

株式会社 イーエムエス

本社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F

Tel:078-371-3631

Fax:078-371-5077

東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F

Tel:03-5820-0799

Fax:03-5820-1728

技術部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F

Tel:03-3668-0801

Fax:03-3668-0802

SBE43 溶存酸素センサーに関する技術資料

<概要>

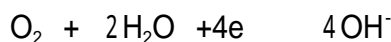
SBE 43 は、ポーラログラフィック隔膜方式を採用した溶存酸素センサーです。

この溶存酸素センサーは **0~+5** ボルトの電圧を出力し、その電圧は温度補償された酸素電流に比例します（詳しい仕様については **SBE43** カタログを参照して下さい）。

溶存酸素センサーを装備した **Sea-Bird CTD** はこの電圧を記録し、オーエンズとミラード（1985）のアルゴリズム（**SBE43** 用に修正されたバージョン）を用いて酸素濃度に変換します。溶存酸素センサーは、海洋環境中から隔膜を通して作用電極へと拡散する酸素分子の数/秒（拡散率）を計量することで溶存酸素濃度を測定します。酸素の拡散率と拡散経路のジオメトリーが既知であれば、周囲の酸素濃度を計算することが可能です。

隔膜の酸素に対する透過率は、温度と周囲の圧力の関数であって、校正方程式で考慮に入れます。酸素濃度を計算するアルゴリズムには水温、塩分、圧力の測定値も必要になります。**SBE43** 溶存酸素センサーが **Sea-Bird CTD** に接続されているとき、これらのパラメータは **CTD** システム上で全て取得することができます。

酸素が作用電極上で下記の還元反応を起こし、酸素が還元され、酸素濃度に比例したポーラログラフィック電流を計測することにより酸素分子数を計量します。



対極（アノード）で、塩化銀が形成され、銀のイオン（**Ag+**）は溶液に溶解されます。



結果として、酸素が測られることによりセンサー電解質の化学組成は連続的に変わります。そして、これは時間と共にセンサー校正値に、ゆっくりではありますが連続的な変化をもたらすこととなります。

溶存酸素センサーは、センサー膜の付近の水中の酸素を消費します。十分な新しい水の流れが膜を通るようにしなければ、センサーは実際の酸素濃度より低い測定値となります。これを防ぐにはセンサーを水が通り抜けるように動かすか、ポンプによって水を交換する必要があります。

水と溶存酸素センサーの温度差は、酸素測定値における誤差の要因となります。動作中のセンサー表面に近い部分の温度を補償計算に用いることで、**SBE 43** は温度の違いを最小にしています。その結果、従来の溶存酸素センサーより大きい温度勾配の領域を通り抜けて断面を測定するとき、**SBE 43** は誤差要因の影響をより受けにくくなっています。

Sea-bird は、**SBE 43** 溶存酸素センサー・データを酸素濃度に変換するアルゴリズムとして、オーエンズとミラード（1985）のアルゴリズムを **SBE43** 用に修正したものを使用しています。

株式会社 イーエムエス

本社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F Tel:078-371-3631 Fax:078-371-5077
東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F Tel:03-5820-0799 Fax:03-5820-1728
技術部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F Tel:03-3668-0801 Fax:03-3668-0802

Sea-Bird アルゴリズムは、無酸素のとき出力されるオフセット電圧を項目に加えました。そして、**SBE 43** の出力する情報が $e^{0.03T}$. [すなわち **tcor = -0.03**]によって温度補償されるので、**Boc** 項目への修正が必要となりました。

<洗浄と保管>

Sea-Bird は、洗浄に関する推奨方法と **SBE 43** の保管方法を変更しました（2004年12月）。
これまでは、生物学的成長の阻害と脱脂という複合目的のためにトリトン **X-100** を使うことを推奨してまいりましたが、最近、センサー膜とトリトン **X-100** の長時間の接触は有害で、センサーの校正値がドリフトする原因になるということが分かりました。

詳細は下記に示しますが、現在の推奨方法は、脱脂する（短時間の洗浄）ためにトリトン **X-100** を使い、生物学的成長を減ずるために薄めた漂白剤溶液で短時間の洗浄を行うことです。
トリトン **X-100**、漂白剤と水に関する材料などは後述で説明します。

*最も注意すべき点：

直接センサー出力に影響を及ぼすので、油などで酸素膜を汚すことは避けて下さい。

*現場で使用する際：

各々のキャスト後、**60cc** の注射器を使用してトリトン **X-100** の **0.1%** の溶液で洗い流して下さい。
その後、淡水で完全にすすぎます。キャストの間は、膜を直射日光から避け、涼しいところで、湿気のある状態にしてあることを確認して下さい。

*定期的洗浄（膜上に目視できる付着物、又は生物等が確認できない場合）：

以下2段階の手順に従って下さい：

- A.** 漂白剤の **500~1000ppm** の溶液で、**1** 分間センサーを浸して下さい。
その後、溶液を捨て、**5** 分間、暖かい（熱くない）淡水で洗い流して下さい。
- B.** **40℃** に暖めたトリトン **X-100** の **1%** の溶液で、**1** 分間センサーを浸して下さい。
その後、溶液を捨て、**5** 分間、暖かい（熱くない）淡水で洗い流して下さい。

*汚れがひどいセンサー（目視できる付着物、又は生物が確認できる場合）：

最大 **5** 回まで上記 **A.B** の手順を繰り返して下さい。

*長期の保管（フィールド使用の後）：

注意!!：管内を水、トリトン溶液または漂白剤溶液で満たさないで下さい

- ・凍る危険がない場合：引入口から放出口まで管を閉回路にして下さい。きれいなスポンジの小片を、（管（膜に近くないところ）の中央に詰めてください）蒸留水等で湿らせて使用して下さい。
- ・凍る危険がある場合：引入口から放出口までの全ての水をプレナムとループ管から排出し、センサー膜を乾燥した状態にしておいて下さい。

株式会社 イーエムエス

本 社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F

Tel:078-371-3631

Fax:078-371-5077

東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F

Tel:03-5820-0799

Fax:03-5820-1728

技 術 部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F

Tel:03-3668-0801

Fax:03-3668-0802

<トリトン X-100 について>

100%のトリトン X-100 は、あらゆる CTD の出荷時に付属品として同梱されており、イーエムエス (Sea-Bird) で注文することが出来ます。1%に希釈して使用して下さい。

トリトン X-100 は、オクチルフェノール・エトキシレートを含む、中性の非イオン性洗剤 (洗剤) で、J. T.ベーカー社で製造されています (www.jtbaker.com/distrib/distrib.asp を参照)。

恐らくは、他の液体洗剤も使用することが出来ると思いますが、その場合には科学的な等級 (色、香水、グリセリン、ローション、その他を含まないこと) を知ることが必要です。洗浄後、電気伝導度の測定値がセルに残留した洗剤に影響を受けることの無いよう、非イオン洗剤を使うことが望ましいです。

* 漂白剤：市販の漂白剤は一般的に 4%~7% (40,000~70,000 ppm) の安定剤を含む次亜塩素酸ナトリウム溶液です。500~1000ppm まで希釈して使用して下さい。

たとえば、5%の (50,000ppm) 次亜塩素酸ナトリウムから始めるならば、50:1 に (50 の蒸留水に、1 の漂白剤) 薄めることで 1000ppm (50,000ppm/50 = 1000ppm) の溶液を作ることが出来ます。

* 水：脱イオンされた (DI) 水、商業用蒸留水、又は脱塩されたきれいな水道水は、上記の全ての用途に適しております。船では、時折、清水中に油を含むことがある為、そういった水は洗浄や保管には適していません。

株式会社 イーエムエス

本社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F

Tel:078-371-3631

Fax:078-371-5077

東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F

Tel:03-5820-0799

Fax:03-5820-1728

技術部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F

Tel:03-3668-0801

Fax:03-3668-0802

溶存酸素量算出手順

DOセンサー（SBE43）から出力される電圧、CTDによる温度、塩分、深度圧から下記の式により溶存酸素量を求める。

$$\text{Oxygen (ml/l)} = [\text{Soc} \times (\text{V} + \text{Voffset}) + \text{Boc} \times \exp(-0.03 \times \text{T})] \\ \times \text{OXSAT (T,S)} \times \exp(\text{tcor} \times \text{T}) \times \exp(\text{pcor} \times \text{P})$$

T: CTD 水温 (IPTS68 基準)

P: CTD pressure (dbar dbar=MPa x *100.0)

S: CTD salinity (PSU)

V: SBE43 出力電圧

SOC: 溶存酸素センサー感度 (スロープ)

BOC: 溶存酸素センサー感度 (オフセット)

Tcor: 温度による補正係数

Voffset: 無酸素でのセンサー出力電圧

Pcor: 圧力による補正係数

OXSAT(T,S) (ml/l) : 酸素飽和量 (温度、塩分の関数) 算出式は後に記載

株式会社 イーエムエス

本社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F

Tel:078-371-3631

Fax:078-371-5077

東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F

Tel:03-5820-0799

Fax:03-5820-1728

技術部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F

Tel:03-3668-0801

Fax:03-3668-0802

酸素飽和量算出手順

$$\text{OXSAT (T,S)} = \exp(A1 + A2 \times (100/T) + A3 \times \ln(T/100) + A4 \times (T/100) + S \times (B1 + B2 \times (T/100) + B3 \times (T/100) \times (T/100)))$$

単位は ミリリットル/リットル

S は 塩分(PSU)

T = °C + 273.15 (絶対温度)

A1 = -173.4292

A2 = 249.6339

A3 = 143.3483

A4 = -21.8492

B1 = -0.033096

B2 = 0.014259

B3 = -0.00170

海水及び淡水の溶存酸素飽和量 (mℓ/ℓ)

温度 (°C)	塩分 (PSU)								
	0	5	10	15	20	25	30	32	35
-2	10.82	10.46	10.10	9.76	9.42	9.10	8.79	8.67	8.49
0	10.22	9.88	9.54	9.22	8.91	8.61	8.33	8.21	8.05
2	9.67	9.35	9.04	8.74	8.45	8.17	7.90	7.79	7.64
4	9.16	8.86	8.57	8.30	8.02	7.76	7.51	7.41	7.26
6	8.70	8.42	8.15	7.89	7.64	7.39	7.15	7.06	6.92
8	8.28	8.02	7.76	7.52	7.28	7.05	6.82	6.74	6.61
10	7.89	7.64	7.41	7.17	6.95	6.73	6.52	6.44	6.32
12	7.53	7.30	7.08	6.86	6.65	6.44	6.24	6.17	6.05
14	7.20	6.99	6.77	6.57	6.37	6.17	5.99	5.91	5.80
16	6.90	6.69	6.49	6.30	6.11	5.93	5.75	5.68	5.58
18	6.62	6.42	6.23	6.05	5.87	5.70	5.53	5.46	5.36
20	6.35	6.17	5.99	5.81	5.64	5.48	5.32	5.26	5.17
22	6.11	5.93	5.76	5.60	5.44	5.28	5.13	5.07	4.98
24	5.88	5.71	5.55	5.39	5.24	5.09	4.95	4.89	4.81
26	5.66	5.51	5.35	5.20	5.06	4.92	4.78	4.73	4.65
28	5.46	5.31	5.17	5.03	4.89	4.75	4.62	4.57	4.50
30	5.28	5.13	4.99	4.86	4.73	4.60	4.47	4.43	4.35
32	5.10	4.96	4.83	4.70	4.58	4.45	4.34	4.29	4.22

株式会社 イーエムエス

本社：神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 神戸ハーバーランドセンタービル13F Tel:078-371-3631 Fax:078-371-5077
東京支店：東京都千代田区岩本町1丁目8番15号 岩本町喜多ビル5F Tel:03-5820-0799 Fax:03-5820-1728
技術部：東京都中央区日本橋小伝馬町9番2号 石田ビル1F Tel:03-3668-0801 Fax:03-3668-0802

<引用文献>

- Carritt, D.E. and J.H. Carpenter.** 1966: Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater. *J. Mar. Res.* 24(3), 286-318.
- Clesceri, L.S. A.E. Greenberg, and R.R. Trussell** ed. 1989, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edition, American Public Health Assoc. Washington D.C. ISBN 0-87553-161-X.
- Gnainer, E., and H. Forstner, Ed.**, 1983: Polarographic Oxygen Sensors: Aquatic and Physiological Applications, Springer-Verlag, 370 pp.
- Millard, R. C., Jr.**, 1982: CTD calibration and data processing techniques at WHOI using the 1978 practical salinity scale. *Proc. Int. STD Conference and Workshop, La Jolla, Mar. Tech. Soc.*, 19 pp.
- Owens, W.B., and R.C. Millard Jr.**, 1985: A new algorithm for CTD oxygen calibration. *J. Physical Oceanography*, 15, 621-631.
- Weiss, R.F.**, 1970: The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, 17, 721-735.