電極法による溶存酸素の測定*

北川 庄司・平 啓介†

Measurements of dissolved oxygen by an electrode method

Shoji Kitagawa and Keisuke Taira‡

Abstract

An electrode measurement of dissolved oxygen was made for the sea water collected during the KH-91-5 Cruise of the R/V Hakuho Maru along 165°E. A comparison with Winkler method for 297 samples shows that a standard deviation of difference is 0.054 ml/l. A standard deviation of the electrode measurements for 13 subsamples from a single bottle is 0.021 ml/l, which is nearly equal to that reported for Winkler method.

1. はじめに

海水中の溶存酸素は表層では大気中の酸素と交換しているが、中深層では生物活動や化学過程等により沈降後の経過時間に応じて減少する。直接測定の困難な海水の鉛直循環を見積もる上で、溶存化学物質の測定が有力な手法であり、特に溶存酸素は海洋観測の基本的な項目になっている。

従来、溶存酸素の測定にはヨードでんぷん反応を利用するウインクラ法(海洋観測指針, 日本海洋学会編)が一般に採用されている。近年、比色計による自動滴定装置の採用により自動化が図られたが、採水時に試薬で固定し5時間以上経過させ、かつ24時間以内に計測するので手軽な手法とは言えない。電極を用いた溶存酸素計で高精度の測定ができれば、溶存酸素の計測もサリノメータによる塩分測定と同様に簡便になる。

白鳳丸航海 KH-91-5 次航海で、1991 年 9 月 17 日から 9 月 26 日にかけて北緯 20 度から南緯 5 度まで東経 165

度線上の 16 測点で採水した試水について、電極法とウインクラ法との比較を行ったので報告する。

2. 溶存酸素計と測定法

使用した溶存酸素計は東亜電波工業株式会社の DO-25A で、アルカリ単 2 電池 10 本で動作し、フィールドでの使用を考慮して防滴構造となっている。隔膜型ガルバニ電池式の酸素電極を用いており、ふらん瓶(100 ml)に挿入するための電極が用意されている。電極の隔膜は厚さ $25\ \mu\text{m}$ のテフロン薄膜で、電解液(クエン酸三ナトリウム二水和物溶液)を注入する。測定値はデジタル表示される。温度変化による隔膜の酸素透過係数と酸素溶解度の補償は、内蔵の温度センサーにより自動的に行われる。また塩分に対する補正は、試水の塩分を 0.1 psu の桁まで入力して行う。測定の再現性は $\pm 0.02\ \text{ml/l}$ である。1 週間以上使用しない場合には電極部から電解液を抜き取り乾燥させて保管する(東亜電波工業株式会社, 1991)。

電解液を注入した後にゼロ点と感度の校正を行った。ゼロ点校正には、亜硫酸ナトリウム 10 g を純水 100 ml に溶かした酸素ゼロ液を用いた。感度校正は、エアポンプで気泡を 30 分以上通した酸素飽和水を用いた。

* 1992 年 6 月 2 日受領; 1992 年 11 月 9 日受理

† 東京大学海洋研究所; 〒164 東京都中野区南台 1-15-1

‡ Ocean Research Institute, University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164, Japan

測定は次のように行った。まず、ふらん瓶に電極を挿入し、試水をオーバーフローさせた。この時、気泡が混入しないように注意した。スターラーを回転させると約30秒で表示値が安定した。計測中に試水から細かい気泡が発生することがあり、電極に付着すると表示値は安定しなくなる。気泡の発生を防ぐためには採水後すみやかに測定することが必要であった。

深海で採取した海水は、測定時には圧力と温度が変化している。中深層から採取した試料の測定に際しては、ふらん瓶内の試水に溶存している気体は過飽和になりやすく、気泡が発生しやすい状態になっている。しかし、採水直後の、試料の温度があまり上昇しないうちに測定すると、測定中の気泡の発生はほとんど起こらないことがわかった。

3. 白鳳丸 KH-91-5 次航海における比較実験

白鳳丸航海 KH-91-5 次航海では、各測点で24連装の12 l-ロゼット採水器を用いて採取した。ウィンクラー法に2本の試水を100 ml ふらん瓶に分取し、溶存酸素計用には1本の試水を分取した。表面水はバケツで採取した。

ウィンクラー法(自動滴定装置は Neil Brown 社製を使用)で測定した2本の試水の溶存酸素量の差は、全データの約80%が0.03 ml/lの範囲に納まった。ウィンクラー法の精度は0.02 ml/lと報告されている(Horibe *et al.*, 1973)ので、大きな差は採水・固定などの過程によって生じた誤差と考えられる。ここでは2本の差が0.03 ml/l以下の場合について電極法と比較した。

Fig.1の縦軸にウィンクラー法で測定した2本の試水の平均値を、横軸に電極法による測定値を示した。比較した測定例は297であり、図中の直線は最小自乗法で求めた回帰直線を示す。両者の間には、ウィンクラー法による値を y 、電極法によるものを x とすると次の関係が得られた。

$$y = 1.038x + 0.082$$

回帰直線からのずれの標準偏差は0.054 ml/lであった。また、 x と y の相関係数は0.99となった。

Fig.2に測点 C62(北緯18度, 東経165度)における溶存酸素の鉛直プロファイルを示す。電極法の計測値は上

Fig. 1. Comparison of the dissolved oxygen values measured by the electrode method with those by the Winkler method for 297 samples collected during the KH-91-5 Cruise of the R/V Hakuho Maru. The linear regression curve is determined by the least-squares method, and the standard deviation from the curve is 0.054 ml/l.

式で補正した。ウィンクラー法で計測した2本の試水の平均値と、電極法による計測値の差の標準偏差は0.025 ml/lで、約1000m深度の溶存酸素極小層を含む海洋構造を把握することができた。

4. 採水法による溶存酸素量の変動

試水の溶存酸素量は採水作業時の気泡の混入や採水後の時間経過で変化することが知られている。KH-91-5次航海における採水手順は、船上に引き上げられた採水器から最初に塩検用の試水を採取し、2番目に溶存酸素の試水、3番目以降はその他の溶存気体、栄養塩類という一定の順番で行い、測点毎のばらつきを小さくするように努めた。使用したニスキン採水器は下部から試水を取り出すと、上部の通気孔から空気が入る構造になっている。採水作業中は、試水をふらん瓶から十分にオーバー

Fig. 2. A vertical profile of dissolved oxygen measured by the Winkler method (open squares and circles) and by the electrode method (asterisks).

フローさせることによって、ふらん瓶中の空気とふれ合うことを避けることができるが、採水器内部での空気の溶解は避けることができない。

南緯 4 度 40 分、東経 155 度 30 分の地点で 1000 db 層の海水について、採水法による溶存酸素量の違いを調べた。ほぼ一定速度で採取を行い、21 本の試水を採取した時点で 12 l の海水が無くなったが、この間約 24 分間が経過した。Fig.3 の横軸は採水の順番を示し、縦軸は電極法で測定した溶存酸素値である。最初の 2 本は採水者が気泡を混入させたものである。15 本目（採水開始から 17 分後）まではほぼ一定値であるが、それ以後は急速に増加する。図中の直線は 3 本目から 15 本目までの平均値を示し、その間の標準偏差は 0.021 ml/l であった。最後の採水では、平均値より 0.36 ml/l も増加している。気泡を混入させた最初の 2 本は、平均値よりそれぞれ 0.04 ml/l, 0.02 ml/l 高い。

以上の結果から、採水器内に水が 1/3 以上残っている場合には問題はないことがわかった。

Fig. 3. Variation of dissolved oxygen for a single bottle measured with the electrode method. Twenty-one subsamples were obtained from the bottle in 24 minutes. The first two had a small air bubble in the sampling procedure.

5. まとめ

白鳳丸航海 KH-91-5 次航海で、1991 年 9 月 17 日から 9 月 26 日にかけて北緯 20 度から南緯 5 度まで東経 165 度線上の 16 測点で採水した 297 本の試水について、電極法で溶存酸素を測定してウインクラー法と比較した。両者の間の回帰曲線は 1 次式で表現でき、ずれの標準偏差は 0.054 ml/l であった。

溶存酸素量は採水法に依存し、採水器からの取水時に気泡を混入させると、0.04 ml/l 程度の増加が見られた。また、採水器内の残存水量が 20% 以下になると 0.36 ml/l も増加した。

同一採水器からの 13 本の試水について行った、電極法による計測値の標準偏差は 0.02 ml/l であった。上述の 297 本について比較した標準偏差 0.054 ml/l には、ウインクラー法の測定値に採水ならびに固定時に生じた誤差が含まれている可能性がある。このことを考慮すると、電極法の再現性の保証された計測精度は 0.02 ml/l とウインクラー法のそれと大差がないと考えられる。いくつかの測点でウインクラー法と比較して校正曲線を作れば、電極法で簡便で、確度ある測定が可能になることがわかった。

謝辞

観測作業を担当された白鳳丸乗組員ならびに乗船研究者の協力に感謝します。ウインクラー法を指導された渡辺修一博士(北海道大学水産学部)に感謝します。

References

- Horibe, Y., Y. Kodama, and K. Shigehara (1972): Errors in sampling procedure for the determination of dissolved oxygen by Winkler method. J. Oceanogr. Soc. Japan, **28**, 203-206.
- 東亜電波工業株式会社 (1991): 溶存酸素計 DO-25A 取扱説明書, 東京, 29pp.