーズ別の標準偏差値

項 目	社 名	精 度	シ リ ー ズ		
			第 1	第 2	第 3
銅線	A	±0.2%	3.18	1.32	1.56
銅線	B	±0.6%	1.49	0.44	1.71
銅線	C	±0.6%	2.33	0.78	1.57
銅線	D	±0.6%	1.60	1.93	
銅線	E	±0.1%	1.99	1.08	1.39
銅線	F	±0.5%	1.76	2.01	3.00

項 目	社 名	精 度	シ リ ー ズ	
			第 1	第 2
銅線	A	±0.13 ppm	0.44	0.32
銅線	B	±0.1 PCN	1.53	0.74
銅線	C	±0.1 PCN	0.75	0.24
銅線	D	±0.1 PCN	0.81	0.13
銅線	E	±0.1 PCN	1.09	0.20
銅線	F	±0.1 PCN	2.52	1.05

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\text{検出器測定値} - \text{手分析値})^2}{\text{データ個数}}}$$

精度：各社が取り扱い説明書に記載している精度

±0.1 PCNは今回の実験では約0.091～0.38 ppmの精度である。

6. 実験結果の考察

6-1 アンモニア検出器

図-4.1.1~4.1.3からもわかるように非常にばらつきが大きく全体的にあまりよくなかった。それでも洗浄の頻度を多く行なった第2シリーズでは第1シリーズと比較すると精度的によくなっているし、1~2の検出器を除いては偏差値が約1 ppm以下におちついている。しかし同じ洗浄頻度で連続実験を行なった第3シリーズでは電極の劣化のため、故障やばらつきを生じた。また表-4では実験データのすべての標準偏差を出してみたが第2シリーズではB社、C社、E社については精度的に良い値の範囲に治まっている。しかしA社、D社については増巾器系統のトラブルが多くあり、F社については電極に問題があったことなどからあまり結果がよくなかった。今回の実験結果から長期間の継続測定を行なえるかどうか断言できる性能結果は得られなかった。

6-2 シアン検出器

図-4.2.1から明らかなように第1シリーズでは分析値との差が大きくまた電極表面の変化もはげしく、実験開始から10日目には電極が使用できない状態になった。そのため実験結果もよくなかった。これは河川水に含まれる妨害イオン、特に硫化物の影響が考えられる。そこで第2シリーズでは酢酸鉛を添加して硫化物の除去を行なって測定を行なった。その結果、図-4.2.2からもわかるように第1シリーズと比べて精度的にかなりよくなっているしF社の検出器を除くと約1 ppm以下に治まっている。また第1シリーズで急激に劣化していった電極も第2シリーズでは4週間も継続して実験できた。しかし電極の洗浄方法や校正についての問題や妨害イオンの影響などのため測定値の信頼性が極めて乏しいことから今後妨害イオンの除去方法および電極の改良を検討していく必要があると考えられる。ところで分析として行なったピリジン・ピラゾロン法についても亜硫酸や活性塩素等が含まれている場合、シアンの回収率が悪く検出器の指示値との比較が問題になってくるので、分析についての検討も同時にやっていく必要があると思われる。

7. 各検出器の問題点

7-1 アンモニア検出器

A社、D社については増巾器系統と電極のトラブルが多かった。E社についてはドリフトが多く安定性に欠けた。F社については応答は非常に良かったが時間の経過とともに誤差が大きくなり長期間の測定には無理があった。また電極の強化銀棒の変化が早かった。B社、C社についてはあまりトラブルはなかったが精度の向上をもっとはかるべきであろう。

7-2 シアン検出器

自社のシアニオン電極を使用しているのはA社、B社、C社の3社で他の3社はすべてC社の電極を使用している。A社、C社、D社、E社については比較的問題も少なく良好であった。B社については河川水につけるとドリフトすることが多かった。F社については増巾器の故障が目立ったのと同時に比較電極の内部液の流出がスムーズにいなかった。

以上のように各検出器について各社毎に問題点を述べてきたが、これは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検査や修理を行なった結果および実験室での測定状況を総合したものである。

8. ま と め

現在、水質自動監視装置として設置している2種類の検出器（アンモニア、シアン）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) アンモニア検出器については測定値と分析値との差が大きくなり良好な結果が得られなかった。

この検出器については電極の洗浄が最も重要な因子で、いかに膜面を清潔に保つか、また現在の洗浄方法で十分であるのか、また較正後に安定性を欠くなどの不明な点が多いので今後さらに検討していく必要があろう。

2) シアン検出器については妨害イオンの除去をうまく行なわなければ長期間の連続測定は不可能であり、また洗浄方法も電極表面の研磨の頻度の問題もあり今後これらの点も含めて十分検討していく必要がある。

なお、今回の実験のデータおよび実験中に生じた装置の故障の状況などをとりまとめた資料編を今後発行する予定である。

（実験および報告書作成）

下水道部水質研究室 村上 健

松元 賢市

本実験について（財）建設技術研究所第3部 深川幸子、田野博子 両氏の協力を得た。