

<ノート>

新しい蛍光発光時間測定方式 DO 電極を使った溶存酸素測定の提案

Proposal for Measurement of Dissolved Oxygen
Using New Method of Fluorescent Luminescence Time

○寺沢 啓

セントラル科学株式会社

○Hajime Terasawa

CENTRAL KAGAKU CORPORATION

Abstract

It is very important to measure and control dissolved oxygen when increasing efficiency of water treatment at sewage disposal facility and waste water treatment plant, controlling aeration in the aerobic process and reducing energy cost. For this purpose, dissolved oxygen meter recently needs high reliability and less maintenance. In case of measuring DO concentration, DO meter with membrane electrode which is called galvanic method or polarography has been usually used. However, it requires to replace membrane and electrolyte or clean electrode periodically, perform calibration and cleaning once per two weeks or month. Also it especially requires sample flow. Therefore, this instrument has limitation on conditions and applications. We will introduce brand new DO meter, LDO (Luminescence Dissolved Oxygen). This product has very unique method which is different from current membrane method, high performance and high reliability, also is free of maintenance for long time. This is just next-generation DO meter.

Key Words : fluorescent luminescence time, flow velocity, calibration stability, steady measurement

1. はじめに

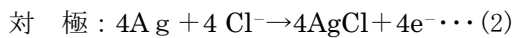
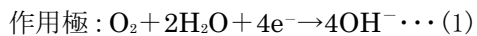
下水道処理施設及び排水処理施設において水処理の効率化を図り、標準活性汚泥法の好気性処理におけるエア量の適正化及び処理エネルギーコスト（電力）の削減を実現する上で、DO濃度の測定と制御は非常に重要である。また、河川や湖沼などの水質汚濁の指標となる生物化学的酸素要求量（BOD）測定においても、煩雑な前処理を必要としない隔膜式DO電極が広く使用されている。隔膜式溶存酸素計は、ガルバニ電池式・ポーラログラフ式に代表されるが、その構造上、定期的な隔膜及び内部液の交換や内極メンテナンスと共に、連続測定又は制御で使用する場合には、2週間から1ヶ月に1回程度の校正や隔膜部の洗浄が不可欠であり、流速、pH、硫化水素等の溶存ガス、温度、酸化性及び還元性物質の影響等があり、使用条件等アプリケーションによって制約の多い計測器であるというのが現況と言える。また、既に開発された蛍光強度測定方式の溶存酸素計はイ

ニシャルコストや形状等で普及していない現状がある。このような状況を踏まえ、曝気槽、嫌気槽、生物化学的酸素要求量等広範囲の条件で信頼性よく測定、監視、制御し、メンテナンス性に優れ、従来の隔膜式 DO 電極と異なる新方式の蛍光発光時間測定方式溶存酸素計（以下 LDO）を開発した。開発した LDO の性能評価試験及び実フィールド評価試験の結果について報告する。

2. 隔膜式溶存酸素電極の構造

DO 電極の作動原理は、隔膜と作用極の間の電解液薄層の DO が還元消費され、隔膜外側の試料層との間に酸素分圧の濃度勾配が生じる。酸素は酸素分圧に比例する速度で隔膜を通過して、酸化還元反応により通過した酸素濃度に比例した電流が流れる。外部から 0.6~0.8V の電圧を印加するタイプがポーラログラフ式 DO 電極、対極と作用極の組み合わせにより加電圧が不要なタイプがガルバニ電池式 DO 電極と呼ぶ。DO 電極（ポーラログラフ式）の構造を Fig. 1 に示す。各 DO 電極の反応式を下記に示す。

ポーラログラフ式



ガルバニ電池式

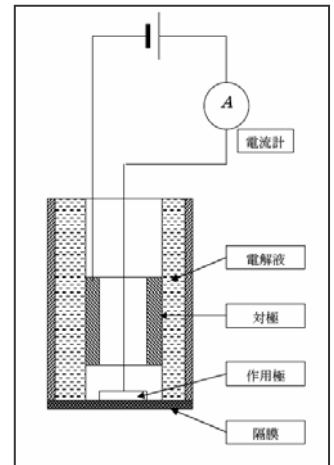
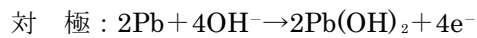
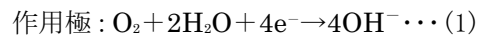


Fig. 1 ポーラログラフ式 DO 電極構造

3. 隔膜式 DO 電極実用上の注意点

隔膜式 DO 電極を使用する上で以下の点に注意する必要がある。

3.1 流速

隔膜式 DO 電極は、電極内の酸化還元反応により、試料液中の酸素を消費する為、試料液を攪拌するなど十分な流速を与えて初めて指示値が安定する。一般的には約 20~30cm/sec 以上の流速が望ましい。

3.2 電解液の組成

ポーラログラフ式 DO 電極には、0.1~1M の KCl が用いられるが、(2)式に示すように、電解液中の Cl^- は消費されやがて DO 電極の感度低下の原因となる。ガルバニ電池式 DO 電極では、アルカリ性電解液と対極に Pb を組み合わせて用いられるが、(3)式に示すように対極反応が進行し電解液中の OH^- の濃度が低下すると Pb(OH)_2 が不溶化して電極反応が妨げられる。これら電解液の劣化により測定試料の性状に応じて隔膜式 DO 電極の電解液を交換する必要がある。また、一定期間毎及び電解液交換時には、5%亜硫酸ナトリウム溶液（ゼロ液）及び飽和水により校正も併せて実施する必要がある。

3.3 試料中の共存物質の影響

試料中に H_2S 、 SO_2 などを含んでいる場合には、これらの成分が隔膜を透過し、対極表面に硫化物などを生成し急速な感度低下を引き起こす。特に、対極に銀を用いている場合には対極表面の研磨等のメンテナンスが必要となる。

4. 蛍光発光時間測定方式の原理

4.1 蛍光発光と消光現象

全ての物質は様々の分子で構成されている。分子を構成する電子の持っているエネルギーレベルは、外部から紫外線等の照射を受けると光エネルギーを吸収して「基底状態」から「励起状態」に遷移する。励起された分子は多くの励起状態に移るが、しばらく後に励起状態のエネルギーレベル

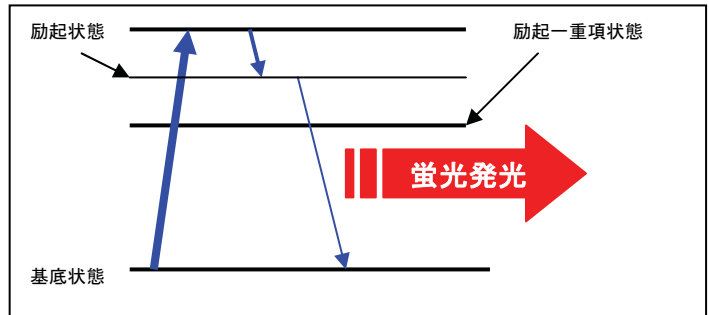


Fig. 2 蛍光発光

が一番低い状態（励起一重項状態）になり、次に基底状態に遷移するとき、蛍光を放射しながら基底状態に戻る（Fig. 2）。しかし、光励起状態にある分子（蛍光分子）の周りに酸素分子（消光分子）が存在すると、両分子の相互作用により励起エネルギーが酸素分子に奪われ、光の放射強度が減少する場合があります、この現象は消光現象（Quenching）¹⁾²⁾³⁾と呼ばれ、理論上、スターン・ボルマーの関係式⁴⁾によって表される。

$$F/F_x = 1 + K_{sv} \cdot [q]$$

ここで、 F_x 及び F は酸素存在下及び酸素なし（真空状態）での蛍光発光強度（相対強度）、 $[q]$ は相対酸素分子濃度、 K_{sv} はスターン・ボルマー定数と呼ばれ、消光速度を表す指標である。酸素分子濃度と蛍光発光強度の関係を Fig. 3 に示す。ここでは $F=1$ 、 $K_{sv}=4$ 、 $[q] = 0.00 \sim 1.00$ としている。蛍光発光強度は酸素分子濃度に反比例する。

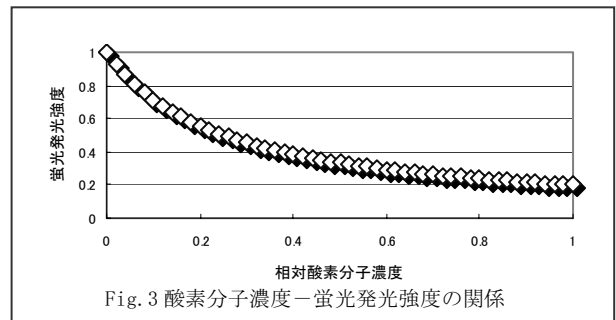


Fig. 3 酸素分子濃度－蛍光発光強度の関係

4.2 LDO 電極の構造及び測定原理

LDO 電極は先端に蛍光発光分子（ポリフィリン系化合物）をガス透過性樹脂と透明樹脂で挟み込んだセンサーキャップと青色及び赤色 LED 及び受光部が組み込まれたプローブで構成されている。蛍光発光分子を励起するための光源は、青色 LED で行い、基底状態に変位する際に発光される蛍光発光を受光部で検出する。LDO 電極の構造を Fig. 4 に示す。

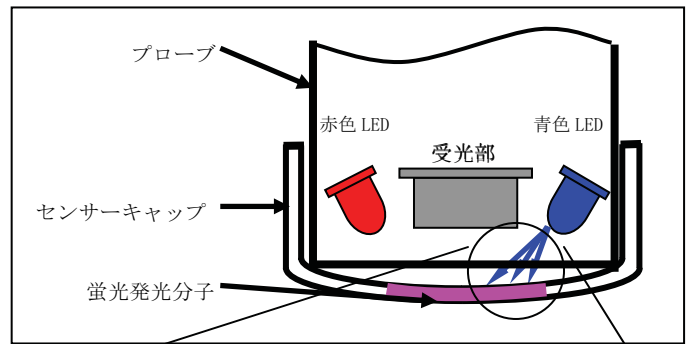


Fig. 4 LDO 電極構造

LDO 電極では、蛍光分子は蛍光発光分子（ポリフィリン系化合物）に、消光分子は酸素に相当する。LDO 電極の蛍光発光分子の反応を Fig. 5 に示す。

蛍光発光量の計測法には、一般に、「発光強度測定法」と「発光寿命（発光時間）測定法」がある。発光強度測定法は蛍光

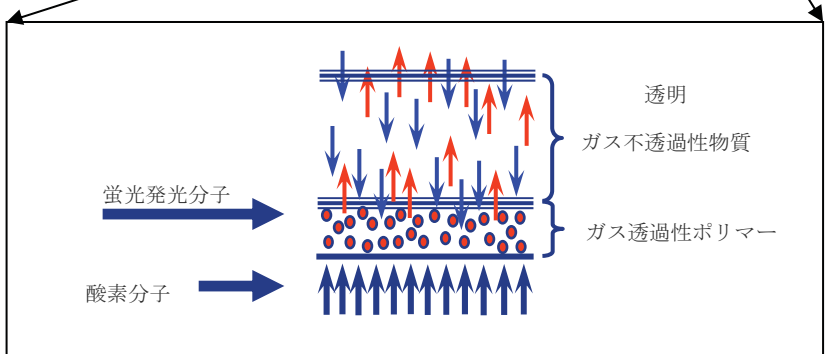


Fig. 5 蛍光発光分子と酸素分子の反応

式の D0 電極に広く採用されているが、基準となる無酸素状態時の発光強度が必要となる。一方、発光寿命（発光時間）法は蛍光発光分子をパルス光源で励起し、その時の発光寿命（発光時間）を測定するため基準となるデータが計測不可能な場合に適している。LDO 電極において基準は、消光分子である酸素がない真空状態になるが、実用上不可能である為、発光寿命（発光時間）法を用いている。励起パルス（青色）と基底パルス（赤色）の発光強度及び発光寿命（発光時間）を Fig. 6 に示す。また、LDO 電極の反応を Fig. 7 に示す。

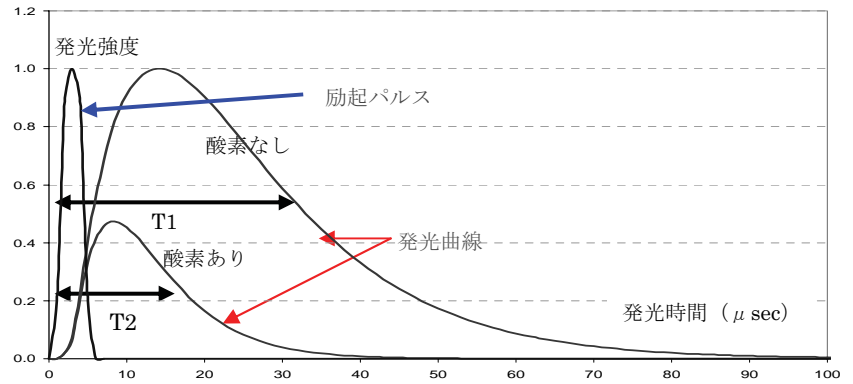


Fig. 6 発光強度-発光時間（発光寿命）の関係

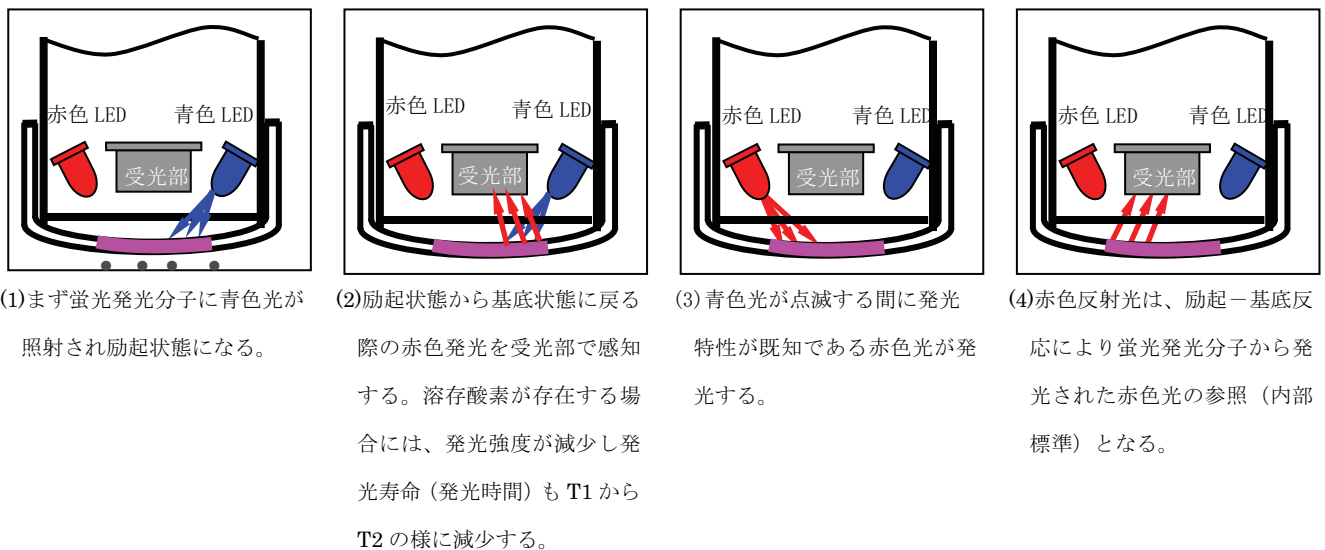


Fig. 7 LDO 電極の反応

5. LDO 電極の性能

5.1 流速の影響

酸素飽和水をサンプルとして、200mL ビーカーに 150mL を採り、攪拌速度を 0rpm から 800rpm まで変化させた場合の LDO 電極の指示値を Table1 に示す。

次に、酸素飽和水をサンプル水として 200mL ビーカーに 150mL を採り、攪拌速度を攪拌なし (0rpm)、攪拌あり (500rpm) の条件下における LDO 電極及び隔膜式 D0 電極の指示値を Table2 に示す。攪拌ありの条件下では LDO 電極、隔膜式 D0 電極のいずれも安定した指示値を示した。攪拌なしの条件下では、隔膜式 D0 電極は計測開始直後から指示値が低下し始め、25 分経過時には計測開始時の約 50%となった。一方、LDO 電極は計測開始時からほとんど変化せず安定した指示値を示すことを確認した。Table2 の結果を Fig. 8 に示す。

Table 1 攪拌速度（流速）の影響

攪拌速度 (rpm)	指示値 (mg/L)
0	8.96
100	8.93
200	8.93
300	8.92
400	8.92
500	8.91
600	8.93
700	8.93
800	8.93

従来の隔膜式DO電極では、隔膜を透過した酸素分子を電極内部で電気分解により消費する為、次々と隔膜に接触する酸素を供給する為に流速が不可欠であり、流速による指示値変動が生じたが、LDO電極は、無流速状態及び流速変動がある状態でも安定した計測ができると考えられる。

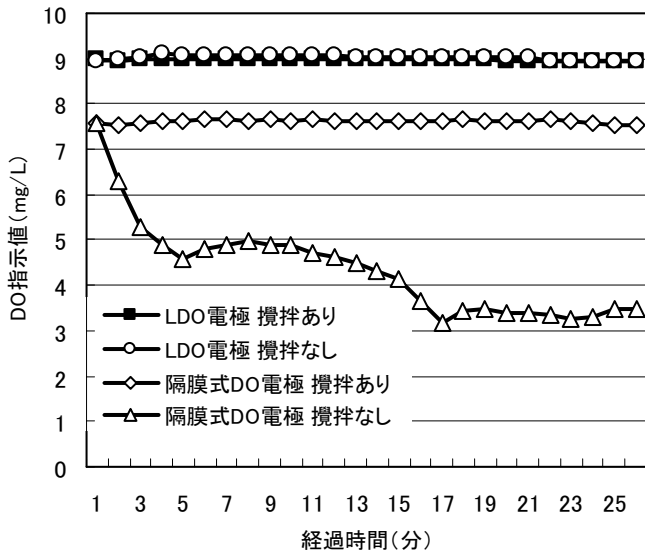


Fig. 8 LDO電極と隔膜式DO電極の攪拌による影響

5.2 応答性能

ゼロ水(5%無水亜硫酸ナトリウム溶液)及び酸素飽和水それぞれを200mLビーカーに150mL採り、LDO電極を交互に4回浸漬し、ゼロ又は酸素飽和濃度までの安定時間を確認した。結果をFig. 9及びFig. 10に示す。

ゼロ水から酸素飽和水測定、酸素飽和水からゼロ水測定 *攪拌あり...500rpm
 定いずれの場合も90%応答時間は20秒以内であることが確認できた。

Table 2 LDO電極と隔膜式DO電極の攪拌による影響

経過時間(分)	LDO電極		隔膜式DO電極 (ガルバニ電池式)	
	攪拌あり	攪拌なし	攪拌あり	攪拌なし
0	8.97	8.93	7.56	7.58
1	8.96	8.98	7.54	6.28
2	8.98	9.05	7.58	5.28
3	8.98	9.10	7.61	4.87
4	8.99	9.08	7.63	4.60
5	8.99	9.08	7.68	4.80
6	8.99	9.08	7.66	4.88
7	8.99	9.09	7.64	4.98
8	8.99	9.08	7.66	4.90
9	8.99	9.07	7.64	4.88
10	8.98	9.07	7.66	4.70
11	8.98	9.06	7.64	4.61
12	8.98	9.04	7.62	4.48
13	8.98	9.05	7.61	4.30
14	8.97	9.04	7.61	4.15
15	8.97	9.02	7.62	3.65
16	8.97	9.03	7.62	3.16
17	8.97	9.01	7.67	3.65
18	8.97	9.01	7.64	3.45
19	8.96	9.01	7.64	3.46
20	8.96	9.01	7.64	3.40
21	8.96	8.96	7.66	3.38
22	8.96	8.94	7.63	3.26
23	8.96	8.93	7.57	3.30
24	8.96	8.94	7.53	3.48
25	8.96	8.94	7.55	3.46

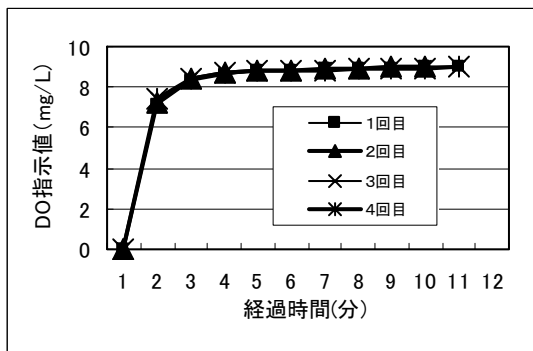


Fig. 9 応答時間(ゼロ水から酸素飽和水測定)

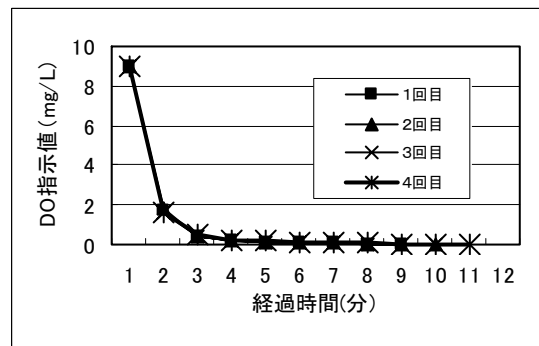


Fig. 10 応答時間(酸素飽和水からゼロ水測定)

5.3 校正の安定性

LD0 電極を実フィールド（下水処理場、反応槽）に設置し、ゼロ及び酸素飽和水による校正値の時間経過による変動を確認した。確認方法は、個性せず 1 ヶ月毎に、ゼロ水及び酸素飽和水を測定した。結果を Fig. 11 に示す。2004 年 7 月 8 日に校正を行い、308 日経過（約 10 ヶ月経過）までゼロ水及び酸素飽和水測定値は理論飽和数据と一致しており、変動がみられなかった。本計測は、2004 年 7 月 8 日から 1 年間継続し引き続き計測を行っている。

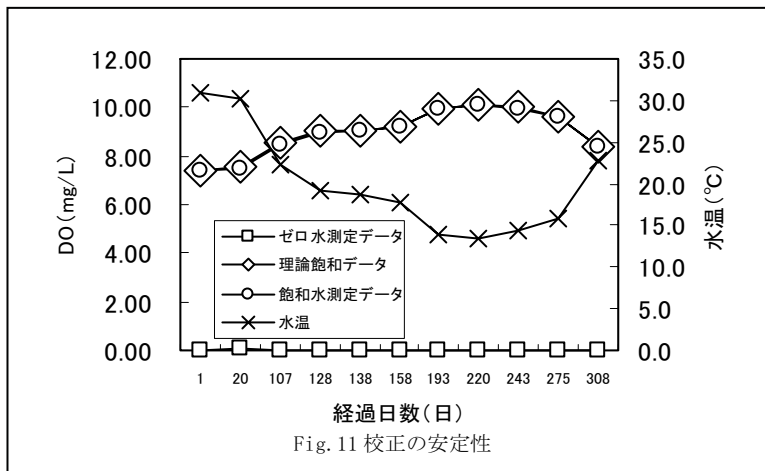


Fig. 11 校正の安定性

6. まとめ

今回、蛍光発光時間測定方式 DO 電極と従来から広く使用されている隔膜式 DO 電極との比較検討を行い、以下を確認することができた。

- (1) DO 電極による酸素消費がないため、サンプル水の流速による影響がない為、密閉系測定、液相内分布測定など攪拌不可能な場合の DO 測定が可能である。
- (2) 約 10 ヶ月間 LD0 電極の校正（ゼロ、スパン）を行わずに校正値が長期間に渡り安定していた。
- (3) LD0 電極は隔膜、電解液、作用極、対極を使用しない構造の為、各部の劣化によるメンテナンスの期間を長くできる可能性がある。

今回の評価試験により新方式の LD0 電極は、広範囲な測定条件で実用的に使用できるものとする。今後実フィールド試験を継続し、長期間のノーメンテナンス測定の可能性を検証したい。

参考文献

- 1) 藤村, 今村, 川口, 中塚: [μ-A新物理化学(上)] 東京化学同人 P119-130 (1972 年)
- 2) 宮井, 辻, 渡部: [フルオロイムノアッセイ] 講談社 P2-12 (1985 年)
- 3) 御橋, 神山, 木下, 関根, 上野, 岡本, 加藤: [蛍光測定 生物化学への応用] 学会出版センター P20-22 (1983 年)
- 4) 梅沢, 澤田, 寺部: [先端の分析法] エヌ・ティー・エス P100-103 (2004 年)

(受付 2005. 4.28)

(受理 2005. 8.11)