

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

コードレスpHメータ F-20シリーズ
—pHではかる—

Cordless pH Meter F-20 Series
—Measure with pH—

森 健

Takeshi MORI

(Pages28-34)

株式会社 堀場製作所

コードレスpHメータ F-20シリーズ
—pHではかる—

Cordless pH Meter F-20 Series
—Measure with pH—

森 健
Takeshi Mori

【要旨】

このほど開発した卓上型pHメータ<F-20シリーズ>は、従来のpHメータが求められている「いかに精度良く測定できるか」という要求からさらに一歩進んで、「いかに簡単にまた、いかにおもしろおかしく(たのしく)測定できるか」ということを目的として設計した、いわば次世代へのpHメータである。本稿では、本器の最大の特長であるコードレスpH測定を中心に、機器構成とその機能・特性を紹介する。

Abstract

The F-20 series, the latest table-top pH meter, frees the user from the restraints of conventional cable-linked electrodes because the electrode contains a signal transmitter. Another new concept is the user-oriented handling of function keys. This paper describes the construction and features of the F-20 series, centering on the cordless measuring function, which is this product's most exciting feature.

1. はじめに

五年ほど前からpHメータにもマイコン搭載機種が主流となり、高機能化がますます進んでおり、現在では非常にたくさんの機能がもり込まれている。そのため、かえって操作の複雑さを招き、使う人にとって煩わしくなっている場合も少なくない。

当社が最近ユーザにお願いしたpHメータへの要望事項に関するアンケートの結果では、上位に挙げられたのは計測そのものの機能に関するものより、操作性を含む周辺への要望が多かった。また、pHメータへの従来からの根強い要望は「目盛校正作業がなくせないか」、「電極のコードをなくせないか」などがある。

このほど開発した卓上型pHメータF-20シリーズは、これらの要望を踏まえいかに「おもしろおかしく(当社の社是)」測定するか、いわば次世代のpHメータの実現に一歩踏みだした製品であるものと自負している。

2. システム校正と特長

2.1 システム構成

F-20シリーズのシステム構成を図1に示す。

全体の構成は、プリンタユニットとコードレス受信ユニットが脱着可能なF-20本体、最大4チャンネル交信が可能なコードレス送信ユニット、別置型フリーアームスタンド、面倒な校正作業を全自動化した全自動校正ユニットからなり、パソコンやレコーダとの接続も可能となっている。



図1 コードレスpHメータ F-20の測定システム
Measuring system of cordless pH meter F-20

2.2 特長的な機能

(1) コードレスpH測定

pH電極とメータ本体とを結ぶコードをなくして、コードレスpH測定を可能とした。これによりサンプルを入れた容器を本体の近くに持っていく必要がなくなり、コードにひっかけてサンプルをこぼしてしまうという心配がなくなった。

また、本体1台につきコードレス電極と最大4本までの交信が可能であり、サンプルの性状に応じて電極が選べ、高精度な測定ができる。

(2) 自動校正ユニット

従来のpHメータの課題であった校正作業を全自動化した。これによってpHメータのタイマに作業開始時間を予約をしておけば、校正、洗浄工程が自動的に完了しており、朝出社と同時に測定作業が開始できる。また、測定者の不慣れによる校正誤差を生じることもない。

(3) 壁掛け式の測定

コードレス電極の採用で、図2に示すように本体を壁に掛けて測定することも可能となり、限られたスペースの研究室などを有効に活用できる。

(4) 対話形式の測定操作

F-20では、初めて漢字表示を採用した。ディスプレイに操作メッセージが順次表示されるため、OA用パソコンと同じように対話形式(図3)で複雑な測定条件の設定も容易にできる。

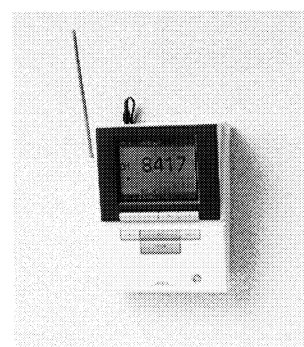


図2 壁掛け式測定
Hanging style

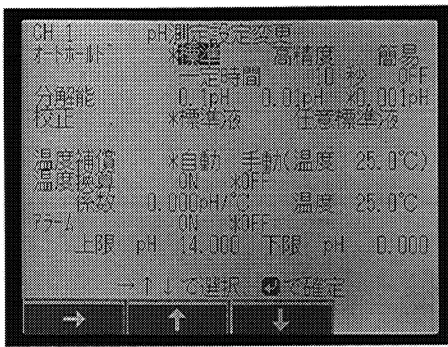


図3 対話形式による測定条件の設定
Setting of measuring condition using interactive system

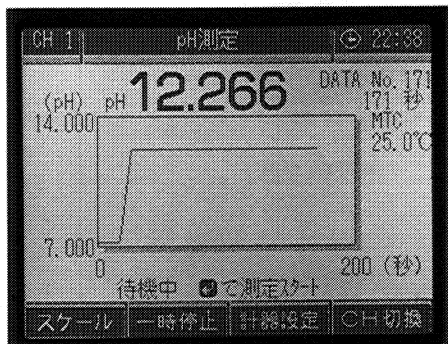


図4 測定結果のグラフィック表示
Graphic display of measuring results



図5 イオン濃度の測定
Measurement of ion concentration

*1 等温交点
液温が変わっても電極の電位が変化しない点

(5) 測定結果のグラフィック表示

近年デジタル計器が主流となっているが、測定途中経過を視覚的に把握することができるアナログ計器も根強い人気がある。グラフィック表示(図4)に切り替えると測定値がリアルタイムで画面上に順次プロットされ、測定過程がひと目で確認できるため、アナログ計器としても楽しめる。また、時間軸(X軸)およびpH測定レンジ(Y軸)はサンプルに応じて自由に設定できる。

(6) イオン測定

イオン選択性電極を接続しイオン測定モードに設定すると、pHメータからイオンメータにかわる(図5)。イオン種によって異なる等温交点^{*1}にも対応することができ、自動温度補償も可能である。

(7) 別置型フリーアームスタンド

電極スタンドは本体一体型ではなく、別置型アームスタンドを採用した。従来の一体型スタンドは、電極が円弧を描くように動き所望の位置に設定しにくかったが、別置型アームスタンドでは上下式を採用し、取扱いが非常に容易になった。

3. コードレスpH測定

3.1 内部構成図

送信部は、コードレスpH電極と送信機とで構成され、コネクタ方式で両者の脱着が容易にできる。コードレスpH電極にはインピーダンス変換回路が内蔵されており、送信機への出力は低インピーダンス化される。送信機では、電極から送られてくるpHと温度のアナログ信号を、14ビットのA/D変換器でデジタル変換しCPUに計測データとしてとりこむ。とりこまれたデータは、表示されている計器番号と誤り防止識別コードを付加したシリアルデータに変換し、高周波送信部に送られ、さらに内蔵のアンテナからメータ本体に送信される。

受信側はpHメータ本体と受信機とで構成されており、両者はコネクタ方式で脱着可能となっている。受信機では、送信されてきたデータを高周波受信部で受信してCPUへ送る。CPUでは、送られたデータの誤り防止の識別コードを解読し、正常なデータだけをpHメータのI/Oポートを通じてメータ本体に送る。

図6に内部構成図を示す。

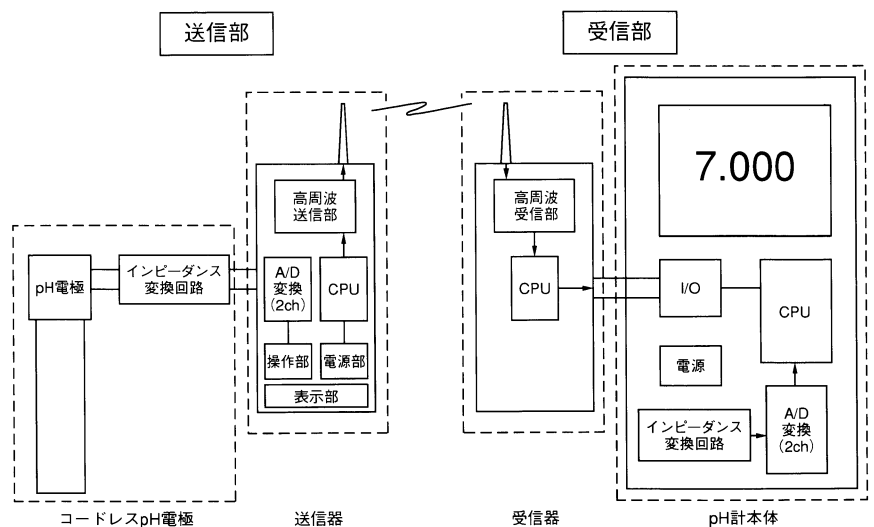


図6 F-20の通信システム構成
Diagram of F-20 communication system

3.2 送・受信機

表1に送信機の、表2に受信機の仕様を示す。

F-20シリーズの最大の特長であるコードレス化を実現するために課題となった技術的なポイントを以下に述べる。

3.2.1 微弱無線局の採用

現在、日本国内で無線制御用として利用できる無線局は、表3¹⁾に示すように、免許を要しない無線局、簡易無線局、構内無線局および、その他の無線局とに大別される。さらに、免許を要しない無線局は、使用する周波数帯域や電力により、微弱無線局、ラジコン用無線局、特定小電力無線局とに分けられる。コードレスpHメータは、その用途のほとんどが数十m²以内の実験室内で使われることを前提として、電波法上の制約を受けない微弱無線局を採用した。これにより、だれもが容易に扱うことができ、安価なコードレスpHメータを実現することができた。

形式	FW-20T
測定部	pH/温度
測定範囲	pH 0-14
温度	0-80℃
送信周波数	300MHz帯
変調方式	FM方式
伝送方式	PCM方式
送信出力	微弱電波(電波法適合)
制御方式	マイコン制御
表示部	LCD(チャンネル表示)
チャンネル数	4チャンネル (受信機1台につき送信機4台)
送信間隔	850-1100ms (設定チャンネルによる)
伝送距離	約5m (使用環境による)
電源	リチウム電池(CR2032)2個
電池寿命	約5000サンプル (30秒/1サンプル)

表1 送信機の仕様
Specifications of transmitter

形式	FW-20R
周波数	300MHz帯
制御方式	マイコン制御
チャンネル数	受信機1台につき送信機4台
伝送距離	約5m(使用環境による)
電源	DC7V-12V (pH計本体により供給)

表2 受信機の仕様
Specifications of receiver

無線局の種類別	無線局の定義等	割り当てられる周波数帯	許可される空中線電力等の最大値	無線局の免許の要否	無線従事者の配置の要否	
免許を要しない無線局	微弱無線局	原則として全周波数帯	例えば、322MHz以下の周波数を利用する場合は、無線設備から3メートルの距離における電界強度が毎メートル500マイクロボルト以下	否	否	
	ラジコン用無線局	電波法第4条第1号、電波法施行規則第6条第1項第2号及び昭和32年郵政省告示第708号(昭和5年11月24日改正:第894号)に定める無線局	13MHz帯 27MHz帯 40MHz帯	無線設備から500メートルの距離における電界強度が毎メートル200マイクロボルト以下	否	否
	特定小電力無線局	電波法第4条第3号及び電波法施行規則第6条第3項に定める無線局	400MHz帯	0.01ワット以下	否	否
簡易無線局	電波法施行規則第4条第1項第25号に定める無線局(簡易な無線通信業務を行う無線局)	27MHz帯	1ワット以下	要	要 ただし、型式検定に合格した無線設備を使用する場合は不要	
構内無線局	電波法施行規則第4条第1項第26号に定める無線局(一の構内において行われる無線通信業務を行う無線局)	400MHz帯	0.01ワット以下	要	否	
その他の無線局(固定局、陸上移動局等)	電波法施行規則第4条第1項第1号及び第2号	申請者の行う業務内容により指定される周波数	申請者の行う業務内容により指定される空中線電力	要	要	

表3 無線制御用無線局の規制の概要¹⁾
Regulations on various radio station

3.2.2 周波数300MHz帯の採用

無線通信に用いる周波数はさまざまな周波数からの影響を考えねばならない。微弱電波を用いた通信システムの送信電力と周波数の関係は図7¹⁾のように定められており、322MHz以上の周波数では出力制限が厳しくなる。

一方、フィールドでは一般民生機器、例えばTVのローカル周波数(最大291MHz)やモータや高圧電源などから生じる妨害電波からの影響を避けなければならない。これらを考慮して、コードレスpHメータでは300MHz帯を採用した。

3.2.3 チャンネル送信システム

通常連続データを複数の送信機から送信する場合には、送信周波数をそれぞれのチャンネルに応じて変更する方法が一般的である。これは、同一周波数で同時に送られた場合には、それぞれの電波が混信するためである。一方、個々の周波数が異なると、受信機側にそれぞれの周波数に対応できる回路が必要であり、また送信機の周波数も購入時に管理が必要となる。

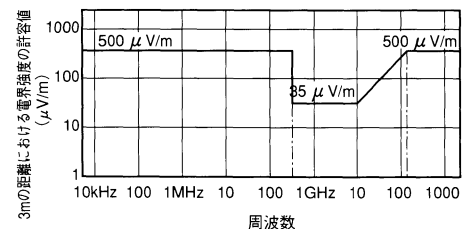


図7 微弱無線局の3mの距離における電界強度の許容値¹⁾
Allowance of field intensity at 3m from small radio station

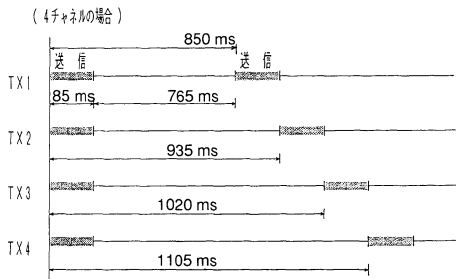


図8 多チャンネルTXランダム送信
TX random transmission with multiple channels

今回開発した4チャンネル送信システムは、受信機1台につき同一周波数の送信機と最大4台まで交信が可能である。これには、送信機の各チャンネルごとに送信間隔を変える「多チャンネルTXランダム送信」(図8)を行うことによって達成させた。

例えば、送信機をチャンネル1に設定すると、850msごとにデータは送信されるが、この850msの間にデータが送信されているのは85ms間だけで、残りの765msの間は電波は送信されていないことになる。また、送信機をチャンネル2に設定すると、同じように85ms間だけ電波は送信され、残りの850ms間は送信されない。ところで、一方のチャンネルが送信されていない間にもう一方のチャンネルを送信すれば、同一周波数でも混信せずに交信できることになる。さらに送信間隔を変えているので、ある時間に電波が重なっても、次のタイミングでは重ならないため混信することはない。

F-20シリーズではチャンネル数は、最大4チャンネルとしたが、送信間隔をさらに広げることにより、5チャンネル以上も可能である。

3.2.4 低消費電力化

コードレス電極の送信部を小型化するために電源はコイン電池を使用した。送信部の消費電力をいかに小さくするかが大きな技術的な課題となった。送信部で電力が消費される期間は、動作状態には電極入力をA/D変換している時間、電波を送信している時間、ほとんど動作をしていないスタンバイ時間の三つに分かれる。図9からもわかるように、電波を送信している間にかかなりの電流が消費されており、送信回数を減らせば電池寿命を長くすることができる。

そこで、一つの手法は無駄なデータの送信はしないようにすることである。電極から得られたある瞬間の測定値を前回の送信データと比較し、一定電圧差以下ならば、そのデータは送信しないようにする。たとえば、あるサンプルにpH電極を浸漬し、電極が安定した時点で送信を中断し、次に新たにサンプルに浸漬したとき、電位が変化すれば再び電波が送信されるようにした。このため無駄なデータを送らないため、電池の消費を抑えることができる。

この他に、回路構成も工夫して低消費電力化を図り、一回の電池交換で約5000個のサンプル(30秒/1サンプル)の測定が可能となった。

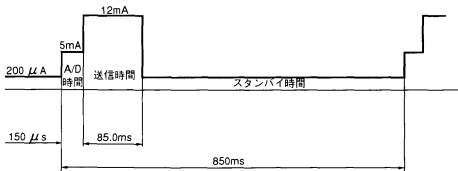


図9 送信機の動作状態と消費電力
Transmitter operation and its power consumption

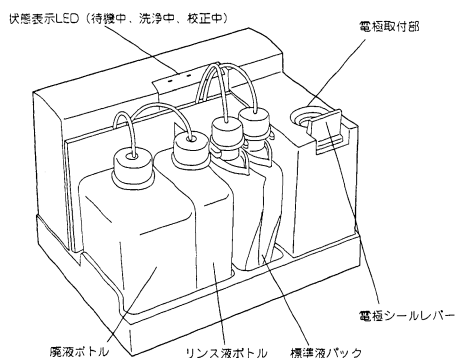


図10 自動校正ユニット
Auto calibration unit

4. 自動校正ユニット

4.1 ユニットの構成

自動校正ユニットの外観を図10に示す。

全体の構成は、標準液パック(pH 4, 7), リンス液ボトル(洗浄水), 廃液ボトルとケースで覆った制御部とに分かれている。

制御部は、モータ、ペローズポンプ、切替バルブ、チャンバなどで構成されており、ペローズの伸縮により吸引排出を行ない切替バルブにより液の切り替えを行う。

4.2 自動校正の測定精度

校正シーケンスの状態遷移を図11に示す。

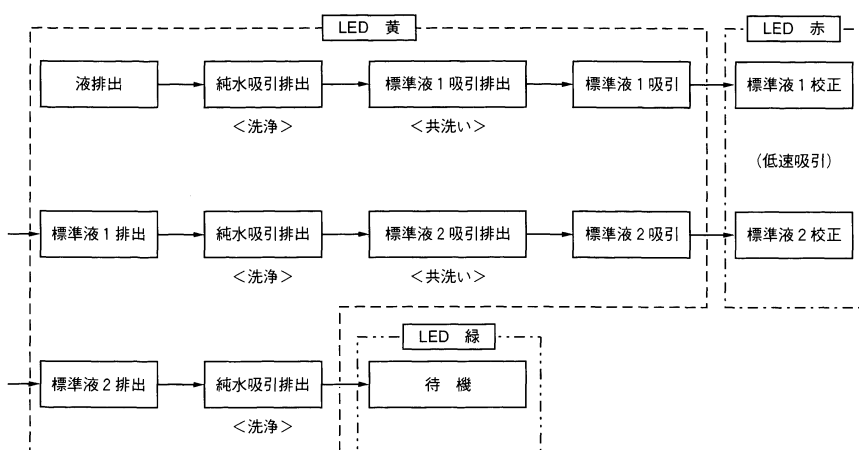


図11 校正シーケンス
Calibration sequence

まず配管に残っている液を排出してから純水で洗浄を行なう。次に標準液1 (例えば中性リン酸塩標準液, pH 7) を吸引し、共洗をしたのち排出する。さらに再度標準液1 (pH 7) を吸引し、pHメータ本体側での校正のシーケンスがスタートし、電位が安定した時点で校正工程が完了する。標準液2 (例えばフタル酸塩標準液, pH 4) についても同様の工程が繰り返されることにより、2点校正され、最後に純水で洗浄されて校正シーケンスが完了する。

標準液を自動校正ユニットで校正した場合と、手動で校正した時の測定結果を表4に示す。共洗いの工程をいれることにより、0.01pHの桁まで両者が一致している。また、自動校正ユニットで連続20回校正を行った結果では0.01pH程度の誤差におさまっており、再現性についても良好な結果が得られている。

	マニュアル校正値	自動校正値	
		共洗い前	校正時
pH 7	6.86	6.88	6.86
pH 4	4.01	4.04	4.01

表4 マニュアル校正と自動校正の指示差
Comparison data of manual & automatic calibration mode
マニュアル校正でpH 7、4校正後、自動校正シーケンスでpH 7、4測定

5. おわりに

コードレスpH測定と自動校正ユニットを中心に卓上型pHメータ F-20シリーズを紹介した。F-20シリーズは、pHメータ本体だけにとどまらずpH測定のシステム全体について考慮して開発したもので、今後のpH計測の指標になることを願っている。本稿がきっかけとなって、pH測定にたずさわっておられる方々からの一層のご指導・ご鞭撻をいただければ幸いである。

参考文献

- 1) 増田 勉, “無線制御ハンドブック”, 電波実験社(1989), p.14-15.



森 健
Takeshi Mori

科学計測開発部 主任
1982年入社
電気化学分析装置の開発に従事

コードレスタイプも加えた卓上型pHメータ F-20シリーズ

液晶画面採用の
スタンダードタイプ。

バックライト付液晶画面採用の
標準タイプ。

イオンメータ内蔵の
ハイ・スペックタイプ。

イオンメータ、プリンタ標準装備の
高性能タイプ。

F-21	F-22	F-22C	F-23	F-23C	F-24	F-24C
-------------	-------------	--------------	-------------	--------------	-------------	--------------

計量法型式承認番号	申請中			申請中		申請中	
JIS形式	JIS形式1			JIS形式0			
測定方式	ガラス電極法						
pH	表示範囲	pH-2.00~19.99			pH-2.000~19.999		
	測定範囲	pH0.00~14.00			pH0.000~14.000		
	分解能	0.01/0.1pH			0.001/0.01/0.1pH		
mV	測定範囲	±1600mV				±1999.9mV	
	分解能	1mV				0.1/1mV	
イオン濃度	表示範囲				0.00μg/L~199g/L		
	分解能				0.00μmol/L~19.9mol/L 有効数字3桁		
温度℃	測定範囲	0.0~100.0℃					
	分解能	0.1℃					
計器再現性	pH	±0.01/0.1pH			±0.001/0.01/0.1pH		
	mV	±1mV				±0.1/1mV	
	イオン				±0.5%		
使用周囲温度	0~45℃						
温度補償範囲	0~100℃						
ディスプレイ	カスタムLCD	グラフィックLCD					
入力チャンネル	1CH		4CH	2CH	4CH	2CH	4CH
レコーダ出力	pH	±700mV (pH0~14)					
	mV	±800mV (0~±1600mV)				±1000mV (0~±1999mV)	
	イオン				0~1000mV (0~199)		
	温度	0~1000mV (0~100℃)					
RS-232C				双方向			
	(ボーレート2400固定)			(ボーレート設定可能)			
プリンタユニット	オプション			標準装備			
コードレス電極	オプション	●	オプション	●	オプション	●	
全自動校正ユニット	オプション						
電源	DC9V (専用ACアダプタ使用によりAC100V 50/60Hz)						
消費電力	約1VA	約7VA	約8VA	約7VA	約8VA	約7VA	約8VA
本体寸法(W×H×D)	196.9×83.7×246.3mm		196.9×102.7×246.3mm			196.9×129.9×246.3mm	
本体重量	約1kg	約1.3kg	約1.4kg	約1.3kg	約1.4kg	約1.6kg	約1.7kg
pH標準液自動判別(5液)	●	●	●	●	●	●	●
マニュアル校正	●	●	●	●	●	●	●
自動校正	●	●	●	●	●	●	●
校正点	1~3点		1~5点				
温度補償	手動/自動			手動/自動/off(イオン)			
対話形式操作		●	●	●	●	●	●
相対mV	●	●	●	●	●	●	●
標準添加法						●	●
等温交点入力				●	●	●	●
オートホールド条件設定		●	●	●	●	●	●
温度換算	●	●	●	●	●	●	●
電極電位平滑化				●	●	●	●
測定値グラフィック表示		●	●	●	●	●	●
エラー表示	エラーNo.	エラーメッセージ					
校正日時メモリ	●	●	●	●	●	●	●
データメモリ	99個	100個					
上下限アラーム		●	●	●	●	●	●
カレンダー/クロック	●	●	●	●	●	●	●
データ統計				●	●	●	●

