

# Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号 地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1

## 水質計測器の現状と今後の技術課題

Water Quality Monitors : State of the Art and  
Future Technical Problems

秋山重之

Shigeyuki AKIYAMA

(Pages 13-23)

株式会社 堀場製作所



# 水質計測器の現状と今後の技術課題

## Water Quality Monitors: State of the Art and Future Technical Problems

秋山重之  
Shigeyuki Akiyama

### 要旨

地球環境問題の一つとして水資源の急速な破壊が取り上げられている。本稿では、水質汚濁と水質測定の現状をレビューし、水質計測器を構成する要素技術を抽出する。当社が水質計測器を開発し、フィールドにおいて蓄積してきた技術の中から、ディスポーザブルなセンサ技術、セル長変調方式のUV計、自己診断機能を備えたpH計などを紹介する。最後に、快適な水資源を保全するための水質計測器の今後の技術課題を述べる。

### Abstract

The rapid destruction of water resources is being discussed as one of the planet's most serious environment problems. This paper reviews the present situation of world water pollution and the state of the art of water quality measurement; it also examines the fundamental technologies basic to water quality monitors. From the technology obtained through our development of water analyzers and accumulated in the field, we introduce (1) a technique using a disposable sensor, (2) a UV-photo meter using the cell-length-modulation method, and (3) a pH meter with a self-diagnostic capability. Finally, we discuss the problems with water analyzers that remain to be solved to maintain and conserve satisfactory water resources.

### 1. はじめに

我々人類は、生物の生存に欠くことのできない“水”を自然の恵みとして享受してきたが、水質汚濁が急激かつ広範囲に進み、おいしい水を飲むためには、水質分析計の助けを借りて確保しなければならない状況となっている。

我々はもう一度自然の営みに目を向け、その浄化能力の実態を知ると共に、その働きを助けるような生活スタイルを選択すべき時代を迎えたといえよう。今後は水質汚濁の予防保全の方法を科学技術の重要なテーマの一つに採用すべきであろう。水質保全を推進するためには、先ず日常使用する水の汚れや水質を知ることから始めなければならない。このためには、基本となる水質計測器の測定結果に高い信頼性がなければならない。

当社では、昭和20年代の早くから水質を計るpH計を開発し、各研究所や多くの工場などの市場に提供し、品質管理や水質分析の用途で高い評価を受けてきた。

ここでは、水質保全のための水質計測器の現状と今後の技術課題について述べる。

## 2. 水質汚濁の現状と水質保全対策

### 2.1 水質汚濁の現状

公共用水域の水質汚濁の現状を環境庁水質保全局が公表した昭和63年度公共用水域水質測定結果<sup>1)</sup>の一部を引用して概説する。

#### (1) 環境基準の達成率

水質汚濁に係わる環境基準について、人の健康保護に関する基準（健康項目）および生活環境の保全に関する基準（生活項目）を表1にそれぞれ示す。

(A) 健康項目の環境基準  
Health-related standards

項目	基準値
カドミウム	0.01mg/l以下
シアン	検出されないこと
有機燃	検出されないこと
鉛	0.1mg/l以下
クロム(六価)	0.05mg/l以下
ヒ素	0.05mg/l以下
総水銀	0.0005mg/l以下
アルキル水銀	検出されないこと
P-C-B	検出されないこと

(B) 海域における生活項目の環境基準  
Standards concerning marine life

種別	A	B	C
利用目的の適応性	水産1級 水浴、自然環境保全及びCの機に掲げるもの	水産2級 工業用水及びCの機に掲げるもの	環境保全
基準	水素イオン濃度(pH) 8.3以上 8.3以下	7.8以上 8.3以下	7.0以上 8.3以下
化學的酸素要求量(COD)	2mg/l以下	3mg/l以下	8mg/l以下
溶存酸素量(DO)	7.5mg/l以上	5mg/l以上	2mg/l以上
大腸菌群数	1000MPN/ 100mg/l以下		
n-ヘキサン抽出物質(油分等)	検出されないこと	検出されないこと	検出されないこと

A・B・Cは指定水域類型を示す。

表1 公共用水域の水質汚濁に係る環境基準の例  
Example of environmental quality standards for water pollution in water for public areas

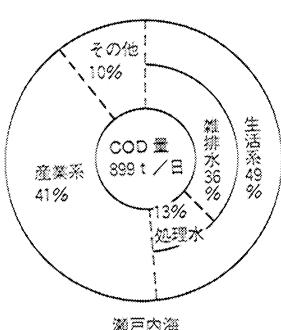
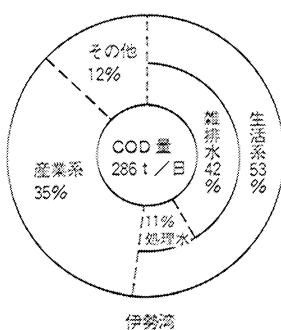
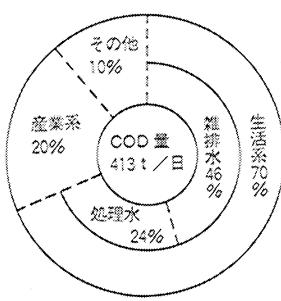


図1 3海域の発生源別汚濁負荷量の割合  
(昭和62年度)<sup>1)</sup>

Ratio of pollutant load levels per polluting source in 3 major Japanese coastal environments (1987)

#### (2) 生活排水による水質の汚濁

昭和53年度からはCODに係わる水質総量規制が導入、実施され、現在第3次水質総量規制の検討が進められている。全体としては改善のあとが見られるが、局所的には一層の改善努力が必要とされている。図1<sup>1)</sup>は海域の発生源別汚濁負荷量の割合を表したものである。

産業系排水による汚濁負荷量は着実に減少傾向を示しているが、生活系排水の割合は大きく、特に生活雑排水の負荷量が無視できなくなっている。具体的な保全対策の実施が大きな課題となっている。

### 2.2 水質保全対策

#### (1) 最近の重点施策

近年水質汚濁防止法の改正が行われるたびに、規制対象の範囲が拡大され、新規の規制項目が追加されている。水質保全対策のための投資も年々増大しており、よりグローバルな施策が必要となっている。表2に平成2年度の水質保全対策の要点をまとめた。

No	対策・項目分類	推進施策・検討内容
1	都市型・生活型公害	・生活雑排水対策 ・都市内汚濁河川の水質保全
2	総合的水質保全	・第3次総量規制の検討 ・海域の富栄養化対策
3	有害化学物質	・第2種特定化学物質(トリクロロエチレン)、有機スズ化合物などの環境汚染の現況把握及び監視
4	監視体制の整備	監視測定機器の整備と助成

表2 平成1～2年度の水質保全対策の要旨  
Japanese water quality conservation activities in 1989 and 1990

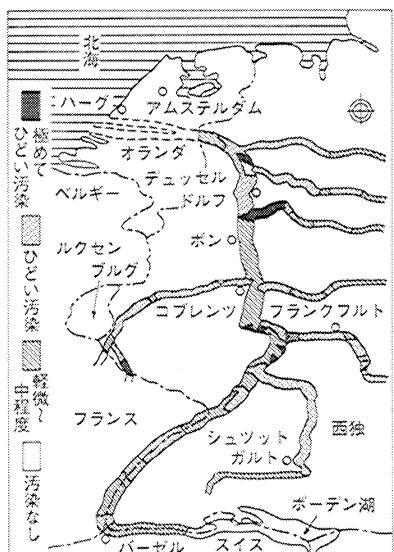


図2 ライン川の汚染状況<sup>②</sup>  
Water Pollution in the Rhine River

## (2) 海外における水質保全の例

ヨーロッパ大陸を流れるライン川は、スイス・アルプスを源流とし、ボーデン湖を経て、オランダから北海に注いでいる。ライン川は、全長1320kmの流域に9か国約5千万人が生活し、飲料水の供給源としてだけではなく、農業、工業、水運など幅広い用途に利用されている。このために、化学物質を含んだ工場排水、生活排水などによる富栄養化など水質汚濁が急速に進んでいる。図2<sup>②</sup>にその汚染状況を示す。とくに上流と下流の利害関係が水質保全対策を複雑化させている要因の一つとなっている。

ライン川の水質保全のために設立されたライン川汚染防止国際委員会(IKSRR)は、汚濁物質の削減を目標としたライン川回復作戦計画<sup>③</sup>を進めている。流域に立地している企業では、環境保護対策もまた企業活動の一つであるという認識が高まっている。

## 3. 水質計測器による環境分析

環境分析における水質計測器を用途別に分類すると概ね次の3グループとなる。

- ①公共用水域の環境保全用の水質自動モニタ
- ②CODに係る環境分析
- ③健康項目及び他の有害化学物質用分析機器

以下にフィールドで実績の多い主要な水質自動計測器を紹介する。

### 3.1 水質自動モニタ

#### (1) 湖沼の水質監視

湖沼の水質監視状況を、広域的に整備状況が充実している琵琶湖を例にとって説明する。

昔から琵琶湖は、近畿の水がめといわれるよう、周辺の府県の貴重な飲料水の供給源の役目を果してきた。近年南湖周辺の都市化が進み、生活排水や工場排水のほか農業排水も流入し、閉鎖性水域に特有の富栄養化現象が進んでいる。



図3 滋賀県の水質自動測定局設置状況と項目別の稼働率<sup>④</sup>  
Operation of automatic water-quality monitoring station in Shiga Prefecture (Japan)

水温	pH	溶存酸素	濁度	NH4
94.4	92.9	92.5	91.8	93.0

COD	UV	COND	T-P	T-N
85.0	85.1	90.0	86.8	84.1

昭和63年度 10局の合計

$$\text{稼動率}(\%) = \frac{\text{測定時間}}{\text{稼動すべき時間}} \times 100$$

稼動すべき時間=全時間

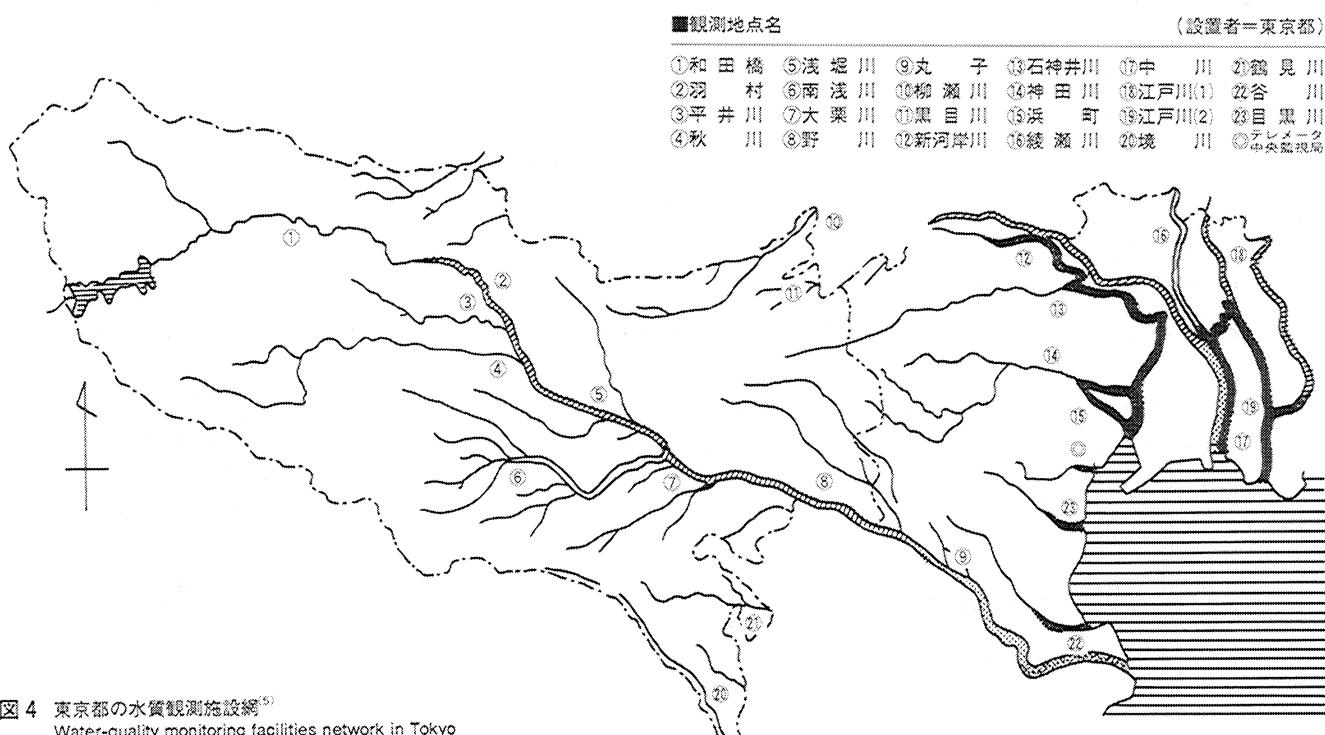
測定時間=全時間-洗浄時間-保守点検時間  
-各種故障時間

滋賀県では“碧いびわ湖”を取り戻すため総合的な環境保全対策を実施している。その一環として主要河川と湖岸周辺の水質汚濁を連続監視している。図3<sup>4</sup>は滋賀県の水質観測施設網と、各水質自動計測器の稼動状況を示す。また最近、全窒素及び全りん自動分析計も設置された。

## (2) 都市型集水域の広域監視システム

臨海都市を貫流する河川の流入水は、閉鎖性海域である湾や内海に水質汚濁物質を堆積させ、COD汚濁負荷の増大、富栄養化現象などを起こす原因となっている。

東京都では図4<sup>5</sup>に示す都内の河川に水質自動モニタを設置し、テレメータにより測定データを中央局に送信し、水質の連続監視と解析を行っている。測定項目は水温、pH、DO、濁度、電気伝導率、塩化物イオン、の6項目を基本とし、TOC、COD、シアン、水銀、フェノールを選択項目としている。



## (3)閉鎖性海域の水質監視システム

閉鎖性海域であるアラビア湾は、湾岸諸国の石油と天然ガスの生産拠点からの油汚染に代表される水質汚濁の局所的な進行が懸念されている。

クエート政府から、1980年に本格的な海域水質監視システムの開発の要請があった。図5はクエートの工業地帯に当社が納入した水質自動モニターション6局（テレメータシステム1式を含む）を示す。

本海域水質監視システムは、厳しい気候や海域での環境条件下において、10年間安定に稼動しており、閉鎖性海域における水質監視システムの先例として今後の広がりが期待されている。

### 3.2 総量規制用自動計測器

水質総量規制は、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海などの閉鎖性海域の水質保全を計

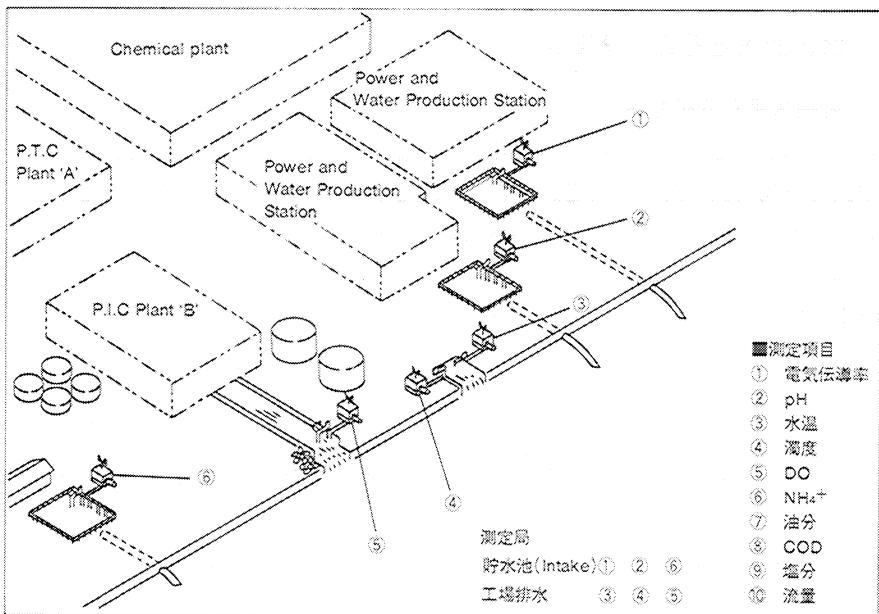


図 5 ケートの水質監視システムの配置  
Sea-water-quality monitoring system in Kuwait

る目的で、CODによる流入負荷量の削減目標値を定めて、都道府県別、発生源別に割り当てる方式を探ったものである。これにより、各事業場はその排水量に基づいて、連続的なデータの測定・記録が義務付けられることになった。

環境基準に規定された測定方法(JIS K 0102)に準拠するCOD自動計測器は、価格、保守の容易さ、ランニングコストなどの点から、広く普及するためには問題的が少なくない。そこで、この測定法と相関性が得られることを前提として、COD自動計測器の他に、TOC自動計測器、TOD自動計測器および紫外線吸光度自動計測器(UV計)も指定測定法として認められた。

現在COD総量規制用自動計測器は、総計約3000台が稼動しており、機種別の設置の割合は、UV計(70%)>COD計(20%)>TOC計+TOD計の順となっている。

図6は、紫外線吸光度法を用いた当社の有機性汚濁物質測定装置OPSA-120である。

### 3.3 その他の水質計測器

水質汚濁は沿岸海域の養殖場にまで広がっている。これは海底に堆積した有機性汚濁物質が、潮流や水温の変化により、養殖場の環境条件を変える一因となっている。

品質の良いのりを収穫するためには、養殖場のpHや水温管理が重要となる。図7は当社ののり養殖用に開発したpHメータである。また、真珠貝の養殖には溶存酸素量の監視が欠かせない作業となっている。

以上述べたように、水質計測器は、河川、湖沼、海域における水質汚濁の監視はもちろん、養殖場など水資源の管理用としても広く用いられている。

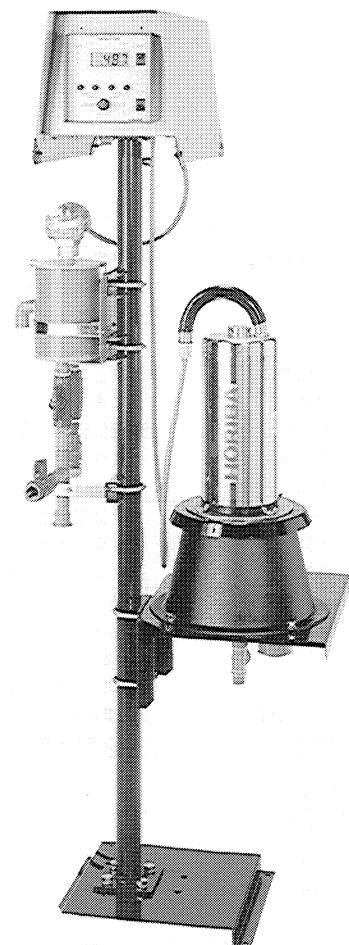


図 6 水質総量規制用有機性汚濁物質測定装置(OPSA-120)  
Organic Pollutant Monitor for pollutant load control (OPSA-120)

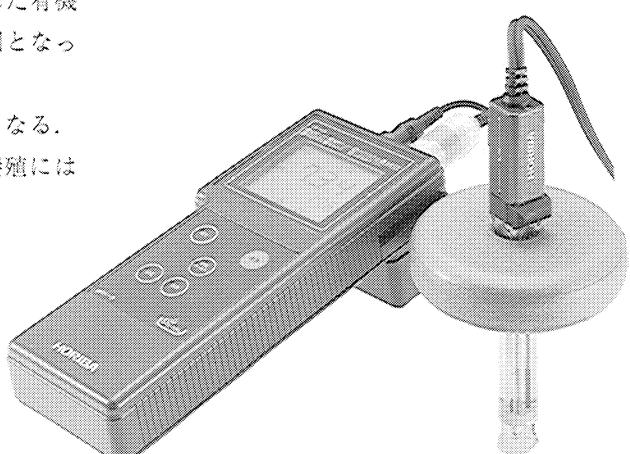


図 7 海苔養殖用pHメータ  
pH meter for seaweed cultivation

## 4. 水質計測とその技術要素

### 4.1 監視項目と分析方法

現在の水質測定法は、環境基準に関する測定法、排水基準に係る測定法、および水質総量規制法に関する測定法の3つの公定分析法がある。これらの測定方法はいずれもJIS K 0102「工場排水試験方法」、および環境庁告示に基づく手分析法がベースとなっている。

表3<sup>(4)</sup>は公定分析法である手分析法と、それに対応する自動計測器を示す。

項目	手 分 析	自動計測器	
健康項目	カドミウム シアン 有機リン 鉛 六価クロム ヒ素 純水銀 アルキル水銀 PCB	原子吸光法 前処理後ビリジンピラゾロン吸光光度法または4-ビリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 ガスクロマトグラフ法ほか 原子吸光法 ジフェニルカルバジド吸光光度法または原子吸光法 ジエチルカルバミン酸吸光光度法または原子吸光法 還元化原子吸光法 ガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ分離・原子吸光法 ガスクロマトグラフ法	電極法 電極法(逆離シアン、全シアン)、吸光光度法
生活環境項目	pH BOD COD 浮遊物質量 n-ヘキサン抽出物質 全窒素 全リン 大腸菌群数 DO	ガラス電極法 20°C、5日間放置後消費溶存酸素測定 過マンガン酸カリウム法(一部アルカリ性法) 濾過一重量法 n-ヘキサン抽出-重量法 ベルオキソ二硫酸カリウム分解後紫外線吸光光度法、硫酸ヒドラジン還元法、銅カドミウムカラム還元法 ベルオキソ二硫酸カリウム分解-モリブデン青吸光光度法 最確数による定量法 ウインクラーアジ化ナトリウム変法、ミラー変法または蕩波電極法	ガラス電極法 檢査法ほか 電位差滴定法 重量測定法 赤外線吸光光度法、乳化濁度法ほか 紫外線吸光光度法、化学発光法ほか モリブデン青吸光光度法ほか
その他	運電率 濃度 塩素 TOC TOD UV		2極電極法 透過光法、散乱光法ほか 電極法 燃焼炭酸ガス検出法ほか 燃焼酸素検出法ほか 紫外線吸光法

表3 手分析と自動計測器の測定方法の比較

Comparsion of the water-quality measuring methods used in manual analysis and in automatic measuring instruments

### 4.2 水質計測器の要素技術

環境保全のための水質計測器の難しさは、季節や天候により様々に変化するサンプルを高い精度で測定しなければならない点にある。

図8には、水質汚濁自動計測器を構成する要素技術を示す。以下に要素技術をまとめる。

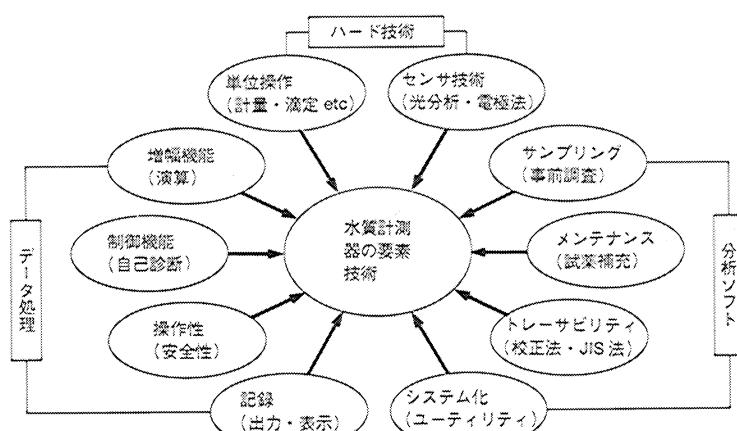


図8 水質自動計測器の要素技術  
Elemental technology of automatic water-quality monitor

### (1) 分析ソフト

水質計測器の導入に当たっては、サンプルの採取点と採取方法の決定、測定原理の選択、得られたデータの処理・解析方法、計測器の維持・管理体制、さらには、他の分析方法とのデータの比較まで全てを総合したものが分析ソフトといえる。

これらの技術は決して計測機器メーカーだけで出来るものではなく、ユーザーとメーカーとの緊密な情報交換と協調によって完成する総合的な要素技術である。

### (2) ハード技術

サンプルの採取装置から分析部までの最も基本的な技術要素で、メーカーのノーハウが結集されるところもある。とくに化学反応を利用する光分析法を利用した計測器は、サンプルや試薬の計量・添加・発色反応、滴定、洗浄などの単位操作それぞれに独自の技術の蓄積がある。一方、センサ技術は測定対象成分の検出感度の他、共存成分の妨害影響、汚れにくさなどに最も配慮がなされており、メーカー独自の考え方が重視されている。

### (3) データ処理

センサから得られた出力の平均化や演算処理などのデータ処理は、近年のマイクロエレクトロニクスの発展により目覚ましい進歩を遂げている。

最近の新しい動きとしては、他の測定データとの突合させや、計測システムの故障診断の機能を持たせ信頼性と安定性の向上を計ろうとする試みが多い。

## 5. 水質計測器の技術展開

当社が今日までに種々の水質自動計測器を開発し、製品としてフィールドにおける稼動実績を積む中から多くの技術ノウハウを蓄積している。これらをベースとして、より安定で信頼性が高く、しかも保守が容易な計測器を目指して開発してきた技術のいくつかを紹介する。

### 5.1 センサチップのディスポーザブル化

#### (1) ED センサ (pH電極)

ディスポーザブル形 pH 電極の構造を図 9 に示す。

センサ本体は、プラスチックスボディーと、耐食性に富むシール材料で構成されている。電極であるセンサチップは消耗部品と考え、著しい汚れ、感度劣化、破損などが生じた場合は、積極的に交換する。メンテナンスの容易性、ランニングコストの良さなどが好評で多くの実績を持ち、水質計測用 pH 計の主流となっている。

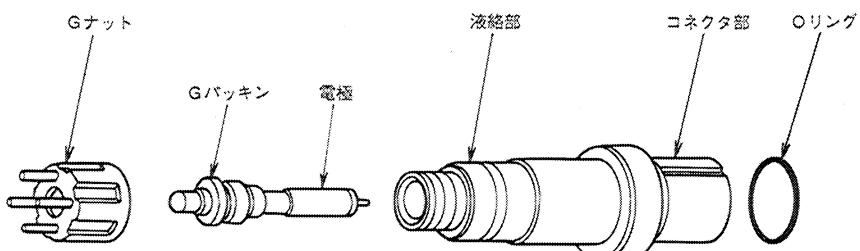


図 9 ディスポーザブル pH センサの構造  
Assembly drawing of the disposable pH sensor

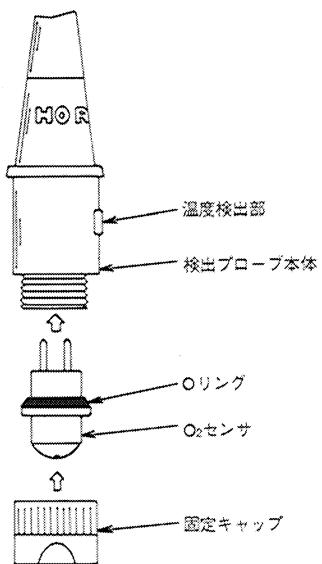


図10 ディスポーザブル DO センサの構造  
Assembly drawing of the disposable dissolved oxygen sensor

## (2) DO センサ (溶存酸素センサ)

ディスポーザブル形 DO センサの構造を図10に示す。

溶存酸素計は、下水処理場などの厳しい環境下で使用すると電極膜が汚れたり感度の劣化が生じ易く、定期的に新しい膜と交換する必要がある。

従来、膜の交換は酸素透過膜が非常に薄く、電解液の交換に熟練が必要であり、しかも膜の再生後感度が安定するまでに時間を要するなど改良の余地があった。そこで、本 DO センサはプラグイン方式を採用し、固定キャップをゆるめることによりセンサチップを容易に交換することができるようにした。

このようにセンサチップのディスポーザブル化は信頼性が高く、しかも保守が容易であるなどの利点があり、今後はフィールド用計測機器に定着していく技術の一つである。

## 5.2 汚濁に強いセル長変調方式の UV 計

UV 計は、総量規制用水質自動計測器の 1 機種で、現在 JIS 化が進められており、正式な呼称は「水質監視用紫外線吸光光度自動計測器」といい、一般には、UV 計と略称されている。UV 計は、工場排水や河川水の連続測定を行うものである。このために、測定セルの光透過窓が濁度成分、有機性汚濁物質、およびスライムなどの付着により汚れを生じ、指示誤差となるゼロドリフトを起こしやすい。

図6に示した UV 計 (OPSA-120) は、光学系にセル長変調方式を採用することによりこの欠点を解決している。

本 UV 計の測定原理を図11に示す。図11(A)は、相対する偏心した石英セルが

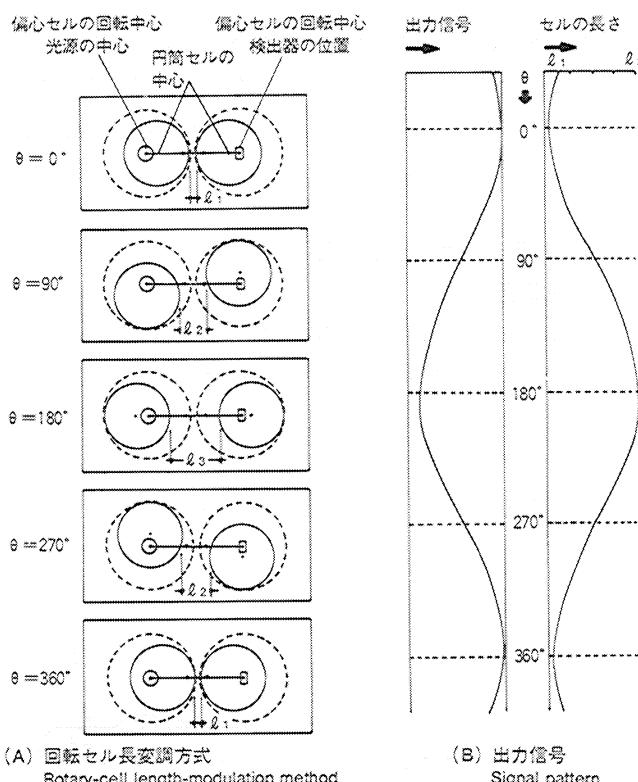


図11 OPSA-120の測定原理  
Principle of measurement for OPSA-120

回転することによって円筒間の長さ  $\ell$ 、つまりセル長が周期的に変化する様子を示す。また図11(B)は、両者が最も接近した時のセル長  $\ell_1$  と、最も離れた時のセル長  $\ell_2$  に対応し、吸光度の変化が交流信号として得られる様子を示す。ゼロドリフトの要因となる光源の光量の低下、検出器の感度の劣化、セル窓の汚れなどによる信号の変化は、交流信号に含まれる直流成分を比較器からの基準信号と比較し、得られる補正信号を主增幅器に帰還して増幅度を制御する、いわゆるオートゲインコントロール方式を採用した。本方式を採用することにより、光学的に起因する誤差要因の補正が可能となり、安定した測定値が得られるようになった。さらに、連続運転によるセル窓の汚れの蓄積を防ぐために、ワイパー方式によるセル窓の洗浄機構を採用してゼロ点の安定性を確保なものとした。

### 5.3 センサ信号の解析による構成の簡略化

全りん、フェノール、6価クロムなどの測定に用いられる光分析法は、測定物質と試薬の発色反応を利用するため、選択性に優れ、検出感度が高い特長がある。反面、サンプルと発色試薬の計量、攪拌などの前処理操作が複雑になるために、故障時の原因調査や修理作業が繁雑になる欠点もある。

図12(A)は発色試薬を用いる光分析法による水質自動計測器の構成の一例を示す。図示するように、サンプルの計量器、3コの試薬注入ノズル、攪拌用回転子が吸光度測定セルに組込まれている。図12(B)は発色操作の工程において得られる光検出器の出力パターンを解析することにより、サンプルの注入、各試薬の注入回数のカウントなどの各動作の確認や、サンプルの吸光度測定など、いくつかの異なった機能を同時に果たすことができるようとした。

このように、複雑な操作や機構を単純化することにより、計測器の信頼性が高まり、同時に保守も容易にすることができる。

### 5.4 自己診断機能を備えたインテリジェントpH計

フィールドで使われる分析機器は精度が高く、しかもだれもが容易に操作できるものでなければならない。

図13に、現場設置形の高機能pH計  $\alpha$ -900を示す。

この計器はダブルジャンクションタイプの電極と、DIN-96サイズの操作部とから成り、コンパクトながらも凝縮した機能性と優れた操作性を備えている。以下に特長的な機能を紹介する。

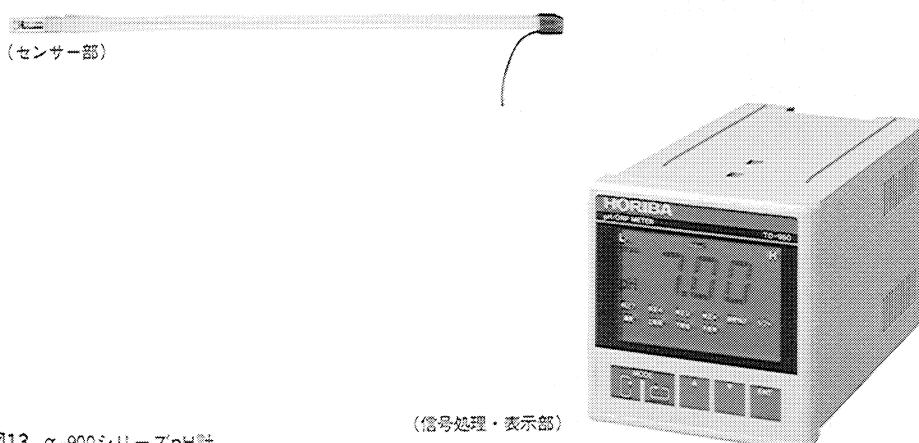
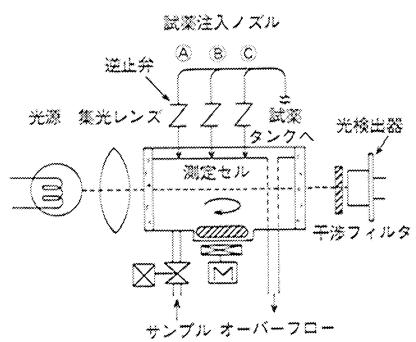


図13  $\alpha$ -900シリーズpH計  
 $\alpha$ -900 series pH meter

(A) 光学系の構成  
Configuration of optical system



(B) 信号パターン  
Signal pattern

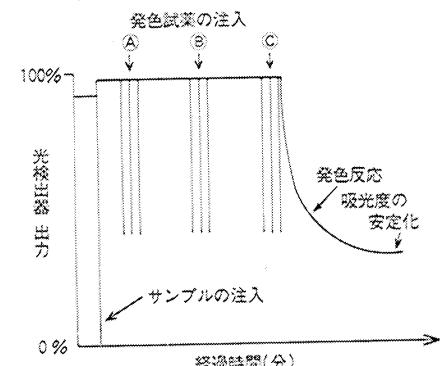


図12 光分析法水質計の構成例  
Sample configuration of a water-quality monitor using the optical analysis method

### (1) センサの破損診断機能

校正時の不齊電位、感度、応答時間からセンサの交換時期を判定したり、測定中の断線やセンサの破損を自動的に検知、警報する機能を備えている。

図14にガラス電極応答膜の破損診断の原理図を示す。<sup>④</sup>

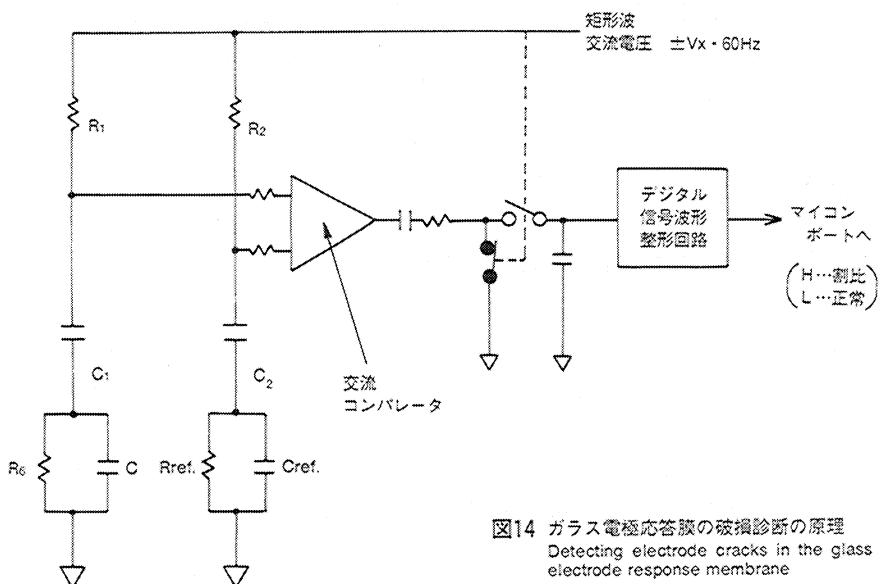


図14 ガラス電極応答膜の破損診断の原理  
Detecting electrode cracks in the glass electrode response membrane

### (2) 使い易さを追求した機能

センサ自体の信頼性の向上と同時に、以下に示す機能を備え使い易さの配慮がなされている。

- ① ワンタッチ校正
- ② 制御用比例デューティ出力
- ③ pH/ORP 計の共用、同時温度測定

## 6. 今後の技術課題

地球規模の環境保護という観点から予防保全がますます重要になっている。一方、環境用の分析機器、特に水質計測器は当社においても早くから手掛け、多く実績をあげてきたが、今後はこれらの社会的な要請を受け、より一層の技術革新を計っていかなければならぬ。

### (1) 既存技術の改良

水質計測器の普及のためには、不斷のコストダウン努力と合わせ、自己診断機能を内蔵させてより信頼性の高いデータを提供するなど既存技術の改良の積み重ねが重要となる。

### (2) 新しい先行技術の導入

近い将来の水質計測器の核となるであろう技術としてはつぎのようなものが考えられる。

- ① BOD の測定などバイオセンサによる短時間計測
- ② FIA 法（フローインジェクション法）の自動化による微量サンプルのオンライン計測

### ③ GC-MS 法（ガスクロマトグラフ質量分析法）による極微量有害有機化合物の定性・定量分析の自動化

これらの技術は、実験室的には既に使用されているものもあるが、水質自動計測器としてフィールドで使えるものの開発が期待されている。

### (3) 未来の水質計測技術

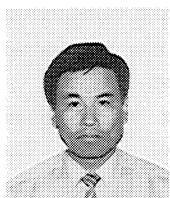
先端技術を中心として、水資源を利用する産業の規模がますます大きくなる中で、水質保全を前提とした水資源の高度利用を行う調和のとれた水利用が求められている。

未来の水質計測器は、安全性の確保の段階から一歩進んだ、『おいしい水センサ』などの快適さを評価できるようなものが求められるであろう。

また、これらのセンサから得られる情報は、例えば浄水場における前処理工程にフィードバックするなど、木目細い水処理技術の向上と合まって人間生活の快適性の追求に欠くことのできないものとなろう。

### 引用文献

- 1) 奥村知一、水質保全の現状と課題 環境技術 Vol. 19, No.1, p19~23 (1990)
- 2) 日本経済新聞 1990年(平成2年)5月17日、第2部(4)
- 3) 菅原正孝、山田健治編“広域汚染と環境対策”成文堂(水資源・環境学会叢書1)1989. p128
- 4) 平成元年度水質自動計測器高度利用事例発表会発表要旨集(1990年1月19日 東京日産港ビル)
- 5) 環境庁水質保全局水質規制課、水質モニタ及び水質テレメータ監視システム整備状況一覧  
昭和61年8月 p34
- 6) 堀井良雄、山内進、吉岡伸樹、pH計から見た水質計測の技術動向 PPM, Vol.21, No.6, p72



秋山 重之

開発本部開発2部課長  
昭和15年11月17日生  
徳島大学工学部応用化学科



