

ポーラログラフ法による溶存酸素の定量について

高 木 利 治
生 重 哲 男

On the Determination of Dissolved Oxygen by Polarographic Method.

Toshiharu Takagi.

Tetsuo Ikusige.

Concentration of dissolved oxygen has been taken up as a very important problem in the field of industry in recent years.

Winkler method has been widely adopted heretofore to determine the concentration of the dissolved oxygen. On the other hand, the polarographic method has become to be recognized as the more useful method in view of its rapidity and simplicity. In the present paper, the determination of the oxygen dissolved in the various water used in our Company by polarographic method is described.

1. まえがき

水その他水溶液に含まれる溶存酸素の量は、その状態外部の条件によって様々であるが 760mmHgの圧力下で20.9%の酸素を含む大気に接触している場合酸素溶解量を示すのは当然で、その溶液の侵蝕性、腐蝕性、光合成能等に大いに関係し近年重要視されて来た。従来用いられている Winkler 法については試料中に亜硝酸塩、亜硫酸塩、鉄塩を含む場合変法して行わないと用をなさない。最初の反応時間が長いので夾雑物と溶存酸素の反応、その他障害がおこる。

特に亜硝酸塩を窒素として0.05 PPM 以上含む場合は著しい誤差を生ずる。その他不純物によって Rideal Stewart の変法、次亜塩素酸変法、Muller の変法等色々方法をかえねばならない。また試料を大量必要とする。

ポーラログラフ法による溶存酸素の挙動は溶存する他物質にはほとんど無関係に非常に鋭敏な2段波を示すので作図法、プロット法により定量法を比較検討した。

2. 定量法要旨

溶存酸素は加電圧 0~2.0 Volt vs, Hg の間で図1に示すようなポーラログラムを与える。は溶存酸素(a)量の比較的少ない水について、(b)は空気を吹き込

んだ水についてのポーラログラムである。

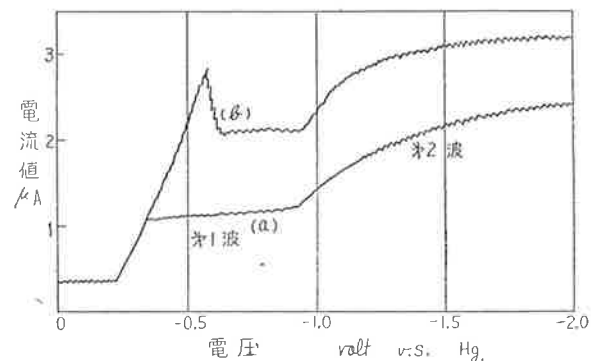


図1 酸素のポーラログラム

溶存酸素量の多い場合は第1波においてのみ極大を示す。これは極大抑制剤として吸着性物質を少量加えることにより除かれる。すなわちメチールレッド、ゼラチン、Tween-80, Triton X-100, その他蛋白、アルカロイド、炭水化物等のコロイドが使用される。

極大抑制剤としてメチールレッドを使用した時は酸素波は第2図(a)のようになり H_2 gas (または N_2 gas) により溶存酸素を追出したポーラログラムは図2(b)のようになる。この(a),(b)曲線の差すなわち電流値 mA の差が溶存酸素の濃度に対して直線的に比例する電位を選び定量すればよい。曲線(b)に波の出ているのはメチールレッドの波である。

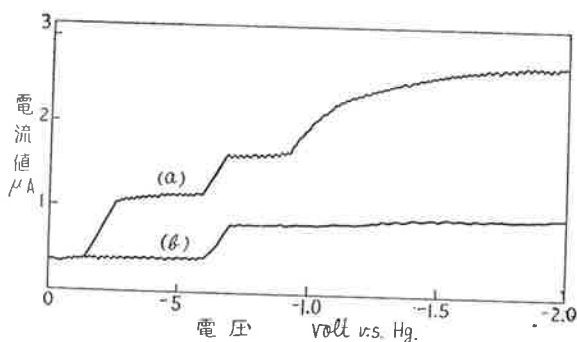


図2 酸素のポーラログラム

1. (a)は極大抑制剤にメチールレッドを使用した酸素波 (0.1%メチールレッド溶液 0.15 ml + 0.1 FKCl 水溶液 10 ml)
2. (b)は H₂ gas により溶存酸素を追い出した (a)の波

3. 実験

〔1〕調製試薬および使用機器

- (1) 0.1%メチールレッド溶液
0.1grメチールレッドを0.05N. NaOHで100 mlに調製したもの。
- (2) 0.01 FKCl 水溶液
7.46 gr KClを10 Lの蒸留水に溶解したもの。
- (3) 実験には島津製自記録式ポーラログラフを使用した。

〔2〕検量線の作成

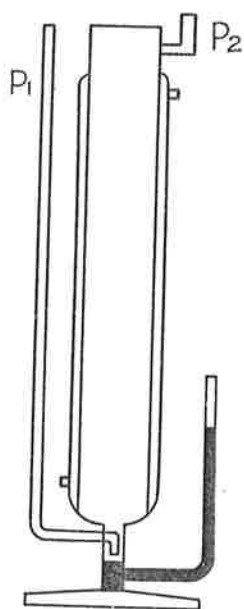


図3 電解ビン

図3のごときポーラロ用電解ビンに陽極水銀の適量と0.1%メチールレッド溶液0.15 mlを入れ P₁, P₂より H₂ gas を通じて容器およびメチールレッド中の酸素を追い出す。つぎに P₁なる H₂ gas を止めて P₂を徐々に出しながら0.01 FKCl 水溶液にてよく洗った10 ml ピペットにてその液を採取し電解ビンに深く入れて出す。その結果メチールレッドの濃度は0.00148%になる。滴下電極はあらかじめ酸素を追い出した液に浸したものをを使用した。

ポーラログラムを撮った後 H₂ gas にて溶存酸素を追い出し同様ポーラログラムを撮り波高差から溶存酸素量を測定した。

溶存酸素の標準としては物理常数表よりその温度気圧における溶存酸素量を計算する方法と Winkler 法などによる化学的な測定法が考えられる。ここでは後者の Winkler 法によった。酸素波について第1波第2波の選定にあたっては第2波はなだらかな傾斜をもちしかも第2波の前にメチールレッドの波が現われるために定量目的には第1波を使用した。0.01 FKCl 溶液に酸素量を変えて (空気の吹き込みまたは追い出し) 25°C ± 0.1°C にて検量線を作成した結果を図4 a および表1に示す。

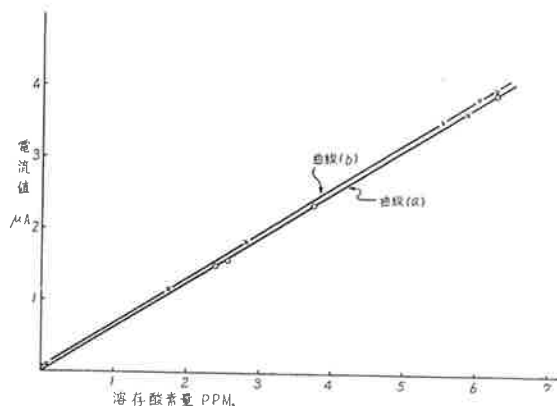


図4 検量線

表1 溶存酸素量と拡散電流値の関係

No.	酸素量 PPM (Winkler法)	拡散電流値 mA (ポーラログラフ法)	PPM/mA
1	3.76	2.35	1.600
2	2.55	1.57	1.624
3	6.26	3.92	1.596
4	—	0.03	—
5	—	0.03	—
6	2.39	1.49	1.604

解析の結果作図法とプロット法の有意差は認められないがガルバー感度と波形の関係から作図法に対してプロット法は感度の低い時はほとんど一致し感度の高い時は大きな誤差を生ずる。

〔4〕有効塩素の酸素波に対する影響

曲線 (a) は多量に有効塩素の存在する時、酸素の第1波は被われてしまう。

曲線 (b) は (a) の溶液に H₂ gas を通じたポーラログラム

曲線 (c) および (d) は同時に同じ10 l ビンより採取した蒸留水で (c) のみに少量のサラシ粉を加えたもの、酸素第1波の前に有効塩素の波が出ている。

曲線(a)は(d)溶液に H₂ges を通じたもの
表1の No. 4, No. 5 は Winkler 法で検出できず

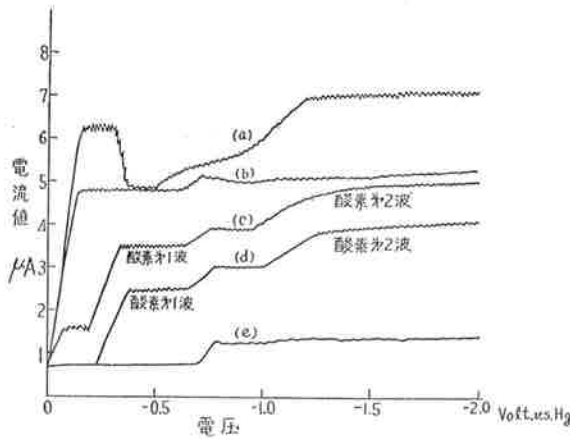


図5 有効塩素の酸素波に対する影響

〔3〕簡易分析法について

溶存酸素量を測定するにあたってポーラログラムを
作図して拡散電流値を求める作図と拡散電流値を2ヶ
所の電位でプロットして求めるプロット法について検
討した。プロット法においてフルスケールの電流値が
20 μA 以上の時は -0.1Volt と -0.4Volt v.s. Hg の
2電位を、また10 μA 以下の時は0 Volt と -0.45Volt
v.s. Hg の2電位において電流値を測定したものと作
図法で得た電流値を比較した結果は図4(b) および表
2に示す。この試験においては〔2〕検量線の時使用
した溶液を同様用いた。

表2 作図法とプロット法の比較

No.	感度 μA	作図法 μA	プロット法 μA
1	10	1.10	1.17
2	50	3.70	3.70
3	20	3.92	3.98
4	20	3.42	3.53
5	20	3.44	3.53
6	2	0.06	0.08
7	2	0.06	0.08
8	10	1.75	1.79
9	20	3.75	3.82

有効塩素の存在するときは酸素波は妨害をうける。

〔5〕分析結果

海水、水道水、ボイラー給水などについて分析した
結果を表3に示す。この時溶存不純物によっておこる
陽極水銀時の電位の移動は0~0.03 Volt の範囲であ
ったゆえ無視し定量は作図法によった。

表3 分析結果

No.	試料名	拡散電流値 μA	感度 μA	酸素量 PPM
1	海水(27.5°C)	3.40	20	5.46
2	// (27.1°C)	2.45	20	5.54
3	水道水	1.70	10	2.73
4	//	2.50	10	4.02
5	ボイラー給水	0.03	2	0.05
6	//	0.04	2	0.06
7	//	0.03	2	0.05

(海水の温度は採取時の温度)

4. むすび

Winkler 法も慣れると簡便であるという感じは受
けるが1試験につき3L 余り試料を必要とする。また
(N/100) Na₂S₂O₃ 溶液による滴定は現実の問題とし
て定量機構に難点がある。ポーラログラフ法による場
合サンプリングさえ留意すれば0.05 ml 以上の試料で
定量可能である。分析所要時間は作図法で 20 min/1
試料、プロット法で 5min/1 試料である。

5. 参考文献

- 1) 柴田三郎編 産業廃水試験法 p. 14~19
- 2) I. M .Kolthoff and J. C. Bailar; J. Am.
Chem. Soc., 60, 2796(1938).
- 3) C. R. Mac Dougal; Anal. Chem.,
23, 1982(1951).
- 4) C. R. Mac Dougal; ibid, 23, 1427(1951).
- 5) Lar Char, of Czaha; ibid, 26, 1351(1954).
- 6) Warshowsky; ibid, 26, 1811(1954).
- 7) Bartholomen; Ind. Eng. Chem.,
42, 1801(1950).