

新しい無流速DO電極を使った環境測定への提案

Proposal for Environmental Measurement with a New stirless DO Electrode for Stationary Water Flow

○金野裕子

東亜ディーケーケー株式会社

○Yuko Konno

DKK-TOA CORPORATION

Abstract

Biochemical oxygen demand (BOD) is an index of water pollution in rivers and lakes, and accordingly measurement for dissolved oxygen in environmental water is often made. For the measurement, electrodes having a diaphragm are generally used, which do not require complicated pretreatment. Such a diaphragm DO electrode measures the concentration of dissolved oxygen while consuming the dissolved oxygen. Accordingly, the samples must have more than a certain level of flow rate so as to prevent undesirable decrease in the reading. We will now propose a new type electrode for stationary water flow. The electrode has a diaphragm improved so as to reduce oxygen permeation. The diaphragm has extremely low oxygen consumption per unit area, and thus, the amount of oxygen required for the electrode reaction is reduced to such a level as to be supplied by diffusion. This allows dissolved oxygen measurement unaffected by flow rate. We will now provide a portable DO electrode allowing simple on-site measurement and a tabletop electrode for BOD measurement.

Key Words : dissolved oxygen (DO), Biochemical oxygen demand (BOD), DO Electrode, stirless, flow rate

1 はじめに

生物化学的酸素要求量は河川や湖沼などの水質汚染を知る指標となるため、環境水の溶存酸素の測定がおこなわれており、これらの測定では煩雑な前処理を必要としない隔膜式溶存酸素電極法が広く使われている。隔膜式溶存酸素電極では溶存酸素（DO）を消費しながら計測するため、これまでの電極では一定以上の流速を与えて溶存酸素を供給し続けないと値が低下するという問題があった。今回紹介する無流速対応の電極では隔膜を改良して酸素の透過量を抑え、単位面積当りの酸素消費を非常に少なくすることで反応に必要な酸素量を拡散による供給量で賄えるレベルにまで下げた。これによって、流速条件によらない溶存酸素の測定を可能にした。

2 隔膜式溶存酸素電極の構造

溶存酸素電極は電極先端の膜を透過した酸素を計測する。この透過量は水中の酸素の分圧に比例し、隔膜の内側に作用極を配置し、電解液を介して内側に対極を配置すると酸化還元反応により、隔膜を透過した酸素濃度に比例した電流が流れる。外部より印加電圧を必要としないタイプをガルバニ電池式、両極間に一定電圧（0.5～0.8V）をかけて電流を測定するタイプをポーログラフ式と呼ぶ。溶存酸素計は、水中の飽和溶存酸素の分圧と大気中酸素の分圧はほぼ等しいために、簡易的に大気中の酸素分圧を利用して校正を行う。

ガルバニ電池式の反応式は以下の通りである。

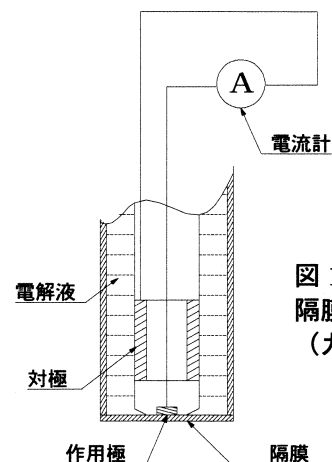
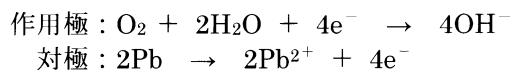


図1
隔膜式溶存酸素電極
(ガルバニ電池式)

3 流速の影響軽減対策

3.1 従来方式 (厚膜+小極方式、微小極、パルス法)

隔膜式 DO 電極は、電極反応によって酸素を消費するため、液を攪拌して酸素を供給しないと指示値が低下する。

流速の影響を軽減するために膜を厚くして作用極を小さくする方式 (図 2) や、作用極を更に微小化して酸素の消費を少なくする方式 (図 3) や、電流を間欠的に検出して消費時間を短くするパルス方式 (図 4) 等が行われ、それぞれ商品化されている。膜を厚くすると共に極を小さくする方式は従来から行われているが、膜を厚くすると応答速度が遅くなる一方、流速の影響に対する効果は大きくない。作用極の面積だけで見ると、流速の影響を無視できる程度にするには作用極を $\phi 0.01$ 以下の微小極にしなければならないが、同時に感度も微小になるため多極にするなどの工夫が必要となり、電極の製法はかなり困難となる。また、パルス方式では電極の反応を間欠的に遮断するため、安定した測定値を得ることが困難である。

無流速対応電極は、これらとは別の新方式 (図 5) を採用した。ガス透過性の少ない膜を用い、電極の単位面積当たりの酸素消費をおさえるで、流速の影響を軽減することを可能にした。

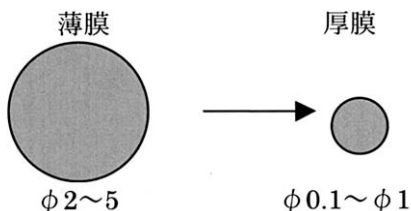


図 2 厚膜極小方式

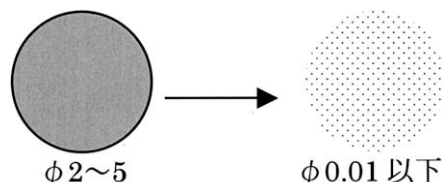


図 3 微小極

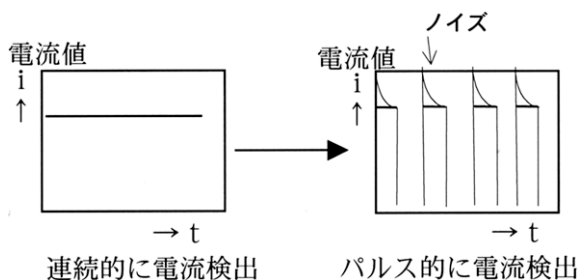


図 4 パルス

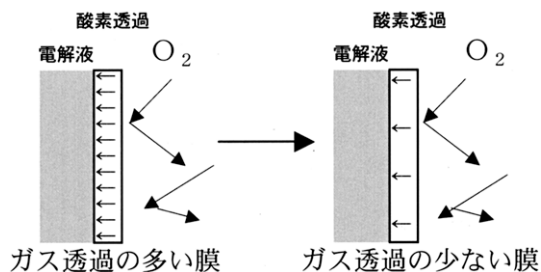


図 5 新方式

3.2 新方式の原理

前述の通り、隔膜式溶存酸素電極は隔膜を透過してきた酸素ガスを、電極の作用極で消費するが、ガス透過の少ない隔膜を使用すると、透過する酸素の絶対量も少なくなり単位面積当たりの酸素消費が少なくなる。酸素消費量が少ないため、酸素の自然拡散のみで酸素供給がなされ、拡散層が膜の外側までのびずに隔膜内部で納まる。

この単位面積当たりの出力電流 i と流速の影響には図 6 のような相関がある。攪拌したときの出力を 100%とした時、攪拌をを停止した時の出力値を比べた。流速の影響を受けなければ、停止時出力値は高くなる。透過量を少なくして出力電流を小さくする程、すなわち単位面積当たりの反応量が少なくなる程、流速の影響を受けにくくなることが分かった。調査により流速の影響が改善される最適条件はガス透過量

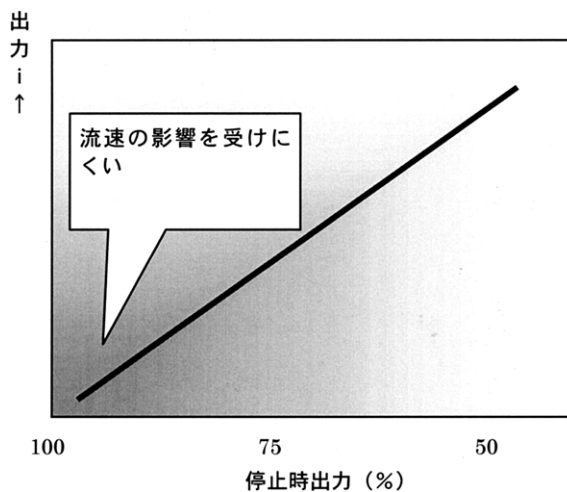


図 6 出力電流と流速の影響

を従来の 1/30~1/50 位にしたときであった。

3.3 結果

図 7,8 は溶存酸素飽和水にて、実際に従来電極と無流速対応電極の流速特性を比較したデータである。従来電極では攪拌を停止すると出力が低下し、攪拌時の 50%程度まで出力が低下した。これに対し無流速対応電極の攪拌時と攪拌停止時の指示変動は 2%程度であった。

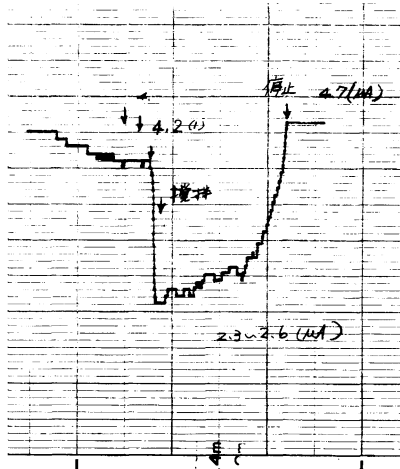


図 7 従来品

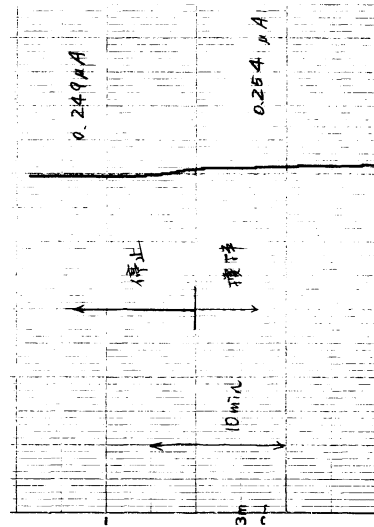


図 8 無流速対応電極

4 特性データ

4.1 直線性

無流速対応電極での濃度直線性は従来電極と同様、高濃度から低濃度まで非常に良い濃度相関が得られた。(図 9)

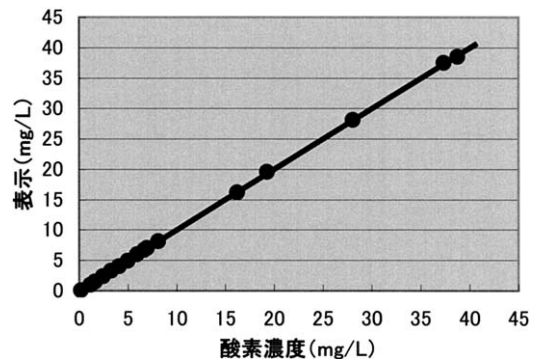


図 9 濃度直線性

4.2 応答速度

無流速対応電極での応答速度データである。(図 10)
90%応答速度 20s。再現性2%以内の良好な結果を得た。

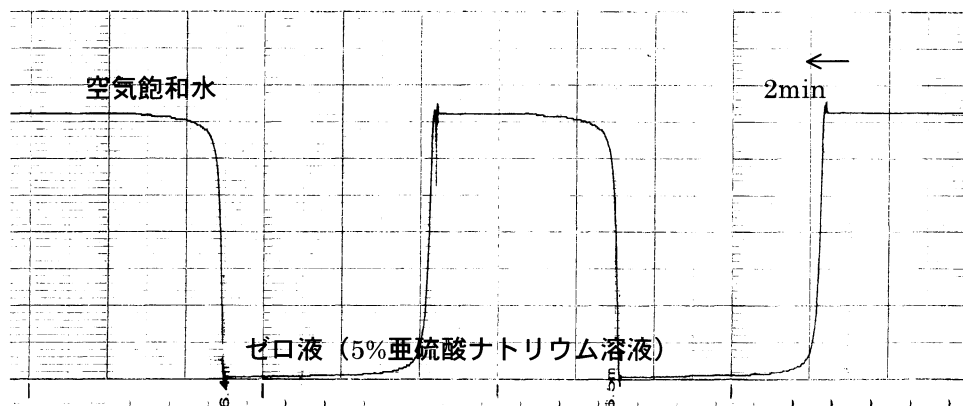


図 10 応答速度チャート

4.3 温度特性

無流速対応電極では従来品と異なる温度傾斜を有している。DO 計に数種の温度補償係数を持たせ、電極に応じて温度補償係数を選択できる機能を搭載し温度条件によらず溶存酸素の測定が可能である。

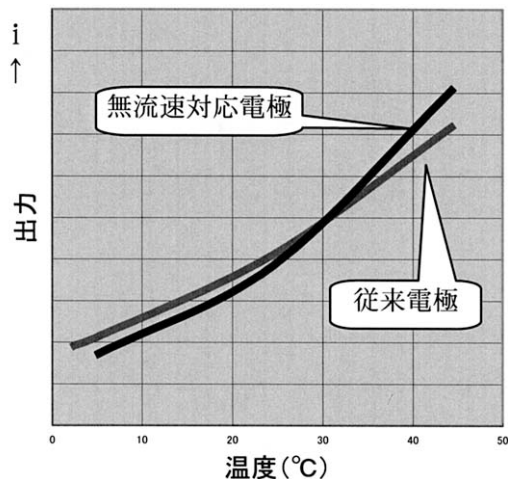


図11 温度特性 (温度補正前)

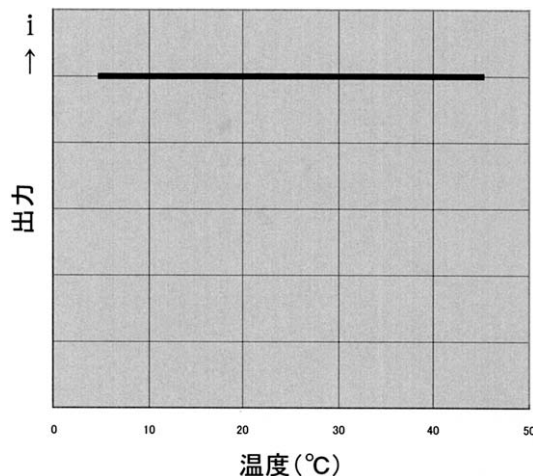


図12 温度特性 (温度補償後)

5 無流速対応電極利用分野

ビーカーワークでの測定など狭い容器内での測定や、密閉系等外部より攪拌が困難な系での DO 測定、液相での濃度分布を測定するときに無流速対応型電極は非常に有効である。

(写真 1,2) 特に濃度分布に関しては、従来技術では攪拌を必要とするため正確な DO を測定するのは困難であった。また攪拌機構を備えた DO 電極に比べ無流速対応電極は駆動部を必要としないため、故障等のトラブルがないこともメリットといえる。フィールドでは DO の他、pH、イオン成分、EC、濁度等、多種類を同時に測定できる方が便利であり、特に湖沼、ダムの底等攪拌できない場所での DO 測定に有効である。(写真 3)

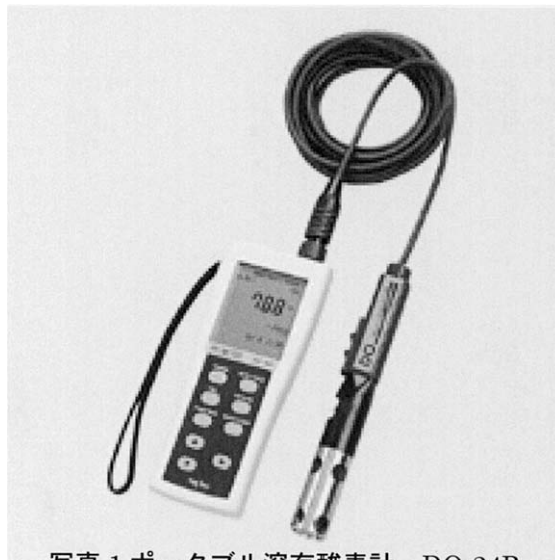


写真 1 ポータブル溶存酸素計 DO-24P



写真 2 卓上用溶存酸素計 DO-55

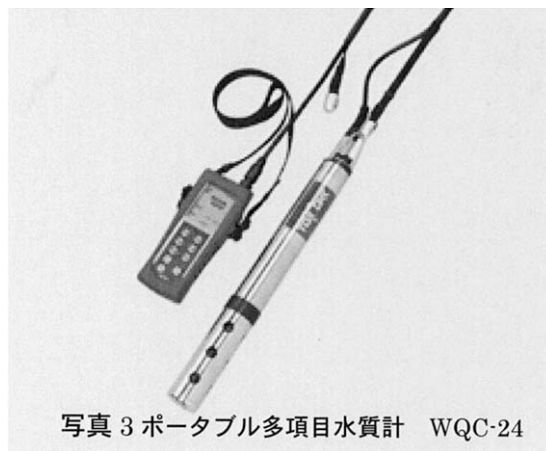


写真 3 ポータブル多項目水質計 WQC-24