

# 水質測定的基础について



## 水質測定の必要性 pH、電気伝導率、DO測定的基础

東亜ディーケーケー株式会社

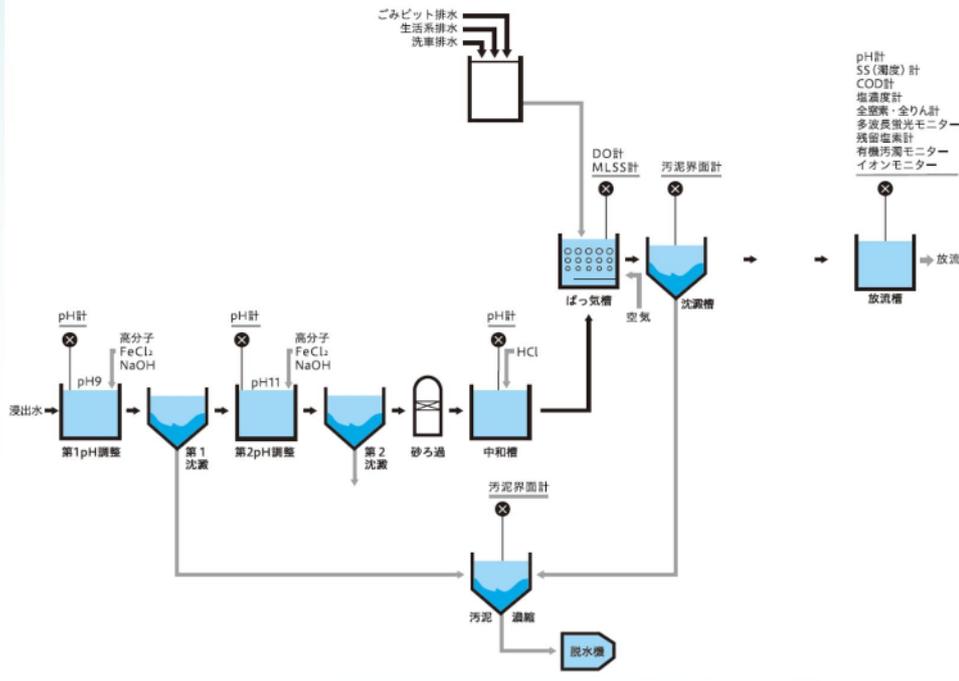
## 水質測定の必要性



- ◆ 水質は経営リスクに直結
  - ⇒ 基準超過 = 行政指導・信用低下
- ◆ 法令遵守は最低条件
  - ⇒ 知らなかったではすまされない
- ◆ 水質は経営判断を支える
  - ⇒ コスト削減・操業の可否判断

# 工場排水処理フロー図

●排水処理システムフロー図



## 工場排水プロセスで採用される計器例

中和槽… pH計  
曝気槽… DO計、電気導電率計  
沈殿槽… SS濃度計、濁度計  
放流… 残留塩素計 油膜検知器

総量規制関連：全窒素・全リン計  
COD計  
TOC計

| pH調整、中和   | ばっ気   | 沈殿  | 放流   |
|---|---|---|--|
| pH計変換器(4線式)   | 工業用電気伝導率計変換器  | SS濃度計   | 無試薬式残留塩素計(下水放流水用)  |
| <p><b>HBM-160B</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>●小型アルミダイカスト製、多機能現場設置型</li> <li>●電極特性の良否を自動判定</li> <li>●表示器はLED/バックライト付き</li> <li>●測定範囲 pH-1~pH15</li> </ul>  | <p><b>WBM-160</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>●小型アルミダイカスト製、多機能現場設置型</li> <li>●超純水から排水までの広い測定範囲</li> <li>●調節出力、水温含め2回路の伝送出力、RS-232C出力(オプション)</li> <li>●測定範囲 最小0~0.2μS/cm 最大0~20mS/cm</li> </ul>  | <p><b>SSD-1610(低濃度用) SSD-1620(中濃度・MLSS用)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>●ピストン式(モーター駆動)の小型検出器</li> <li>測定と洗浄を同時に行うため、長期間安定した測定が可能</li> <li>●検出器は浸漬型・落とし込み型・配管挿入型を準備</li> <li>●測定範囲 SSD-1610: 0~30/500/1000mg/L SSD-1620: 0~5000/10000/20000mg/L</li> </ul>  | <p><b>CLF-1620A/B/C</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>●下水処理場などの消毒施設で残留塩素または残留ハロゲンの測定に使用</li> <li>●無試薬式パラログラフ法による連続または間欠測定</li> <li>●測定範囲 &lt;放流前の消毒&gt; Aタイプ(残留塩素計): 0~3mg/L &lt;雨天時放流水の消毒&gt; Bタイプ(残留塩素計): 0~5mg/L &lt;下水簡易放流用&gt; Cタイプ(残留ハロゲン計): 0~5mg/L</li> </ul>  |

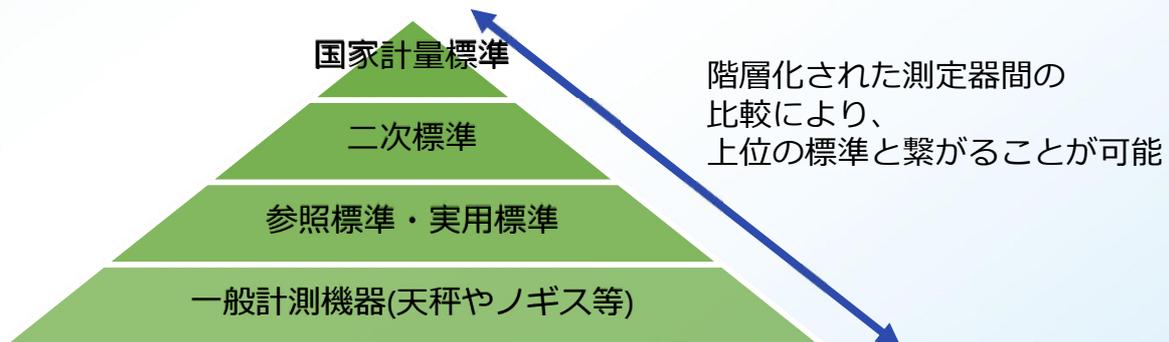


## ガラス電極式pH計と計量法

工業排水のpH測定結果を行政機関に報告する際や  
分析委託業者がpH測定結果を依頼者に回答する必要がある際に、  
計量法に対応したガラス電極式pH計を使用

### 計量法とは

法定計量単位により取引または証明における計量をする者に、  
正確に計量するように努めることを義務付ける法律  
計量法の校正制度は国家計量標準につながる校正が維持される仕組み  
この仕組みを維持する制度 = 計量法トレーサビリティ制度 (JCSS)



東亜ディーケーケー株式会社

7

## 計量法に対応するには

- ①型式承認が取れているpH計とガラス電極を購入
- ②JQAに毎個検定を依頼  
※この毎個検定に合格したものが証明および取引行為に使用可能  
検定に合格すると、有効期限を表示した合格証印、検定合格ラベル貼付

| 検定の有効期間 |    |
|---------|----|
| 指示部     | 6年 |
| 検出部(電極) | 2年 |

※有効期間中に軽微な修理以外の修理を行った場合は再検定必要

東亜ディーケーケー株式会社

8

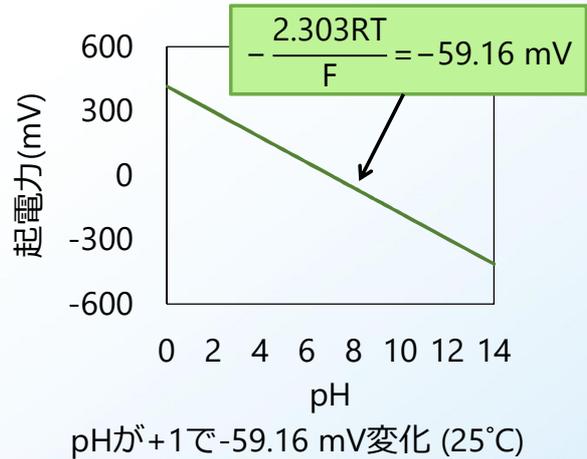
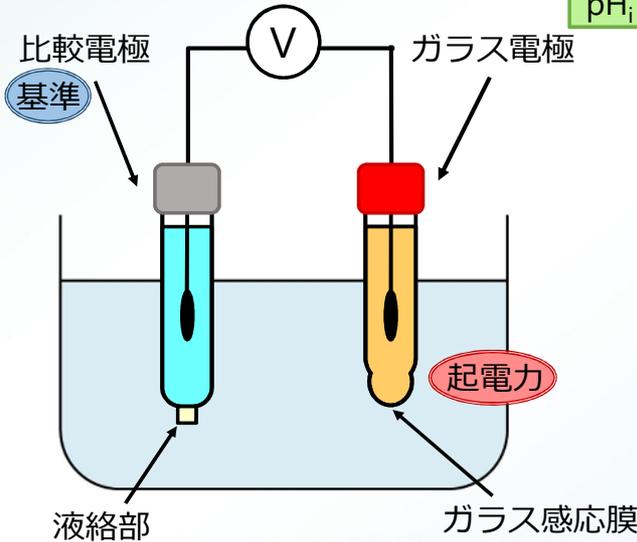
## ガラス電極によるpH測定

: 比較電極を基準として  
ガラス電極に生じる起電力を  
測定しpHに換算

起電力とpHの式 (ネルンストの式)

$$E = - \frac{2.303RT}{F} \times (pH_x - pH_i)$$

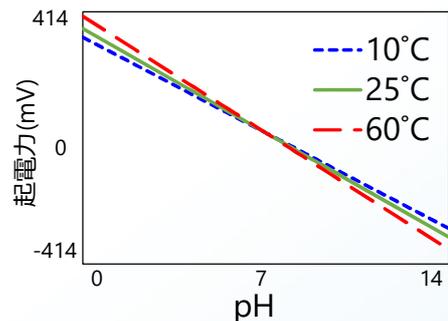
E : 起電力  
R : 気体定数  
pH<sub>x</sub> : サンプルのpH  
T : 絶対温度  
pH<sub>i</sub> : ガラス内部液のpH  
F : ファラデー定数



## 温度変化に伴う起電力変化

$$E = - \frac{2.303RT}{F} \times (pH_x - pH_i)$$

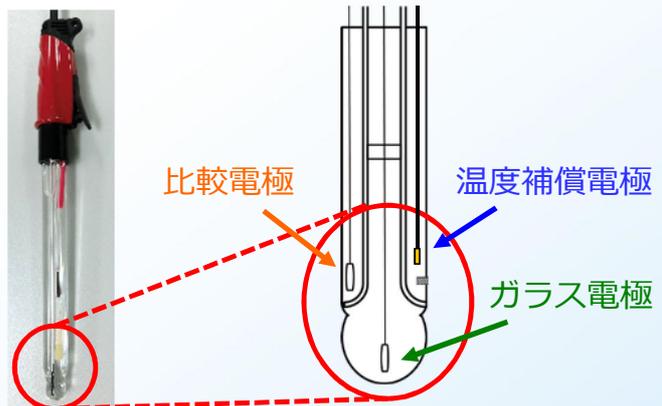
➡ ΔpHあたりの起電力は温度により変化  
温度の補正を行う必要がある



## pH複合電極

- ◆ ガラス電極
- ◆ 比較電極
- ◆ 温度補償電極

➡ 電極一本に集積化した  
複合電極が主流





標準型 : 一般タイプ。幅広いサンプルに対応

スリーブ型 : 液絡部の洗浄が可能な可変スリーブ型  
精密測定用の固定スリーブ型

平面型 : 微量サンプルでも精度良く測定可能



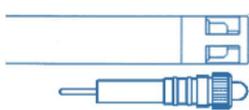
つきさし型 : 食肉, 果肉などに突き刺して使用



流通型 : フロー測定可能



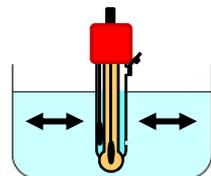
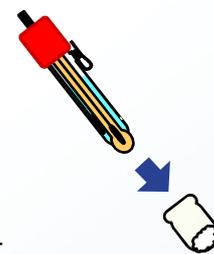
アルカリ溶液用 : pH高領域(12以上)で精密に測定可能

耐ふっ酸浴用 : ガラス電極チップ交換式を採用  
ふっ酸に溶解しにくいガラス膜を使用

用途やサンプルの種類に合わせて、お選びください

## 電極の準備

- ①保護キャップをゆっくり外す
  - ◆無理やり振って取ると、電極先端が細い電極は、内管がたわみ破損する危険性有
  - ◆保護キャップが取れない場合、保護キャップとガラス管の間に水を滴下
- ②ガラス膜表面が乾燥しているようなら、補充口を開け、純水 or pH標準液に数時間以上浸漬
- ③電極先端(ガラス膜、液絡部)及びサンプル浸漬部分を純水で洗浄



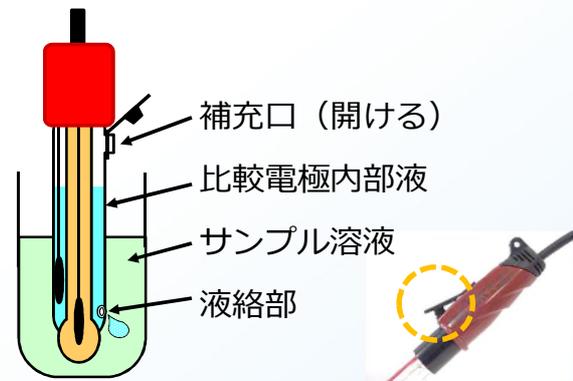
大量の水を入れたビーカー内で振り洗い or 洗瓶で洗浄

- ④電極先端の水分を吸水紙で優しく拭き取る(※こするように拭き取らない)

## 補充口が開いているかの確認

補充口は開け、比較電極内部液が  
サンプル水面より高い位置になること

⇒ ヘッド圧によって内部液を流出  
(スリーブタイプは補充口を閉めて使用)



## 電極の校正

電極の校正は試料測定前  
2点校正、3点校正どちらでも可

## 校正の順番

どの標準液からでも校正可



pH 1.68 4.01 6.86 9.18 10.02

## 標準液pH変化

標準液は開封後、徐々にpHが変化  
⇒ 開封後は速やかに使い切ることを推奨

## 校正のタイミング

指示値は安定した値で校正

- ◆ 校正後に標準液を再測定し、値がずれていないことを確認
- ◆ 正確な測定がしたい場合、サンプルと同じ温度で校正

- ◆ 応答性は良いが、pH6.86標準液の起電力が高くエラー表示  
(卓上用pH電極：**8 ± 35 mV**超でエラー表示)

卓上用pH計Xシリーズ

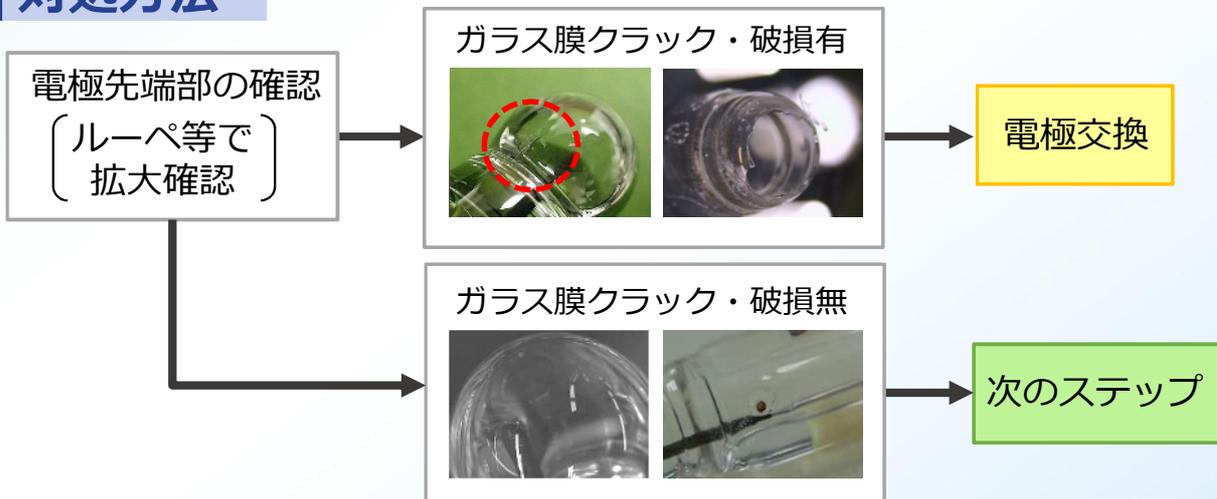


## 原因

- 比較電極電位のずれ
  - : 比較電極内部液濃度が変化
  - ⇒ 比較電極内部液を交換
- ガラス膜や液絡部の汚れ
  - ⇒ 洗浄を行う(後ほど詳しく説明)
- 電極の劣化
  - : 購入から時間が経ち劣化
  - ⇒ 不斉電位が 8 ± 35 mV 超の場合交換を推奨

- ◆ 指示応答が遅い
  - ◆ 指示値が安定しない
  - ◆ 指示値が変動しない
- } ガラス膜の傷・クラック、汚れ

## 対処方法



| 汚れの種類                | 洗浄種類    | 洗浄方法   |
|----------------------|---------|--|
| 全般                   | 通常洗浄    | 中性洗剤，アルコールを含浸させたガーゼで電極先端をふき取る                                |
| 無機系汚れ<br>(主に金属酸化物)   | 酸洗浄     | 5～10%程度の塩酸に30分程度浸漬させる<br>洗浄後は <b>内部液も交換する</b>                |
| 有機系の汚れ<br>(主にタンパク質系) | 次亜塩素酸洗浄 | 0.06%の次亜塩素酸または100倍希釈した家庭用漂白剤に一晩浸漬させる<br>洗浄後は <b>内部液も交換する</b> |
| 油性の汚れ                | 有機溶媒洗浄  | サンプルを溶かす有機溶媒を含浸させたガーゼで電極先端をふき取る                              |

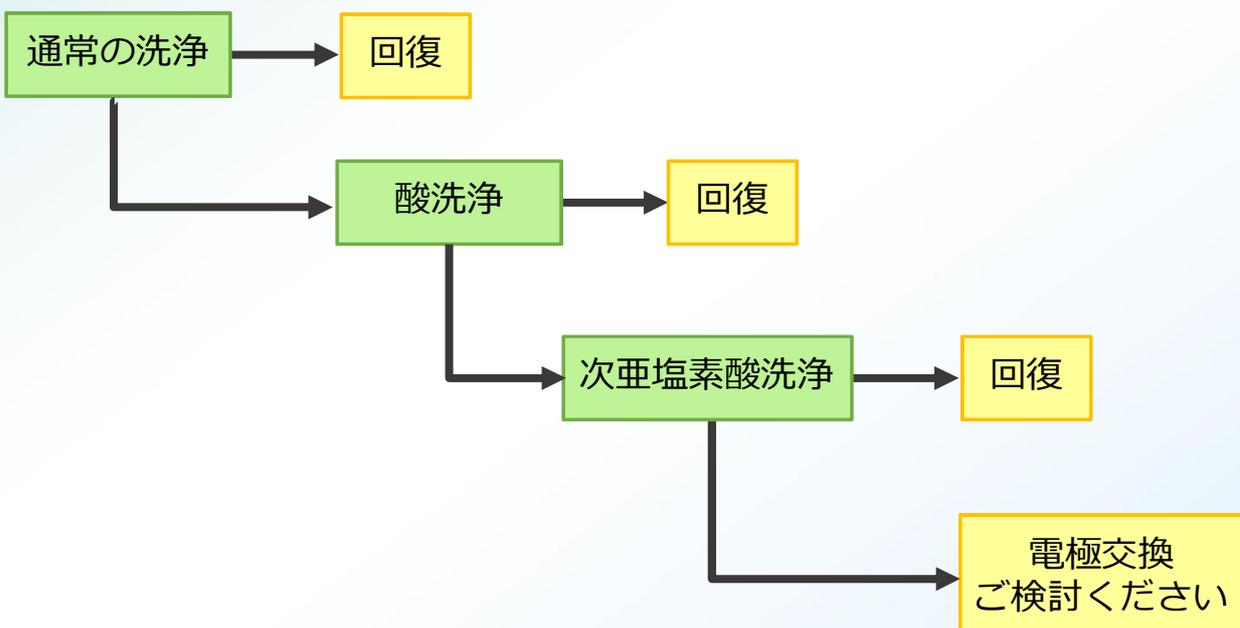
※浸漬・ふき取り後は純水等でよく洗浄する  
酸・次亜塩素酸洗浄後は内部液を交換する



東亜ディーケーケー株式会社

17

## どの洗浄が適切か不明な場合



東亜ディーケーケー株式会社

18

## 次回測定が数日後の場合

- ◆ ガラス膜を洗浄後、比較内部液を補充口レベルまで入れ、補充口を開けたまま純水中で保管
- ◆ 正確な測定をしたい場合は補充口を閉じた状態で比較内部液と同じ濃度のKCl溶液に浸漬



## 次回測定が一週間以上先の場合

- ◆ 長期間保存する際は補充口を閉じる
- ◆ 保護キャップに少量の純水を入れ、保水材に浸み込ませ、これを電極先端にかぶせ保管

ガラス膜の乾燥を防ぐ

## 水質測定基礎セミナー

- ◆ pH測定
- ◆ 溶存酸素測定
- ◆ 電気伝導率測定



**溶存酸素(DO : Dissolved Oxygen)**

：液体分子間に溶け込んだ酸素

微細な気泡（酸素）が液体中に分散している状態ではない

**単位**

mg/L : 1 L中に溶けている酸素の重さ(mg)

% : 水に溶けている気体の割合(飽和率)

溶存酸素では、大気を100%とする相対値

**飽和率**

1気圧、25°Cの条件では8.26 mg/L

(改定JIS K 0102の飽和溶存酸素量)

**用途**

環境測定、排水、バイオプロセス、  
ボイラ水、半導体洗浄水 など

**溶存酸素の測定方式**

- ◆ よう素滴定法
- ◆ ミラー変法
- ◆ 隔膜電極法
- ◆ 光学式センサ法



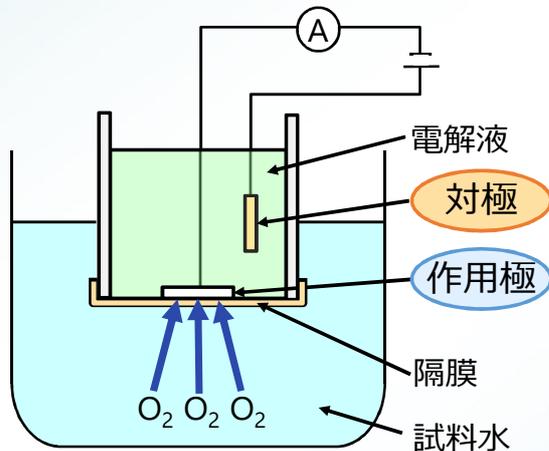
隔膜式



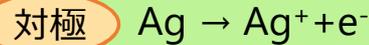
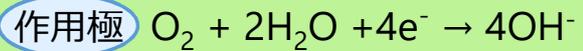
光学式

## 隔膜電極法

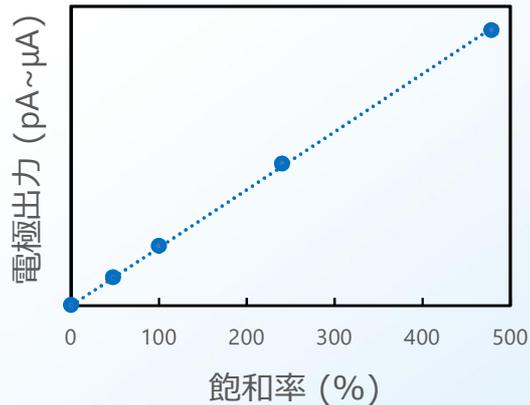
- ◆ ガルバニ電池式
- ◆ ポーラログラフ式

隔膜電極法の概略図  
(ポーラログラフ式)

## 電極反応式



作用極での酸素の還元反応で生じた電流を測定⇒酸素濃度に換算



東亜ディーケーケー株式会社

23

## 消光(クエンチング)現象

消光(クエンチング)

→ 特定物質の存在量に応じて発光強度が減少

蛍光物質Aにおいて

- ◆ 酸素が存在しない場合

・ 励起状態 $A^*$  → 基底状態 $A$  + 蛍光(燐光)

- ◆ 酸素が存在する場合

- ・  $A^* \rightarrow A + \text{蛍光(燐光)}$
- ・  $A^* + O_2 \rightarrow A + O_2 + \text{熱}$

酸素濃度が高いほど発光強度減少

Stern-Volmerの式

$$I_f^0 / I_f = \tau_f^0 / \tau_f = 1 + K_{SV}[O_2]$$

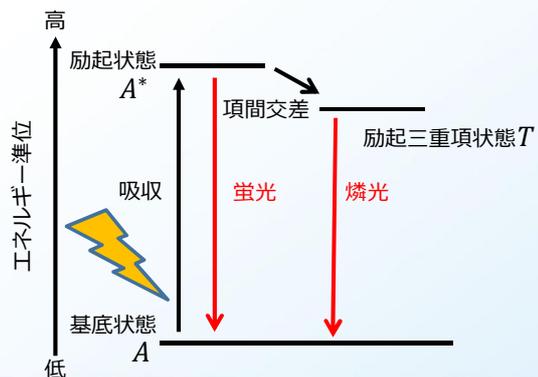
$I_f^0$ : 酸素がない時の発光強度

$I_f$ : 酸素存在下の発光強度

$\tau_f^0$ : 酸素がない時の発光寿命

$\tau_f$ : 酸素存在下の発光寿命

$K_{SV}$ : Stern-Volmer定数

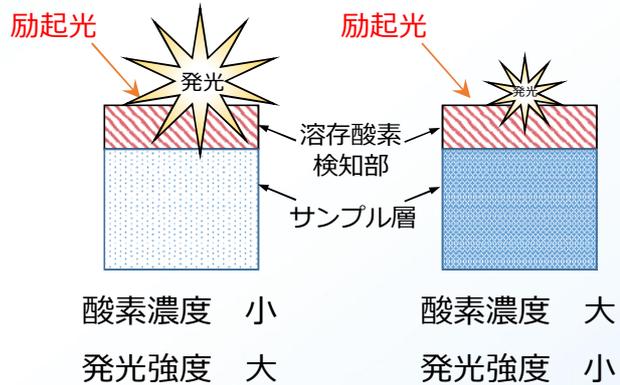


東亜ディーケーケー株式会社

24

## 光学式センサ

- ① 励起光により蛍光物質が励起される
- ② 酸素存在下では、消光作用により発光強度が減少
- ③ 発光の位相差や持続時間から酸素による消光作用を測定  
⇒溶存酸素濃度に換算



## 簡便な基本操作とメンテナンス

- ◆ 計器に接続してのエージング操作が不要
- ◆ 隔膜、電解液、内極を使用しないため保守が容易
- ◆ 乾燥状態にて保管が可能



東亜ディーケーケー株式会社

25

| 注意事項 | 隔膜式電極   | 光学式センサ   |
|------|---|--|
| 校正   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・簡易校正：大気中で校正</li> <li>・精密測定：大気飽和水、ゼロ液で校正</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・隔膜式と同様</li> </ul>  |
| 妨害要因 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化性・還元性のある気体（例）<math>H_2S</math>、<math>SO_2</math>、<math>NO_2</math>、<math>O_3</math>、ハロゲンガスなど</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・太陽光や強い光が当たる環境</li> <li>・アルコールや有機溶剤を含むサンプル</li> </ul>             |
| 流速影響 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・指示値の安定化のために、一定速度で攪拌する必要がある（DO電極の種類によって必要流速は異なる）</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・原理的に流速の影響を受けない</li> <li>・応答時間の短縮のため測定時に攪拌（JIS K 0102）</li> </ul> |

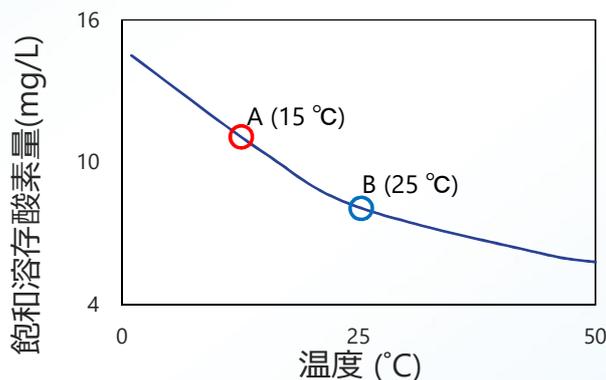
東亜ディーケーケー株式会社

26

| 保管期間  | 隔膜式電極  | 光学式センサ   |
|-------|--|--|
| 1-2ヶ月 | <ul style="list-style-type: none"> <li>計器本体に接続したまま保管</li> <li>電極先端を水中に浸漬させるか、水を入れたポリ袋を被せ、輪ゴム等でとめて保管</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>計器本体との接続の有無は次回測定に影響しない</li> <li>保護キャップに少量の純水や上水を入れ、プローブ先端に取り付けて保管</li> <li>汚れがひどい場合は、中性洗剤を用いて洗浄（アルコールやアセトンなどの有機溶媒不可）</li> </ul> |
| 2ヶ月以上 | <ul style="list-style-type: none"> <li>計器本体から取り外し、分解後、洗浄して保管（使用の際に再度隔膜取り付け、電解液補充）</li> </ul>                   |  |

## 温度補正

- ◆飽和溶存酸素量の温度補正  
→飽和溶存酸素量 (mg/L) は温度によって変化
- ◆飽和率 (%) に対する温度補正  
→センサ出力の補正



|         | A<br>(15°C) | B<br>(25°C) |
|---------|-------------|-------------|
| 飽和率 (%) | 100         | = 100       |
| mg/L    | 10.08       | > 8.26      |

AとBは両方とも飽和率100%だが飽和溶存酸素量 (mg/L) は異なる

## 塩分補正

- ◆ サンプル中に塩分が共存すると、飽和溶存酸素量 (mg/L) が低下する  
例) 純水と比べ、塩濃度36 g/L (海水相当) の水溶液の飽和溶存酸素量は約20%低い。



## 大気補正

- ◆ 大気圧変化により、酸素分圧が変化する  
例) 大気圧1013 hPa (1気圧) に比べ、950 hPa (台風など) で約6%低下する。



## 水質測定基礎セミナー

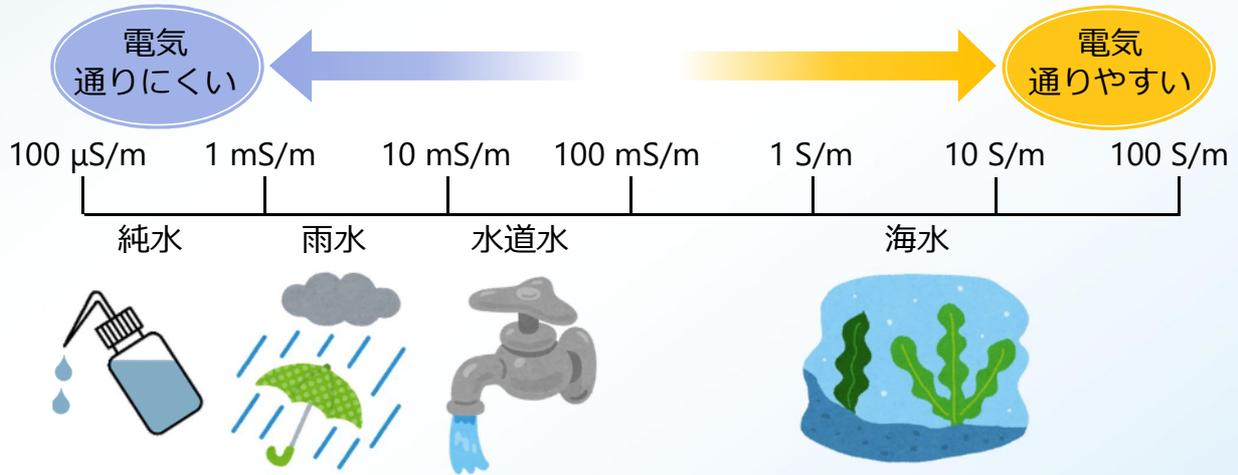
- ◆ pH測定
- ◆ 溶存酸素測定
- ◆ 電気伝導率測定



## 電気伝導率(EC : Electrical Conductivity)

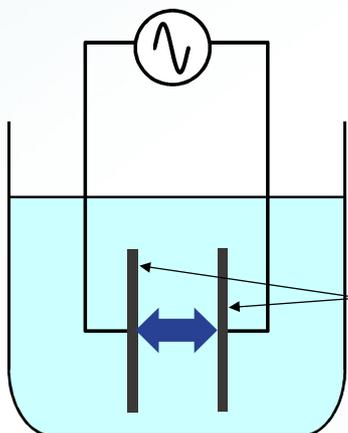
：電気の通りやすさの指標  
 電気抵抗率( $\Omega \cdot m$ )の逆数  
 単位は S/m (S : ジーメンズ)

液体中にどれだけ多くの電解質  
 が溶けているかを示す指標



## 電気伝導率の測定方式

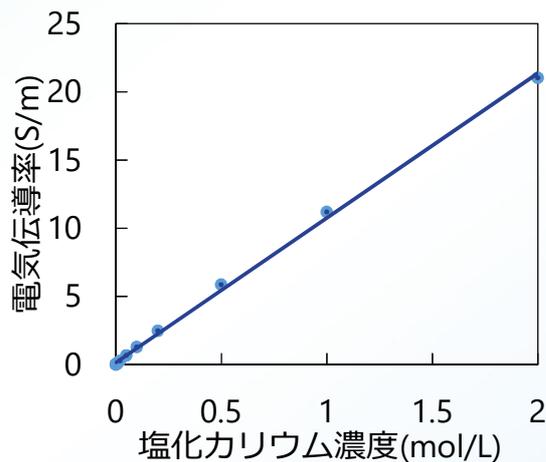
- ◆ 交流2電極方式
- ◆ 交流4電極方式
- ◆ 電磁誘導方式



電気伝導率セル

極 : 白金 (白金黒めっき)

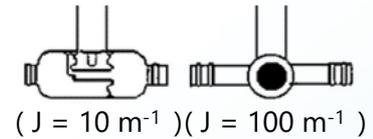
2 極間に一定電圧をかけ、流れる電流から  
 抵抗値( $\Omega$ )を測定、電気伝導率に換算する



## セル形状

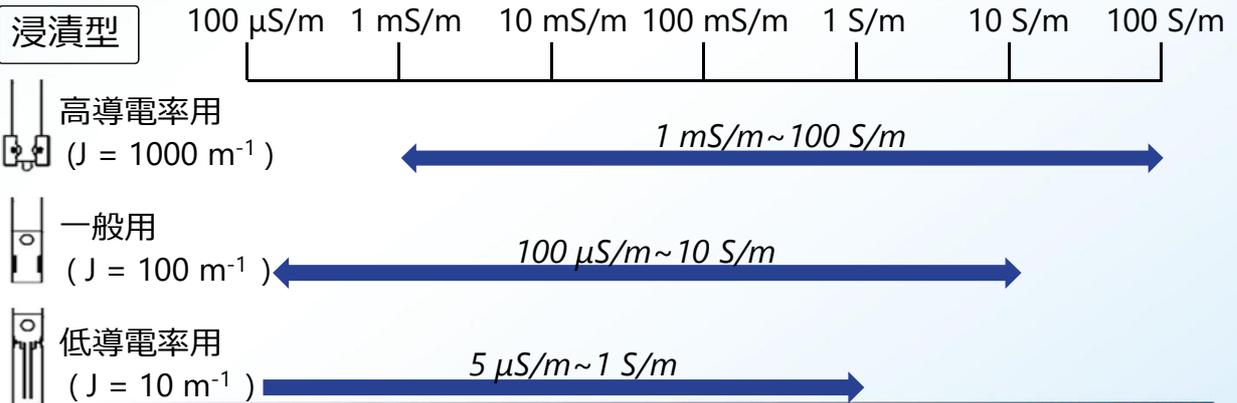
- ◆ 試料水につけるだけで測定可能な浸漬型
- ◆ フロー測定に適した流通型

流通型



## セル定数による選択

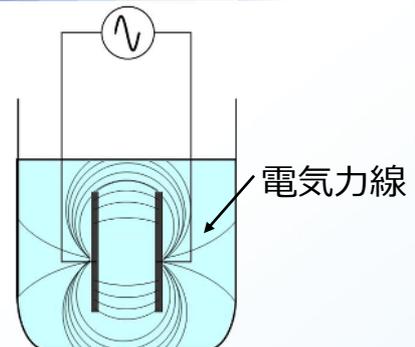
電気伝導率 =  $\frac{1}{\text{抵抗}} \times \frac{\text{極間距離}}{\text{極面積}}$  ← セル定数 J  
 : セル2枚の極板の距離を面積で割ったもの



東亜ディーケーケー株式会社

## 重要

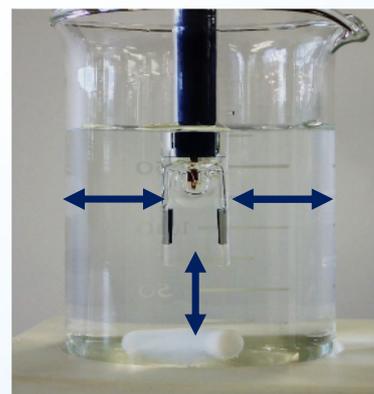
電気伝導率測定においては  
電気力線を阻害しないよう測定する



## 具体的な注意事項

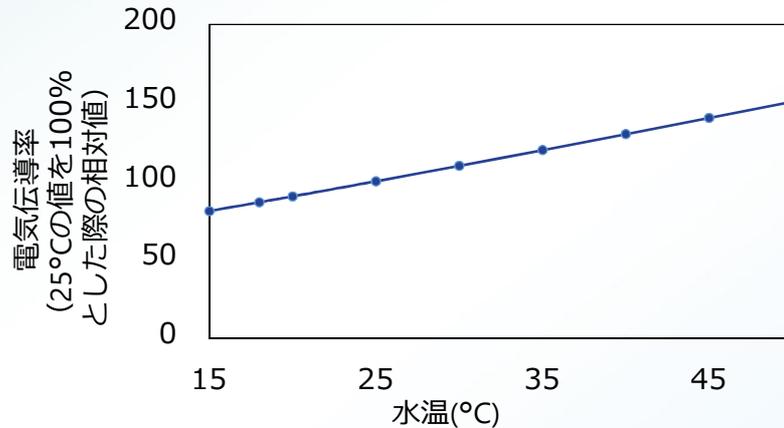
- ◆ セル内に気泡が入りこんでいないこと
- ◆ セルを液面から十分な距離であること
- ◆ なるべく容器の中心で測定すること

正確な測定を行う場合  
200 mL以上のビーカーを推奨



東亜ディーケーケー株式会社

## 水温上昇とともに電気伝導率 上昇



温度補償で25°Cの値に換算

- ◆ 電気伝導率計に初期入力されている一般的な温度補償  
: 希薄な塩溶液の温度係数である約2% / °C で25°Cの値に換算
- ◆ 正確な温度補償  
: サンプルの温度係数を求めて25°Cの値に換算

セルの長期使用や使用環境により  
測定値変化

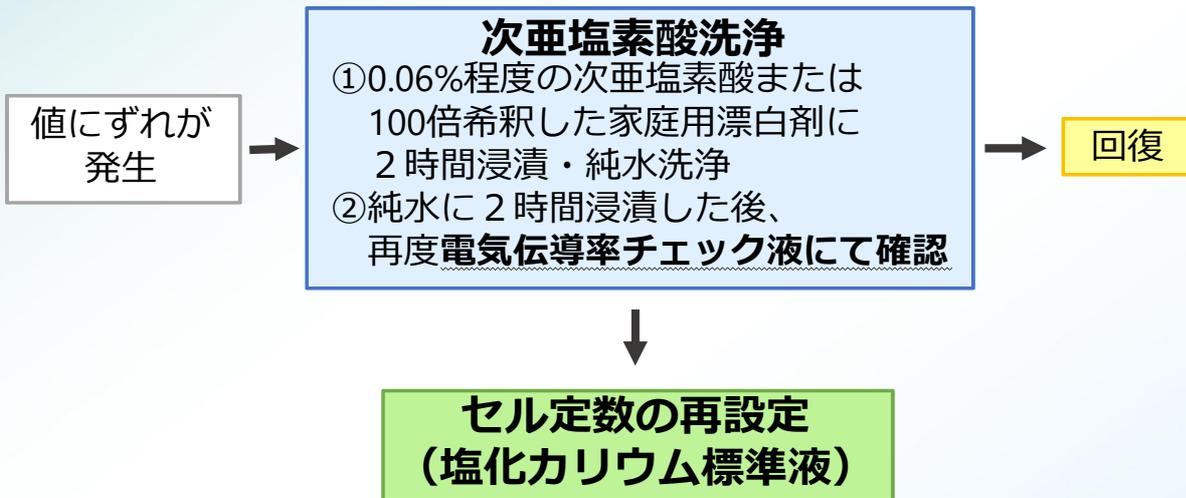


**電気伝導率セル用チェック液で  
測定値の変化を確認**

チェック液

ECセル用チェック液  
0.1 mol/kg

ECセル用チェック液  
0.01 mol/kg



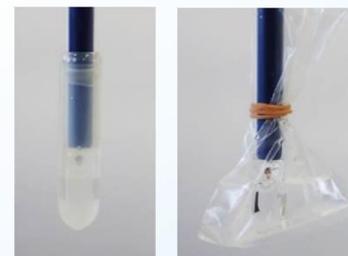
弊社のセル定数の再設定サービス及び白金黒再メッキ処理サービスをご検討ください

**次回測定が数日後の場合**

- ◆ 純水中で保管

**次回測定が一週間以上先の場合**

- ◆ セルを純水中でよく洗浄した後、純水を入れた保護キャップを被せ保管するか、純水を入れたポリ袋を被せ輪ゴムでとめて保管



セル(白金黒)の乾燥は避け、湿潤状態で保管



ご清聴ありがとうございました

