

溶存酸素測定技術解説

ポーラログラフ・クラークセル方式から光学式へ

翻訳・編集：営業開発課

文書番号：FF10288-B

更新日：2024年4月1日

株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル

本社 〒110-0003 東京都台東区根岸1丁目2番17号
住友不動産上野ビル7号館5階
代表 03-3871-1750、Fax 03-3871-1751

取手事業所 〒300-1514 茨城県取手市宮和田448-1
代表 0297-83-0721、Fax 0297-82-7127

目 次

1. 隔膜式溶存酸素センサー	3
1.1 ポーラログラフ測定とクラーク電池	3
1.2 膜で覆われたクラーク溶存酸素センサーの発明	5
1.2.1 測定液の流速との関係	7
1.2.2 酸素の消費	7
1.3 信号の検知	7
1.3.1 膜の透過性と温度	8
1.3.2 分極装置による測定安定化処理	8
1.3.3 安定化時間	8
1.3.4 分極装置の使用方法と種類	8
2. 光学式溶存酸素センサー	9
2.1 蛍光・消光と位相シフト	10
2.2 シュテルン-フォルマー方程式	11
2.3 光学式 DO センサー素材	12
2.4 劣化補償	14
2.5 劣化を生じる主な原因物質	14

1. 隔膜式溶存酸素センサー

1.1 ポーラログラフ測定とクラーク電池

ポーラログラフ測定の原理

水中の DO 濃度を測定するための最も一般的なデバイスの 1 つは、ポーラログラフセンサーと呼ばれます。ポーラログラフセンサーは、溶存酸素との電気化学反応を誘発することによって動作します。結果として生じる電気信号は、DO 濃度を示します。

ポーラログラフセンサーの基本的な設計は、作用電極（カソード）、対電極（アノード）、参照電極、電圧源、および電流検出器で構成されています（図 1）。

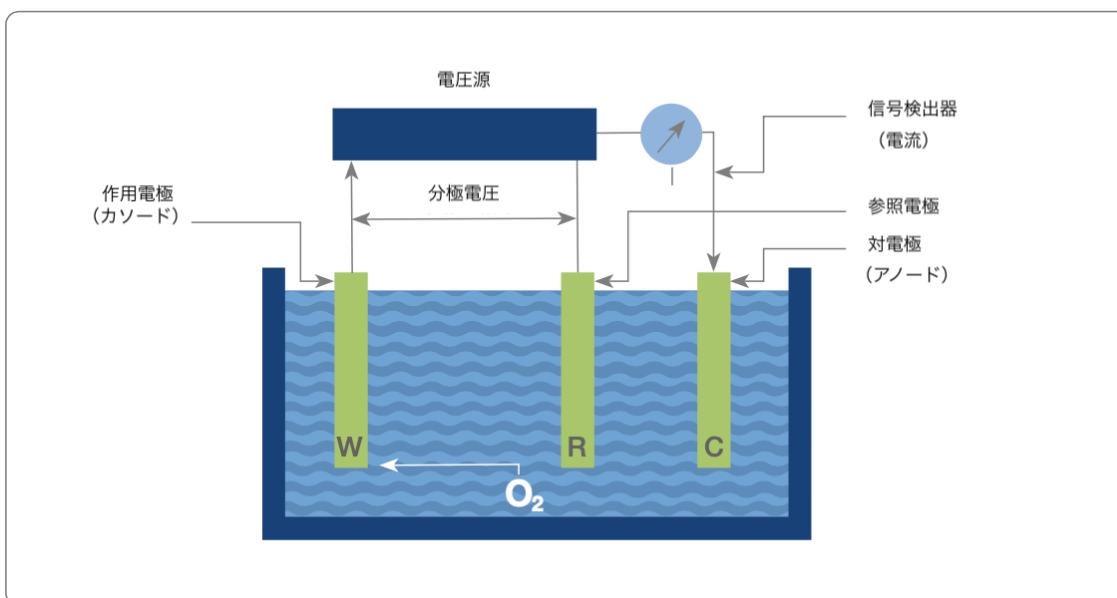


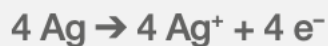
図 1 ポーラログラフ測定 概念図

電圧源は、作用電極と対電極の間に分極電圧と呼ばれる小さな電圧を印加します。その電圧により溶存酸素は作用電極で還元反応を起こします。



式 1

式 1 の電子源 (e^-) は対極です。通常、銀 (Ag) または塩化銀 (AgCl) でできている対極は、酸化反応を受けて電子を水中に放出します。



式 2

アノードからカソードへのこの電子の流れ（電流）は、測定信号を表します。これは、測定された溶液中の酸素の分圧に比例します。

しかしこれらの反応は自発的に開始しません。これはカソードが酸素分子の標準酸化還元電位（+401 mV）とするため、これよりも高い電圧を与えないと分極しません。つまり極性が逆になります。またこの逆の分極電圧は完全に一定であることが必要で、また参照電極に対し安定していなくてはなりません。

標準酸化還元電位は、通常標準水素電極に対して測定されます。Ag/AgCl 参照電極自体は、標準水素電極に対して+210mV の電位差を持ちます。したがって、印加される分極電圧は、両方の電圧の合計になります： $-(401+210)=-611\text{ mV}$ （図2）。この数値は目安で、実際の電極により変わってきます。このため以下で説明するように、実際に印加される分極電圧ははるかに高くなります。

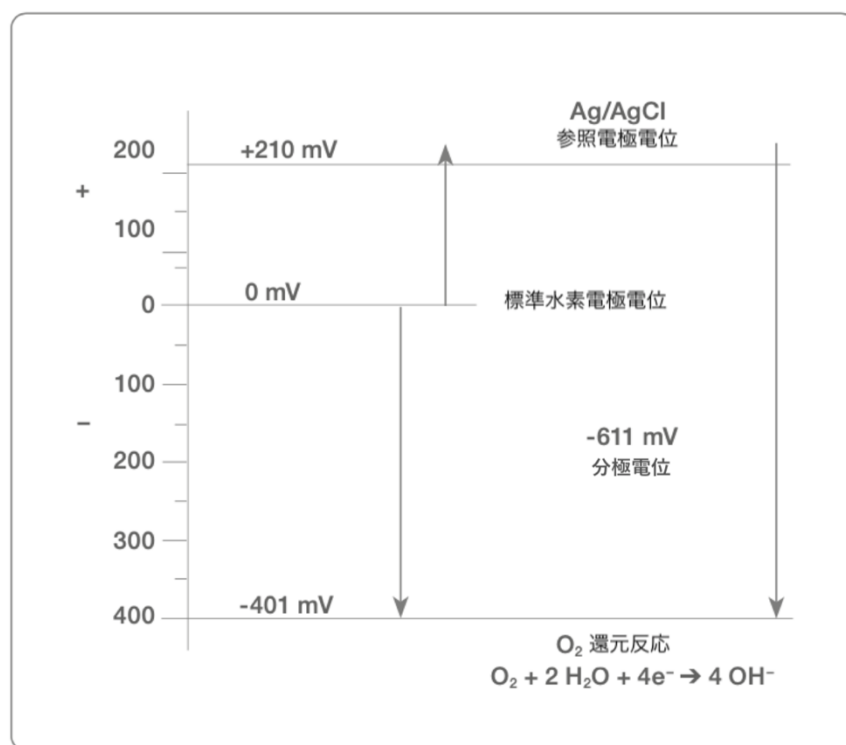


図2 分極電位の構成図

印加される分極電圧が低すぎる場合、たとえば-200mV 未満の場合、カソードで酸素の還元反応が起こりません。陰極で電子を消費する還元反応を開始するには、印加電圧をその値より高くします。するとアノードからカソードへ電子が流れ出します。印加電圧をさらに上げていきます。すると電流は急激に増加し、約-600mV でプラトー（電流に変化が生じない電圧領域）に達します。このプラトー下では、化学反応が非常に速く進行するため、カソードのすべての酸素分子が還元され減少し、結果生じる電子の流れ（測定電流）は、測定溶液中の酸素濃度のみ依存することになります（図3）。

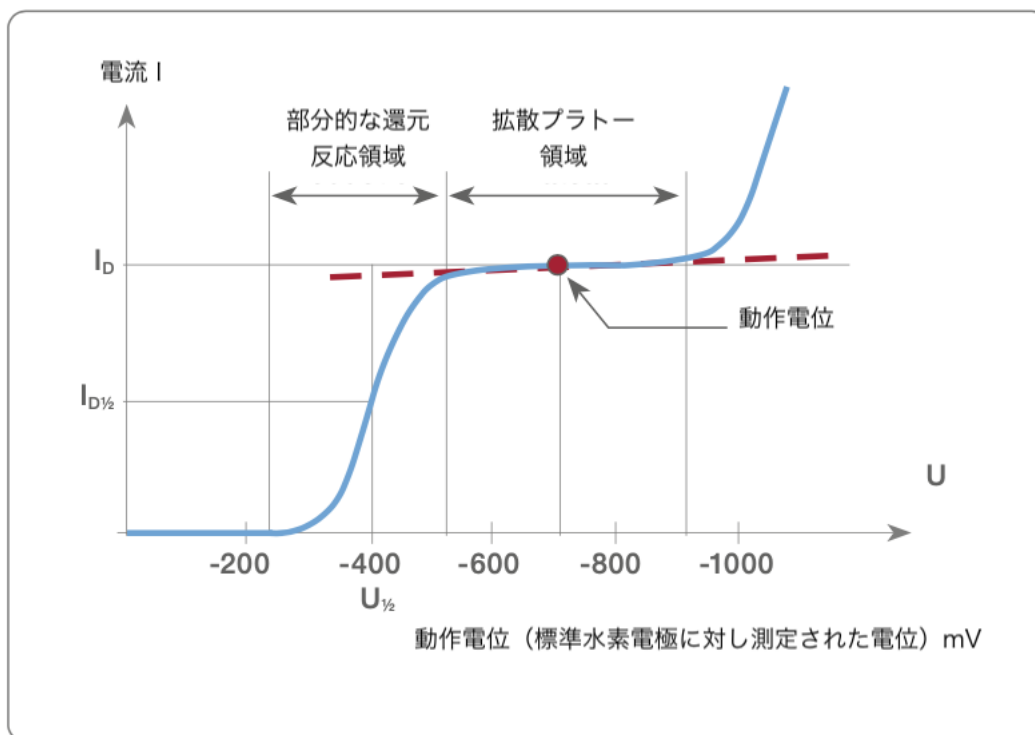


図3 酸素分子の還元状態と動作電圧の関係

図3に示すように、部分的な還元領域では、カソードですべての酸素分子を完全に還元するには分極電圧が不十分です。拡散プラトー領域では、電流は分極電圧にほぼ依存しなくなり、陰極のすべての酸素分子が還元できます。電流はサンプル溶液中の酸素分子の量に比例します。このため測定器の動作電位の設定は拡散プラトー領域の中央付近になります。

拡散電流 I_D

作用電極での酸素濃度は、必ずしもサンプル溶液全体の酸素濃度を表すとは限りません。これは酸素分子が絶えず還元され、カソードでの酸素濃度が連続的に低下するためです。この問題を克服するには、測定している溶液を攪拌し作用電極に常時新鮮な酸素分子を供給する必要があります。ただし、攪拌を十分行ったとしても、カソード表面には常に小さな攪拌されない境界層が存在します。酸素分子の拡散によってのみカソード表面に到達することができることから、電子の流れはこの拡散に支配されることがわかります。このことから拡散プラトーで測定される電流は拡散電流 (I_D) と呼ばれます。

1.2 膜で覆われたクラーク溶存酸素センサーの発明

1956年以前、溶存酸素センサーは、絶縁されていない裸の貴金属電極で構成されていました。これらのセンサーには、測定された媒体ですぐにコーティングされ、測定結果が低下するという大きな欠点がありました。アメリカの科学者リーランド C.クラーク (1918–2005) は、この問題を克服するポーラログラフ酸素センサーを発明しました。

クラークセンサーは、銀の陽極と白金の陰極の2つの電極で構成されています(図4)。両方の電極は、半飽和塩化カリウム(KCl)電解液チャンバーに浸されています。電解液チャンバーは、ゴムリングで固定されたテフロン膜によってサンプル溶液から分離されます。サンプル溶液からの酸素分子は、膜を通して電解質に拡散します。この拡散が起こる白金陰極はガラスシリンダーで完全に絶縁され、直径約20 μm の先端のみが電解液にさらされています。2つの電極間の電子の流れは、-600 mVの負の電位で分極されたとき、測定された媒体の酸素濃度を測ることができます。

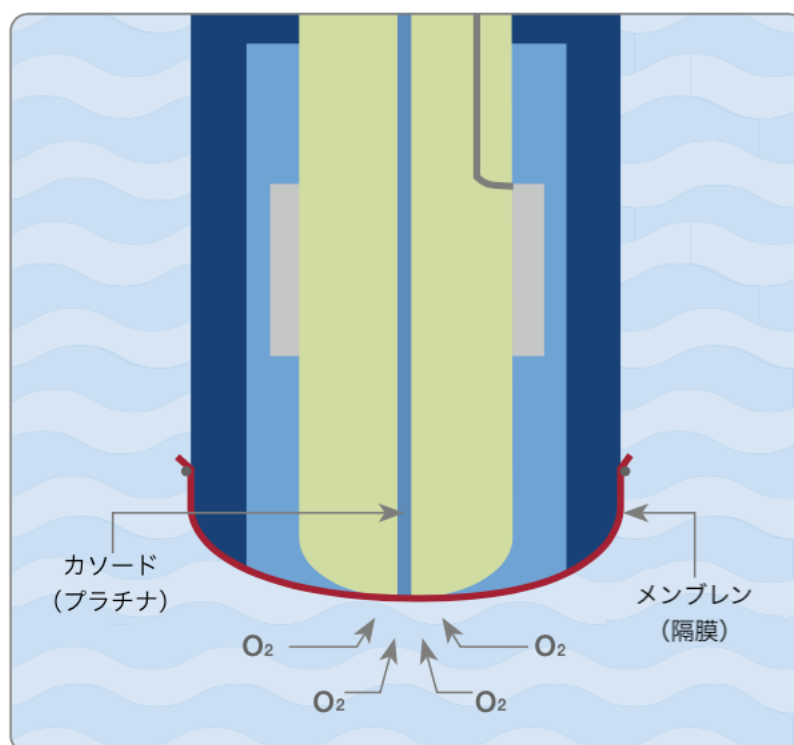


図4 クラーク電極の構造

クラーク酸素センサーは2電極センサーです。つまり、アノードは参照電極と組み合わせられています。参照電極の役割を果たすには、アノードをAgClまたは臭化銀(AgBr)でコーティングする必要があります。アノードを取り巻く電解液にもコーティング材が含まれている必要があります。クラーク酸素センサーの開発で最も重要な点は、膜による測定媒体からの電極の保護です。この膜は、測定媒体から酸素が陰極に拡散する能力を備えています。膜の材質は通常、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)またはフッ素化エチレンプロピレン(FEP)で、厚さは10~50 μm です。これらのプラスチックは、高い酸素透過性を持ち、化学腐食に対して非常に耐性があり、高温に耐える性能を持ちます。メンブレンは酸素がすべて拡散還元されるよう、カソードの先端に対して平らに密着してセンサーに取り付けられています。

1.2.1 測定液の流速との関係

膜で覆われたクラークセンサーは、センサーのカソードに酸素分子を供給するために、新しい液体の一定の流れを必要とします。陰極での還元が少ない場合は流速を遅くする場合があります、逆に還元が速い場合は測定媒体の流速を上げる必要があります。

1.2.2 酸素の消費

陰極での酸素消費量は、膜の厚さと陰極先端領域のサイズに依存します。膜が厚くなると、酸素消費量が減少し、応答時間が長くなります。カソードチップの面積を小さくすると、酸素消費量も減少します。

これらのパラメータを最適化することにより、測定された媒体の流速を 5 mm/s 未満に遅くすることが可能です。ただし、流速が遅いと、センサーの応答時間が許容レベルを超えて長くなります。速い応答時間を達成するには、薄い膜（約 10 μ m）が必要です。カソードでの酸素消費量は、膜の厚さとカソード先端領域のサイズに依存します。したがって、高速応答時間を達成する十分に薄い膜では、最大 300 mm/s の高速流速が必要になります。

1.3 信号の検知

アノードとカソード間の電子の流れである測定信号は、数学的に次のように表されます。

$$I = n \cdot F \cdot P_M \left(\frac{P_{O_2}}{b} \right) \cdot A$$

式 3

I = 測定信号 (A \cdot s)

n = 化学反応によって放出された電子の数 (n = 4)

F = ファラデー定数 (9.649 \times 10⁴ As / mol⁻¹)

P_M = 膜の酸素透過性 (cm²)

P_{O₂} = 酸素分圧 (mol / cm³)

b = 膜の厚さ (cm)

A = カソードチップの面積 (cm²)

式 3 は、測定された信号が酸素濃度ではなく、酸素分圧に正比例することを示しています。

測定値を ppm、ppb、または mg/l で表す必要がある場合は、サンプルの流体温度、気圧、および測定された媒体の酸素溶解度を知る必要があります。このため別の温度プローブを使用することもできますが、ほとんどの酸素センサーには温度プローブが組み込まれています。水中の酸素の溶解度表は溶存酸素計のソフトウェアに含まれており、また気圧センサーも一部のセンサーデバイスに組み込まれています。

1.3.1 膜の透過性と温度

膜の酸素透過性は温度の上昇とともに増加します。これにより、酸素分圧が変化していなくても、より多くの酸素が酸素プローブの電解質に拡散します。これは、膜の近くの温度測定で補正されない場合、誤った測定結果になります。酸素拡散 P_M の温度依存性は、次のように説明されます。

$$P_M = P_{Stp} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

式 4

P_M = 膜の酸素透過性 (m^2)

P_{Stp} = 標準温度および標準圧力での酸素透過性 (m^2)

E = 開始エネルギー (J/mol)

R = 気体定数 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T = 絶対温度 (K)

膜の温度が上昇すると、測定電流は指数関数的に増加します。膜の温度依存性は通常「膜温度係数」として与えられ、補償回路と温度プローブによって補償することができます。

1.3.2 分極装置による測定安定化処理

センサーは分極が必要ですが、安定した正確な測定が期待できる時間を安定化時間と呼びます。通常センサーに電圧が印加されていない場合、酸素は膜を通してセンサーの電解質コンパートメントに拡散しています。測定前に拡散している酸素を消費しゼロにする分極による安定化処理が必要です。この処理により酸素は陰極により消費されます。

1.3.3 安定化時間

センサーの種類と必要な測定精度によって異なります。通常、酸素センサーのメーカーは、センサーの技術仕様で安定化時間を指定しています。時間は 30 分から 24 時間の範囲のため、ハミルトンでは、測定機器に接続しすぐに使用できる交換用酸素センサーのための分極装置を用意しています。

1.3.4 分極装置の使用方法和種類

交換用酸素センサーに分極装置を取り付けます。内蔵されている小さなバッテリーは電解液内の酸素を消費するために必要な分極電圧を生成します。センサーにより分極電圧が異なるため、ハミルトンでは分極電圧-670mV の分極装置と OxyGold B 専用の 2 種類を用意しています。



図 5 分極装置 VP6 コネクターを持つセンサーに取り付けて使用します。

2. 光学式溶存酸素センサー

これまでに説明した DO センサーは、水溶液中の DO レベルを示す信号を生成するために電気化学的プロセスに依存しています。ただし、このアプローチはすべてのアプリケーションに適しているわけではありません。特に、従来のポーラログラフセンサーにはその原理・構造からいくつかの解決できない問題があります。

■頻度の高い保守：

電解液とメンブレンキャップを定期的に交換する必要があります。

■起動時間が長い：

使用前にセンサー内の残留酸素を除去するために分極処理を実行する必要があります。このプロセスには2～8時間かかる場合があります。

■精度の問題：

電解質の pH を変化させる可能性のある二酸化炭素などのガスや、電極を汚す可能性のある硫化物などの浮遊イオンによる汚染の影響を受けやすい。これらの問題は、センサーの精度に影響します。

■環境要件：

測定する酸素を消費するため、測定された酸素の局所的な枯渇と精度の低下を回避するために、水の一定の流れまたは攪拌が必要です。

これらの解決できない問題に対し、代替技術の研究が行われ、最も効果的な技術・方法は、光を用いた溶存酸素検知技術です。光学式 DO センサーは通常、以下のもので構成されます。

■励起光

■発光性染料である発光団を酸素検知の基本素材とし、これに酸素透過性のポリマーマトリックスを組み合わせたもの。

■酸素の非存在下または存在下での発光団の放出光特性の変化を測定するための光検出器を組み合わせる。

上記の要素技術を用いた光学式 DO センサーは、従来の問題に対する改善と解消、また従来にはないより多くの利点を確認できます。

■液体中の汚染物質による汚れが少ない（結果、信号のドリフトが少ない）

■応答時間の短縮

■静電ノイズに対する耐性

■圧力スパイクに対する安定性の向上

光学式 DO センサーの動作原理

この章では、光学式 DO センサーの開発と動作原理、および光学式と従来の電気化学式センサーの比較と違いについてより詳細に説明します。

2.1 蛍光・消光と位相シフト

光学式 DO センサーは発光の原理で動作します。発光団と呼ばれる特定の材料を用いています。発光団内の電子は特定の励起光を浴びると、その光エネルギーを吸収し、励起状態に達します。この状態のまま発光団は一定時間（蛍光寿命）の間励起状態を保ちます。この一定時間の中に他の分子（酸素など）と相互作用を発生させます。発光団内の電子は励起状態から基底状態に戻る時蛍光します。

発光団材料の興味深い点は、励起状態の酸素ガス（O₂）の存在が、材料の蛍光特性に2つの影響を与えることです。励起状態の間に酸素分子が発光団と衝突すると、エネルギーは発光団から酸素に移動し、次のようになります。

- 1) エミッターの蛍光強度が低下します。
- 2) 発光団の蛍光寿命が短くなります。

この現象は蛍光消光と呼ばれ、図6に示されています。

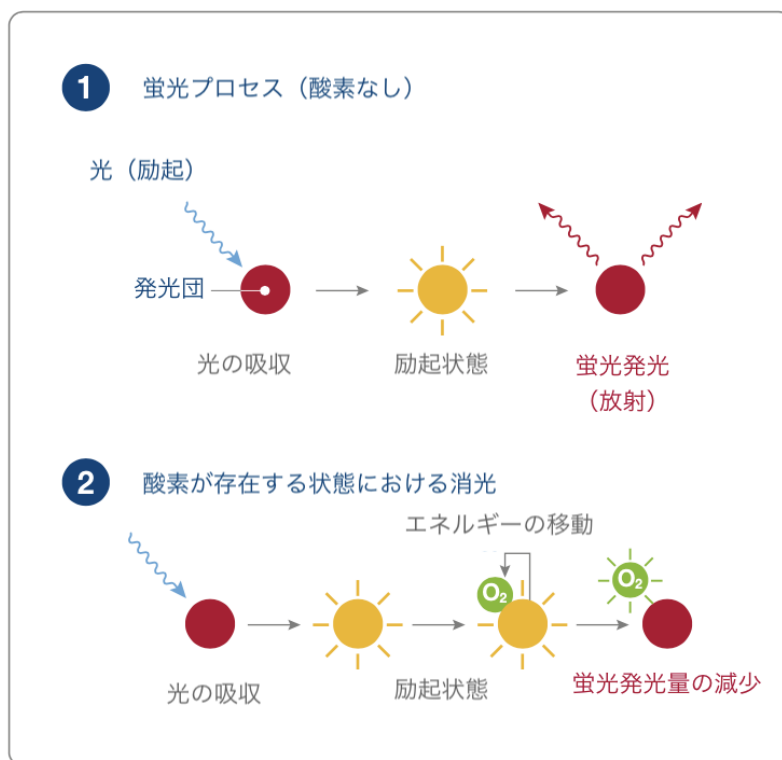


図6 蛍光消光の現象とその流れ

光学式 DO センサーに蛍光消光の現象を使用する場合、光強度と蛍光寿命の変化を検出することで蛍光消光を測定する必要があります。測定サンプルに存在する酸素の量と、蛍光強度およびまたは蛍光寿命の減少との間には相関性があり、これはシュテルン-フォルマーの式で表されます。したがって、放出された光のこれらの特性の1つを検出および測定することによって、サンプル中に存在する酸素の量を決定することができるようになります。

2.2 シュテルン-フォルマー方程式

蛍光強度の変化と位相シフトの両方が溶存酸素の濃度と相関しています。この関係は、シュテルン-フォルマー方程式と呼ばれます。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV}[O_2]$$

式 5

I = 測定された蛍光強度

I₀ = 参照（無酸素）蛍光強度

τ = 測定された寿命

τ₀ = 基準（無酸素）寿命

K_{SV} = 蛍光物質の特性である蛍光消光定数

[O₂] = 酸素濃度

シュテルン-フォルマー方程式の単純さと直線性により、測定された光強度または測定された蛍光寿命のいずれかを、溶存酸素濃度を表す電子信号に変換する工程は簡素化できます。

初期の光学式 DO センサーは、光強度を用いて溶存酸素を測定していました。それは、染料化合物の退色、発光団への物理的損傷が主な要因で、長期間の使用において精度劣化の問題に悩まされることになります。

一方、溶存酸素濃度の測定値として位相シフトを使用すると、光強度よりもいくつかの利点があります。図 7 に示すように、位相シフトと酸素濃度の関係は、安定した予測可能なパターンに従っています。さらに、位相シフトは、発光団への物理的損傷の影響を受けにくい特徴があります。その結果、現在の光学式 DO センサーの設計は、光強度ではなく位相シフトを採用しています。

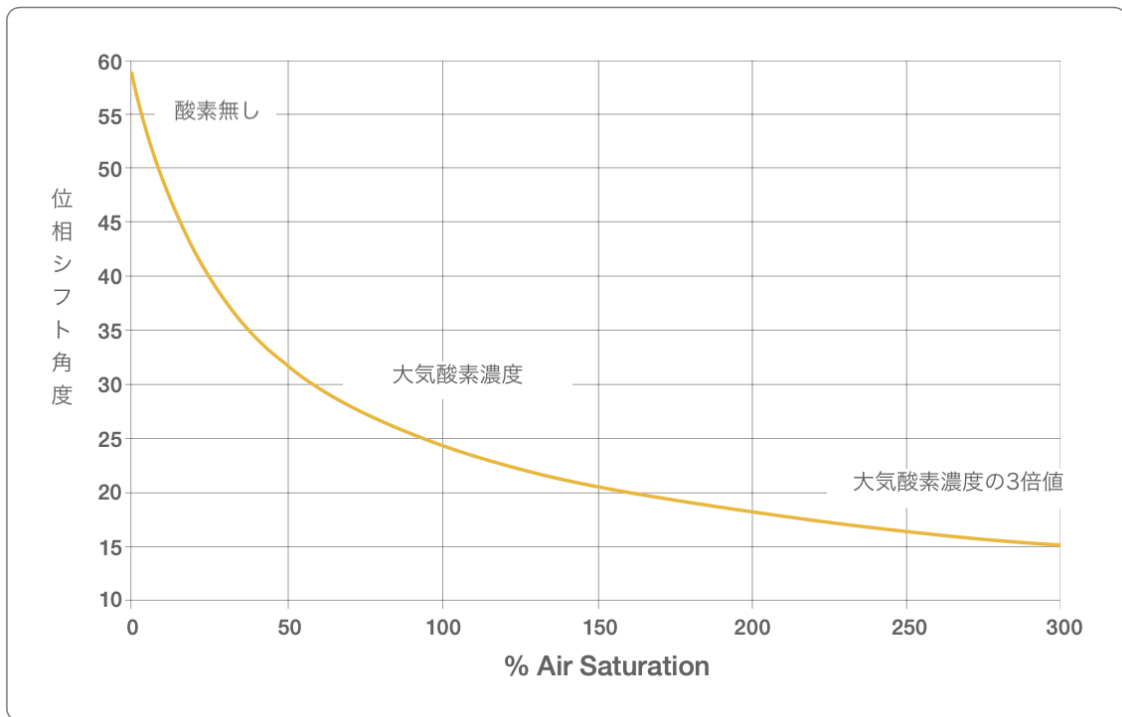


図7 位相シフトと溶存酸素濃度の関係

2.3 光学式 DO センサー素材

図8に示すように、光学式 DO センサーは次の基本的な素材で構成されています。

- 光源
- 伝送媒体（光が光源から蛍光物質に伝わる光ファイバーまたは窓のいずれか）
- 水溶液と接触する発光団（シリコンゲルマトリックスに懸濁した蛍光色素）
- 蛍光色素から放出される光を検出するための光検出器
- 検出された蛍光強度および/または寿命を電子信号に変換するための電子回路

蛍光消光の概念は1939年に最初に科学的に説明されましたが、電気化学的 DO 検出の課題に対し、この技術が強い研究関心を集め始めたのは20世紀後半になってからでした。この実現には光源、光検出器、信号処理回路、そして電子機器の改善が必要でした。

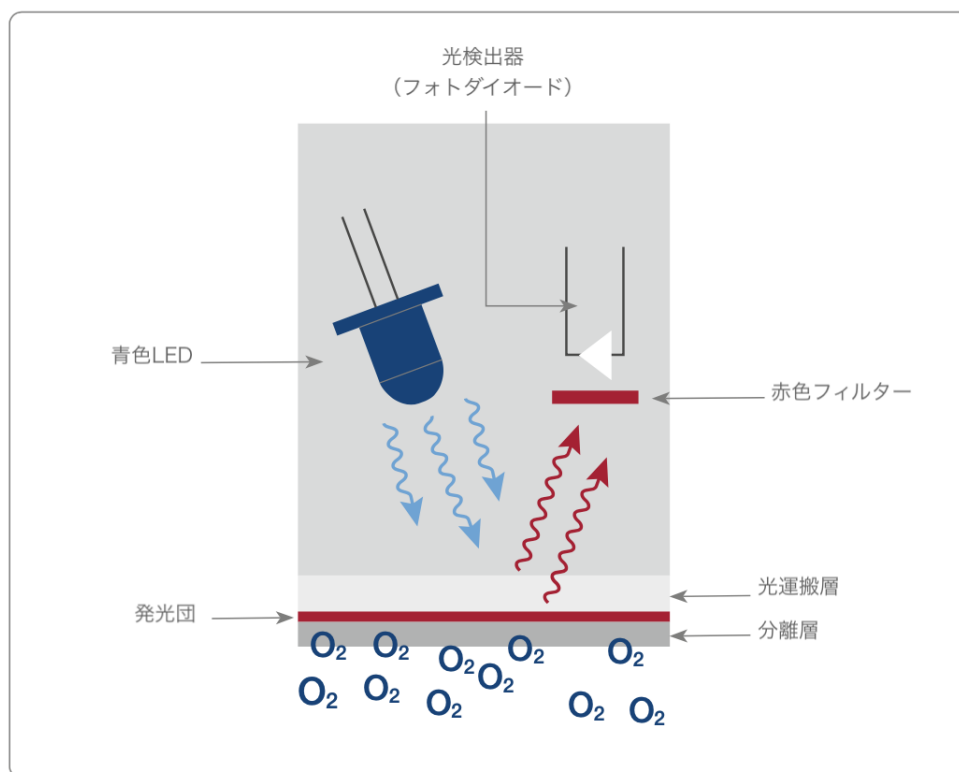


図8 光学式 DO センサーの基本構造

青色 LED の発光から始まり、光子は発光団に移動します。
膜を介し拡散する酸素量に比例した周期でフォトダイオードに蛍光が放出されます。

光学式 DO センサーの研究開発作業の多くは、発光団に見られる酸素感受性色素に集中しています。いくつかの発光化合物は、光学式 DO センサーのアプリケーションとして適しています。それらは3つの主要なクラスに分類されます。

- 多環式芳香族化合物
- プラチナベースの化合物
- ルテニウムベースの化合物

各発光団材料には、光学式 DO センシングの長所と短所があります。このため商用センサーで使用される正確な材料は、多くの場合、厳格な企業秘密です。

光源と光検出器も重要なコンポーネントです。各色素材料は異なる波長の入射光で蛍光を発するため、光源（通常は発光ダイオード (LED)）を正しい波長に調整する必要があります。同様に、光検出器は、色素材料の蛍光発光の強度と位相を検出できなければなりません。

2.4 劣化補償

蛍光消光光学 DO センサーの性能は、温度、圧力、コンポーネントの経年劣化など、さまざまな環境および操作上の要因の影響を受ける可能性があります。正確な読み取り値を維持し、デバイスの耐用年数を延ばすには、これらの要因の影響を補正する必要があります。

■温度：

分析対象の水の温度が変化すると、溶存酸素の消光効果が変わり、センサーの精度が低下する可能性があります。ほとんどの市販の光学 DO センサーには、温度検知コンポーネントが組み込まれています。電子回路は、温度信号を使用して DO の読み取り値を修正します。

■圧力：

周囲空気の圧力も精度の問題を引き起こす可能性があります。ガスの水への溶解度は、ガスの分圧に依存します。分圧は、高度と気象条件の影響を受けます。ほとんどの光学 DO 測定システムでは、ユーザーは局所的な大気圧の値を入力できます。システムはこの値を使用して DO の読み取り値を修正します。

■塩分：

水に溶けている塩 (NaCl) の量も、酸素ガスの溶解度に影響します。圧力補償の場合と同様に、塩分補償は、個別の塩分測定に基づく手動入力によって実現できます。

2.5 劣化を生じる主な原因物質

光学式 DO センサーを使用する場合は、次のような特定の化学物質を避ける必要があります。

■強力な酸化性化学物質—塩素ベースの消毒剤などの強力な酸化剤に長期間さらされることは避けてください。それらは発光コーティングを化学的に漂白し、測定能力を完全に失う可能性があります (図 9、図 10)。

■有機溶剤と長鎖炭化水素—シリコンを化学的に攻撃する可能性のある液体も避ける必要があります。有機溶剤は、シリコンコーティングに使用される発光化合物に対して浸出効果を示す場合があります。長鎖炭化水素 (C6+) は、シリコンを化学的に攻撃して、光学窓からシリコンを剥がす可能性があります。

■オレイン酸—オリーブ、カノーラ、およびその他の油の主成分であるオレイン酸は、SIP が頻繁に実行されるバイオ医薬品発酵プロセスではある程度一般的な物質です。オレイン酸の問題を克服するために、保護 PTFE 層を備えた蛍光膜キャップを使用できます。PTFE 層は、酸化性化学物質、有機溶媒、およびオレイン酸の化学的攻撃をブロックしながら酸素を透過させ、これらの測定条件でのキャップの寿命を延ばします。



図9 新品の蛍光膜：室内光で蛍光膜を透過した時、ピンク色をしています。



図10 漂白された蛍光膜：蛍光発光しなくなり、白色になっています。

