溶存酸素自動分析装置の試作[†]

齊 藤 紘 史*・内 山 英 樹*

An Automatic Analyzer for Dissolved Oxygen in Water

Hiroshi SAITO* and Hideki UCHIYAMA*

The amount of dissolved oxygen (DO) in water which is one of the important indices of water pollution is ordinarily determined by means of Winkler's method. Because of the manual analysis, however, the errors are liable to occur in the process of pre-treatment of sample or in the visual detection of a titration end point.

A new analyzing instrument which controls automatically the sample treatment and titration procedure was constructed to determine the amount of DO more accurately. The instrument consists of the following parts: devices to measure the volume of sample, to treat the sample, to titrate, to indicate the result and to control the system. By the use of a potentiometric method with a constant current for detecting a titration end point, the construction of the detector is considerably simplified. A series of the measurement is performed according to a pre-determined program. A digital indicator gives the results of the analysis, that is, the concentration of DO and the volume of titrant used for titration.

The precision of the analysis is experimentally evaluated to be about $\pm 0.02 \text{ g/m}^3$ in terms of the standard deviation over the concentration range of DO from 8.5 to 13.5 g/m^3 and no significant difference is observed between the results obtained by this method and by the manual Winkler's method.

1. は じ め に

水中に溶解している酸素，すなわち溶存酸素の濃度は河川，湖沼ならびに工場排水などの水質を管理するうえで重要な指標のひとつである。溶存酸素は JIS[†]

の規定によればウィンクラー (Winkler) 法などの化学分析法により定量される。一方，このような化学分析によらない計測器として電極式溶存酸素計が水質監視などの目的に広く用いられているが，この計測器は絶対測定方式ではないので，前記の化学分析法によって求められた種々の温度における水中の飽和溶存酸素濃度表，あるいはその実験式によって目盛りを校正している。この表および実験式はこれまでに何人かの測定者によって表わされているが，それらの値に関して測定者間に最大 10% (0.67 g/m^3) 程度の差があることがすでに指摘されている²⁾。これらの差が何に原因するかは明らかでないが，ひとつにはウィンクラー法による化学分析法がかなり複雑な手法であるため，試料の処理条件や温度，圧力などの環境条件が誤差要因として考えられる。とくに，この種の分析において反応の当量点を滴定指示薬の変色 (目視) により検知している場合，その判定にある程度の個人誤差が入るのはさけられず，これはかたよりの原因ともなる。

溶存酸素自動分析装置は，種々の温度における純水について溶存酸素濃度を正確に測定し，基準となる飽和溶存酸素濃度表を $\pm 0.5\%$ の正確さで作成することを目的として試作された。この装置は原理的にウィンクラー法と同様であるが，試料の処理，滴定をあらかじめプログラムされた順序に従って自動的に行う。また当量点を電気的に検出する方式の採用により，前述の当量点判定の際のかたより，およびばらつきを小さくできるものと考えられる。

ウィンクラー法を同様に自動化した装置^{3), 4)} はこれまでにいくつかあるが，試料対象が異なったり，測定データが十分明らかでなく精度に問題があるなどから本実験の目的には沿わなかった。

2. 試作に際して考慮した問題点

ウィンクラー法を目標精度 $\pm 0.5\%$ 以内で自動化するに際して試作上とくに考慮を払った点は，

i) 当量点の検出方法

† 第 15 回計測自動制御学会学術講演会で発表 (昭 51・8)

* 計量研究所 東京都板橋区加賀 1-10-4

* National Research Laboratory of Metrology, Itabashi-ku, Tokyo

(Received December 6, 1978)

ii) 滴定セルの構造

である。そのほか、シーケンス制御による滴定プロセスの制御系、サンプリング系などに問題もあるが、これらはさほど特殊な仕様を必要としないこと、またある程度の試行が必要であることなどから、ここでは上記の2点について検討した。

2.1 当量点の検出方法

ウィンクラ法は一定の前処理によって溶存酸素に当量なヨウ素を生成させ、これをチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定するヨウ素滴定法である。この滴定の当量点を目視によらず検出する滴定法として光学的または電気的方法がよく知られている。さきの Ridley^{3),4)} も一対の白金電極または白金電極とカロメル電極による電流滴定法によっている。しかし彼らはともに、この方法による当量点の検出を可能にするためチオ硫酸塩標準溶液を過剰に加えたのちヨウ素酸カリウム標準溶液で逆滴定をしている。これは滴定の自動化に際して滴定機構が複雑になり、またカロメル電極などの使用はその保守、管理が比較的面倒である。これらの障害をさけるため、本装置においては一対の白金電極による定電流電位差滴定法の適用を検討した。ヨウ素滴定におけるこの方法の電極電位差の挙動はほぼ明らかになっている^{5),6)}。それによると、変曲点すなわち標準溶液の添加に伴う電位差の変化率 (dE/dV) が最大になる点は化学量論的に求められる当量点と必ずしも一致しない。しかし電流をある程度小さくすればこれらの差は無視できるとされている(注1)。したがって、本装置では微小電流における変曲点を滴定の終点とした。変曲点はたとえば前述のように滴定曲線を微分することによって求められるが、この微分による方法は原理的に若干検出の遅れを伴い、この遅れを最小にするためには機構上かなり複雑になるので実用的ではない。それゆえ、ここではつぎのような近似的方法で変曲点を求めることにした。まず、あらかじめひとつの試料水について滴定を行い、このときの滴定曲線から作図法によって正確な変曲点を曲線上に求める。つぎに、この点における電位差を参照電位差としてあらかじめ検出回路に設定しておき、引続き行われる各試料の滴定に際しては電極電位差がこの参照電位差に達したときをもって当量点とみなし、滴定を停止させる。当量点判定のためのこの近似的方法は、それ

が二つの電位差間の差のみの検出によるので、微分法にみられる前述の問題点を取り除くことができるものと考えられる。

2.2 滴定セルの構造

ヨウ素滴定における反応溶液中のヨウ素は比較的不安定で、若干揮発する性質がある。滴定は反応系を均一に保つため常にかきまぜながら行われるので、この間のヨウ素揮発量はかきまぜの条件により異なるものと思われる。ヨウ素揮発による誤差は、従来の手分析においてはあまり考慮されていないが、自動分析の場合、滴定時間が一般に手分析のそれより若干長くなるので無視できないものと考えられる。そこで、かきまぜの条件によるヨウ素揮発の程度を調べるつぎのような実験を行い、その結果から滴定セルの構造を検討した。

まず、一定量の空気を溶解させた蒸留水についてウィンクラ法による定着処理をしたのち、このヨウ素溶液 100 cm³ を 200 cm³ 三角フラスコに移し替え、この容器を密栓した場合と開放した場合について一定温度で一定時間かきまぜたのち、滴定してヨウ素濃度を求め、これとかきまぜ時間との関係を求めた。かきまぜの方法は、回転子 (40 mm×7 mmφ) を三角フラスコに入れ電磁式スターラによって約 140 min⁻¹ の速さで行った。Fig. 1 はその実験結果である。縦軸の相対値はかきまぜを行わずに測定したヨウ素濃度の平均値 0.458 mol/m³ (溶存酸素濃度 7.32 g/m³) を 100% とした濃度の比率を表わしている。図から、溶液のかきまぜによるヨウ素の減少は大気開放の状態では無視できないが、容器を密栓しておけばほとんど影響を受けないことが認められる。

この結果を考慮して滴定セルを Fig. 2 に示すような構造、すなわち試料液を満たしたとき、液面上に空間が生じないような密閉形の構造にした。このため標準溶液滴下による反応溶液の体積増加分は別に設けた

Fig. 1 Decrease of concentration by stirring the solution of I₂

(注1) 通常の電位差滴定においても変曲点と当量点は正確には一致しない場合 (非対称反応) があるが、一致するとみなしたための誤差はきわめて小さいので、一般には変曲点を求めてそれを当量点としている⁷⁾。

Fig. 2 Sectional diagram of a titration cell

レーザーバヘー時的に保持することにした。これによって試料の計量，定着処理および滴定をひとつの容器で行うことができ，手分析法の場合のように試料移し替えの際の空気との接触などによるヨウ素濃度の減少も同時に抑制することが期待できる。一方，滴定セル内の反応が完結したのち，レーザーバ内の溶液を再び滴定しなければならない点が不便であり，この種の装置の機能上必ずしも好ましくないが，反応物質の揮発による誤差を除くためにはやむを得ないものとする。

3. 装置の構成と動作

試作した溶存酸素自動分析装置の構成を Fig. 3 に示す。この装置はウィンクラ法をできるだけ忠実にに行わせるものであり，前章の検討のもとに試料水の採取からその計量，滴定までの一連の処理をできる限り空気と接触しない状態で行えるような構造にした。すなわち，容量 100 cm^3 の密閉形滴定セルと容量 20 cm^3 のレーザーバとを設けた。また分析の操作条件を広く設定できるようにプログラマとして，20 工程 18 出力のピン設定形シーケンスプログラマを用いた。当量点の検出は 3.1 に検討した定電流電位差法を用い，電流を $0.5\mu\text{A}$ の一定値に保って行った。当量点に相当する参照電位差の設定は，4.3 に述べる滴下速度制御回路によって行われる。滴定用および定着用ビュレットはともに硬質ガラス製シリンダ，テフロン製ピストンおよびピストン駆動用モータ，減速ギヤなどからなり，有効な滴下容量は 20 cm^3 である。さらに滴定ビュレットには，滴下量に応じた出力を得るためのポテンシオメータを用いた変位検出回路およびゼロ，スパン調整用出力調整回路が組み込まれ，滴下量は 4 桁でデジタル表示される。なお，出力調整回路には滴下した標準溶液の体積から直接，溶存酸素濃度を表示するための演算回路も組まれている。実験ではこの装置のほか，4.2 で述べる試料冷却器を設け，さらに電極間

Fig. 3 Schematic diagram of the automatic DO analyzer

Fig. 4 A flow-chart of the procedure for analyzing. In this figure, k denotes a titration step and E , E_1 and E_2 denote the potential difference of a twin electrode, reference to control the delivery rate of titrant and to stop the delivery respectively.

電位差，滴下量などを記録するための記録計を接続した。

つぎに本装置の動作を簡単に示す。あらかじめ 1 回の分析に必要な電磁弁，モータなどの駆動，制御の操作を分析手順にそって継続時間とともにプログラムする。この動作手順を Fig. 4 に示す。試料水で滴定セルを洗浄したあと，再び約 100 cm^3 の試料水をオーバーフローしてからセル容量一杯に採取する。これに初めの 2 種の試薬を 0.5 cm^3 ずつ加え，このときあふれる 1 cm^3 の試料水はオーバーフローで排水される (注2)。スターラでかきまぜ，静置ののち，硫酸 0.5

cm^3 を加えて再びかきまぜる。遊離したヨウ素を滴定ビュレットからの標準溶液で滴定する。標準溶液滴下による体積増加分の未反応ヨウ素溶液は、Fig. 3の電磁弁 V_1 を閉じ V_2 を開けておけば連続的にレザーバに送られる。滴定セル内に残る溶液は、電極間電位差が参照電位差 E_2 に達したとき滴下停止して第1段階の滴定を終了する。このあと、セル内の溶液の一部を電磁弁 V_2 を閉じ、 V_1 および V_3 を開けて排出したのち、 V_3 を閉じ V_2 を開けてレザーバ内の溶液を滴定セルに導入して、再び前回と同様の滴下を行い、これまでに要した標準溶液の体積、あるいはこれから換算された溶存酸素濃度を表示して1回の分析が終わる。この操作は必要に応じ自動的に繰り返され、1回の分析に要する時間は12~15分程度に短縮できる。

4. 装置の実験的性能評価

4.1 滴定ビュレットの精度評価

滴定ビュレットが実際に滴下した体積と、ビュレットのピストン変位を電氣的に変換して表示した体積との関係を調べておく必要がある。このための実滴下量の測定は水を用いた衡量法により行い、一方、表示値をここでは0~15 cm^3 に相当する範囲で電氣的にゼロおよびスパン調整を行った。Fig. 5は約5 cm^3/min の滴下速度で水を排出して、その時の表示値から実滴下量を差し引いた値（器差）を縦軸にとり、表示値を横軸にとって表わした校正曲線である。図から繰返しによるばらつき（標準偏差）は全表示範囲にわたり $\pm 0.01 \text{ cm}^3$ 以下とみなせるが、曲線が大きくわん曲

Fig. 5 Calibration curve of a titration burette of piston-driving type

(注2) 排水された1 cm^3 に対しては手分析法の場合と同様に試料の体積から差し引いて補正する。なお、このあとの硫酸0.5 cm^3 の添加によるオーバーフロー分は沈殿の上澄み液なので補正を要しない。

(a)

(b)

Fig. 6 Cooling system of sample (a) and its effect (b)

しているのを、これを補正しない場合は $\pm 0.03 \text{ cm}^3$ 程度の誤差を生じることになる。このため以下の各節の実験ではこの校正曲線を用いてビュレットの体積を補正した。一方、校正曲線が図のようなわん曲を示す原因として、ポテンショメータ、増幅器など電気系の直線性を無視すれば、主にビュレットのシリンダの内径が一樣でなく、軸方向にわずかな円すい状をなしているものと考えられる。

4.2 試料水の冷却効果

試料水の滴定セルへのサンプリングは、大気圧下にある水をポンプにより吸引し圧送している。一方、空気中の酸素の水に対する溶解度は圧力に比例（ヘンリーの法則）し、温度の増加に対してほぼ指数関数的に減少する。このためポンプによる減圧、採取管の温度上昇などによって、とくに大気圧下で飽和またはそれに近い状態の試料水については溶存酸素の減少が予想された。これをさけるひとつの方法として、Fig. 6 (a)に示すように採取端とポンプの入口間にじゃ管形冷却器を設け、試料が採取されるときここで試料温度より2~5°C低くなるように冷却して吸引し、そのあと断熱材で覆われた採取管を通して滴定セルへ導くようにした。試料の水面からポンプの入口弁までの高さ H を変え、上述の冷却を行った場合と、そうでない場合との簡単な比較実験の結果を Fig. 6 (b) に示した。ここで、装置に送られた試料の溶存酸素濃度の測定は次節に述べる滴下速度を制御した本装置を用いて行った。縦軸の相対値とは冷却した場合の平均値8.35 g/m^3 (H による変化は認められなかったので全データの平均をとった)に対する溶存酸素濃度の比率である。冷却による体積変化の補正值は無視できた。この図から上述の方法で試料水を冷却することにより、ポンプを用いても試料水からの酸素の逸散は十分防げる

ことが明らかになった。

4.3 滴下速度の制御効果

ヨウ素滴定系の反応速度は比較的大きいので、標準溶液の滴下速度を大きくして他に起こりうる副反応を抑え、かつ分析所要時間を短縮できるが、この滴下速度をあまり大きくすると滴定値がばらつきやすい。このばらつきの主な原因として、当量点近くでの滴下速度とかきまぜ速さによる反応物質の拡散、混合によるものと考え、標準溶液の滴下速度を反応の進行に応じて制御する回路を設けてその影響を調べた。この回路は滴下停止用参照電位差を2.1に述べた方法で設定し、さらに滴下速度制御用参照電位差として当量点に近づき、わずかに増大した電位差に相当する値に設定することにより、当量点付近では反応の平衡を保つのに十分な速度で滴下を続けるようビュレットを制御するものである。

Fig. 7 (a) は本装置による滴定曲線の一例である。横軸は滴下開始後の経過時間を表わし、縦軸は電極間

Fig. 7 (a) An example of the titration curves in case of controlling the delivery rate of titrant

Titration method: constant current potentiometry (current through the electrode, $i=0.5\mu\text{A}$, reference value to control the delivery rate of titrant, $E_1=0.01\text{ V}$ and reference to stop the delivery at the end, $E_2=0.15\text{ V}$). Water sample: 100 cm^3 , at 25°C . Titrant: $10\text{ mol/m}^3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Fig. 7 (b) Effect of delivery rate of titrant

電位差および標準溶液滴下量を表わす。速度制御および滴下停止用参照電位差をそれぞれ 0.01 V および 0.15 V に設定した。この図は、電極間電位差が約 0.01 V に達すると滴下速度がそれまでの $5\text{ cm}^3/\text{min}$ から約 $0.5\text{ cm}^3/\text{min}$ の微速になり、つぎに約 0.15 V に達して滴下停止する様子を表わしており、さらに後半の滴定も同様で、レーザーパ内の溶液をセルに戻したあと滴下を続け、電位差が 0.15 V で最終的に滴下停止する様子を表わしている。Fig. 7 (b) は 25°C の水の溶存酸素濃度測定に際し、上述の速度制御を行った場合と、行わずに一定速度で滴下した場合に得られた滴定値を示し、平均値と標準偏差はそれぞれ前者が 10.08 cm^3 および $\pm 0.01\text{ cm}^3$ 、後者が 10.64 cm^3 および $\pm 0.03\text{ cm}^3$ であった。滴下速度を適当に制御することにより滴定値のばらつきをビュレット自体のそれと同程度にできるのに対し、一定速度の滴定ではばらつきと平均値がともに大きくなっている。これらの原因として、一定の大きい速度で連続的に滴下している状態では、当量点付近における反応の平衡が保たれなかったこと、速度制御回路が滴下停止の電位差を検出してもビュレットは瞬時に停止できず、若干遅れることなどが考えられる。以上から滴下速度の制御はこうした誤差を極力小さくするのに必要な機能と考えられる。

4.4 手分析法との比較実験

デンプンを目視指示薬とする手分析法と本装置を用いた自動分析法とについて、一定の酸素を溶解した蒸留水の溶存酸素濃度の比較測定を行った。手分析は、JIS¹⁾ の B 法 (溶存酸素濃度 0.1 g/m^3 以上の場合の定量方法) により行った。自動分析装置は試料水採取時の冷却、滴下速度の制御および滴定ビュレットの体積誤差補正をそれぞれ行った。本装置に用いたチオ硫酸ナトリウム標準溶液の正しい濃度は、ヨウ素酸カリウム標準試薬で調製した 0.5 mol/m^3 (10^{-3} 規定) ヨウ素溶液を滴定セルに満たし、定着試薬を加えない場合は試料水の場合と同様な滴定によって求めた。溶存酸素濃度一定の試料水はつぎのように調製した。容量約 20 dm^3 の硬質ポリエチレン製容器に蒸留水を入れてこれを恒温槽中に保ち、この蒸留水をプロペラ付きのモータでかきまぜながら容器の中に $100\sim 200\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で空気を送ることによって溶存酸素濃度を空気中の酸素分圧と平衡させる。

Fig. 8 は温度が約 25°C の試料水について、ここに述べた二つの方法で得られた測定値の一例である。この例では、約3時間の間、試料水の溶存酸素濃度が変わらなかったものとみなせば、本装置による連続12回

Fig. 8 An example of the comparison of DO concentrations analyzed by two methods

の測定値の平均値は 8.36 g/m^3 、標準偏差は $\pm 0.01 \text{ g/m}^3$ (変動係数 $\pm 0.1\%$) であった。一方、この間に 8 個の試料を採取して得た手分析値の平均値は 8.35 g/m^3 、標準偏差は $\pm 0.01 \text{ g/m}^3$ (変動係数 $\pm 0.1\%$) であり、二つの分析方法の平均値間に有意差 (危険率 1%) はみとめられない。試料水の温度が約 10°C の場合の同様な測定では溶存酸素濃度を安定に保つことが若干困難であったが、そのときの温度変化などから平均的濃度変化を推定して補正した場合、本装置による分析値の標準偏差は $\pm 0.02 \text{ g/m}^3$ (平均値はほぼ 13.5 g/m^3 、変動係数は $\pm 0.1 \sim 0.2\%$) であった。

5. む す び

ウィンクラー法は絶対測定ができる利点から今日でも広く用いられている溶存酸素の分析方法であるが、同時にこの方法は分析操作が複雑なため、測定値に個人差を生じやすいのが欠点である。これを解決するためウィンクラー法に基づいた溶存酸素自動分析装置を試作してその特性を調べ、つぎの結論を得た。

(1) 試料採取の際、断熱した採取管の途中に冷却器を設けて試料を冷却したのち滴定セルへ導入することにより、輸送中に生じやすい減圧、温度上昇などによる誤差を無視できる程度に小さくできる。これによって試料の自動採取を可能にした。

(2) 標準溶液の滴下速度を反応の進行に応じて制御することにより、滴定値の精度を上げ、分析時間も短縮できた。

(3) 上の二つの方法を本装置に機能させた結果、温度が $10 \sim 25^\circ\text{C}$ で大気圧下の空気と平衡状態にあるとみられる純水 ($8.5 \sim 13.5 \text{ g/m}^3$) については、標準偏差で $\pm 0.02 \text{ g/m}^3$ (変動係数 約 $\pm 0.2\%$) 以内の精密さで溶存酸素濃度を測定できた。これは手分析法により得られる精密さと同等もしくはそれよりよい。

これらの結果から、本装置による分析精度は常温付近の水については一応、所期の目的を満足するものと考ええる。今後の問題として、試料水の温度範囲を $0 \sim 40^\circ\text{C}$ に拡張した場合の分析精度の実験的評価が必要である。またこのためには任意な溶存酸素濃度の試料水を安定に調製する方法の検討も必要である。さらに、装置の機能としては滴定セルを密閉形としたため 1 回の分析に 2 度滴定を要するなど操作が若干複雑であるので、装置のより単純化への検討などが必要であろう。

終りに、本装置の試作に際して適切な助言をいただいた河崎 禎氏 (旧計量研究所所員、現(財)機械電子検査検定協会) に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) JIS K 0101: 工業用水試験法, 32/38, 日本規格協会 (1977)
- 2) 計量研ニュース, 24-5, 1/2 (1976)
- 3) K. Tanno: An Automatic Recording Analyzer for the Determination of Dissolved Oxygen in Boiler Feed Water, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 804/811 (1964)
- 4) J.E. Ridley, D.B.L. Elliott and A.B. Oaten: An Automatic Titrator as Applied to Winkler's Method for Dissolved Oxygen, Analyst, **85**, 508/514 (1960)
- 5) I.M. Kolthoff: Relations between Voltammetry and Potentiometric and Amperometric Titrations, Anal. Chem., **26**, 1685/1691 (1954)
- 6) R.G. Van Name and F. Finwick: The Behavior of Electrodes of Platinum and Platinum Alloys in Electrometric Analysis II. Polarized Electrodes, J. Am. Chem. Soc., **47**, 19/28 (1925)
- 7) JIS K 0112: 電位差滴定法通則, 8/9, 日本規格協会 (1972)