Technical Information

FLEXA シリーズ
プロセス用 pH 計
（測定システム・応用編）

TI 12B07A03-02

目　次

1. FLEXA の概要 3
2. FLEXA のシステム構成 4
   2.1 4 線式液分析計　FLXA402 4
   2.2 2 線式液分析計　FLXA202/FLXA21 6
3. ホルダ 10
   3.1 投げ込み形ガイドパイプ（PH8HG） 10
   3.2 潜漬形ホルダ（PH8HS） 11
   3.3 潜漬形ホルダ（防爆形）（PH8HSF） 11
   3.4 流通形ホルダ（PH8HF） 11
   3.5 流通形ホルダ（防爆形）（PH8HFF） 12
   3.6 引き上げ形ホルダ（HH350G） 12
   3.7 傾斜形フロートホルダ（PB350G） 12
   3.8 垂直形フロートホルダ（PB360G） 12
4. 洗浄装置 13
   4.1 変換器での自動洗浄の設定 13
   4.2 超音波洗浄装置 14
   4.3 ジェット洗浄装置 16
   4.4 ブラシ洗浄装置 16
   4.5 薬液洗浄装置（オートクリーン） 17
5. FLEXA の機能および特長 19
   5.1 ワンタッチ校正 19
   5.2 異常診断 19
   5.3 校　正 19
      5.3.1 2 点校正 20
      5.3.2 1 点校正 20
   5.4 pH 検出器の温度補償 21
   5.5 測定液の温度補正（純水用） 22
   5.6 液アースについて 23
   5.7 検出器のインピーダンスチェック 23
6. 特殊条件下での pH 測定 25
   6.1 高アルカリ下における pH 測定 25
      6.1.1 アルカリ性溶液での特性劣化のメカニズム 25
      6.1.2 アルカリ溶液中における pH 値の温度依存性 25
   6.2 電流が流れている液の pH 測定 26
   6.3 低イオン濃度溶液（純水）の pH 測定 27
   6.4 電極にコーティングが起こる場合の pH 測定 28
   6.5 高圧力下での pH 測定 29
   6.6 有機溶剤含有液の pH 測定 29
      6.6.1 油分含有水の測定 29
      6.6.2 水溶性有機溶剤の測定 29
7. pH の自動制御 30
8. 保　守 35

YOKOGAWA
横河電機株式会社

記載内容は、お断りなく変更することがあります。

TI 12B07A03-02
2006. 06　初版（YK）
2020. 01　4 版（YK）

8.1 定期保守 35
8.1.1 電極洗浄 35
8.1.2 標準液校正 35
8.1.3 pH 検出器への KCl 溶液補給 35
8.2 トラブル防止のための点検と保守 36
8.2.1 液分析計の乾燥状態の点検 36
8.2.2 液分析計の透明窓部の点検 36
8.2.3 接液部シール用 O リングの点検 36
8.2.4 超音波洗浄子の腐食の有無点検 36
8.2.5 KCl 溶液補給チューブの点検 36
8.3 故障対策 37
Technical Information 改訂情報 38

1. FLEXAの概要

近年のデジタル技術・通信技術の進展などにより、各種機器のデジタル化・情報化が進むと同時に、新素材が持つ高い機能を生かして、コンパクトで扱いやすい製品の開発が可能になってきました。
FLEXA シリーズは、従来の P/H セル、PH Σの実績を踏まえ、さらに新技術を付加して、多様化するユーザニーズに応えるため開発された製品です。FLEXA シリーズは、(1) 設計の基本を扱いやすさにおき、(2) 多様なアプリケーションへの対応と、(3) メンテナンスビリティを確保しつつ、(4) コストパフォーマンスの良さを目標として開発された製品です。

FLEXA シリーズの特長は、以下の通りです。

(1) 検出器ボディに耐食性・耐熱性でテフロンに匹敵し、機械的強度に優れているエンジニアリングプラスチックのライトンを使用した「一般用 pH 検出器」以外にも幅広いアプリケーションに対応できるよう各種の pH 検出器を用意しています。
(2) マイクロプロセッサ搭載の液分析計は、pH 測定中も検出器の異常を監視できます。また、3 種類の標準液のテーブルを内蔵していますので、ワンタッチで校正ができます。そのほか、標準液校正などの日常操作は、ケースを閉じたまま行えますので、悪天候の時に操作が必要な場合でも絶縁劣化などの心配がありません。
(3) プロセス用分析計においては、実プロセスでの長期安定性は最も重要な項目です。
広範なアプリケーションに適切に対応するため、検出器を保持するホルダおよび洗浄の方式も豊富に用意しています。
アプリケーション条件に適したホルダおよび洗浄装置を選択していただくことで、信頼性が高く、保守性に優れた測定システムの構築が可能となります。

この技術資料「測定システム・応用編」は、プロセス用 pH 計を初めて取り扱う方から経験豊富なエキスパートの方までを対象に、pH 測定システムとその応用について述べてあります。

2. FLEXAのシステム構成

FLEXA シリーズには、下記の 2 つのシステムがあります。

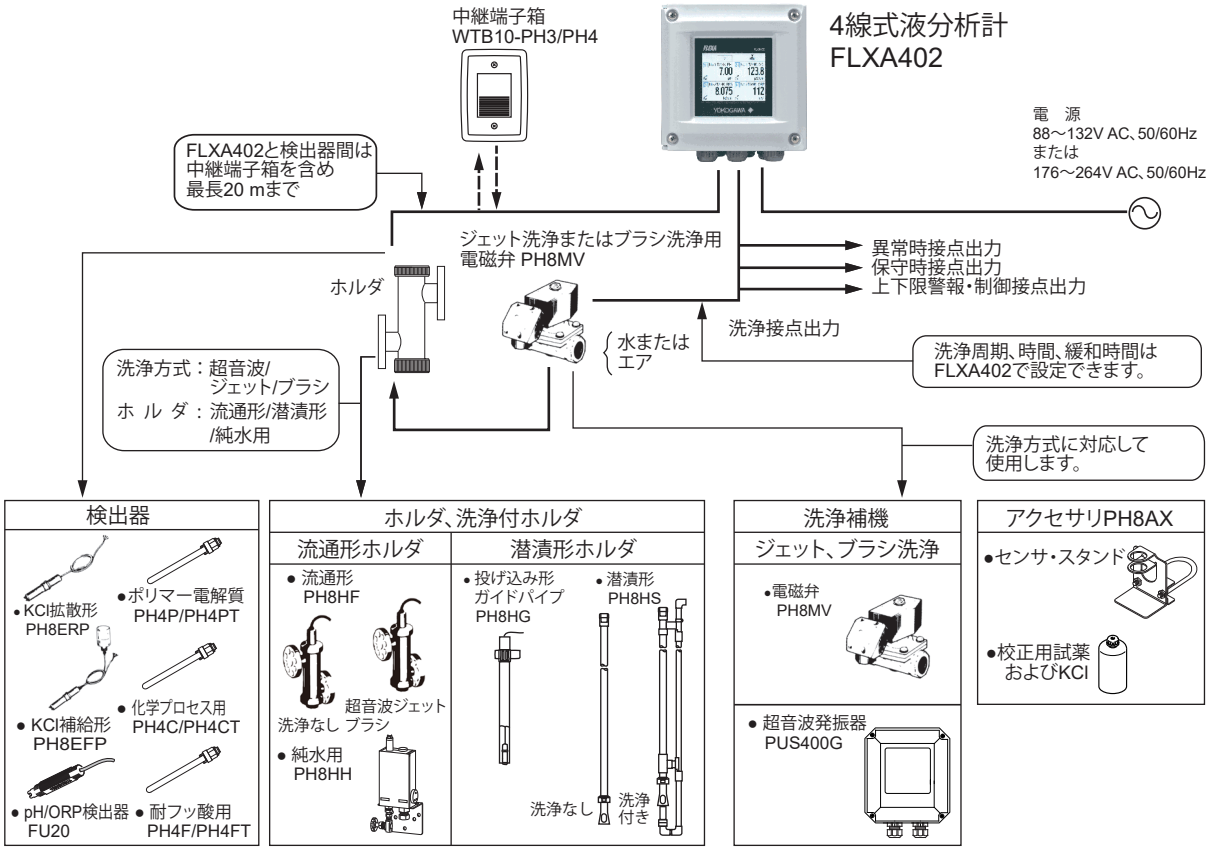
(1) 中規模排水処理装置および一般用の pH 測定システム用として「4 線式液分析計」

(2) 大規模計装および防爆が必要な pH 測定システム用として「2 線式液分析計」

- 洗浄装置は「4 線式液分析計」および「2 線式液分析計」に取り付けできます。
- 防爆計装は「2 線式液分析計」でできます（FLXA202 のみ）。
- 計量法検定付が必要な場合は、「4 線式液分析計」または「2 線式液分析計」を選び、かつ pH 検出器は「KCl 補給形 pH 検出器」を指定してください。

2.1 4線式液分析計 FLXA402

4 線式液分析計 FLXA402 を使用したシステムです。以下はそのシステム構成例です。

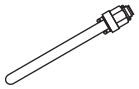
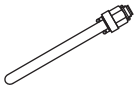
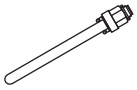
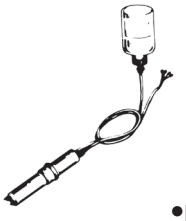


特長

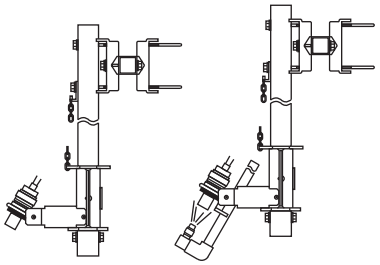
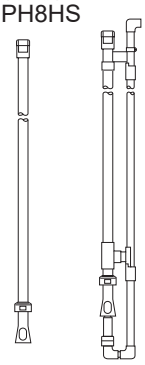
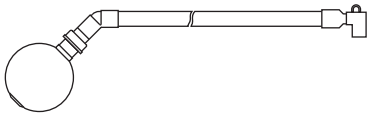
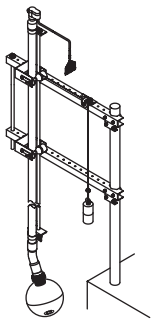
- pH 測定中も検出器の異常を監視できます。
- 標準液の自動校正はワンタッチです。
  3 種類の標準液テーブルを内蔵していますので、自動校正が簡単にできます。
- 標準液での自動校正時に電極の特性劣化を自動でチェックします。
- 日常操作はケースを開けなくても行えます。
  雨天のときでもケースの蓋を開けないで標準液校正などの日常保守操作ができますので、絶縁劣化の心配がありません。
- 伝送信号のレンジは、スパン 1 pH 以上なら現場で任意に設定可能です。
- 洗浄タイマ機能が内蔵されています。
- 接点出力機能を豊富に内蔵しています。

4線式液分析計システムの構成（一般用）

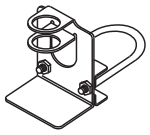
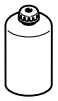
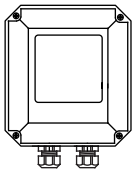
<table>
<tr><th>検出器</th><th>ホルダ、洗浄付ホルダ</th><th>pH変換器</th></tr>
<tr>
<td>
● KCl拡散形
PH8ERP

● ポリマー電解質
PH4P/PH4PT
 
● 化学プロセス用
PH4C/PH4CT
 
● 耐フッ酸用
PH4F/PH4FT
 
●KCl補給形
PH8EFP
 
●pH/ORP検出器
FU20

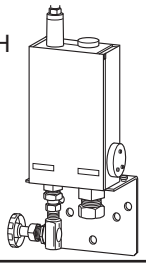
</td>
<td>
● 投げ込み形
ガイドパイプ
PH8HG

● 引き上げ形ホルダ
HH350G
<無洗なし> <ジェット洗浄付き>
 
● 潜漬形
PH8HS
 
洗浄なし 洗浄あり
● 傾斜形フロートホルダ
PB350G
 
● 垂直形フロートホルダ
PB360G
 
● 流通形
PH8HF

洗浄なし

洗浄あり
</td>
<td>
● 4線式液分析計
FLXA402
</td>
</tr>
<tr>
<td>
アクセサリ
PH8AX
● センサ
スタンド
 
●校正用試薬
およびKCl
 
</td>
<td>
洗浄補機
●超音波発振器
PUS400G
 
</td>
<td></td>
</tr>
</table>

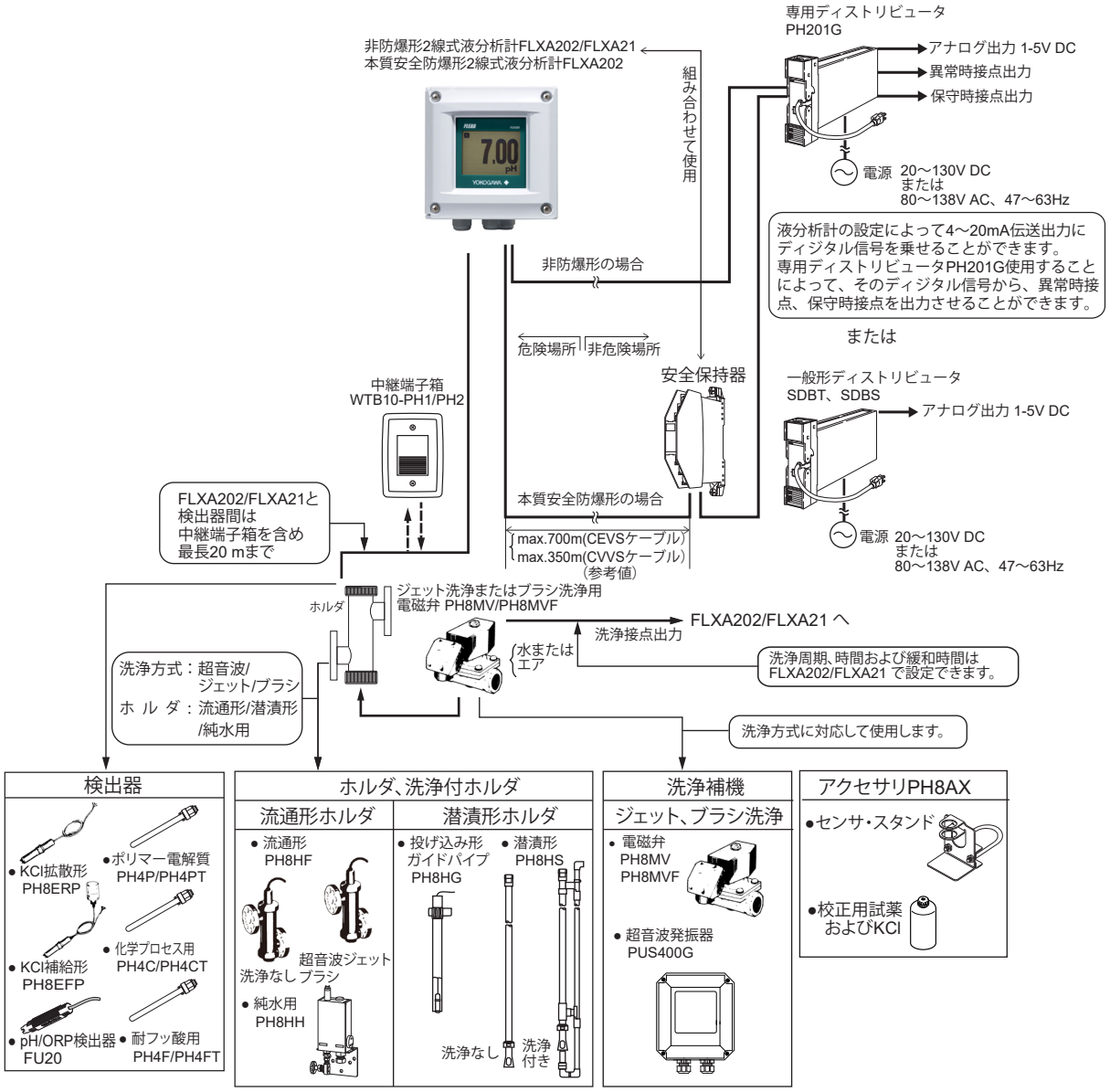
4線式液分析計システムの構成（純水用）

<table>
<tr><th>pH検出器</th><th>ホルダ</th><th>アクセサリ</th><th>pH変換器</th></tr>
<tr>
<td>
● 純水用
PH8EHP
</td>
<td>
● 純水用
PH8HH
 
</td>
<td>（一般用と同じ）</td>
<td>
● 4線式液分析計
FLXA402
</td>
</tr>
</table>

F0201.ai

2.2 2線式液分析計 FLXA202/FLXA21

2 線式液分析計 FLXA202/FLXA21 を使用したシステムです。一般形 FLXA202/FLXA21 と防爆形 FLXA202 があります。以下はそのシステム構成例です。



特長

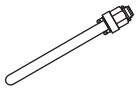
- pH 測定中も検出器の異常を監視できます。
- 標準液の自動校正はワンタッチです。
  3 種類の標準液テーブルを内蔵していますので、自動校正が簡単にできます。
- 日常操作はケースを開けなくても行えます。
  雨天のときでもケースの蓋を開けないで標準液校正などの日常保守操作ができますので、絶縁劣化の心配がありません。
- 洗浄タイマ機能が内蔵されています。
  専用ディストリビュータと組み合わせれば、洗浄用電磁弁の駆動接点を得られます。

2線式液分析計システムの構成（一般用、非防爆形）

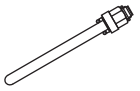
検出器

- KCl拡散形 PH8ERP

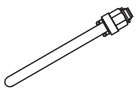
- ポリマー電解質 PH4P/PH4PT



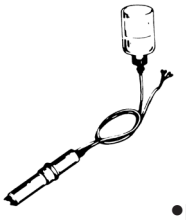
- 化学プロセス用 PH4C/PH4CT



- 耐フッ酸用 PH4F/PH4FT



- KCl補給形 PH8EFP



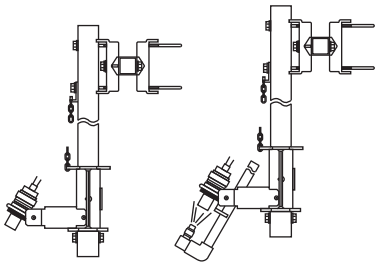
- pH/ORP検出器 FU20

ホルダ、洗浄付ホルダ

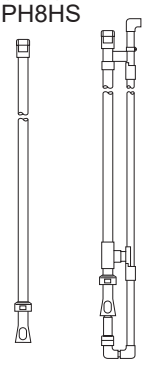
- 投げ込み形 ガイドパイプ PH8HG

- 引き上げ形ホルダ HH350G

<無洗なし>　<ジェット洗浄付き>

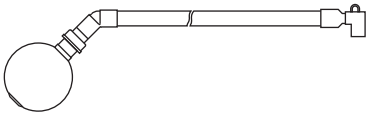


- 潜漬形 PH8HS

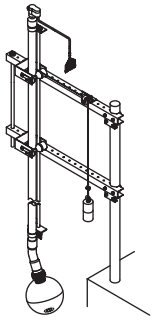


洗浄なし　洗浄あり

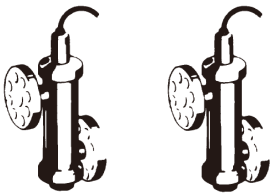
- 傾斜形フロートホルダ PB350G



- 垂直形フロートホルダ PB360G



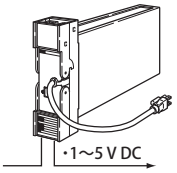
- 流通形 PH8HF



洗浄なし　洗浄あり

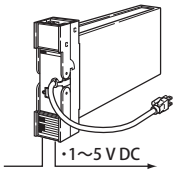
ディストリビュータ

- 専用 ディストリビュータ PH201G



・ホールド接点出力
・洗浄接点出力
・異常時接点出力

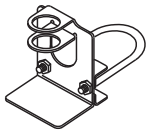
- 一般形 ディストリビュータ SDBT、SDBSなど



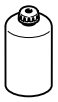
アクセサリ

PH8AX

- センサ スタンド

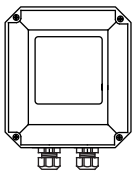


- 校正用試薬 およびKCl



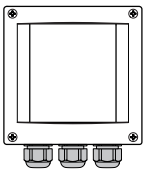
洗浄補機

- 超音波発振器 PUS400G

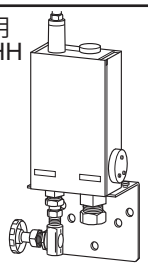
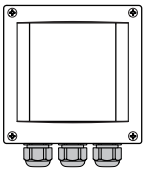


2線式液分析計

- 2線式液分析計 FLXA202/FLXA21



2線式液分析計システムの構成（純水用、非防爆形）

pH検出器	ホルダ	アクセサリ	2線式液分析計	ディストリビュータ
● 純水用 PH8EHP	● 純水用 PH8HH 	（一般用と同じ）	● 2線式液分析計 FLXA202/FLXA21 	（一般用と同じ）

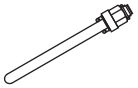
F0202.ai

2線式液分析計システムの構成（一般用、防爆形）

検出器

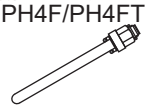
- KCl拡散形 PH8ERP

- ポリマー電解質 PH4P/PH4PT



- 化学プロセス用 PH4C/PH4CT

- 耐フッ酸用 PH4F/PH4FT



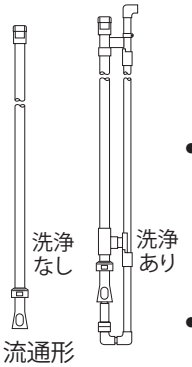
- pH/ORP検出器 FU20

- KCl補給形 PH8EFP

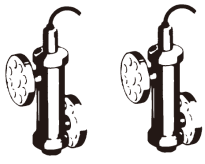
ホルダ、洗浄付ホルダ

- ガイドパイプ PH8HG

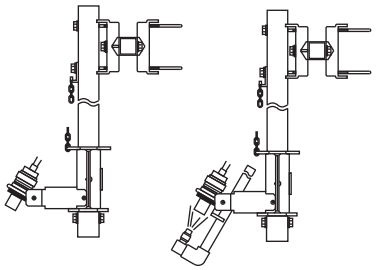
- 潜漬形 PH8HS/PH8HSF



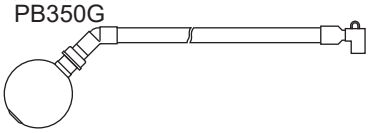
- 流通形 PH8HF/PH8HFF



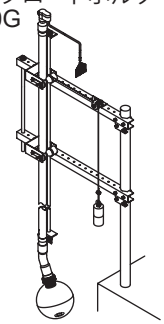
- 引き上げ形ホルダ HH350G



- 傾斜形フロートホルダ PB350G

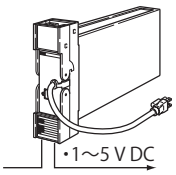


- 垂直形フロートホルダ PB360G



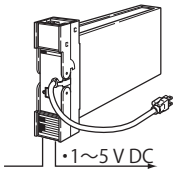
ディストリビュータ

- 専用ディストリビュータ PH201G

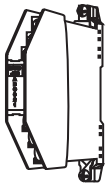


・ホールド接点出力
・洗浄接点出力
・異常時接点出力

- 一般形ディストリビュータ SDBT、SDBSなど



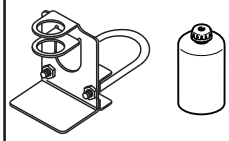
安全保持器（バリア）



アクセサリ

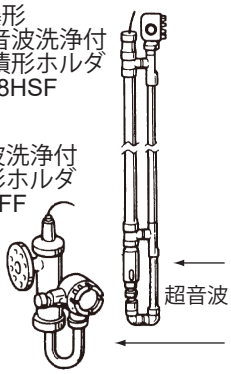
PH8AX

- センサスタンド
- 校正用試薬およびKCl



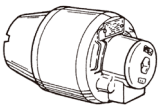
超音波洗浄付ホルダ

- 防爆形 超音波洗浄付潜漬形ホルダ PH8HSF
- 防爆形 超音波洗浄付流通形ホルダ PH8HFF



洗浄補機

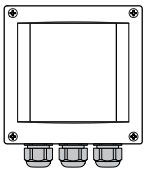
- 防爆形超音波発振器 PH8USF



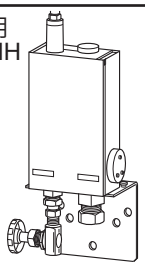
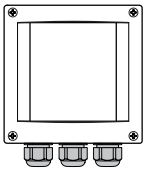
- アラームボックス PH8AL

2線式液分析計

- 2線式液分析計 FLXA202

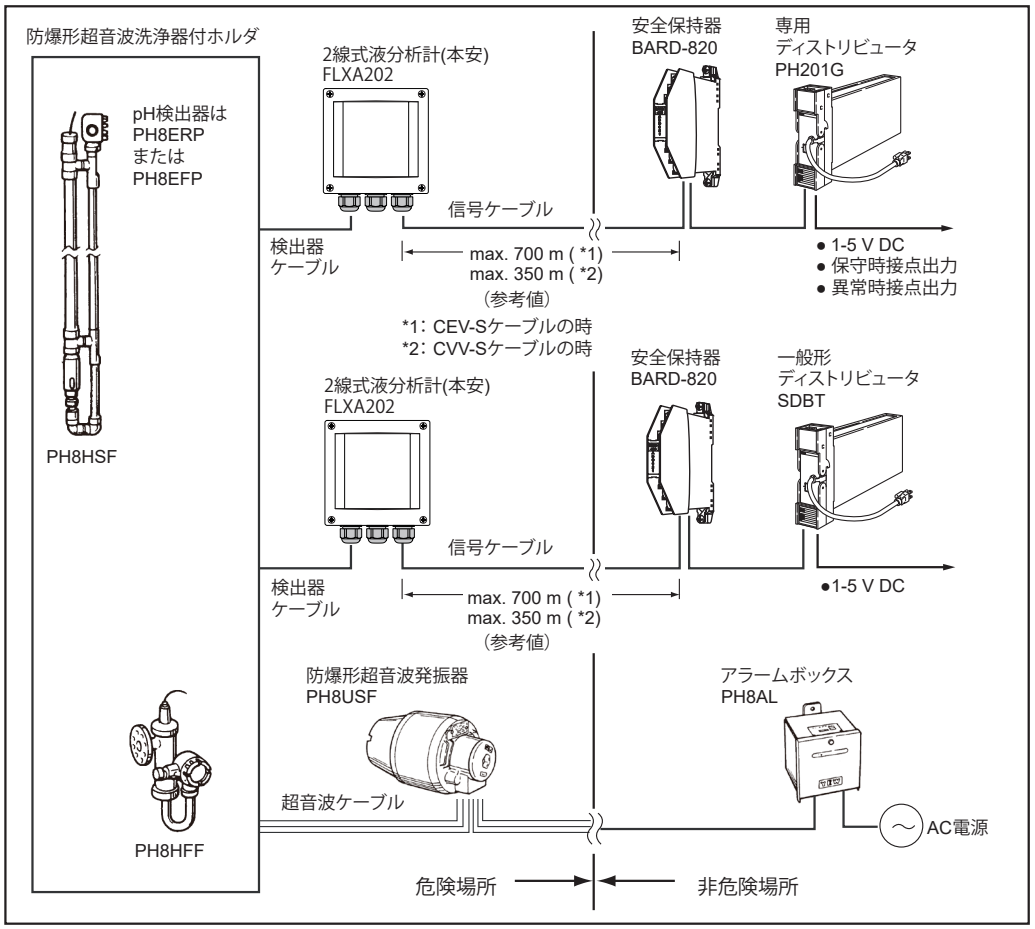


2線式液分析計システムの構成（純水用、防爆形）

pH検出器	ホルダ	アクセサリ	2線式液分析計	ディストリビュータ・安全保持器
• 純水用 PH8EHP	• 純水用 PH8HH 	（一般用と同じ）	• 2線式液分析計 FLXA202 	（一般用、防爆形と同じ）

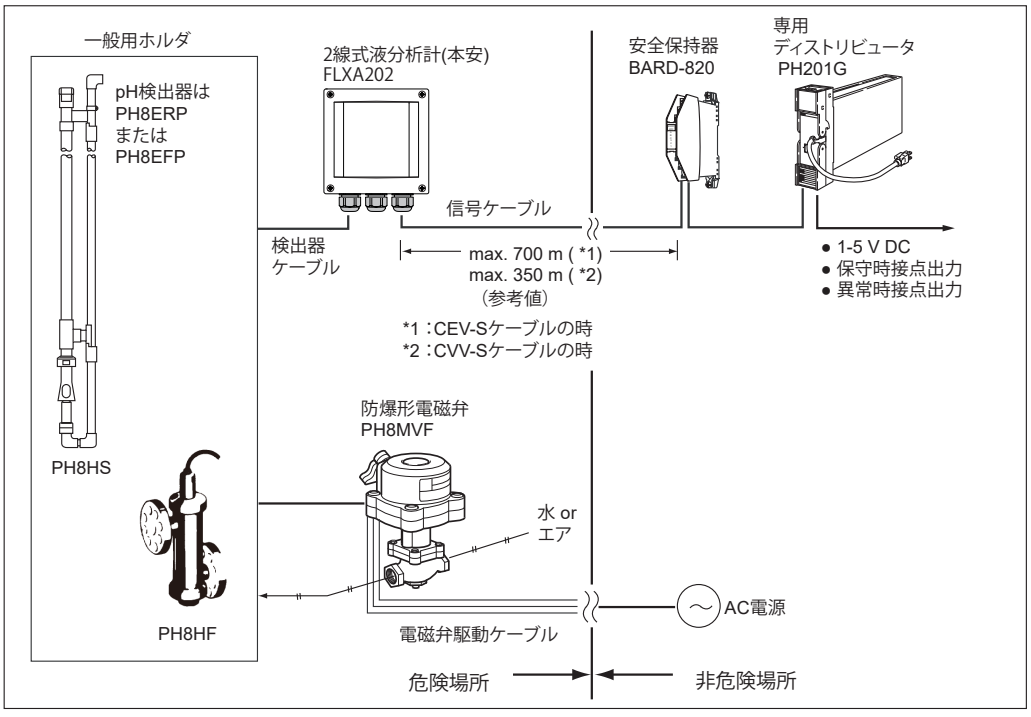
F0203.ai

防爆雰囲気用超音波洗浄システム
防爆構造: { 測定系: i3aG4
洗浄系: d2G4



F0204.ai

防爆雰囲気用ジェット/ブラシ洗浄システム
防爆構造: { 測定系:i 3aG4
洗浄系: d2G4

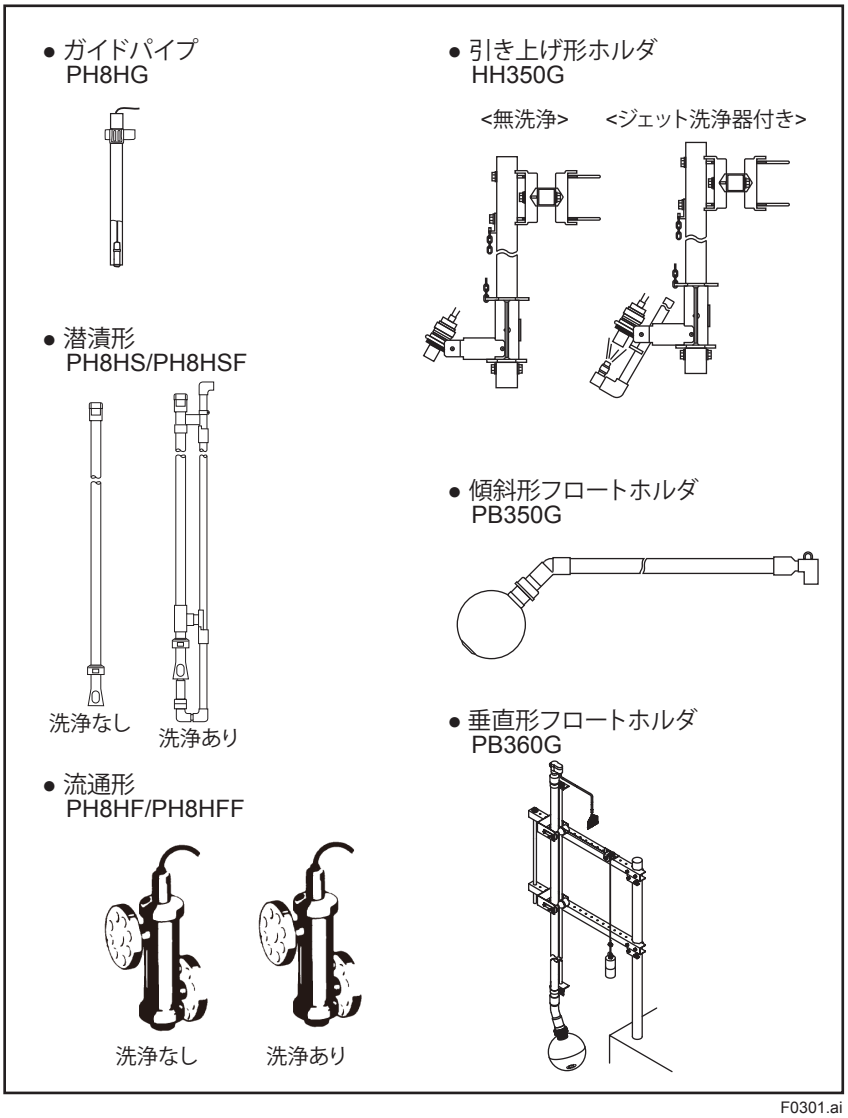


F0205.ai

3. ホルダ

pH 検出器を保持するホルダには、下記のものがあります。

- 投げ込み形ガイドパイプ（PH8HG）
- 潜漬形ホルダ（PH8HS）
- 潜漬形ホルダ（防爆形）（PH8HSF）
- 流通形ホルダ（PH8HF）
- 流通形ホルダ（防爆形）（PH8HFF）
- 引き上げ形ホルダ（HH350G）
- 傾斜形フロートホルダ（PB350G）
- 垂直形フロートホルダ（PB360G）



F0301.ai

3.1 投げ込み形ガイドパイプ（PH8HG）

最もシンプルなタイプのホルダです。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
  pH/ORP 複合検出器（FU20）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたは塩化ビニル樹脂
- パイプ長： 2 m

3.2 潜漬形ホルダ（PH8HS）

各種洗浄装置の取り付けが可能で、フランジ取り付けもできます。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
  ポリマー電解質 pH 検出器（PH4P、PH4PT）
  化学プロセス用 pH 検出器（PH4C、PH4CT）
  耐フッ酸用 pH 検出器（PH4F、PH4FT）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたはステンレス鋼（SUS316 相当）
- 洗浄ユーティリティ

	圧　力（kPa）	流　量
水ジェット	200 ～ 400 + 液圧	5 ～ 20 L/min
水ブラシ	100 ～ 250 + 液圧	20 ～ 30 L/min
空気ジェット	200 ～ 400 + 液圧	100 ～ 300 NL/min
空気ブラシ	150 ～ 250 + 液圧	300 ～ 600 NL/min

注： pH 検出器（PH4P、PH4PT、PH4C、PH4CT、PH4F、PH4FT）にはアダプタが必要です。
また、これらの pH 検出器を使用する場合には、ブラシ洗浄および超音波洗浄は使用できません。

3.3 潜漬形ホルダ（防爆形）（PH8HSF）

防爆エリアで超音波洗浄装置を用いる場合に使用します。洗浄なし、ジェット洗浄およびブラシ洗浄の場合は PH8HS ホルダを使用してください。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたはステンレス鋼（SUS316 相当）
- 構　　造： 耐圧防爆形（対象ガス：d2G4）

3.4 流通形ホルダ（PH8HF）

各種洗浄装置の取り付けが可能です。配管ラインに直接接続する場合などに使用します。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
  ポリマー電解質 pH 検出器（PH4P、PH4PT）
  化学プロセス用 pH 検出器（PH4C、PH4CT）
  耐フッ酸用 pH 検出器（PH4F、PH4FT）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたはステンレス鋼（SUS316 相当）
- 洗浄ユーティリティ

	圧　力（kPa）	流　量
水ジェット	200 ～ 400 + 液圧	5 ～ 20 L/min
水ブラシ	100 ～ 250 + 液圧	20 ～ 30 L/min
空気ジェット	200 ～ 400 + 液圧	100 ～ 300 NL/min
空気ブラシ	150 ～ 250 + 液圧	300 ～ 600 Nl/min

注： pH 検出器（PH4P、PH4PT、PH4C、PH4CT、PH4F、PH4FT）にはアダプタが必要です。
また、これらの pH 検出器を使用する場合には、ブラシ洗浄および超音波洗浄は使用できません。

3.5 流通形ホルダ（防爆形）（PH8HFF）

防爆エリアで超音波洗浄装置を用いる場合に使用します。洗浄なし、ジェット洗浄およびブラシ洗浄の場合は PH8HF ホルダを使用してください。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたはステンレス鋼（SUS316 相当）
- 構　　造： 耐圧防爆形（対象ガス：d2G4）

3.6 引き上げ形ホルダ（HH350G）

検出器部分のみ引き上げることができますので、潜漬長が長い場合や天井が低い場所での使用に適しています。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
- ホルダ本体の材質： ポリプロピレンまたはステンレス鋼（SUS316 相当）
- ガイドパイプおよび取付金具の材質： ステンレス鋼（SUS304 相当）
- 洗浄方式： ジェット洗浄
- 洗浄ユーティリティ

	圧　力（kPa）	流　量
水ジェット	100 ～ 200 + 液圧	5 ～ 20 L/min
空気ジェット	100 ～ 200 + 液圧	10 ～ 20 NL/min

3.7 傾斜形フロートホルダ（PB350G）

短時間で汚れが付着する下水処理場や工場排水処理場での測定に適しています。
また、液位の変動があっても安心して測定することができます。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
- ホルダ本体の材質： ABS 樹脂、NBR（ニトリルゴム）、黄銅、塩化ビニル樹脂
- アームの材質： 塩化ビニル樹脂またはステンレス鋼（SUS304 相当）
- 測定液流速： 20 ～ 100 cm/s

3.8 垂直形フロートホルダ（PB360G）

短時間で汚れが付着する下水処理場や工場排水処理場で、設置スペースがあまりない所での測定に適しています。また､液位の変動があっても安心して測定することができます。

- 適用 pH 検出器： 一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）
- ホルダ本体の材質： ABS 樹脂、NBR（ニトリルゴム）、黄銅、塩化ビニル樹脂
- アームの材質： 塩化ビニル樹脂またはステンレス鋼（SUS304 相当）
- 測定液流速： 20 ～ 100 cm/s

4. 洗浄装置

pH 検出器のガラス電極膜表面がサンプル中に含まれている有機質または無機質で覆われると、見掛け上 pH あたりの起電力の減少やゼロ点が変化して、pH 変化に対応しにくくなります。また、ジャンクション（液絡部）の表面が汚れると、ジャンクションの電気抵抗、および液間起電力が増大する可能性があります。
この汚れを予防するために、下記のような自動洗浄装置を用意しています。

(1)超音波洗浄
(2)ブラシ洗浄
(3)ジェット洗浄
(4)薬液洗浄

汚れの種類に対応する各種洗浄装置の使い分けの目安を表 4.1 に示します。

表4.1　　汚れの種類に対応する洗浄装置の使い分け

◎：推奨　○：良　△：やや良

汚れの種類	測定対象プロセス	洗浄方式			
		ジェット	ブラシ	超音波	薬液
結晶性スケール	砂糖、肥料、ソーダ、ガラス	○	○	○	◎
懸濁物	窯業、土砂、紙パルプ、繊維、金属、微粉末、粘土、石炭、牛乳	○	○	○	○
粘着性	澱粉、食品	○	○	△	◎
微生物	河川水、海水、藻、紙パルプ排水、工業排水	◎	○	○	◎
吸着析出物	金属、懸濁物、凝集沈殿	△	◎	△	◎

注： これらはあくまでも目安としてください。

4.1 変換器での自動洗浄の設定

ジェット洗浄およびブラシ洗浄の洗浄周期および洗浄時間などの設定は 4 線式液分析計（FLXA402）または 2 線式液分析計（FLXA202/FLXA21）で行います。
洗浄に関する設定は、下記のような項目があります。

(1) 時間設定：洗浄周期、洗浄時間、緩和時間（出力信号の遅れ時間）を設定します。
　洗浄周期：設定範囲　　0.1 ～ 36 時間
　洗浄時間：設定範囲　　0.1 ～ 10 分
　緩和時間：設定範囲　　0.1 ～ 10 分
(2) ホールド動作およびプリセット動作：
　洗浄中は洗浄水（または洗浄用空気）により出力信号が乱れるため、洗浄を開始する直前の値に出力をホールドさせることができますし、あらかじめ設定した固定値を出力させることもできます。
　どちらも緩和時間が経過した後は、プロセスの pH 値を出力します。

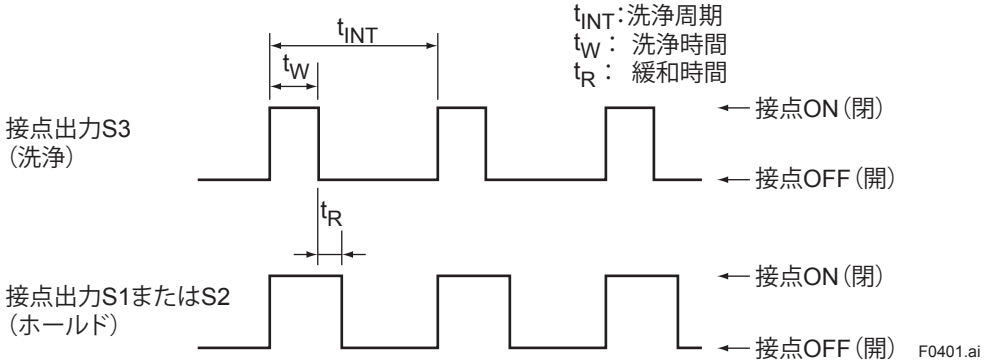


図4.1　自動洗浄時（洗浄タイマ使用時）の接点出力

4.2 超音波洗浄装置

図 4.2 に超音波洗浄システムの構成、図 4.3 に非防爆形超音波洗浄システムの結線、図 4.4 に防爆形超音波洗浄システムの結線、図 4.5 に振動子のインピーダンス特性、図 4.6 に発振器のブロック図を示します。FLEXA シリーズ用の超音波洗浄器は、周波数スイープ方式を採用し、洗浄効率の向上と低価格化を実現しました。また、振動子のケーブルはホルダ部でコネクタ接続としました。

(1) 周波数
振動子へ供給する電力の周波数は、図 4.5 に示した振動子のインピーダンス特性、およびキャビテーションの発生しやすさ、発振器の特性を考慮し、65 ～ 80 kHz としました。

(2) 洗浄能力
周波数をスイープすることで、超音波に強弱ができ、汚れが逃げやすくなり、定在波ができないため、検出器の取付位置も厳密さを必要としなくなりました。超音波のピーク出力は、従来形の超音波発振器の 3 倍程度になったため、発振器全体の消費電力を 1/2 にしても、従来形と同程度の洗浄力が得られます。

(3) 発振回路
図 4.6 に示すように、三角波発生回路の出力で、高周波発生回路の周波数をコントロールしています。三角波の周期は約 1 秒で、この間に、出力の周波数は 65 ～ 80 kHz まで変化します。電力増幅器はスイッチング動作で発熱を小さくし、出力はトランスで電源と絶縁されています。電源回路はトランスレスとし、全体の消費電力を抑えています。

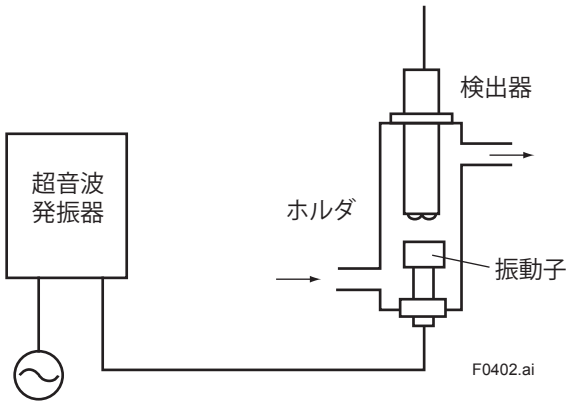


図4.2 超音波洗浄システムの構成

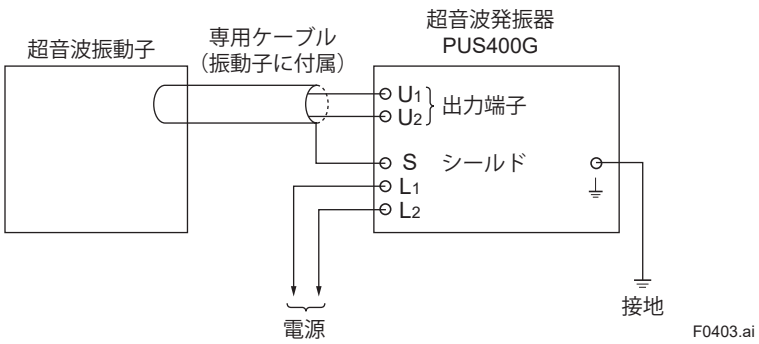


図4.3 非防爆形超音波洗浄システムの結線

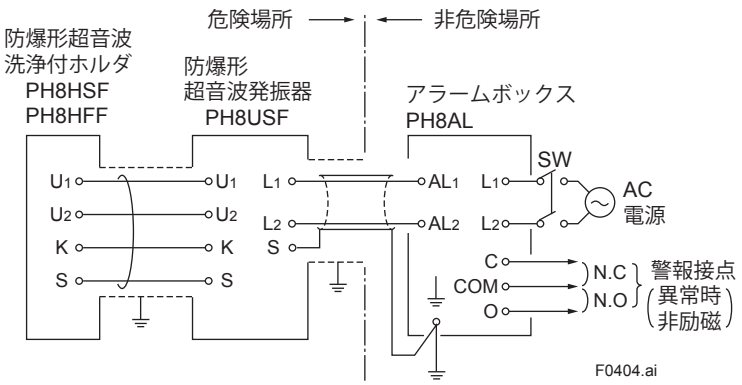


図4.4　防爆形超音波洗浄システムの結線

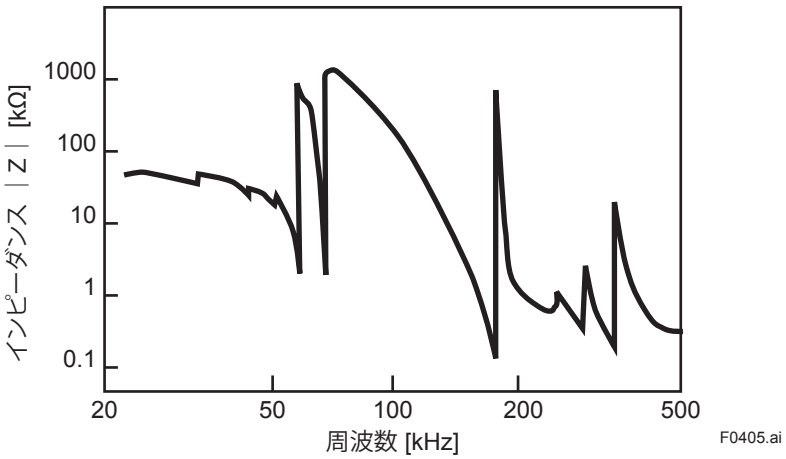


図4.5　振動子のインピーダンス特性

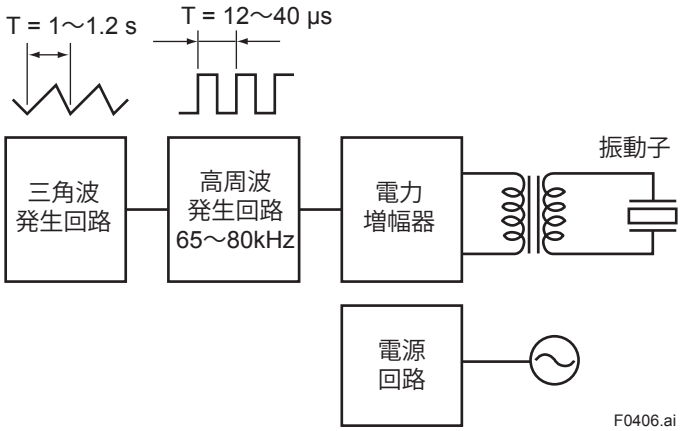


図4.6　超音波発振器ブロック図

4.3 ジェット洗浄装置

洗浄素子先端のノズルより放出される高速の水流または空気流により、汚れを取り除く方式です。検出器表面を傷つけることなく、汚れを機械的に取り除くことができます。

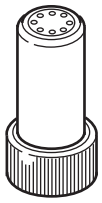


図4.7 ジェット洗浄素子外観

4.4 ブラシ洗浄装置

水または空気を駆動源とし、ブラシを高速回転させて機械的に汚れを取り除く方式であり、ほとんどのアプリケーションに適用できる有効な洗浄方式です。洗浄素子内部は、タービン構造になっており、ブラシを水圧または空気圧により押し上げ、一定の面圧で検出器に押し付けて回転させます。したがって通常の測定時には、ブラシは検出器に触れていません。このため、ブラシの摩擦が少なく、長期間使用できます。また、タービン軸内部を通り、ブラシからも洗浄水または空気を吹き出させて、洗浄効果を一層高めています（図 4.8 参照）。
洗浄周期および洗浄時間の設定は、液分析計で行います。

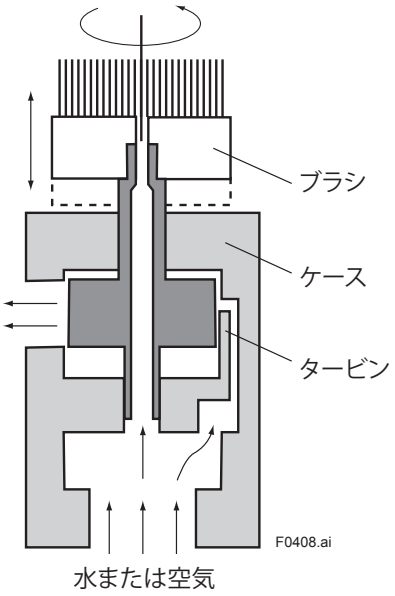


図4.8 ブラシ洗浄装置の洗浄素子断面図

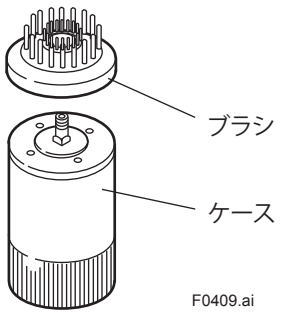


図4.9 ブラシ洗浄素子外観

4.5 薬液洗浄装置（オートクリーン）

● 可動式薬液洗浄装置

図 4.10 は可動式薬液洗浄装置のシステム構成例です。
汚れを薬品により化学的に取り除きます。
洗浄方式は、pH 検出器を持ち上げ移動させて、図 4.11 のように薬液槽内で薬液に浸し、洗浄を行う薬液洗浄方式を採用しています。
一般には洗浄液として塩酸（HCl）を用いますが、現場の状況に合わせて、他の薬品を使用することもできます。
超音波・ブラシ・ジェット洗浄などの物理的洗浄装置では効果が十分に得られない場合に用います。

＜特長＞

(1) 検出器をプロセス液から取り出して薬液槽内で薬液（HCl など）に浸し、エアバブリングしながら薬液を撹拌することで、手洗浄と同じ確実な洗浄が得られ、スケール（$CaCO_3$ など）付着に対して極めて効果的な洗浄方式です。
(2) 液分析計による電極の劣化診断、プロセス液面低下のチェックもできます。
(3) 検出器ホルダを引き上げる方式をとり、駆動部は接液していないので、長期にわたり確実な駆動が可能です。
(4) 洗浄中、出力信号はホールドされます。

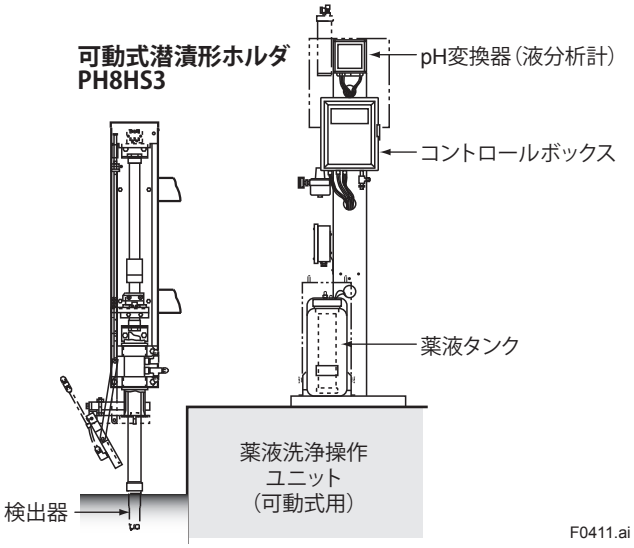


図4.10 可動式薬液洗浄装置のシステム構成

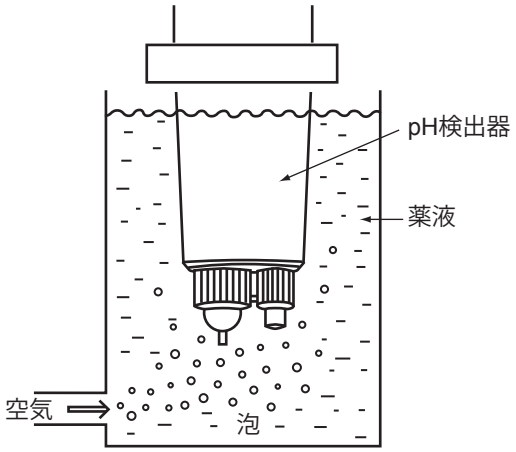


図4.11　エアバブリング式薬液洗浄

表4.2　　可動式薬液洗浄式システムの構成

	薬液洗浄形pH測定システム		
	2線式液分析計		4線式液分析計
検出器(*1)	PH8EFP- □ -TT2		PH8EFP- □ -TT2
ホルダ	PH8HS3		PH8HS3
液分析計	FLXA202	FLXA21	FLXA402
薬液洗浄操作ユニット(*2)	PH8SM3-G	PH8SM3-F	PH8SM3-H
ディストリビュータ	PH201G		—
アクセサリ	PH8AX		PH8AX

*1： 洗浄をより効果的にするため、KCl 溶液リザーブタンクは中圧用（pH 検出器で -TT2 を選択）を使用してください。

*2： 薬液はお客様でご用意ください。また、使用薬液は付着物をよく除去するものを選んでご使用ください。

薬液洗浄装置についての詳細は、別冊技術資料（TI 12B7A1-01）を参照ください。

5. FLEXAの機能および特長

5.1 ワンタッチ校正

pH 計の校正に用いる標準液は、液温によって pH の値が異なります。
従来の pH 計では標準液の液温を測定し、校正値への読み替えやスパンボリュームの調整など、複雑な作業が必要でした。
FLEXA シリーズでは、液分析計に標準液の各温度における pH 値のテーブルが内蔵されていますので、キー操作のみで簡単に標準液校正を行うことができます。

5.2 異常診断

FLEXA シリーズには、さまざまな異常診断機能が搭載されています。表 5.1 は、異常診断の異常内容を表しています。
これらの異常を検知すると、液分析計にエラーメッセージ（コード）が表示されます。
＜異常診断＞
エラーには (1) 測定時および自動洗浄時に発生するもの、(2) 標準液校正時に発生するもの、(3) データ設定時に発生するものがあります。

表5.1 異常診断

発　生	異常内容
測定時	pH 測定範囲オーバー 温度測定範囲オーバー 比較電極インピーダンス異常（目詰まり、液切れなど） ガラス電極インピーダンス異常（電極破損、劣化など）
標準液校正時	スロープ異常（理論値の 70 ～ 110% を超えたとき） 不斉電位異常（± 120 mV の範囲を超えたとき） 標準液校正中の安定異常（3 分以内に安定しなかったとき） 標準液温度範囲（0 ～ 100℃）オーバー
自動洗浄時	自動洗浄時の半値復帰異常（設定時間を超えたとき）
データ設定時	入力データ設定範囲オーバー 入力設定異常（OUTPUT モードで入力 pH 値のスパンが 1 未満のとき）

5.3 校　正

液分析計は、pH 計電極の等価入力電圧（59.15 mV/1 pH at 25℃）にて校正できますが、ガラス電極および比較電極は、各種のばらつき、経年変化があるため、標準液を使用して校正を行う必要があります。
2 種類の標準液を用いて行う 2 点校正が一般的ですが、簡易校正方法として、1 種類の標準液だけで行う 1 点校正もあります。

5.3.1 2点校正

pH 電極の発生起電力は理想的な状態では図 5.1 の直線 (3) で表されます。しかし、実際には pH 検出器に各種のばらつきや経年変化などがあるために、直線 (1) で示されるような特性を示します。したがってこれを、ゼロ点調整（不斉電位調整）、およびスパン調整（電位勾配調整）を行い、直線 (3) になるように、液分析計にて調整する必要があります。
初めに、pH7 付近の標準液にてゼロ点調整を行い、直線 (2) のように補正します。つまり、全体がゼロ点分平行移動した形になります。
次に、スパンに相当する標準液（通常 pH4 または pH9）にて、スパン調整を行うと直線 (3) のように補正されます。
以上のように液分析計においては、pH 電極の発生起電力から pH7 がゼロ点として調整され、スパンは pH7 からの差分が調整されます。

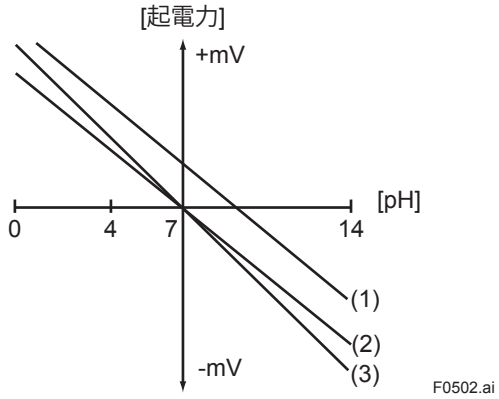


図5.1 点校正の起電力特性

5.3.2 1点校正

簡易校正方法として 1 点校正があります。ガラス電極の 1 pH あたりの発生起電力（電位勾配）は、不斉電位に比べると、変化の割合は一般に小さく、前記 2 点校正のうち電位勾配の調整を省略する方法で、1 点校正と呼んでいます。図 5.2 に示すように、適当な pH 標準液 1 点を用いて校正する方法と、実測中の実液の pH 値を携帯用の pH 計などにて読み取り、その値に合わせる方法とがあります。

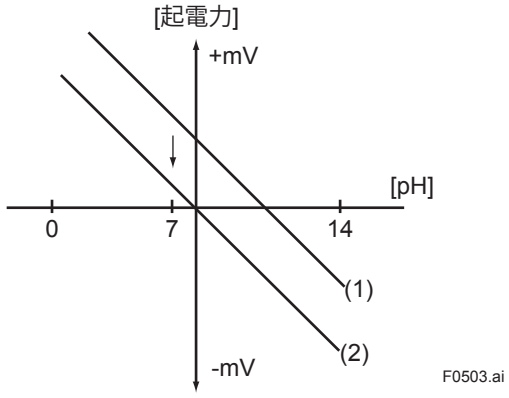


図5.2 点校正の起電力特性

5.4 pH検出器の温度補償

pH 検出器の発生起電力は、温度に対して変化します。これは、ガラス膜の発生電位がネルンストの式で示されるように絶対温度Tに比例するためです。pH 検出器の起電力Eは (5.1) 式で示されます。

$$E=T\cdot m\cdot(7-x)+E_{AS} \text{ ---------- } (5.1)$$

ただし、

T： 絶対温度　　m： 定数（≒ 0.198）

x： pH 値　　E_{AS}：不斉電位

各温度における mV 対 pH の関係を図 5.3 に示します。

これを液分析計によって、温度Tに無関係になるように温度補償する必要があります。

(5.1) 式において pH 7 の液での mV 対 pH の関係は、温度に対して理論上は無関係です。

また、pH 検出器の温度補償が全く行われないときの真値に対しての指示のずれは、表 5.2 のように示されます。

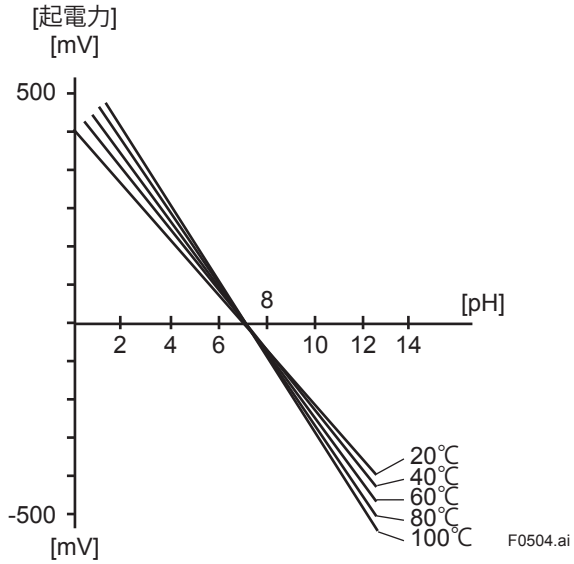


図5.3　各温度におけるmV－pH特性

表5.2　温度補償しないときの真値に対する指示値のずれ

pH ＼ 温度	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
0	+0.5	+0.3	+0.1	—	-0.1	-0.3	-0.5	-0.9	-1.1	-1.3	-1.5	-1.8
1	+0.4	+0.25	—	—	—	-0.25	-0.4	-0.8	-1.0	-1.1	-1.3	-1.6
2	+0.4	+0.2	—	—	—	-0.2	-0.3	-0.6	-0.8	-1.0	-1.1	-1.3
3	+0.3	+0.2	—	—	—	-0.15	-0.25	-0.5	-0.6	-0.8	-0.9	-1.0
4	+0.2	+0.1	—	—	—	-0.1	-0.2	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7	-0.8
5	+0.1	—	—	—	—	—	-0.1	-0.3	-0.4	-0.4	-0.5	-0.6
6	—	—	—	—	—	—	—	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	+0.2	+0.2	+0.2	+0.3	+0.3
9	-0.1	—	—	—	—	—	+0.1	+0.3	+0.4	+0.4	+0.5	+0.6
10	-0.2	-0.1	—	—	—	+0.1	+0.2	+0.4	+0.5	+0.6	+0.7	+0.8
11	-0.3	-0.2	—	—	—	+0.15	+0.25	+0.5	+0.6	+0.8	+0.9	+1.0
12	-0.4	-0.2	—	—	—	+0.2	+0.3	+0.6	+0.8	+1.0	+1.1	+1.3
13	-0.4	-0.25	—	—	—	+0.25	+0.4	+0.8	+1.0	+1.1	+1.3	+1.6
14	-0.5	-0.3	-0.1	—	+0.1	+0.3	+0.5	+0.9	+1.1	+1.3	+1.5	+1.8

—： Δ pH < 0.1

FLEXA では、pH 検出器に組み込まれている測温体で温度を測定し、ソフト的に pH 起電力の温度補償をしています。

5.5 測定液の温度補正（純水用）

pH 検出器自身の温度変化に対しての補償とは別に純水用などのように、測定液自身を温度補正する場合があります。
図 5.4 において、測定液の温度に対する pH 値の変化が破線 B、C、D で示されるように変わるとき、これを実線 A のように補正することが可能です。
これを基準温度換算と呼び、最大± 1 pH（25℃）まで補正することができます。検出器の温度補償および測定液の温度補正を同時に 1 本の測温体にて実現しています。
このときのブロック図を図 5.5 に示します。
図 5.5 のブロック図において、出力電圧 V_0 は

$$V_0 = \underbrace{\frac{m}{r}}_{\text{温度補償項}} (7 - x) + \underbrace{\alpha \cdot nT}_{\text{温度補正項}} \text{----------} (5.2)$$

となります。

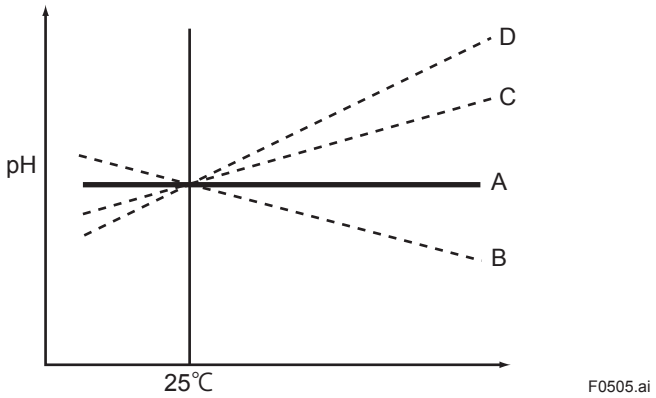


図5.4　温度に対するpHの変化

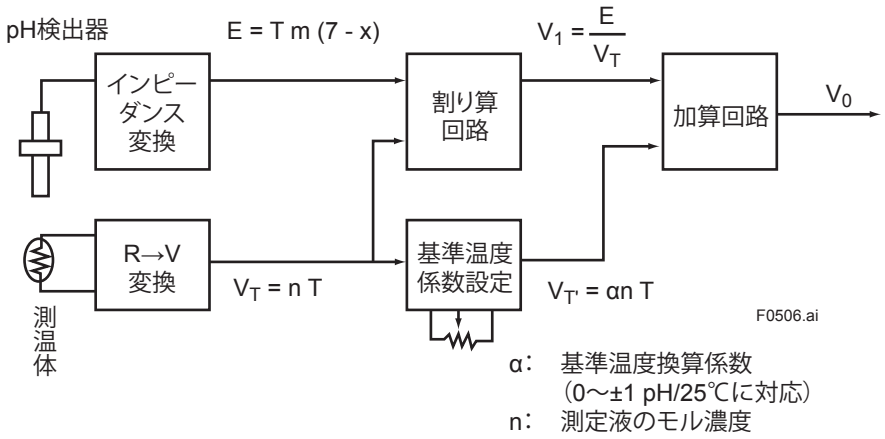


図5.5　基準温度換算ブロック図

5.6 液アースについて

プロセス用 pH 計において、液アース（極）は以下の働きをします。
測定液中に存在するノイズが、pH 測定電極（ガラス電極、比較電極）に侵入しないように、液アース極を用いて、測定液と大地（アース）間のインピーダンスを小さくします。
液中のノイズは液アース極を通って大地に抜けていくため、pH 測定（回路）に影響を及ぼしません。

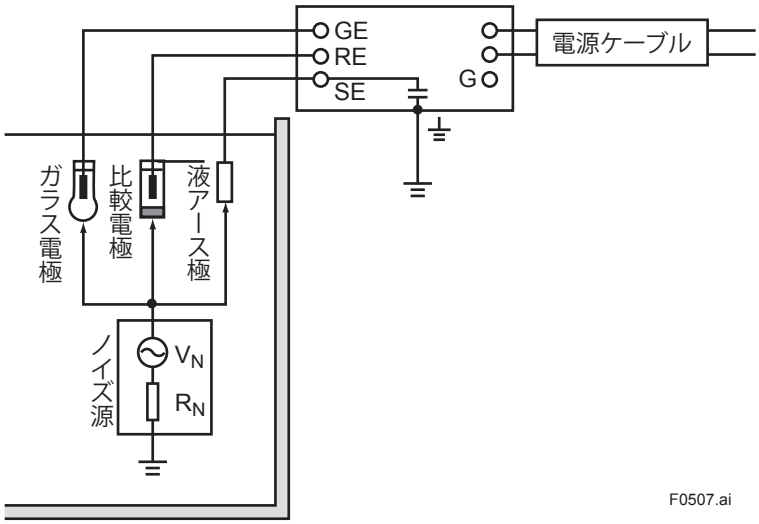


図5.6 液アース

5.7 検出器のインピーダンスチェック

一般用 pH 検出器（PH8EFP、PH8ERP）と液分析計を組み合わせて使用している場合は、pH 検出器の異常をいち早く検知するために、常時検出器のインピーダンス監視を行っています。
常時、検出器のインピーダンスをチェックすることにより、図 5.7 のような状況をすばやく検知することができます。

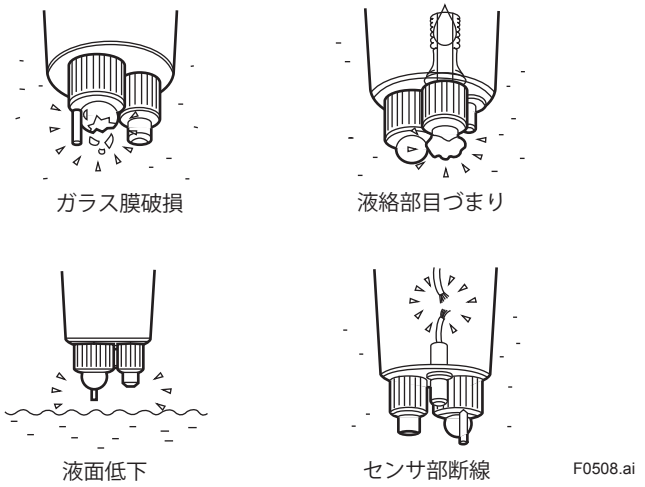


図5.7 検出器の異常検知

検出器のインピーダンスの検出概念図を図 5.9 に示します。液分析計の矩形波発生回路から矩形波 V_K を出し、ガラス電極－液アース極間の抵抗値および比較電極－液アース極間の抵抗値をそれぞれ検出しています。
ガラス電極のインピーダンスは通常、数 M Ωです。これが小さくなると、「ガラス電極の破損」と見なします。比較電極のインピーダンス（通常数 k Ω ～ 20k Ω程度）が大きくなると、「比較電極の詰まり」と見なします。
なお、被測定液が低導電率の溶液の場合は、被測定液自体が抵抗となり、上記のインピーダンス検出ができません。この場合は、液分析計のインピーダンスチェック機能を OFF にします。

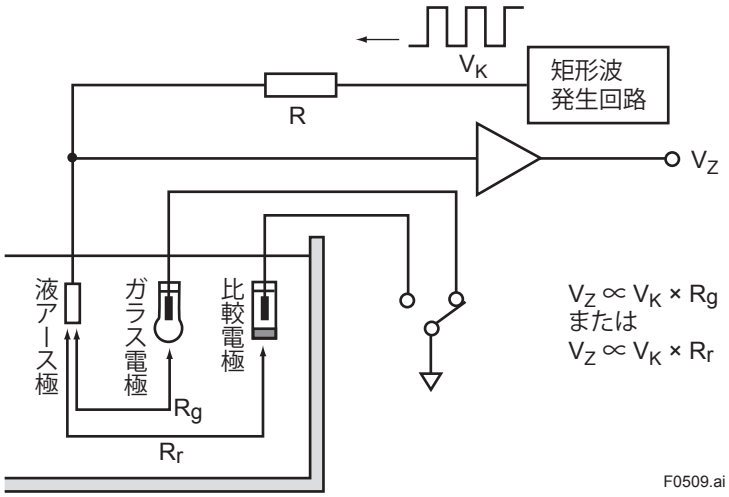


図5.8　検出器のインピーダンス検出概念図

6. 特殊条件下でのpH測定

6.1 高アルカリ下におけるpH測定

6.1.1 アルカリ性溶液での特性劣化のメカニズム

ガラス膜ゲル層とサンプル溶液の間には、次の化学平衡が成立しています。

$$H^+（ゲル層）+ Na^+（溶液）\underset{v_2\ ,\ k_2}{\overset{v_1\ ,\ k_1}{\rightleftharpoons}} Na^+（ゲル層）+ H^+（溶液）$$

ゲル層の H^+ には、溶液中の Na^+ で置換される右側への反応と、ゲル層に置換された Na^+ が溶液中の H^+ で置換再生される左側への反応がバランスしています。
今、サンプル中に高濃度の 1 価の金属イオン［Na^+、K^+、Li^+］があると、ガラス膜は陽イオンを吸収し、同時にもとから存在していた水素イオンを放出するため、pH 測定の基準となるためのゲル層中の［H^+］濃度が変化して、測定値はドリフトを生じることになります。
また、置換されて入った Na^+ が増加してくると溶液中の Na イオンにも応答するようになり、アルカリ誤差特性の悪化となって現れます。
イオン交換反応は、次の条件で加速されます。

(1) pH 値が高い
(2) Na イオン濃度が高い
(3) 温度が高い

このような条件下で使用する場合、次のような使いこなしが必要となります。

- 特性の変化は、プロセス条件で左右されるが、比較的短時間にドリフトは飽和しますので、この点でキャリブレーションを行う。
- 定期的チェックは標準液校正以外に、別の pH 計で測定した値に不斉電位調整して、合わせて使用する。
- アルカリ吸着で応答が悪くなるので、塩酸（1 mol/L で 1 分間程度）で洗浄して応答性を回復させる。

6.1.2 アルカリ溶液中におけるpH値の温度依存性

溶液の温度に対する pH 変化特性は、溶液の組成によって全く異なります。例えば、pH4、pH7 の標準液は、酸性溶液では温度が変化しても pH 値は大きく変化しません。しかし、pH7 よりもアルカリ性の溶液では、一般に Δ pH/ Δ T がかなり大きくなります。例えば、0.1 mol/L NaOH、25℃飽和 $Ca(OH)_2$ の温度特性〔JIS Z 8802 に記載されたデータによる〕は、0 ～ 60℃で -0.27 pH/10℃の温度特性を持っています。このほか、15%(wt.) Na_2SO_4 に NaOH を加えてアルカリ性にしたテスト液の温度特性は、0.1 mol/L NaOH の温度特性とほぼ一致し、次の温度係数を有します。

10℃…Δ pH ＝ -0.27、30℃…Δ pH ＝ -0.81

したがって、このような溶液の pH 値を測定する場合は、必ず何℃において何 pH であるという表現をしないと意味がなくなります。

6.2 電流が流れている液のpH測定

電解工業やメッキ工業における pH 測定のように、測定液に電位分布があって、電極系を横切って直流電流が流れている場合には、pH 計の指示が不安定になり、また測定誤差を生じます。また、測定槽に異種金属が挿入されていて、相互に短絡されていると、測定液中に直流電流が流れていることがあります。
今、図 6.1 のようにガラス電極と比較電極との距離を l、電極部分における測定液中の電位勾配を ε、電極系と直流電流の流れる方向との角度を θ とすれば、電極間の溶液に流れる電流により電圧降下 e を生ずることになります。したがってこれが電極系の電位差に直流に接続されて、そのまま pH 指示に誤差を与えます。電圧降下 *e* は、図 6.1 より (6.1) 式で表されます。

$$e = \varepsilon \, l \cos \theta \quad \text{----------} \quad (6.1)$$

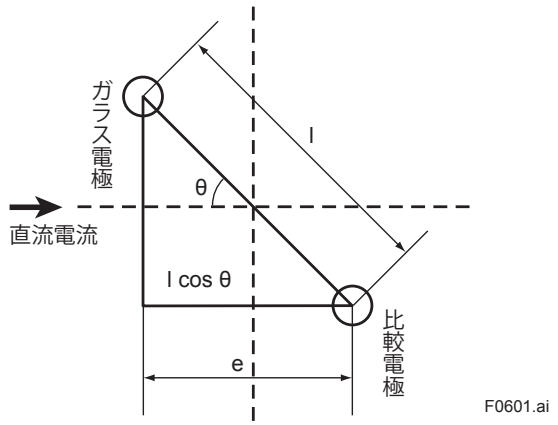


図6.1 電極系を横切って直流電流が流れた場合の測定誤差

電圧降下 *e* をゼロにするためには、ε または l をゼロにするか、θ を 90° にします。

- まず ε をゼロにするためには、電極の周囲に接地したガードを付けて、静電的に遮蔽します。ガードとしては、金属網で電極を覆うべきですが、実際には電流が大きいときは金属板、グラファイトなどで厳重に遮蔽する必要があります。
- l をゼロにするには、ガラス電極と比較電極を 1 つに組み込んだ複合電極の使用が望ましいのですが、電極の構造上完全にゼロにすることはできません。
- 一応、現場で θ を変えて（センサを回転させる）実験し、*e* が最小になるような θ の値をサンプリング装置を工夫するなどして直流電流の影響を避ける方法があります。
  その例を図 6.2 に示します。

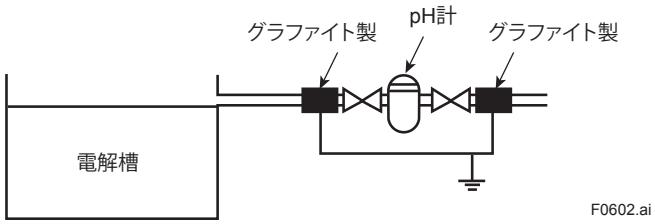


図6.2 電流を遮断する方法

6.3 低イオン濃度溶液（純水）のpH測定

純水の pH を測定する場合、通常の pH 測定と異なり、次のような現象が大きな障害となります。

(1) 測定液が化学的に純粋であるため、大気、接続部金属イオン、比較電極の塩化カリウムなどの混入によってすぐ純粋性が損なわれ、pH 値が変わってしまうおそれがあります。

(2) 測定液の導電率が低いため、溶液を通しての漏れ電流により大きな電位を生じたり、外部からの誘導を受けたりして、測定誤差を生じる可能性があります。

(3) 測定液の導電率が低いため、流動状態では電極に流動電位が発生して、S/N 比が悪くなります。

(4) ガラス電極は、このような希薄溶液中では、ガラス膜表面のイオン交換に時間がかかるため、応答性が非常に遅くなります。

上記のような問題点の対策を考慮して、純水用ホルダおよび検出器は次のような設計あるいは構造を採用しています。

(1) 空気遮断構造としています。
空気は炭酸ガスを含んでいて、これが水に溶け込みやすく、そのため測定液の pH 値が下がるので、ホルダを空気遮断構造として空気との接触を断っています。また、測定後の液は廃棄します。

(2) 接液部材質は合成樹脂を使用しています。
接液部材質は、金属ではイオンの溶出があるので、合成樹脂を使用しています。

(3) 周囲を金属板でシールドしています。
漏れ電流の影響をなくすため、接液部を高抵抗の合成樹脂にするとともに、周囲を金属板でシールドすることによって、外部からの誘導を防ぎます。

(4) ジャンクションをガラス電極より下流に設置しています。
電極間の抵抗が大きいので、ガラス電極とジャンクションの位置はできるだけ近いほうが良いのですが、塩化カリウムの拡散によって、ガラス電極の膜部分が汚染されるおそれがあります。このため、ジャンクションを流れの下手に置いています。

(5) 応答を速くするため、容積を小さくしてあります。
応答時間を速めるには、流量を大きくするか、容積を小さくする必要がありますが、流量を大きくすることは流動電位差を小さくする必要上できません。このため、容積をできるだけ小さく設計しています。（図 6.3 参照）

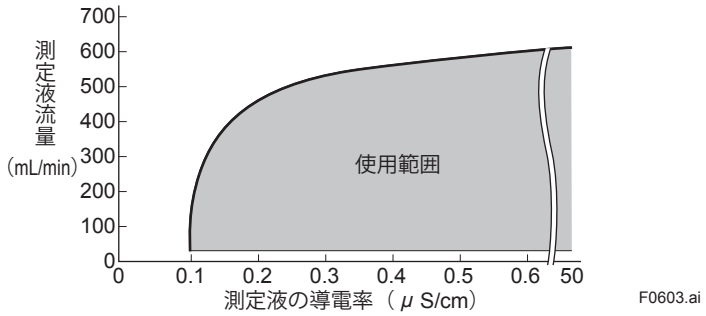


図6.3 純水用検出器およびホルダ使用時の測定液導電率と流量の関係

● 溶液基準温度換算について

ボイラ水の pH 値は、それぞれ特有の温度特性を持っています。pH 値が温度特性を持つ原因は、溶媒である水の解離定数と、溶質である各種水処理薬品の解離定数が温度によって変わり、溶質の量が一定のままで H+ が増減するためです。また測定液が異なると、それぞれの溶質の解離定数の違いによって、pH の温度特性が異なります。

実際の火力発電所の測定液であるボイラ水および給水、復水の特性の一例を図 6.4 に示します。この図は測定液の温度を種々変化させ、25℃を基準にして、温度と pH 値の変化の関係を示したものです。この図からわかるように、かなり大きな勾配になっています。
また、測定液の種類によっても温度特性に相違のあることがわかります。
火力発電所などにおける水質管理において要求されるのは、ある基準温度での pH 値であり、基準温度換算が必要になります。この基準温度は次の理由により 25℃とします。

- 25℃での水の解離定数は 1.0×10^{-14} で、中性点の pH は 7.0 になる。
- 一般に pH は 25℃の値で表示されており、他の文献などとの比較が容易になる。

通常、火力発電所の測定液はある一定の基準値内に水質が維持されています。測定液中の溶質の量はほぼ一定であるので、図 6.4 に示した pH 温度特性に基づき、実用上問題なく、基準温度換算を自動的に行うことが可能となります。この基準温度換算を行う場合は、測定液の特性をあらかじめ調べておく必要があります。

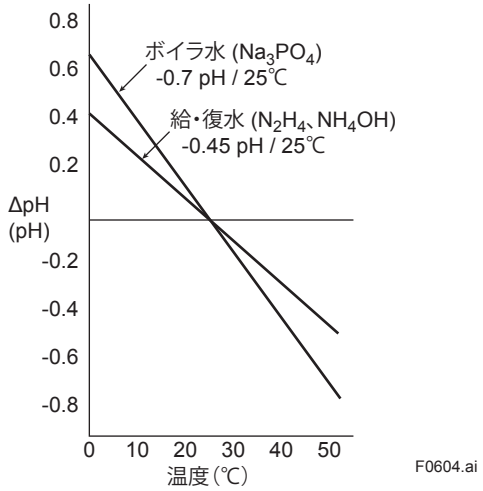


図6.4　測定液のpH－温度特性の一例

6.4　電極にコーティングが起こる場合のpH測定

沈殿を生成しやすいプロセス（例えば硫酸カルシウム、炭酸カルシウムなどが生成するプロセス）あるいは濃厚溶液で結晶を析出しやすいプロセスで、ガラス電極を連続的に使用すると、ガラス電極に沈殿物のコーティング（coating）が起こり、電位勾配、および応答速度が次第に低下し、不斉電位も大きくなってきます。また、比較電極の液絡部に沈殿物が付着すると、液間電位差が変化し、見かけの不斉電位差が大きくなってしまいます。文献データを紹介しますと、例えば図 6.5 は、比較電極を水酸化マグネシウムの沈殿プロセスに浸漬した場合の浸漬時間と見かけの液間電位差の関係を示したものです。この図より、浸漬時間とともに液絡部に水酸化マグネシウムの沈殿が次第に付着して、それと同時に液間電位差も次第に大きくなってくることがわかります。
その対策として、次のような各種洗浄方法が考えられます。

(1) 水ジェット洗浄：石灰水
(2) ブラシ洗浄：　水酸化アルミニウム
(3) 薬液洗浄：　排脱、石灰乳（定期的（毎日）に塩酸洗浄を施さないと使えないプロセスに有効）

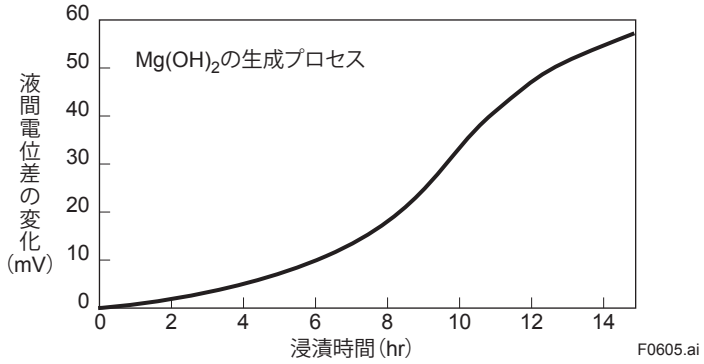


図6.5　液絡部に沈殿物が付着したときの液間電位差の変化

6.5　高圧力下でのpH測定

電極膜の厚さは 0.2 mm 程度ですが、0.5 ～ 1MPa の圧力では破損のおそれがなく、実用上は問題がありません。
一方、比較電極は測定液圧が電極内部液圧よりも高いと、測定液が電極の液絡部から徐々に浸入し、電極内に入り込み、ついには KCl 補給タンクにまで至ります。このように内部液の中に測定液が混入することは、液絡部の電気抵抗の増加、液間起電力の発生、さらに内部電極の電位誤差を生じます。
その解決方法として、測定液の圧力によりわずかに大きな空気圧を内部液の表面に与える方法がとられます。また、条件によっては前処理としてサンプリング装置（減圧装置）を使用する方法でサンプル条件を整えて測定することも必要となります。

6.6　有機溶剤含有液のpH測定

6.6.1　油分含有水の測定

水に溶けない油分が混入している測定液を測定すると、指示値はハンチングします。測定液の流速を遅くして、二層に分離した後に、pH 計に導入し、pH 検出器（ガラス電極、ジャンクション）に油分が接触しないようにして測定する工夫が必要です。水溶液と油層との平均的な値を測定したい場合、pH 計の指示値のハンチングを止めることはできませんので、出力信号を平均値演算して使用する方法を採用します。

6.6.2　水溶性有機溶剤の測定

（ケトン類は、水に溶けますが）接液シール材として使用しているフッ素ゴム（FKM）製 O リングは、ケトン類には極端に弱い性質を持っています（膨潤して、切れてしまいます）。この対応としては、エチレンプロピレンゴム製 O リングを使用し、耐久性を高めるなどの方法があります。

7. pHの自動制御

混合・反応プロセスの最も基本となる制御系は、図 7.1 のような系です。すなわち、放流水の目指す水質を測定できる分析計を反応槽に設け、この信号を成分記録調節計に入れ、調節計の目標値に測定値が一致するように添加薬剤の流量を調節弁で加減します。
これらの混合・反応プロセスは、制御上から見た場合、一般の制御量である温度・流量・圧力または液位などの制御と比較して、表 7.1 のような問題点が指摘されます。これらの問題を解決する方法として、実際には前述の基本から発展した各種の制御方式が用いられています。

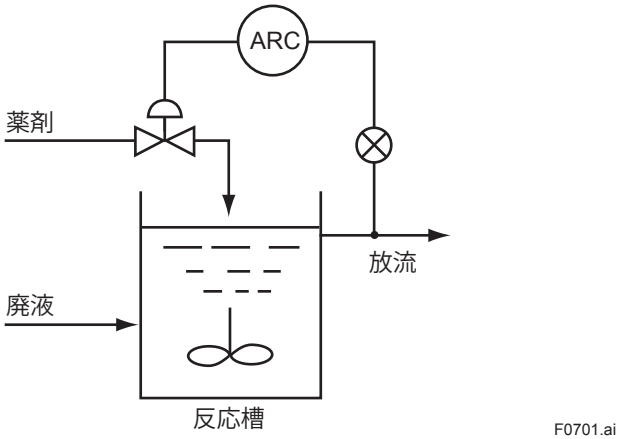


図7.1　混合・反応プロセスの基本的制御系

表7.1　制御系の問題点とその対策

問題点	対　策
反応時間が極めて長い場合がある	薬剤の選択・槽（滞留時間）の拡大
全体の代表となる分析値の測定に特別な配慮が必要	十分な撹拌・検出位置の適切な選定
プロセスに極端な非線性を持つ場合が多い	非線形調節計の採用・レンジアビリティの拡大
負荷変化として、成分・濃度・流入量があり、かなり複雑	制御方式の検討
分析計の応答速度・信頼性・保守性などについての問題点	十分な調査・検討、単純な原理による連続測定が好ましい

良好な制御を得るには、負荷（成分・濃度・流量）の変化はなるべく少なく、かつ緩慢であることが望まれます。図 7.2 のように反応槽の前に滞留槽を設けることによってこの目的が達せられます。滞留槽の液位制御はサージタンクとしての効果を上げるために、比例帯の広い比例動作の調節計を用いるのが良いでしょう。

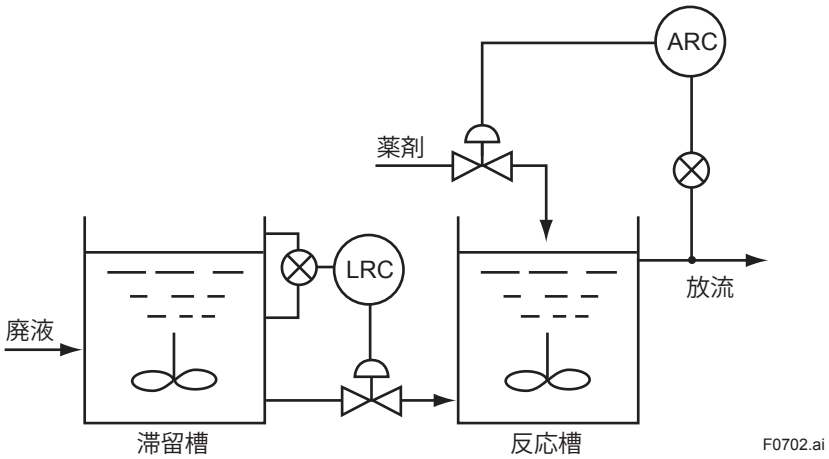


図7.2　廃液滞留槽のある混合・反応制御系

十分な容積の滞留槽を設けることができない場合には、図 7.3 のような方法もあります。これは負荷の変化を検出し、これが放流側に変化を生じて成分調節計が働く前に、薬剤の流量を変えて負荷変化を打ち消してしまおうとする方法です。このような制御は、フィードフォワード制御と呼ばれます。図 7.3 のような制御系はフィードフォワード要素を含む制御系です。

図 7.3(a) は、負荷変化として廃液流入量だけが変化する場合に有効な制御系です。薬剤と廃液の流量とを比率制御し、この比率を成分調節計の出力で目標成分が得られるように変えています。同様に (b) は負荷として成分が、(c) は流量と成分が変化する場合のフィードフォワード要素を含んだ制御系です。(b)、(c) の系においては演算器にいかなる機能を持たせるかが成否の決め手になります。

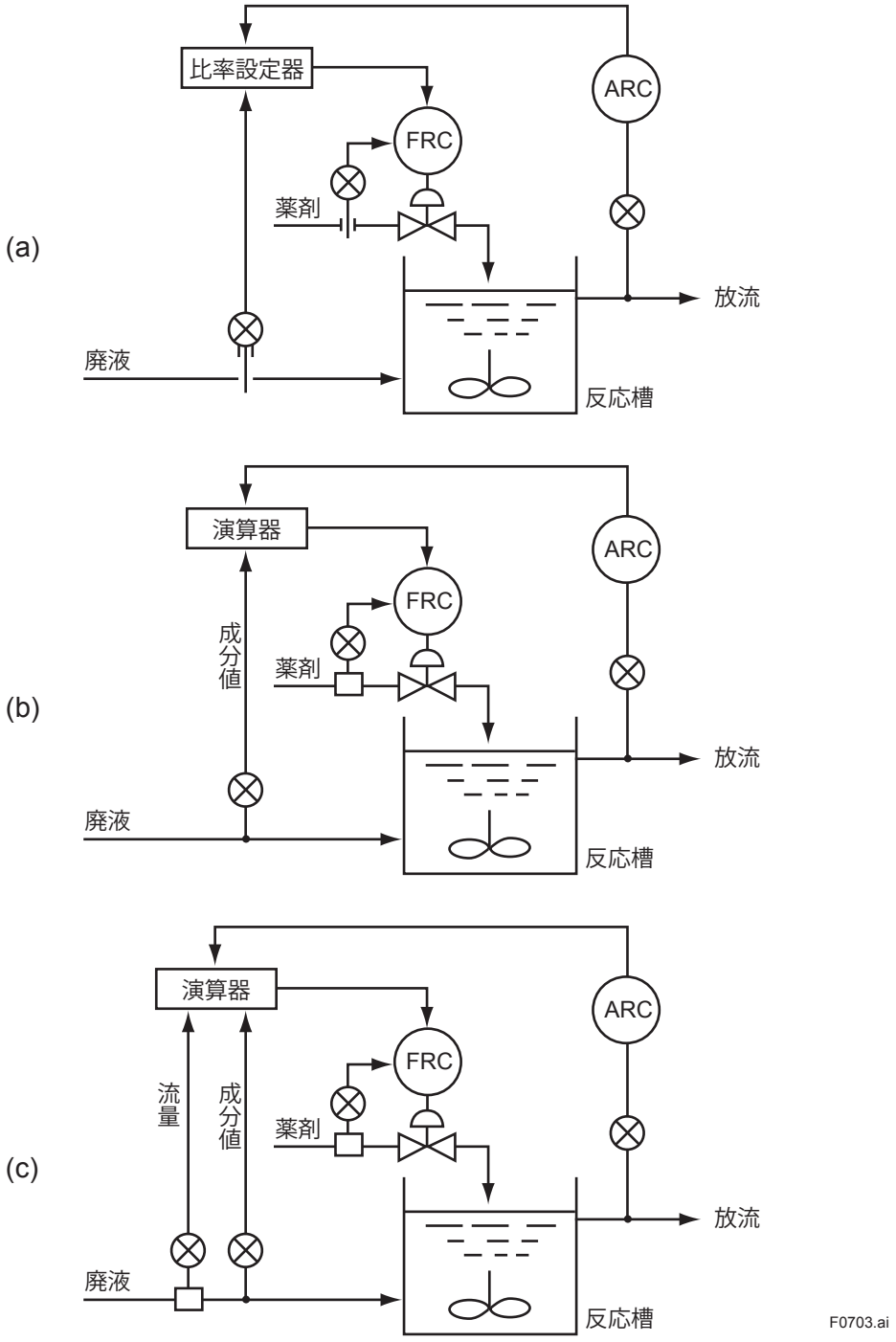


図7.3　混合・反応プロセスのフィードフォワード要素を含む制御系

酸とアルカリの中和反応は、混合・反応プロセスの最も代表的な例であり、使用頻度も最も高いので、以下に廃液の中和反応について述べます。
中和反応において、酸またはアルカリの添加試薬量とその反応液の pH 値との間には、図 7.4 に示すような関係があります。すなわち、pH 制御系における中和反応は極端にひどい非線形のプロセス特性を持っています。プロセスゲインがある固有の pH 値の近傍で高くなり、制御量が目標値である中和点に近づくと、リミットサイクルを生じます。リミットサイクルが起こらないようになるまで系のループゲインを小さくする（調節計の比例帯、調節弁のサイズあるいは薬剤の濃度などで）と、大きな負荷変化が加わったときの制御成績が悪くなります。このような中和プロセスで正確に制御したい場合は、図 7.5 のように第 1 段では目標値を例えば pH 4 に設定して、大きな負荷変化の調節を目的とし、第 2 段目で正確に pH7 に調節するというような、2 段構えの制御系が必要になります。もちろんループゲインはそれぞれの目標値近傍で適切な値になるように各制御系を設計します。図 7.6 に示すような pH 中和の非線形特性と逆の特性を持った非線形調節計も製作されています。これを用いると、リミットサイクルも大きな負荷変化の問題も 1 台で解決できます。

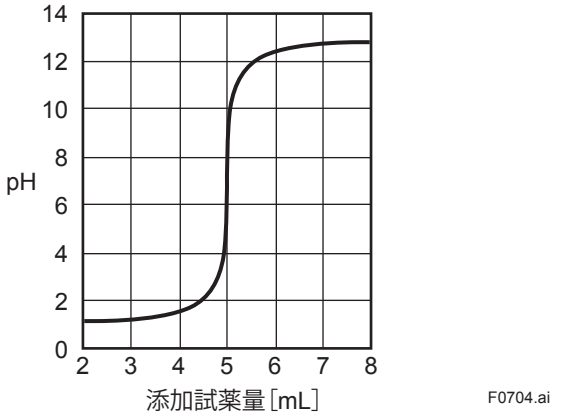


図7.4　中和薬剤量とpH値との関係

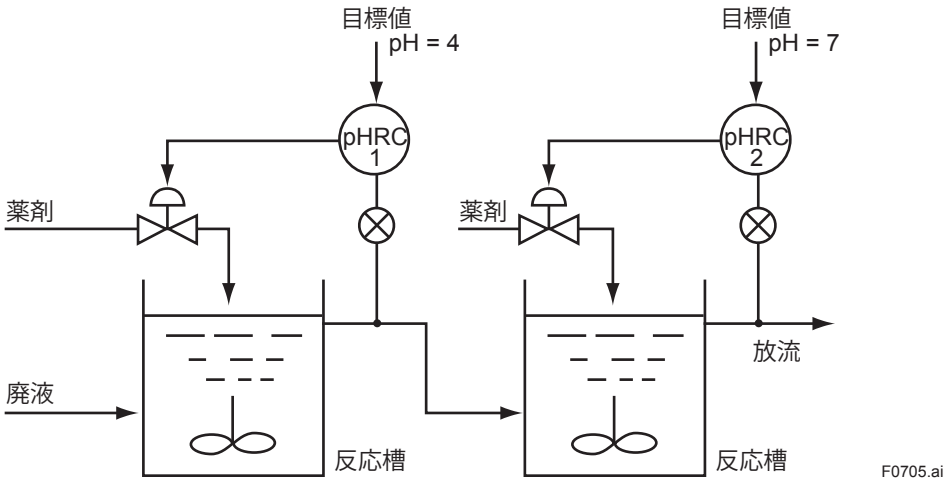
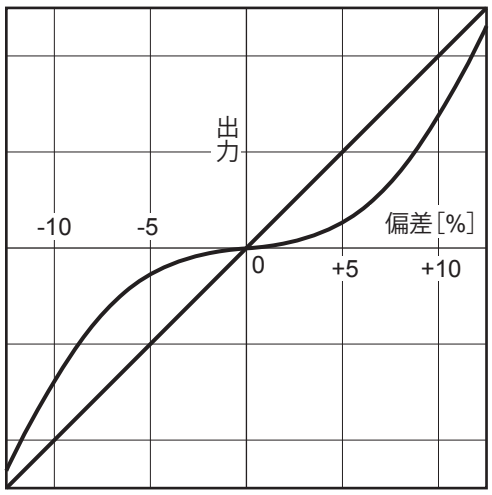


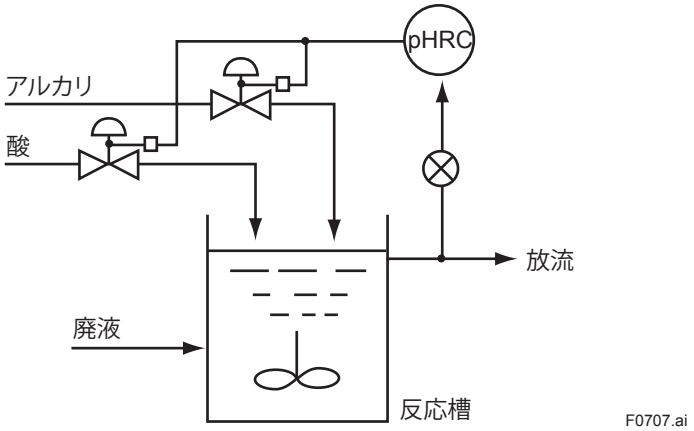
図7.5　中和プロセスの2段pH制御



F0706.ai

図7.6　非線調節計の偏差－出力特性

廃液は必ずしも酸性または塩基性の一方のみであるとは限らず、両方の液がアトランダムに排出される場合もあります。このような場合には、添加試薬として酸とアルカリ両方を用意し、廃液の pH 値に応じて使い分けなければなりません。このような要求に対しては、図 7.7 のような制御系がよく用いられます。これは成分調節計の出力に、それぞれ酸およびアルカリの流量を操作する調節弁を接続します。各調節弁はポジショナにより図 7.8 の特性になるように調整されています。測定量が目標値と一致しているときには、調節計の出力は 50% になり、両調節弁は全閉の状態にあり、測定量が目標値からいずれかにずれると、これを元にもどすように働く調節弁が開き、調節操作を行います。このような使い方をする調節弁をスプリットレンジの調節弁と呼びます。酸を加える場合とアルカリを加える場合とで、プロセス特性は必ずしも同一ではなく、調節計の制御定数をそれぞれの特性に合わせて設定しなければならない場合もあります。このときには図 7.9 のように 2 台の調節計を用います。調節計は図 7.7 の調節弁と同じく、いずれか一方の調節計のみが働き、制御量の pH 値により自動的に切り換わるようになっています。
また、酸性廃液とアルカリ性廃液がほぼ同量に近く、連続に排出される場合には、図 7.10 のような制御同士で中和させるので大変経済的な処理法です。



F0707.ai

図7.7　スプリット･レンジの調節弁によるpH中和制御系

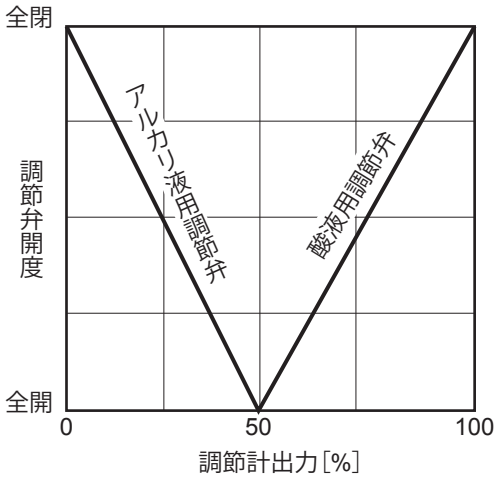


図7.8　スプリット･レンジ調節弁の特性

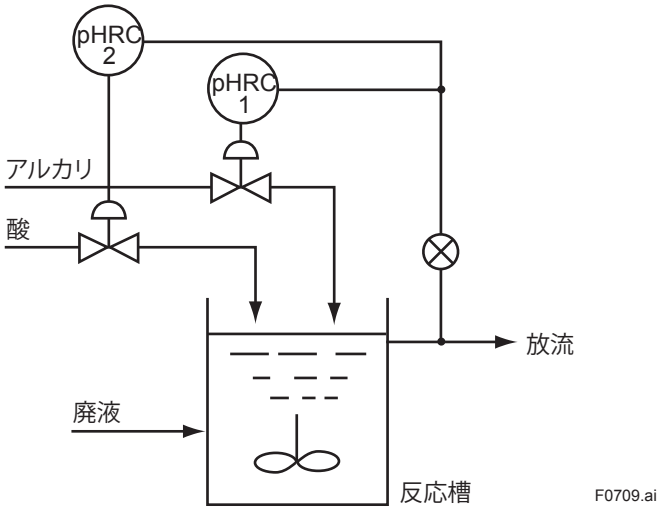


図7.9　2台の調節計を用いたpH中和制御系

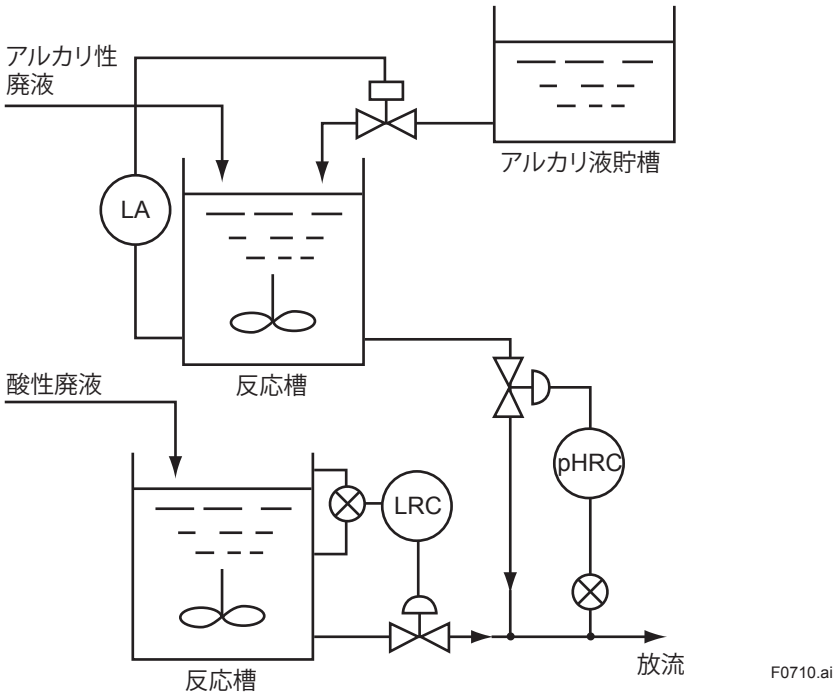


図7.10　廃液同士で中和を行う処理の計装例

8.　保　守

8.1　定期保守

8.1.1　電極洗浄

pH 検出器のガラス膜や液絡部に汚れが付着すると、測定値が不安定になったりドリフトしたり、応答速度が遅くなったりすることがあります。したがって、電極洗浄は保守項目から欠かすことができません。原則として、定期的に電極洗浄を行ってください。
ただし、pH 検出器を連続的（超音波洗浄の場合）あるいは間欠的（ジェット洗浄およびブラシ洗浄の場合）に自動洗浄を行っているときは、大部分の汚れがこの洗浄によって取り除かれるので、通常、改めて手動洗浄を実施する必要はありません。仮に、金属の吸着などの化学的な汚れが認められ酸洗浄を必要とする場合でも、自動洗浄を行わない場合に比べ、保守工数は極めて少なくて済みます。
なお、洗浄の具体的な方法は、使用している pH 検出器の取扱説明書を参照してください。

8.1.2　標準液校正

pH 検出器の起電力は電極の劣化とともに変化してきます。また、電極に付着する汚れの影響も受けます。これらは、測定誤差につながるので、定期的に標準液校正を行って良好な pH 測定状態を維持してください。
標準液校正の実施間隔は、運転条件によって大幅に異なります。運転当初は、1 週間毎に標準液校正を行うなどしてデータを収集し、そのデータを基に実施周期を定めてください。

8.1.3　pH検出器へのKCl溶液補給

KCl 補給形 pH 検出器（PH8EFP）または純水用 pH 検出器（PH8EHP）を使用している場合には、リザーブタンク内の KCl 溶液が無くなりかけたら補給します。また、発酵用 pH 検出器をご使用の場合には、ホルダの窓から電極内を見て内部液が残り少なくなっていたら、直接、電極内に補給します。これら KCl 溶液の補給の要領は、使用している pH 検出器の取扱説明書を参照してください。

8.2　トラブル防止のための点検と保守

8.2.1　液分析計の乾燥状態の点検

液分析計の GE 端子が約 10^{12} Ω以上の抵抗値で絶縁されていないと、異常な測定値が示されることがあります。絶縁抵抗低下の原因となる湿気が液分析計内に浸入していないことを、年に 1、2 度確認してください。
点検後、ケースカバーを取り付ける際には、ガスケットのシール面にゴミが付着していないことを確認してください。
注： ただし、頻繁にケースカバーを取り外すことは好ましくありません。

8.2.2　液分析計の透明窓部の点検

液分析計の透明窓部（ポリカーボネート樹脂耐候処理シート）に付着した汚れは、ティッシュペーパーなど、柔らかなもので拭き取るようにしてください。
著しく汚れた場合は、中性洗剤を用いても構いません。ただし、有機溶剤は使用しないでください。
付着した汚れや傷などによって、キー操作や表示の確認に著しく影響を及ぼす場合は、ケースカバーを交換してください。

8.2.3　接液部シール用Oリングの点検

KCl 補給形 pH 検出器を使用している場合における接液部のシール用 O リングは、ガラス電極部と液絡部に、潜漬形ホルダや流通形ホルダに検出器を取り付けているときはそれらの検出器取り付け部に用いられています。また、発酵用 pH 検出器の場合は、ホルダの電極接触部および発酵槽のホルダ挿入口に使用されています。
これら O リングのシール性が、変質などによって損なわれていないことを点検してください。なお、余り頻繁に点検すると、かえってシール性を損なう結果となるので注意してください。

8.2.4　超音波洗浄子の腐食の有無点検

超音波洗浄器付きホルダを使用している場合に該当します。超音波洗浄子は、測定溶液に対してより耐食性のある材質を選んでも、測定溶液の性状変化などで腐食の生じる場合も起こり得ます。
もし、超音波洗浄子に腐食現象が見られる場合は、内部に測定溶液が浸入する前に交換する必要があるので、ときどき点検することをお勧めします。

8.2.5　KCl溶液補給チューブの点検

KCl 補給形 pH 検出器および純水用 pH 検出器を使用している場合に行う点検です。
チューブが損傷を受け、この傷口から KCl 溶液が漏れ出すと、リザーブタンク内の KCl 溶液を無駄に消費してしまいますので、変質の有無をときどき点検します。もしトラブルに結びつくおそれのある場合は、新しいチューブと交換することをお勧めします。

8.3　故障対策

表8.1　異常現象の原因と処置

現　象	原　因	処　置
測定誤差が大きい。	(1) 測定溶液の圧力、温度、流量（流速）が使用条件を満たしていない。 (2) ガラス電極が汚れている。 (3) ガラス電極取り付け部の絶縁不良。 (4) ガラス電極の特性劣化（寿命）。 (5) 液絡部が目詰まりしている。 (6) 検出器内部液の濃度変化 （拡散形検出器の場合は内部液寿命、補給形検出器の場合は測定溶液の逆流）。 (7) 測定回路の絶縁不良。 (8) 液分析計の異常。	(1) 調査し、条件の満たされていない点を改善する。 (2) 洗浄する。 (3) 取付穴部をよく乾燥させる。また、O リングなどに異常のある場合は、良品と交換する。 (4) 良品と交換する（ガラス電極を交換すると、標準液校正が可能になることを調べる）。 (5) 洗浄する。それでも正常にならない場合は、良品と交換する。 (6) 拡散形センサの場合は、所定の方法で内部液を入れ替える。補給形センサの場合は、センサ内を良く洗浄した上で、3.3 N KCl 溶液を補給する。 (7) ケーブル接続端子部分の湿気や汚れを取り除き、絶縁抵抗値を 10^{12} Ω以上に回復させる。 (8) pH 検出器を交換しても復帰しない場合は、液分析計の故障が考えられます。 当社サービスにご連絡ください。
測定値がふらつく。	(1) 測定溶液の圧力、流速が急変する。 (2) ガラス電極が汚れている。 (3) 液絡部が目詰まりしている。 (4) 測定回路の絶縁不良。	(1) 調査し、該当する点を改善する。 (2) 洗浄する。 (3) 洗浄する。それでも正常にならない場合は、良品と交換する。 (4) ケーブル接続端子部分の湿気や汚れを取り除き、絶縁抵抗値を回復させる。
応答性が悪い。	(1) 測定点において、測定溶液がよく入れ替わらない。 (2) ガラス電極のガラス膜が乾燥状態にあった。 (3) ガラス電極が汚れている。 (4) 液絡部が目詰まりしている。	(1) 調査し、改善する。 (2) しばらくの間、溶液に浸したままの状態で性能が回復するのを待つ。 (3) 洗浄する。 (4) 洗浄する。それでも正常にならない場合は、良品と交換する。
pH 測定範囲外のエラーコードが表示された。 異常な値を示す。	(1) ガラス電極取り付け部の絶縁不良。 (2) ガラス電極不良。 (3) 測定回路の絶縁不良。	(1) 取付穴部をよく乾燥させる。また、O リングなどに異常のある場合は、良品と交換する。 (2) 良品と交換する。 (3) ケーブル接続端子部分の湿気や汚れを取り除き、絶縁抵抗を 10^{12} Ω以上に回復させる。

Technical Information　改訂情報

資料名称　　：FLEXA シリーズ　プロセス用 pH 計（測定システム・応用編）

資料番号　　：TI 12B07A03-02

2020年1月／4版
全面見直し
PH450G　4 線式 pH 変換器→ FLXA402　4 線式液分析計

2017年4月／3版
全面見直し
PH202　pH 伝送器→ FLXA202/FLXA21　液分析計、PH400G → PH450G、特殊 PH → PH4 シリーズなど
5.2 項削除

2007年9月／2版
2 章　　pH 変換器 / 伝送器システム構成図を見直し；
3 章　　ホルダに注記を追加；
4 章　　洗浄装置を見直し，固定式薬液洗浄装置を追加等；

2006年6月／初版
新規発行

■ 横河電機株式会社
〒 180-8750　東京都武蔵野市中町 2-9-32
http://www.yokogawa.co.jp/an