

— 手引き書 —

オンライン分析におけるイオン選択性測定法



イオン電極式アンモニア(NH₄) & 硝酸(NO₃) センサー
VARiON^{®Plus} 700 IQ



セントラル科学株式会社

COPYRIGHT

原文
© 2020 Xylem Analytics Germany GmbH
Printed in Germany.

日本語版
セントラル科学株式会社
〒112-0001
東京都文京区白山5-1-3、東京富山会館ビル



(無許可で本文の全部または一部を、引用または転載することを禁止します)

オンライン分析におけるイオン選択測定法

— 目次 —

目次

1. イオン選択性測定技術の基礎	4
1. 1 測定原理	4
1. 2 ネルンストの式	5
2. 電極	6
2. 1 イオン選択性電極の構造と機能	6
2. 2 妨害イオンの影響	8
2. 3 参照電極の構造と機能	10
2. 4 温度補正	10
3. アプリケーション	11
3. 1 ISE のオンライン測定への応用	11
3. 2 硝化・脱窒の原理	11
4. イオン選択性電極とIQ センサーネット	13
5. 校正と測定	14
5. 1 校正の目的	14
5. 2 標準液を使用した2点校正	14
5. 3 基準値を使用した1点校正	14
5. 4 校正を行う上での推奨事項	15
6. 測定	15
6. 1 据え付け	15
6. 2 表記方式	15
6. 3 アンモニア測定における pH の影響	16
6. 4 実地使用	17
7. 洗浄とメンテナンス	18
8. 運転コスト	19
9. まとめ	19
10. 付録 —ネルンストの式 (Nernst equation)	20

1. イオン選択性測定技術の基礎

1.1 測定原理

未知のサンプル水中の物質濃度を求めるには、例えば光度測定法や滴定法、質量分析法といった多数の分析技術があります。イオン選択 (ISE) 電極を使用することの利点は、経済的な方法でありながら、個々の物質に対する有意なデータを得ることができるということです。これ以外の測定方法では、そのことははるかに高価な分析装置でのみできることです。イオン選択電極は電気化学電極であり、mg/L またはそれ以下のレンジで直接使用することができます。WTWは、この測定原理がオンライン連続測定においても適用できるものであることを、その製品開発の中で示してまいりました。

ISEによる分析は、いわゆる電位差測定分析法に分類されるものです。これはつまり、求める信号が電圧、より正確には電位差の形で、mV で得られるということです。

イオン選択性測定システムは基本的には、特定のイオンに作用する ISE 電極と、測定サンプル水中と一緒に浸漬される参照電極 (比較電極) とで構成されます (図1)。

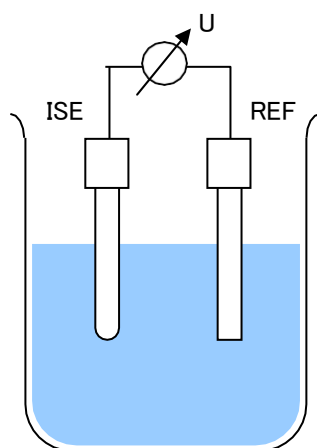


図 1 ISE (イオン選択) 電極、参照電極、および電位差計からなるイオン選択性測定システムの構成図

このような電極の組み合わせが ISE 測定技術の基本です。この測定装置は、電位差測定の条件を満たすためには高い抵抗値を保持していることが必要です。それによって測定電流値を十分低く抑えることができ、分極を起こさず、また電極を消耗から守ります。これらの理由から、電極の接続をドライに保つことが必要です。湿気は並列接続や測定妨害の原因となります。

1.2 ネルンストの式

イオン選択性電極は電気化学的な起電力を発生させますが、この起電力は測定対象イオンの濃度により影響を受けます。一方、参照電極は、測定サンプルの組成に関わりない起電力を発生させます。これら二つの起電力の差、つまりメーターが示す電位差は、ネルンスト(Nernst)の式(10章付録参照)によって以下のように表すことができます。

$$U_{\text{ion}} = U_{\text{ion}}^0 \pm S \cdot \log(\alpha_{\text{ion}}) \quad (1)$$

ここに、	U_{ion}	ISE 電極の電位
	U_{ion}^0	参照電極の標準電位
	S	電極のスロープ(対象イオンの価数により変化)
	α_{ion}	測定対象イオンの活量(mol/L)

U_{ion}^0 は測定システムに固有の値です。スロープ(係数)S は溶液濃度が変わるときに測定信号がどれくらい増加するか、または減少するかを表します。その理論値はネルンストのスロープと呼ばれ、アンモニウムや硝酸イオンの様な1価に帯電したイオンに対しては 25°Cで 59.16mV です。±の演算符号は測定対象イオンの電荷により、 K^+ の様に正に帯電した陽イオンの場合はプラス(+)に、 Cl^- の様な陰イオンの場合はマイナス(-)になります。

イオン活量 α は対象イオンの濃度(mol/L)であり、サンプル中の他のイオンの影響を考慮に入れなければならない、サンプルの影響の重要な部分です。この手引き書に示すように、校正と測定を適切に行えば、ネルンストの式を以下のような実際的な形にして適用できます。

$$U_{\text{ion}} = U_{\text{ion}}^0 \pm S \cdot \log(\beta_{\text{ion}}) \quad (2)$$

ここで β は mg/L 等の質量濃度です。

一例として図2にこの関数を示します。濃度の値は対数目盛で示されています。測定される電圧値はほとんどの場合-500mV から+500mV の範囲です。

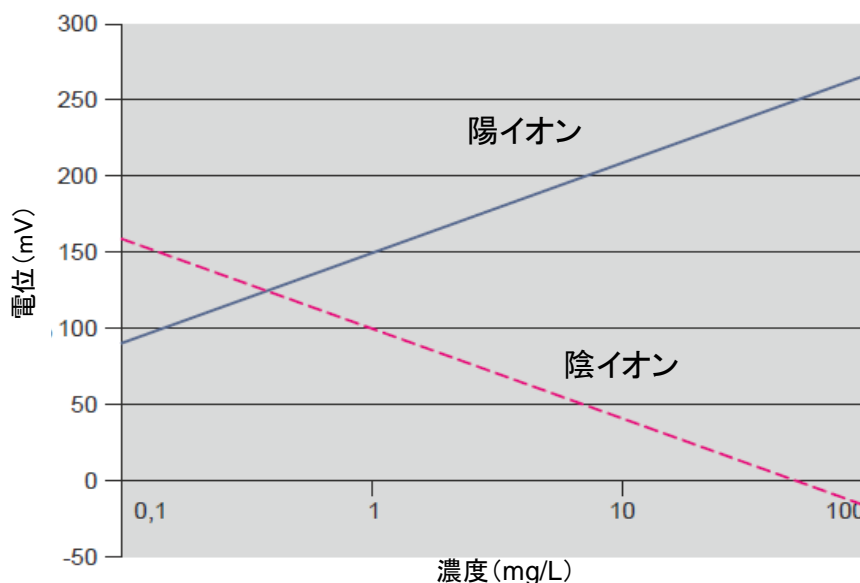


図2 陽イオンと陰イオンに対する理論校正値(ネルンストの式による)

2. 電極

2.1 イオン選択性電極の構造と機能

ISE の電極シャフトには図3に示すように選択透過性を持つ感応膜が組み込まれています。感応膜はISEにとって絶対不可欠な検出器であり、特定イオンに対する感度を保証するものです。イオン固有の電位はネルンストの式によれば感応膜の表面に形成されます。

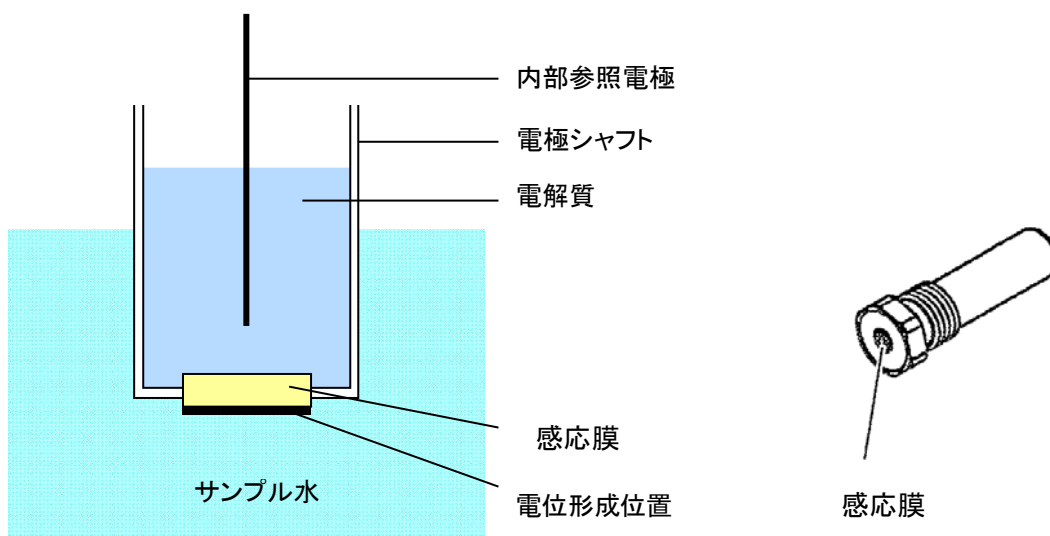


図3 イオン選択電極の構造(左:構成図 右:電極外観例)

感応膜には幾つかの種類があります。最も重要な感応膜タイプは、ガラス膜、固体膜、及び合成材膜です。それぞれの感応膜の特徴は以下の通りで

ガラス膜:

ガラス膜は最も多く使われているイオン選択膜で、pH測定に用いられています。pHの感度はガラスの薄い拡張層によっており、ここをイオンが内外に拡散していきます。

Na⁺等の他のイオンも対応するガラス膜と特別な方法で測定することができます。

固体膜:

フッ化ランタンや塩化銀、硫化銀のような難溶性塩で作られた固体膜であり、フッ化物、塩化物、硫化物、銀等を検出します。

合成材膜

ある種の合成材の膜をイオン選択性物質の吸収に使うことができます。いわゆるイオノフォアを添加した可塑剤を含むPVCは各種イオンの測定に使われています。

図2に示した理論カーブは、実際には図4に示すような特性を示します。

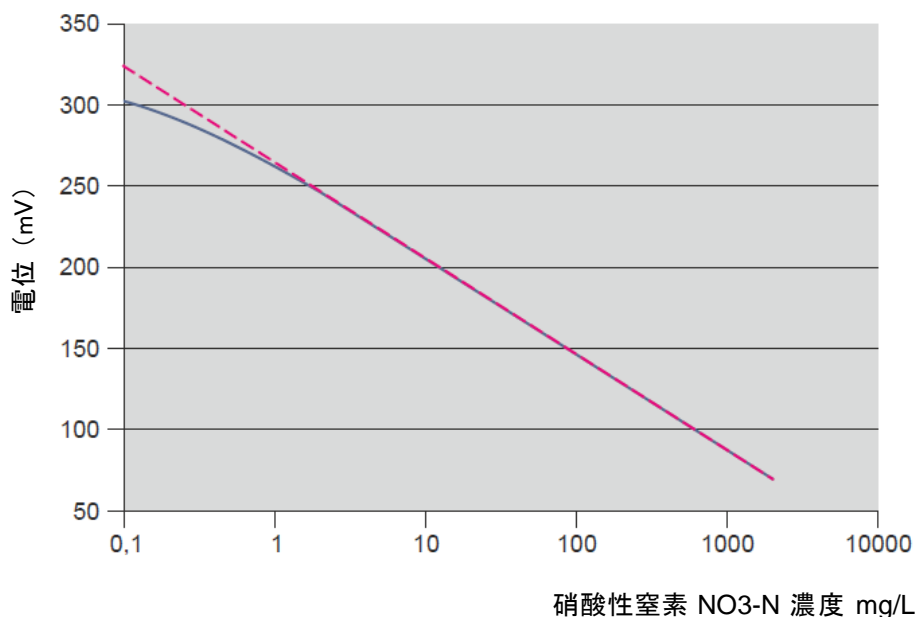


図4 硝酸イオン ISE の実際の特性曲線(実線)とネルンストの式による理論曲線(波線)

硝酸性窒素 1mg/L 以下の濃度範囲において、実際の特性曲線は理論値直線からの相違が出てきます。この濃度域では電極の応答性は測定パラメータに対してあまり強く応答しなくなります。WTW の測定システムにおいては、この影響は自動的に補正される様に設定されています。濃度がさらに低くなれば、ISE 電極は測定対象イオンに対して応答しなくなります。このときの値が検出限界であり、その値は電極のタイプで変わります。また妨害イオンの存在によっても変わってきます。

排水処理プラントで必要な作業のためには、アンモニウム電極と硝酸電極が有用です。さらにカリウムおよび塩化物用の電極が補正用に用いられています(2. 2章参照)。これによってアンモニウムと硝酸測定のアプリケーション範囲を広げることができます。

2.2 妨害イオンの影響

ほとんどのケースにおいて、イオン選択電極は一つのイオンだけでなく、他のイオンに対しても応答します。これらのイオンのことを妨害イオンと称します。アンモニウム選択性電極の場合、カリウムが妨害イオンになります。これはカリウムが化学的に似た応答を示すからです。ネルンストの式はこういった条件を加味して書き換えることができます(10章の付録参照)。拡張ネルンストの式で示されている選択性係数は、妨害の度合いがどれ程強いかを示すパラメータです。 $K_{\text{means, interf}} = 0.2$ という値は、妨害イオンによって、測定対象イオンの濃度に 0.2 を掛けたのと同じ電位が生じることを意味します。もし $K_{\text{means, interf}} = 0.01$ であれば、妨害イオンが測定対象イオンの濃度と同じ測定値を示すようになるには、妨害イオンの濃度は 100 倍高くなければならないことを意味しています。

VARiON[®]Plus700IQでアンモニウムを測定する場合、カリウムが存在する条件で NH₄-N だけを測定したら以下の様に過大に測定されてしまいます。

カリウム濃度	アンモニウム測定値の上昇
昇10mg/L	0.7mg/L
50mg/L	3.4mg/L

このカリウムによる影響は補正により正すことができます。このために妨害イオン濃度も測定して、測定データの評価に含めることが必要です。VARiON[®]Plus700IQにはそのためのオプションが提供されます。図5は、カリウム濃度に対する NH₄-N の測定値と真値とのずれを示しています。カリウムに対する補正機能を付ければ NH₄-N に対する濃度特性曲線は、カリウムが含まれない場合の特性曲線に一致します。

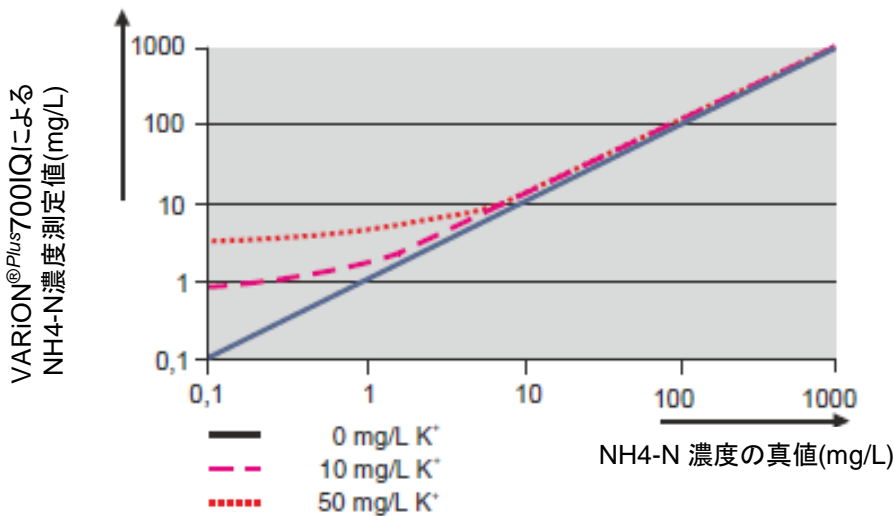


図5 アンモニア測定に及ぼすカリウムの影響

無視できないレベルの妨害があるかどうかは基本的に測定対象イオンと妨害イオンの濃度比で決まり、個々のケースで検討しなければなりません。濃度 20mg/L のカリウムは 3mg/L のアンモニウム測定においては重要ですが、100mg/L のアンモニウムにおいては無視することができます。

同じ事がVARiON[®]Plus700IQで硝酸イオンを測定する場合の塩化物イオンによる妨害にもあてはまります。

塩化物濃度	硝酸イオン測定値の上昇
100mg/L	0.7mg/L
500mg/L	3.6mg/L

塩化物による硝酸測定の影響を図6に示します。

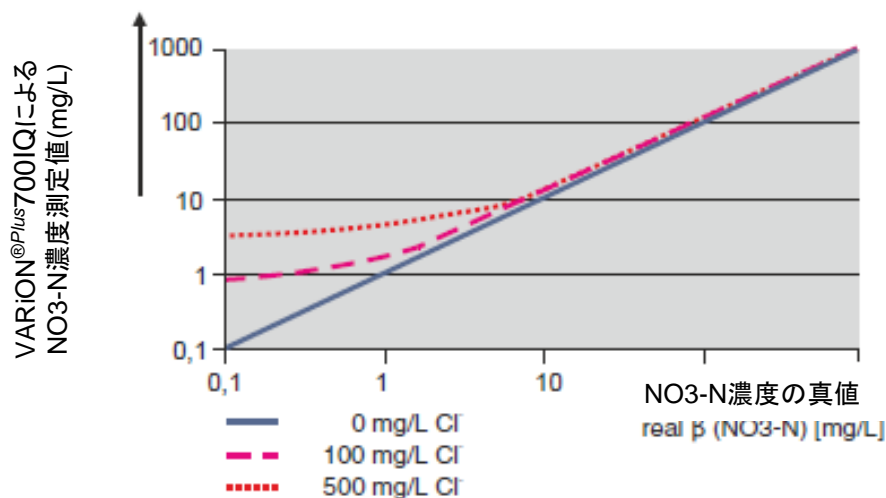


図6 硝酸測定における塩化物の影響

妨害イオン濃度が分かっている場合、その測定対象イオンに対する影響を考慮に入れることができます。妨害イオンの存在によって、補正されていない測定値が必要な精度範囲を超えた影響を受けている場合、このことは常に考慮されるべきことです。

測定条件が緩やかにしか変化しない、またはほとんど変化しないのであれば手動での補正も可能です。変化が速くて大きいのなら自動補正を推奨します。「手動補正」とは、校正周期間における妨害イオン濃度をユーザーが測定システムに手動で入力することを意味します。「自動補正」とは、妨害イオン測定電極を付加して測定システムがこれを自動的に測定し、その測定結果を測定対象イオン濃度の評価に反映させることを意味します。

妨害イオンであるカリウムと塩化物を ISE で測定すること自体も、他のイオン(アンモニウムイオンまたは硝酸イオン)によって影響を受けます。しかしながら、この測定妨害の影響は選択係数の違いにより無視することができます。

電極の測定プロセスとは関係ありませんが、その化学的特性によって特別な特徴を示す他の測定パラメータもあります。例えば pH は電極が測定するアンモニウムと、電極が測定しないアンモニア間の平衡(解離度)に影響します(6. 3項参照)。必要であれば、pH を測定してその影響を補正することができます。

2.3 参照電極の構造と機能

海面が標高の基準となるように参照電極の電位が ISE 電極の基準電位になります。この電位は参照電極の電解質とサンプル水の中の限られた部分に生成し(図7参照)、メーターは内部参照電極によりこの電位を測定します。この限定された部分は通常、ジャンクションと呼ばれる多孔質の材質により安定化されています。サンプル水とよく接触するように別の構造のものもあり、例えばセラミックや繊維質、ガラス基材等を用いています。

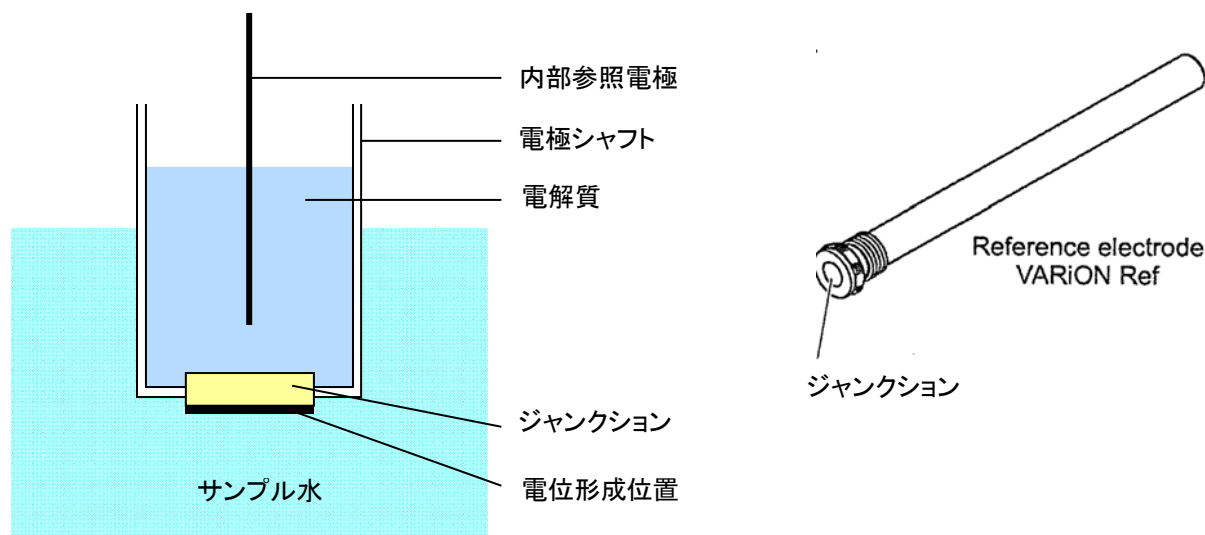


図7 参照電極(左:構造図 右:VARiON Ref型)

測定に使われるうちに、参照電極の電位は浸出、経年変化、被毒等によって徐々に変化していきます。この変化は校正によって調整することができます。これが時々校正しなければならない基本的な理由でもあります。

ジャンクションは、いわゆる拡散電位に対しても関係しています。拡散電位はこのジャンクション部分に存在する種々のイオンの拡散速度が異なるために発生します。これを完全に無くすことはできませんが、VARiON参照電極は適切な構造により、広範囲で安定性を保つことができます。サンプルマトリクスも役割を果たしており、校正時に考慮する必要があります(第5章参照)。

2.4 温度補正

ISE 電極による測定は温度による影響を受けます。例えばスロープ S は温度によってかなり影響されます(10章付録 -ネルンストの式(Nernst equation) 式(2)参照)。したがって、WTW のプロセスシステムには温度センサーが組み込まれています。温度の測定値が校正中または測定中であっても出力計算に自動的に組み入れられます。

3. アプリケーション

3.1 ISE のオンライン測定への応用

ISE 選択性電極はラボ分析においては長い間使われてきています。ラボ分析においては、イオン活性の違い(10章付録参照)や拡散電位の影響はイオン強度調整剤(緩衝液)を添加することによってなくすことができます。

この測定技術をオンラインで使用しようと思えば、自動的に行わねばなりません。つまりサンプル調整と測定ステップを自動化することが必要です。しかしながら、このためにはかなり複雑な装置が必要になります。

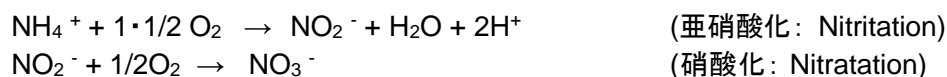
WTW はそのような複雑さを要せず、また長期間使用することができるように ISE 技術とその取り扱いを強化しました。VARiON^{®Plus}700IQは良心的な価格で信頼できる測定システムをご提供致します。いわゆる現場設置型システムであり、テストサンプルを直接測定し、またサンプル水を遠く離れた測定場所までポンプで送水する必要はありません。

今日、VARiON^{®Plus}700IQは主として、排水処理プラントにおける水浄化プロセスの管理に使われています。DO 測定を補い、更に効果的な排水浄化と、硝化・脱窒の分野での省エネの達成が可能になります。

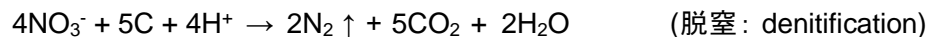
3.2 硝化・脱窒の原理

排水処理プラントでの生物学的浄化ステップの第一の目標は、排水の有機炭素負荷を減じることです。今日では有機窒素負荷も減じることが求められています。

VARiON^{®Plus}700IQを使えば、活性汚泥槽で起きている硝化および脱窒プロセスを監視しコントロールすることができます。硝化(Nitrification)は二つのステップで行われます。最初のステップは「亜硝酸化 Nitritation」と呼ばれており、ここではニトロソモナス(nitrosomonas)菌の作用で、アンモニウムが酸化されて亜硝酸(nitrite)に変わります。二つめのステップ(硝酸化 Nitratation)では、亜硝酸が硝化バクテリアの作用で硝酸(Nitrate)に変わります。



酸素が欠乏し、還元剤としての炭素が存在する条件下では以下の様に窒素ガスが生成し、大気中に放散して行きます。



排水処理プラントにおいて窒素を減少させるにはいくつか異なったやり方があります。図8は間欠硝化・脱窒の原理を表しています。硝化と脱窒のプロセスが同じ処理槽の中で交互に行われます。有機炭素の除去は、これらの硝化・脱窒プロセスとは独立して同時に行われます。

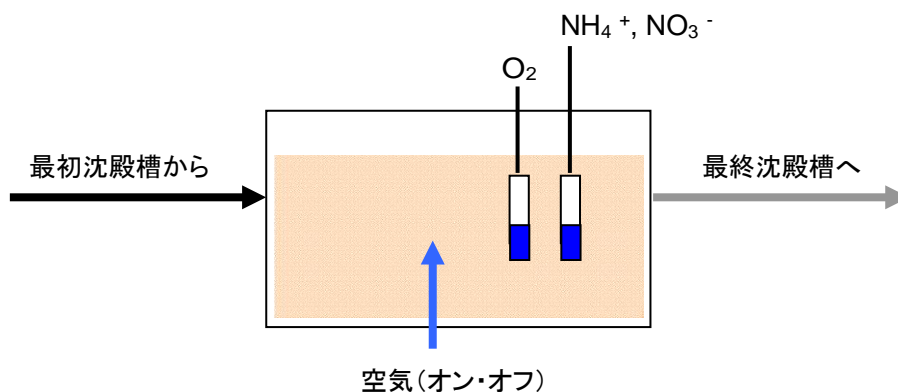


図8 活性汚泥槽における間欠交互運転

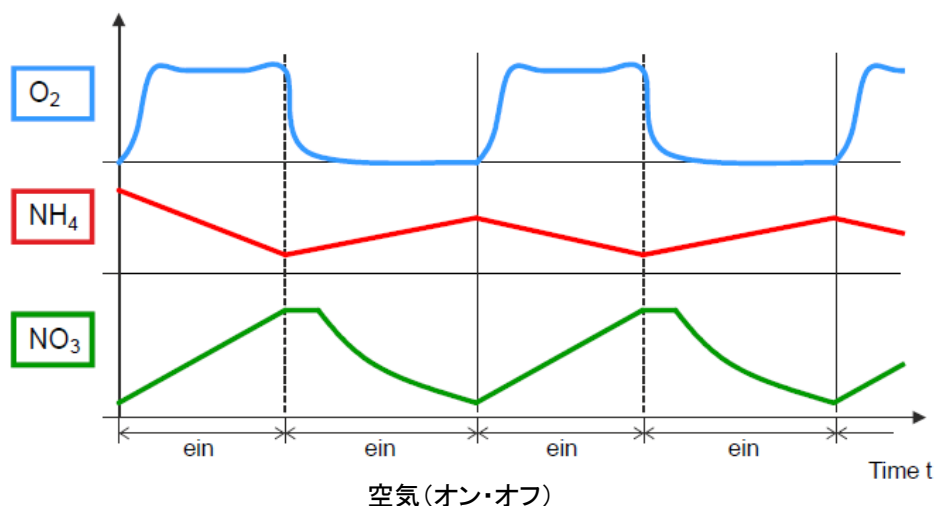


図9 間欠曝気による窒素除去 -DO、アンモニア、硝酸の濃度変化パターン

間欠硝化・脱窒の運転では、図9に示すようにはじめに DO 濃度が、活性汚泥槽の曝気によって上昇します。この結果、硝化が進行します。アンモニウム濃度が減少し、硝酸濃度が上昇します。脱窒工程では条件が逆になります。硝酸が消えてしまったらすぐに、プロセスがまた繰り返されます。

アンモニウムと硝酸に対する電極を用いてプロセスをモニタリングすることの有用性が示されています。これによって、排水の浄化プロセスの最適化を行うことができます。例えば DO 濃度制御の送気オン・オフの切り替えポイントを、アンモニア値を基準に調整することです。プラントのコントロールに対する考え方は、常に、プラントの運転安全性を保障するものでなければなりません。測定パラメータの選定は、プラント全体の浄化プロセスとそれぞれの測定作業に基づき最も適したものでなければなりません。最も頻繁に使われる値をメインパラメータとして用い、他のパラメータは制御目的に使います。

硝化プロセスと脱窒プロセスは個別の処理槽の中で行うこともできます。これらのプロセスは前脱窒または後脱窒として行われますが、どちらの方法をとるかはそれぞれのプラントの条件によります。測定および制御パラメータとしてのアンモニウムと硝酸は全ての方法において共通であり、現場設置型センサーで監視することができます。

4. イオン選択性電極とIQ センサーネット

イオン選択性電極は実際の使用に適した保護筒の中に組み込む必要があります。VARiON^{®Plus}700IQ、AmmoLyt^{®Plus}700IQ、NitraLyt^{®Plus}700IQセンサーがこれを可能にしました。

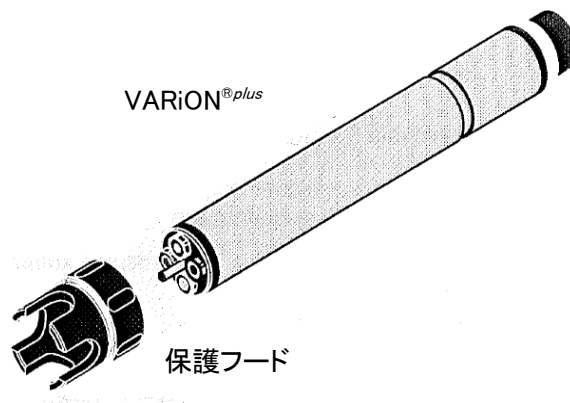


図10 VARiON^{®Plus}700IQ

VARiON^{®Plus}700IQは、WTW が提供するIQ Sensor Net センサープログラムの一部です。VARiON^{®Plus}700IQは、イオン選択性 (ISE) 電極を使って、メインパラメータとしてのアンモニウムおよび硝酸を測定します。測定妨害イオン (カリウムまたは塩化物) の一つを補足的に測定し、測定結果を補正するために使われます。参照電極が組み込まれ、全ての ISE 測定値に対して共通の基準値として使われます。

アンモニウム測定用センサーAmmoLyt^{®Plus}700IQおよび硝酸塩測定用センサーNitraLyt^{®Plus}700IQは、VARiON^{®Plus}700IQと同じ原理で動作します。ただし、それぞれの補正を含む2つのメインパラメータのうちの一つのみを対象としています。この説明書にはVARiON^{®Plus}700IQセンサーについてのみ記載されています。

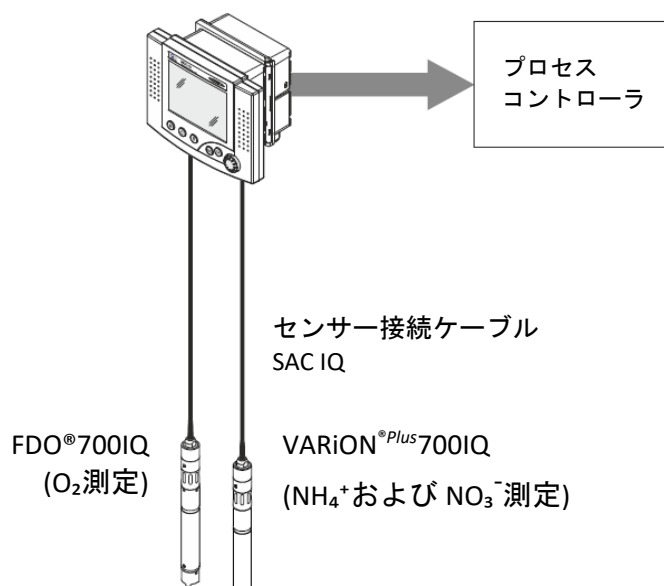


図11 活性汚泥槽運転制御用 IQ Sensor Net システムの構成

IQ Sensor Net は電源が接続されたセンサーシステムを提供します。センサーパラメータは中央で調節でき、複数のセンサーがプラント全体に配置されていても測定値をターミナルのディスプレイに表示させることができます。ISE 電極の付いた VARION®*Plus*700IQは、アンモニウムまたは硝酸、あるいは両方のセンサーのセンサーネットに組み込まれているシステムの構成単位です。測定内容により、システムは VARION®*plus* K、または VARION®*plus* CI 補正電極により補完することができます。

5. 校正と測定

5.1 校正の目的

他の測定システムと同様に、ISEシステムは時々校正する必要があります。この手順は、システムの操作性を証明します。経年劣化によって変化する可能性のあるセンサー特性、および生の測定値から濃度値を計算するために使用されるセンサー特性を決定します。校正データにより、電極の洗浄または最終的な電極の交換に関する情報を得ることができます。

ISEの利点を活用するには、直接電位差測定で作業すること、つまり、測定サンプルを操作せずに測定サンプル中における電極の信号を使用することが理にかなっています。

測定動作を保証するために、次の2つの校正手順が使用されます。

- 標準液を使用した2点校正
- 基準値を使用した1点校正

5.2 標準液を使用した2点校正

式(3)に見られるように、イオン濃度の対数と測定された電圧の間には直線関係があります。この関係を説明するには、2つの電圧濃度値のペアで十分です。したがって、Sおよび U_{ion}^0 の値を決定するには、センサーを2つの異なる標準液に連続的に浸すだけで十分です。これらの標準液は、ISE測定の条件に特に適合させる必要があります。他の目的で使用される標準液をここで使用すると誤った校正結果を引き起こします。全項目同時校正用標準液は、VARION®*Plus*700IQなどのマルチパラメータシステムで利用できます。妨害イオンの影響が考慮されます。

初めて校正するときは、 U_{ion}^0 値が参照点として保存されます。これ以降のすべての校正は、その時点で決定された U_{ion}^0 値と、現時点の差をドリフト電圧として出力します。25°C条件に標準化されたスロープとドリフト電圧は、測定システムの状態を示します。汚染により、調整動作が遅くなり、スロープ値が低下する可能性があります。これが洗浄によって改善されない場合、例えばイオノフォアの減少による膜の劣化も原因である可能性があります。スロープの限界値が低下している場合は、ISEを交換する必要があります。ドリフト電圧の発生は、主に参照電極の経年劣化によって引き起こされます。ドリフト電圧が有効範囲外の場合は交換する必要があります。

校正を成功させるためには決められた手順に従うことが大切です。ISEを標準液によりコンディショニング、その調製液の処分、標準液温度の適合および測定値の安定化です。標準液を正しく使用することは、手順を早めることに繋がります。

2点校正は測定対象イオンに対して定められた濃度の標準液を用いて行います。校正はマトリックスの条件、即ち、サンプル組成と、実際のテストサンプル中におけるイオン活性及び拡散電位に対するサンプル組成の影響を再現することはできません。何故ならこれらの条件はアプリケーションごとに異なり、また時間と共に変化するものだからです。基準値を使用した1点校正でマトリックス調整が可能です。

5.3 基準値を使用した1点校正

基準値を使用した1点校正は、マトリックス調整用です。これは、各2点校正の後に実行されるか、または随時単独で実行できます。この校正手順の間、センサーは標準液ではなくテストサンプルに浸漬してあります。

同時に、対象とする項目の現在の値を測定しているとき、第二の別の測定手順で決定します。これには通常、吸光度測定が使用されます。サンプルマトリックスの調整は、2点校正からのスロープを維持しながら U_{ion} 値に対して行われます。このメリットは、校正中にすべてのマトリックス効果が含まれることです。手動で補正する必要がある妨害イオンが存在する場合は、それらの濃度も測定して測定システムに入力する必要があります。

5. 4 校正を行う上での推奨事項

2点校正は通常、制御目的で例えば月1回以上のより広い間隔で実行します。1点校正についても、サンプルの組成が大幅に変化したと思われる場合、その期間内に実行する必要があります。1点校正時はセンサーをサンプル槽内に置いたまま、非常に簡単に行うことができます。

比較値をサンプリングするときは、すぐに測定を行うか、サンプルが安定していることを確認してください。サンプルには微生物が含まれているため、アンモニウムと硝酸塩の値は非常に急速に変化します。

6. 測定

6. 1 据え付け

センサーの設置場所は、測定されたデータが求める課題に対して代表となる場所であるべきです。据え付けはそれぞれの条件次第であり、現場毎の要求条件に対して調整することが必要です。鎖に提げて自由に揺動させる設置方法が、固定設置より優れます。その方が、センサーが槽内で動くことができ、それによってある程度自浄作用を期待することができます。洗浄システムを使う場合は圧縮エアの供給が必要です。



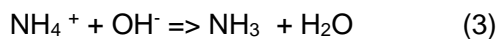
図12 活性汚泥槽に設置した VARiON®Plus 700 IQ

6. 2 表記方式

測定データの表示および保存は異なった方法で行うことができます。アンモニウム濃度はアンモニウム値 NH_4^+ 、またはアンモニア性窒素 NH_4-N のいずれかで示すことができます。使っている表記方式を知っておくことが大切です。アンモニウムのパラメータの場合、分子量が似ているので混同していてもはっきりしません。硝酸のパラメータでは違いははっきりします。10mg/L の硝酸 NO^- イオン濃度は、わずか 2.3mg/L の硝酸性窒素 NO_3-N 濃度に相当します。

6.3 アンモニア測定における pH の影響

サンプル水の pH 値はアンモニウム NH_4^+ とアンモニア NH_3 の化学平衡に影響します。



pHが7より高くなると、pHの上昇と共にサンプル中のアンモニウム (NH_4^+) の比率が減少し、アンモニア (NH_3) の比率が増加していきます。 NH_3 はアンモニウム電極では検出されません。

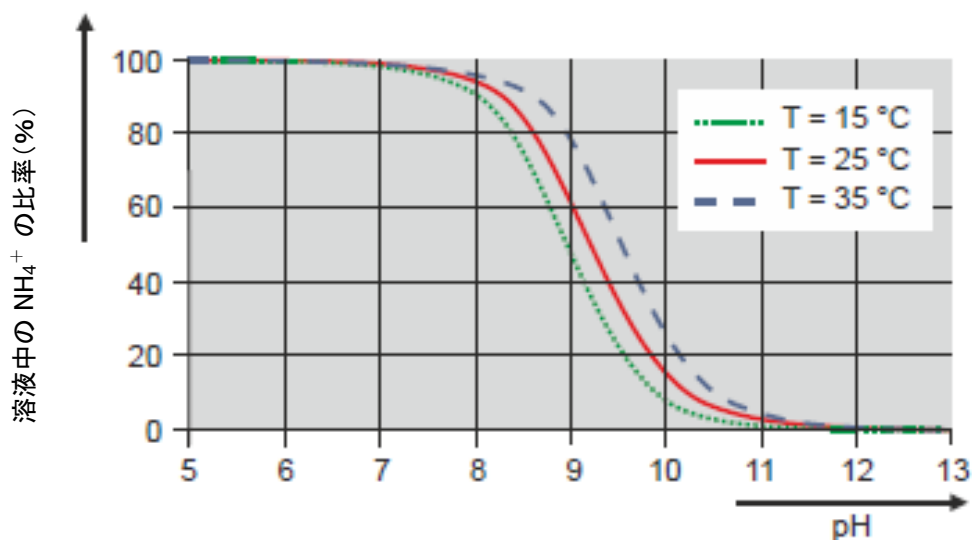


図13 アンモニアの平衡

pH7以上のテストサンプル中での測定においては pH 値の影響を補正することが必要です。このような補正は、例えば pH 測定を追加する等、より高度のプロセスコントロールにより行うことができます。

pH が少し高い程度であれば、必要であれば校正手順において考慮に入れることができます。

6. 4 実地使用

図14は、アンモニウム測定を例として ISE センサーでオンライン測定した場合のデータの即時有用性を示すものです。

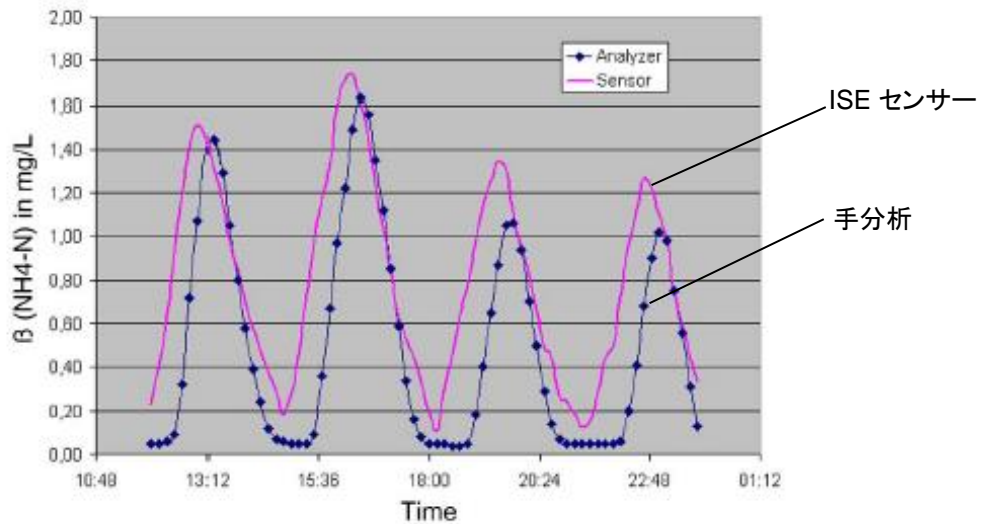


図14 ISE センサー(連続線)と手分析(ドット線)によるアンモニウム測定

ISEの現場設置型システムは、サンプル水を準備する手分析よりも測定対象水の変化をより素早く結果が得られることが示されています。この例での時間遅れは約 15 分です。

このようなシステムがどれ位安定しているかが図15に示されています。この例では硝酸イオンのオンライン測定が手分析の結果と比較されています。

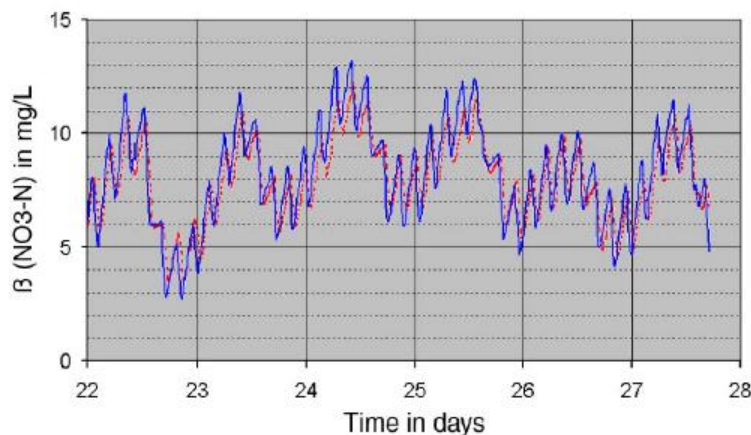


図15 ISE センサー(連続線)と手分析(破線)による硝酸イオン測定比較(センサーの再校正無し)

ISE センサーシステムは測定開始時(day 0)に調整を行いました。オンラインセンサーと手分析の結果は電極の再校正を行うことなく、良く一致しています。

7. 洗浄とメンテナンス

スラッジを含むサンプル測定では汚れが問題になります。センサーを安定して使える状態に保つために洗浄装置を用いることが奨められます。WTW の他のセンサーと同様に、VARiON®*Plus*700IQは、水中で間欠的に圧縮エア洗浄を可能にする CH 洗浄ヘッドを装着することができます。



図16 左:CH 洗浄ヘッド (VARiON®*Plus*700IQにねじ込み装着)
右: 運転中電極部を清浄に保ちます

この洗浄方法は、合成素材の電極には十分な洗浄方法です。固形物で汚れた電極の場合、付属の研磨ストリップでメンブレンを研磨する必要がある場合があります。

このため電極を保管するときは、標準液で湿った状態に保つ必要があります。

8. 運転コスト

ISE 測定技術でのフィードバック制御により活性汚泥槽への送気量を最適化することができます。ブローは有機炭素と窒素負荷を分解するために必要な分だけ運転されます。これによりエネルギーコストが節減できます。ISE 測定システムを導入するための費用は短期間で回収することができます。

9. まとめ

VARiON^{®Plus}700IQは活性汚泥槽での最も重要な二つのパラメータを測定します。すなわち、アンモニウムと硝酸イオンです。DO 測定と併せて、排水浄化プロセスコントロールにおける全ての重要なパラメータの測定が可能です。VARiON^{®Plus}700IQの優位点は、応答が迅速であることと、現場設置測定によるリアルタイムデータが得られるということです。サンプルを移送したり準備したりということが必要ありません。全てのセンサーを IQ Sensor Net を介してプラントのコントロールシステムに組み入れることができます。

VARiON^{®Plus}700IQは自動的に温度補正が行われ、またその測定原理上サンプル水の着色や濁度に影響されることはありません。サンプルマトリクスに関わる測定への影響は1点校正によってなくすることができます。測定妨害イオンであるカリウムと塩化物も VARiON^{®Plus}700IQによって自動的に補正されます。

VARiON^{®Plus}700IQは取り付けられた電極の種別を自動的に認識します。補正用電極を取り付ければ、妨害イオンに対して自動的に補正を行います。電極は長寿命で、必要に応じて簡単に交換することができます。

一般にVARiON^{®Plus}700IQを活性汚泥槽に用いれば、プロセスを最適化でき、それによって測定システムに対する費用と運転コストを低減させ、電力をより効率的に使用できるようになります。同時に、排水処理施設からの最終放流水水質が改善され、都市下水処理料金の削減につながります。

10. 付録 – ネルンストの式 (Nernst equation)

ISE においては、測定対象のイオン濃度と電圧の関係は以下に示すネルンストの式によって表わされます。

$$U_{\text{ion}} = U_{\text{ion}}^0 \pm S \cdot \log(\alpha_{\text{on}}) \quad (\text{A1})$$

ここに、	U_{ion}	ISE 電極の電位
	U_{ion}^0	参照電極の標準電位
	\pm	演算符号(+:陽イオン、 -:陰イオン)
	S	電極のスロープ(対象イオンの価数により変化)
	\log	常用対数
	α_{on}	測定対象イオンの活量(mol/L)

陽イオンにおいては正のスロープ、陰イオンにおいては負のスロープになります。スロープ S は正確には以下のように定義されます。

$$S = 2.303(RT/ZF) \quad (\text{A2})$$

ここに、	R	ガス定数(8.314 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
	T	絶対温度(K)
	Z	イオンの価数
	F	ファラディ定数(96,485C·mol ⁻¹)

温度の影響は明らかです。スロープの理論値(ネルンストのスロープと呼びます)は1価に帯電したイオンに対しては 25°Cで 59.16mV です。[2.303 x 8.314 x 298.13/ (1 x 96,485) x 10³ = 59.16mV]
つまり、測定対象イオンの活量(=濃度)が 10 倍になると、電極電位は 59.16mV 増加します。

妨害イオンのことを考慮に入れるには、式(A1)の常用対数の括弧内の引数は、妨害イオンの活量(α_{interf})に、妨害イオンの測定対象イオンに対する無次元の選択性係数 $K_{\text{ion, interf}}$ を掛けた値を測定対象イオンの活量に加える修正を行います。

$$U_{\text{ion}} = U_{\text{ion}}^0 \pm S \cdot \log(\alpha_{\text{on}} + K_{\text{ion, interf}} \cdot \alpha_{\text{interf}}) \quad (\text{A3})$$

妨害イオン濃度とその選択係数を乗じたイオン活量は測定対象イオンの濃度として有効です。活量係数は溶液の全イオン濃度に依存して変わります。非常に大きく希釈された溶液(理想溶液)では活量係数は1であり(このとき活量=濃度)、濃度が高くなるにつれて小さくなります。実際の溶液中での相関は非常に複雑であり、活量係数の値を知ることは困難です。従って、本書の校正および測定の手順の項目で述べた様に適切な方法を講じる必要があります。