

溶存酸素センサー

スパン校正における湿度の影響、ガス測定における湿度の影響

株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル

商品開発部門

2017/8/5 作成

1. スパン校正

1-1. 水の中での校正とその注意点

溶存酸素センサーはその用途から、水中で校正を行います。水は 100%空気飽和されたものを使用します。水は必ず空気と平衡した状態（大気圧の下飽和位した状態）を保っている必要があります。酸素は圧力により水と大気の間で交換された状態になります。大気から水に酸素が溶け込む速度は遅いため、飽和水を作成する時間を短縮するために水の中に強制的に空気を溶け込ませるようにします。通常水槽用のエアープンプ等で空気を送り込みます。このとき空気の吐出口は水面よりあまり深くしないようにします。また空気の送り込み速度もゆっくりにします。これは水圧により空気が圧縮され、上昇するに従い気泡が生じますが、空気が圧縮された分、酸素分圧は水面上の分圧より高くなってしまいます。

それ以外に必要なこととして、安定した水温が必要です。水温は部屋の温度の空気が送り込まれることで変化していきます。

以上の影響からスパン点の精度はおよそ 1 から 2%変化します。また校正精度を高く保つには、校正温度を実際に使用する環境の温度と大きく異ならないようにします。なお蛍光式の場合は電極による酸素の自己消費がないため、膜表面の水の滞留を防止するための攪拌は必要ありません。

1-2. 大気校正、湿度の影響

簡便な方法としては大気による校正があります。これは飽和水をつくるより湿度が飽和した空気（飽和湿度）を作る方がより簡単のためです。またこの条件は酸素の分圧による溶存酸素の値は水面上、水面直下の条件と同じ条件になることによります。

1-3. 大気校正の基準液の作り方

瓶に水を少し入れ 15 分程度放置します。これで 100%飽和湿度空気が作成できます。このときセンサーは完全に乾燥した状態に保つようにしてください。結露した水が膜に付着すると酸素の測定が正確に行えません。また温度と圧力は一定に保つようにします。

1-4. 湿度の影響

溶存酸素センサーは水の表面の酸素分圧あるいは水面直下の酸素分圧における 100%飽和酸素水の濃度をスパン点として演算を実施し水中の溶存酸素測定が行えるようになっています。

この状態で校正後、水ではなく大気の測定を行うと、校正時の値 (100%-sat=21%-Vol) より「高く」なります。これは、実際に大気中での測定と、前に記述した通り「水の表面あるいは直下における酸素分圧における溶存酸素濃度と飽和湿度」の測定に差があるからです。このため溶存酸素センサーで大気の測定を行う際、このズレがあることを知っておく必要があります。

その差は飽和湿度の差 (大気と溶存酸素測定における水表面、表面直下) により起こりますが、

このズレは以下の相対湿度を含む大気における酸素分圧の式により求められます。

$$P_{O_2} = \text{飽和酸素の分圧 } 20.73 \text{ kPa}$$

$$P_{O_2}'' = \text{飽和湿度空気の分圧}$$

$$X_{O_2}'' = 0.2095 \text{ 定数}$$

$$P_{\text{air}} = \text{全大気圧力}$$

$$P_{\text{water}} = \text{水蒸気分圧}$$

$$h = \text{相対湿度 (\%)} / 100$$

温度を 20°C、大気圧は 101.3kPa、相対湿度は 50%とし計算します。

$$\begin{aligned}
P_{O_2}'' &= X_{O_2}'' (P_{air} - h \cdot P_{water}) \\
&= 0.2095 (101.3 - 0.5 \cdot 2.33) \\
&= 20.98 \text{ kPa}
\end{aligned}$$

P_{O_2} は 20.73kPa は乾燥空気における酸素分圧の値になります。これに対し相対湿度 50%RH の湿度が存在する大気では、誤差は以下のようにになります。

$$\frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}} = \frac{20.98 \text{ kPa}}{20.73 \text{ kPa}} \cdot 100 = 101.2\%$$

この結果 20.73Vol-%は 20.98Vol-%となります。湿度の影響により理論値と異なってくるのがわかります。

相対湿度と分圧の変化 (20°C)

相対湿度(%RH)	酸素分圧 (湿度込み) kPa	大気における酸素分圧(kPa)	測定値誤差
20%	21.125	20.73	1.9%
25%	21.100	20.73	1.8%
30%	21.076	20.73	1.7%
35%	21.052	20.73	1.6%
40%	21.027	20.73	1.4%
45%	21.003	20.73	1.3%
50%	20.978	20.73	1.2%
55%	20.954	20.73	1.1%
60%	20.929	20.73	1.0%
65%	20.905	20.73	0.8%
70%	20.881	20.73	0.7%
75%	20.856	20.73	0.6%
80%	20.832	20.73	0.5%
100%	20.734	20.73	0.0%

湿度が下がると誤差は大きくなり、当然相対湿度が 100%のときは誤差がなくなります。

2. 湿度に与える温度の影響

溶存酸素センサーはその測定用途から 100%飽和湿度を基準に設計されています。このため大気のようなガスの計測では湿度の影響が出てくることは先に説明した通りです。これにガス計測と与える影響としてガス温度があります。

実際にハミルトン ビジファーム DO シリーズにおける大気と湿度、温度の関係を測定したデータは以下の通りとなります。

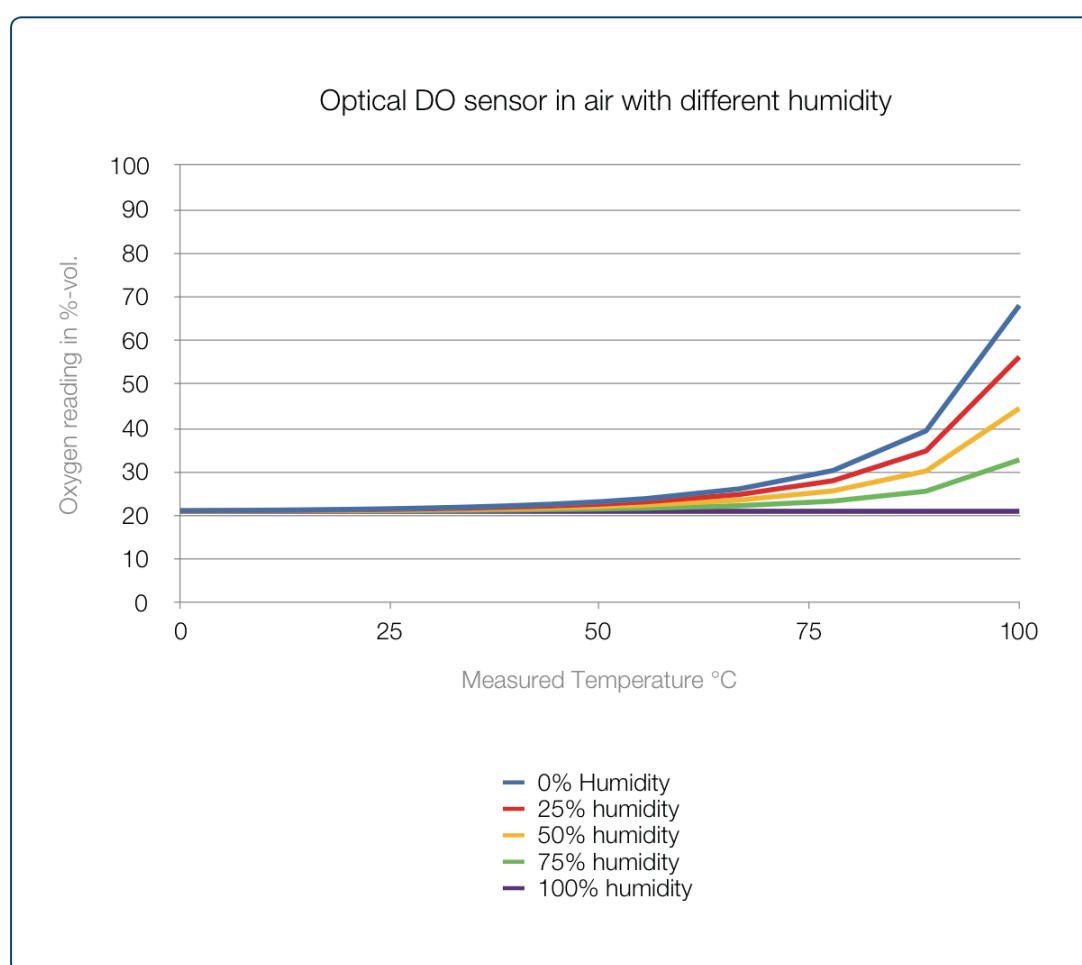


Figure 2: Humidity influence on the oxygen reading at different temperature.

例として、40°C 50%RH の酸素濃度は 21.8%となり、25°C時のガス中の酸素濃度 20.95%より4%も高く表示されてしまいます。温度は湿度による誤差をより大きくする傾向があります。

2-1. 湿度補正

湿度を正確に補正するには湿度センサーが必要になります。この湿度センサーのデータを以下の式に代入し酸素濃度を計測する必要があります。式からわかる通り分母は分子より常に大きくなっていることから測定値を実際の値になるよう低く補償します。

$$\text{湿度補正後酸素濃度 (\%Vol)} = \text{センサー測定値 (\%Vol)} \times \frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}, T_{\text{meas}}}}{P_{\text{atm}} - rH \times P_{\text{H}_2\text{O}, T_{\text{meas}}}}$$

rH：相対湿度 (%RH/100)

P_{atm} ：大気圧 101.3kPa (一定としています)

$P_{\text{H}_2\text{O}, T_{\text{meas}}}$ ：測定温度における理論的な水蒸気分圧 (kPa)

注意： 飽和水蒸気圧の式は幾つかありますが、経験値と合致し計算が容易な下記の式を採用しています。

August-Roche-Magnus の式による飽和水蒸気圧力

T：温度 単位 °C

$$P_{\text{H}_2\text{O}, T_{\text{meas}}} = 6.1094 \times \exp^{\left\{\frac{17.625 \times T}{T + 243.04}\right\}} / 10$$

以上の式から温度 40°C、相対湿度 50%の大気の酸素濃度を補正してみます

50%RH の水蒸気圧 $P_{\text{H}_2\text{O}, T_{\text{meas}}}$ 7.375kPa

大気圧： 101.3kPa

温度： 40°C

測定値： 21.8%-Vol

式に代入します。

$$21.8 \times (101.3 - 7.375) / (101.3 - 0.5 \times 7.375) = 20.976\% \text{-Vol}$$

結果は、ほぼ大気の酸素濃度になります。

出典

Proper Compensation for DO Measurement in Gas with Hamilton's Optical Sensors

O₂ MEASUREMENT GUIDE by **Erich K. Springer, Hamilton Company**