

溶存酸素滴定装置

DOT-05

取扱説明書

紀本電子工業株式会社

目次

安全上のご注意	1
1. 概要	2
2. 仕様	3
3. 各部名称と構成	4
構成	5
パッケージ内容 (標準)	5
4. 基本操作手順	6
測定のながれ	6
4.1 DOT-05 の起動	7
4.1.1 時計合わせ	7
4.1.2 表示言語の選択	7
4.1.3 コントラスト調整	7
4.2 計測関連データの設定	8
4.2.1 シリンジ容量の確認 (ページ1)	8
4.2.2 最大滴定ステップ数の確認 (ページ1)	8
4.2.3 滴定液濃度・液量・終点・温度の設定 (ページ2)	8
4.2.4 固定液量の設定 (ページ2)	8
4.2.5 シリアル番号の設定 (ページ3)	8
4.2.6 バックライトセーバーの設定 (ページ3)	8
4.2.7 生データの保存 (ページ3)	8
4.2.8 ボトル情報読込 / 保存 (ページ3)	9
4.2.9 計測情報読込 / 初期化 (ページ3)	9
4.2.10 溶存酸素の単位 (ページ3)	9
4.3 吸光度校正	10
4.3.1 遮光時 (オフセット)	10
4.3.2 純水時 (ブランク)	10
4.3.3 吸光度のばらつきの確認	11
4.4 スターラ調整	11
4.5 シリンジポンプへの滴定液導入	12
4.6 滴定	13
4.6.1 ブランク量計測	13
4.6.2 標準滴定	13
4.6.3 試料測定	14
4.7 PC カード取り出し	14
4.8 電源を切る	15
5. 各種操作画面について	16
5.1 起動画面	16
5.2 メイン画面	16
5.2.1 メッセージ	16
5.3 機器のロック	17
5.4 メニュー画面	18
5.5 測定開始画面	19
5.6 スターラ設定画面	20
5.7 時計合わせ	20
5.8 PC カード取出	20
5.9 吸光度の補正	20
5.10 計測関連データ設定	20
5.10.1 計測関連データ設定ページ1	20
5.10.2 計測関連データ設定ページ2	21
5.10.3 計測関連データ設定ページ3	21
5.11 ポンプテスト	22
5.12 バージョン情報	23
5.13 温度の補正	24
5.13.1 1点校正	24
5.13.2 2点校正	24
5.14 測定結果	24

6. データ	25
6.1 測定データ	25
6.2 生データ	26
6.2.1 本体 PC カード内に保存される生データのファイル名	26
6.2.2 計測情報を読み込ませた場合のファイル名	26
6.3 ボトル情報ファイル	26
6.4 計測情報ファイル	26
7. メンテナンス	26
7.1 光量調整	28
7.2 シリンジの交換	28
7.3 電池交換	28
7.4 その他の消耗品	29

付録

A 測定原理	付録 1
B 試薬の調製	付録 3
B-1 0.14M チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の調製	付録 3
B-2 ヨウ素酸カリウム (KIO_3) の調製	付録 4
B-3 添加試薬の調製	付録 5
5M H_2SO_4	付録 5
3M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	付録 5
8M/4M NaOH/NaI	付録 5
C 各種滴定手順	付録 6
C-1 KIO_3 によるチオ硫酸ナトリウムの標定	付録 6
C-2 ブランク量計測	付録 7
C-3 試料測定	付録 8
D ソフトウェア仕様	付録 9
D-1 光検出方式	付録 9
D-2 吸光度の計算と吸光度校正	付録 9
D-3 滴定量の自動制御	付録 10
D-4 終点決定ロジック	付録 10
E 各種補正式	付録 11
E-1 水の温度補正	付録 11
E-2 標準滴定実施時の温度における器具の容量	付録 11
E-3 ガラス容器の容積の温度変化	付録 12
E-4 標準温度における器具の容積	付録 12
E-5 採水時の温度における DO 瓶容積	付録 12
E-6 DO 瓶試料の全量滴定 (DO 濃度計算)	付録 13
E-7 チオ硫酸ナトリウム溶液と KIO_3 標準液注入量の温度依存性	付録 13
E-8 溶存酸素濃度単位変換式	付録 14
F 各種容量検定	付録 15
F-1 DO 瓶検定	付録 15
F-2 固定試薬量検定	付録 15
G 飽和度の計算	付録 16
H 再計算ソフト DOT_Recalc	付録 18
H-1 DOT_Recalc の起動	付録 18
H-2 滴定データ (生データ) の読み込み	付録 18
H-3 滴定データの編集 (終点決定・DO 濃度再計算)	付録 19
H-4 再計算後のデータ保存	付録 20
H-5 その他のメニュー	付録 21
I 通信ソフト FTP Extractor	付録 22
J 攪拌速度の影響	付録 23

安全上のご注意

この取扱説明書では、安全注意事項のランクを「危険」「注意」として区分してあります。

**危険**

取り扱いを誤った場合に、危険な状況が起こりえて、死亡または重傷を受ける可能性が想定される場合。

**注意**

取り扱いを誤った場合に、危険な状況が起こりえて、中程度の傷害や軽症を受ける可能性が想定される場合および物的損害だけの発生が想定される場合。

なお、「注意」に記載した事項でも、状況によっては重大な結果に結びつく可能性があります。いずれも重要な内容を記載していますので必ず守ってください。

**危険**

- 爆発性雰囲気中では使用しないで下さい。けが、火災等の原因になります。
- 通電状態で移動、配線、保守・点検等の作業をしないで下さい。必ず電源を切って数分してから作業して下さい。やけどや感電のおそれがあります。
- 運搬、設置、配管・配線、運転・操作、保守・点検の作業は、専門知識のある人が実施して下さい。感電、けが、火災のおそれがあります。
- 電源ケーブルを無理に曲げたり、引っ張ったり、挟み込んだりしないで下さい。感電のおそれがあります。
- 機器は必ず接地して下さい。感電の恐れがあります。
- 強酸性、強アルカリ性の試薬を用いるため、作業中はゴム手袋とゴーグルを着用して下さい。やけどや失明の恐れがあります。
- 万が一、試薬が皮膚についたり、目に入ったりした場合、大量の水で洗浄したのち、医師の治療を受けてください。
- LEDの光を直接見ないで下さい。目に大きな負担がかかり、失明の恐れがあります。

**注意**

- 荷重に耐えられない場所や不安定な場所に設置しないでください。強度が弱い所や不安定な場所に設置すると、落下などで大きな事故やけがの原因となります。
- 湿気やほこりの多い所、油煙や湯気が当たるような所に置かないでください。火災・感電の原因となることがあります。
- 吸気孔や排気孔をふさがしないでください。内部に熱がこもり、火災の原因となることがあります。風通しの悪い狭い所に押し込まないでください。

1. 概要

このたびは、当社製品をお買い上げいただき、誠にありがとうございました。ご使用(据付、運転、保守・点検等)の前に、必ずこの説明書を熟読し、正しくお使いください。機器の知識、安全の情報および注意事項のすべてについて習熟してからご使用下さい。お読みになった後は、お使いになる方がこの取扱説明書をいつでも読むことができる場所に保管してください。

溶存酸素(DO)は水質汚濁の指標のひとつであり、水域で環境測定をおこなう際には必ず測定される項目です。また、海洋観測においても同じように基本的な要素として必ず測定され、海洋を研究する上で必要不可欠な項目です。そのため、地球環境の一環として実施された The World Ocean Circulation Experiment, Hydrographic Program (WOCE-WHP) 海洋観測では、非常に正確な DO 測定を求められています。

本装置は、ウインクラー変法において、硫酸マンガンを溶液とヨウ化カリウム・水酸化ナトリウム混合液で固定した後、硫酸を加え(手作業による)、チオ硫酸ナトリウムで滴定する操作について吸光度をモニターしながら滴定速度と攪拌速度を自動制御し、最適な滴定をおこなうことで溶存酸素を再現性良く迅速に測定することを可能にしました。また、省スペースに設置可能なため、様々な現場においてその性能を十分に発揮することが出来ます。

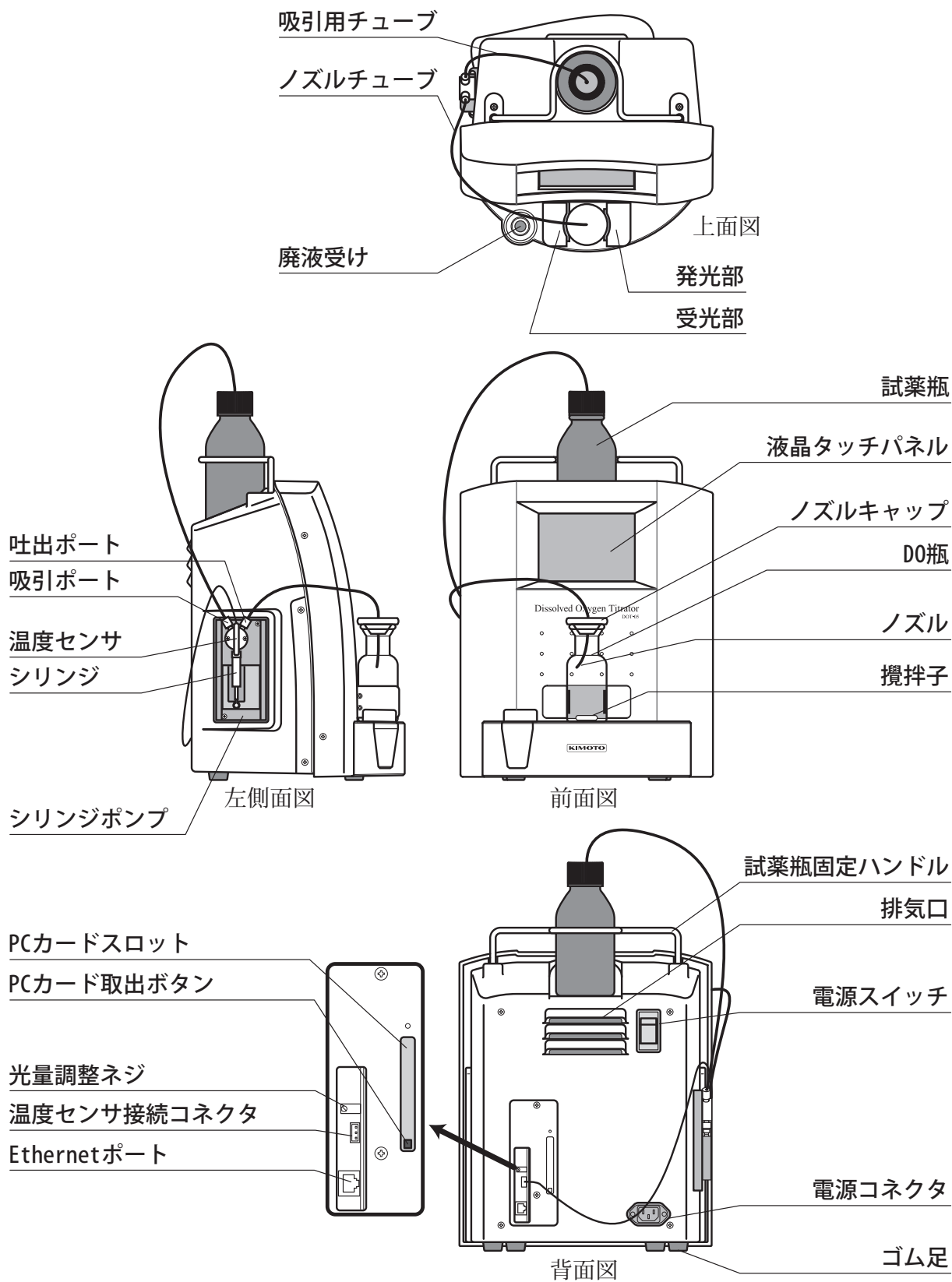
本装置には PC カードスロットが標準装備され、データをメモリカードに保存することができます。また、PC で編集した DO 瓶の容量検定データもメモリカードを介して機器に取り込むことも可能です。さらに、Ethernet ポートを標準装備し、LAN を利用して測定データをパーソナルコンピュータに取り込むこともできます。

※取扱説明書内の画面表示は、仕様により若干異なる場合があります。あらかじめご了承ください。

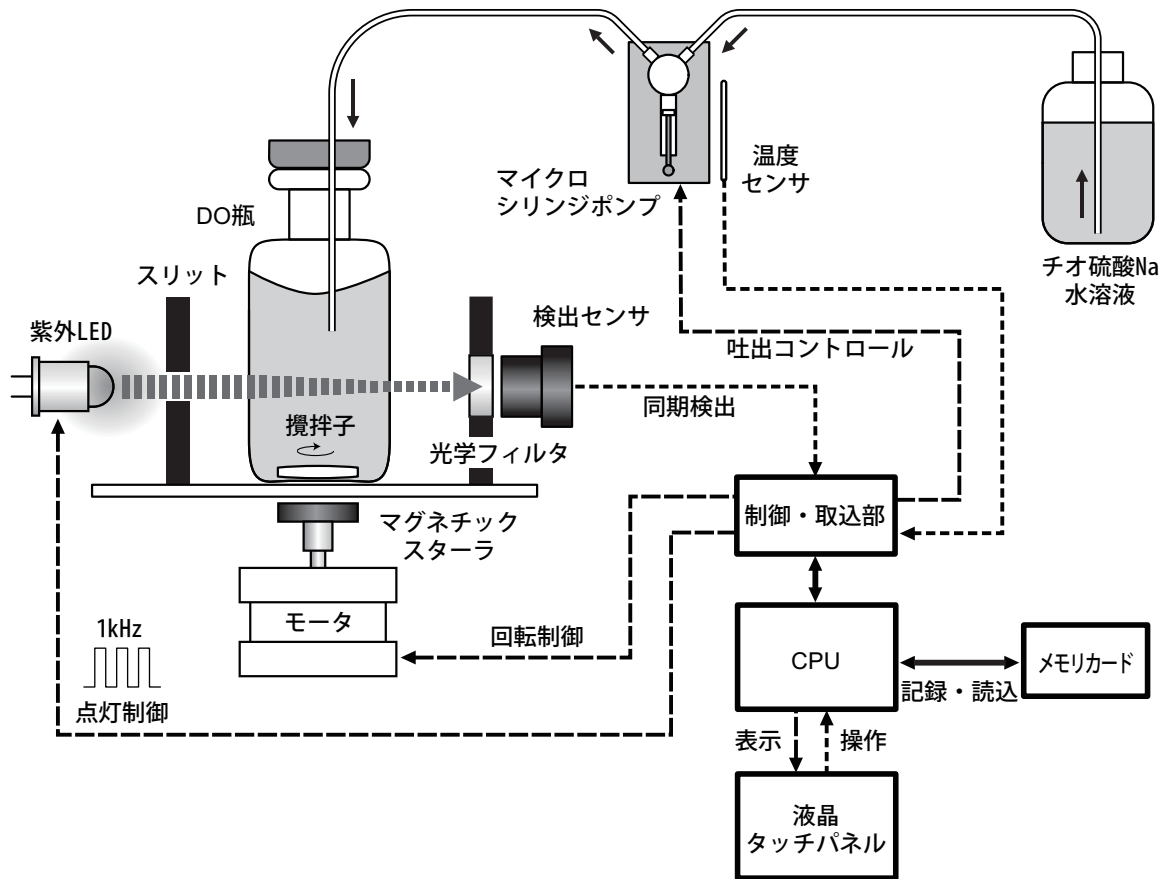
2. 仕様

機種名	溶存酸素滴定装置
型式	DOT-05
測定項目	水中溶存酸素 溶存酸素濃度 (mgO/L, mL/L, $\mu\text{mol/L}$, $\mu\text{mol/kg}$) 酸素飽和度 (%) 飽和酸素量 (mgO/L)
測定原理	ウインクラー変法のチオ硫酸ナトリウムの自動滴定
光源	高輝度紫外 LED
検出器	シリコンフォトダイオード
表示・操作	液晶タッチパネル
表示言語	日本語 / 英語 (切替可能)
滴定装置	高精度マイクロシリンジポンプ
ポンプ分解能	1/1000 (1000 ステップ)
ポンプ繰返性	$\pm 0.05\%$ CV 以内 (F.S.)
シリンジ容量	1000 μL (標準)
シリンジ精度	$\pm 1.0\%$ 以内 (F.S.)
測定範囲	0 ~ 20 mgO/L (標準)
測定精度	$\pm 0.3\%$ CV 以内 (F.S. 1000 μL シリンジ使用)
攪拌方式	マグネチックスターラ (画面上で制御可能)
攪拌制御範囲	0.0 ~ 20.0 rpm
温度センサ精度	$\pm 5\%$ 以内 (20 $^{\circ}\text{C}$)
記録媒体	CompactFlash TM メモリーカード
データ保存形式	CSV 形式
記録項目	滴定開始時間, 溶存酸素濃度 (mgO/L, mL/L, $\mu\text{mol/L}$, $\mu\text{mol/kg}$), 酸素飽和度, 酸素飽和量, シリンジ温度, 採取時データ, 各校正値, 吸光度データ等
電源	AC100V 50/60Hz
消費電力	100VA
動作環境	15 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ (結露のないこと)
筐体	耐衝撃プラスチック
重量	約 8 kg
本体寸法	約 W320 × D270 × H380mm

3. 各部名称と構成



構成



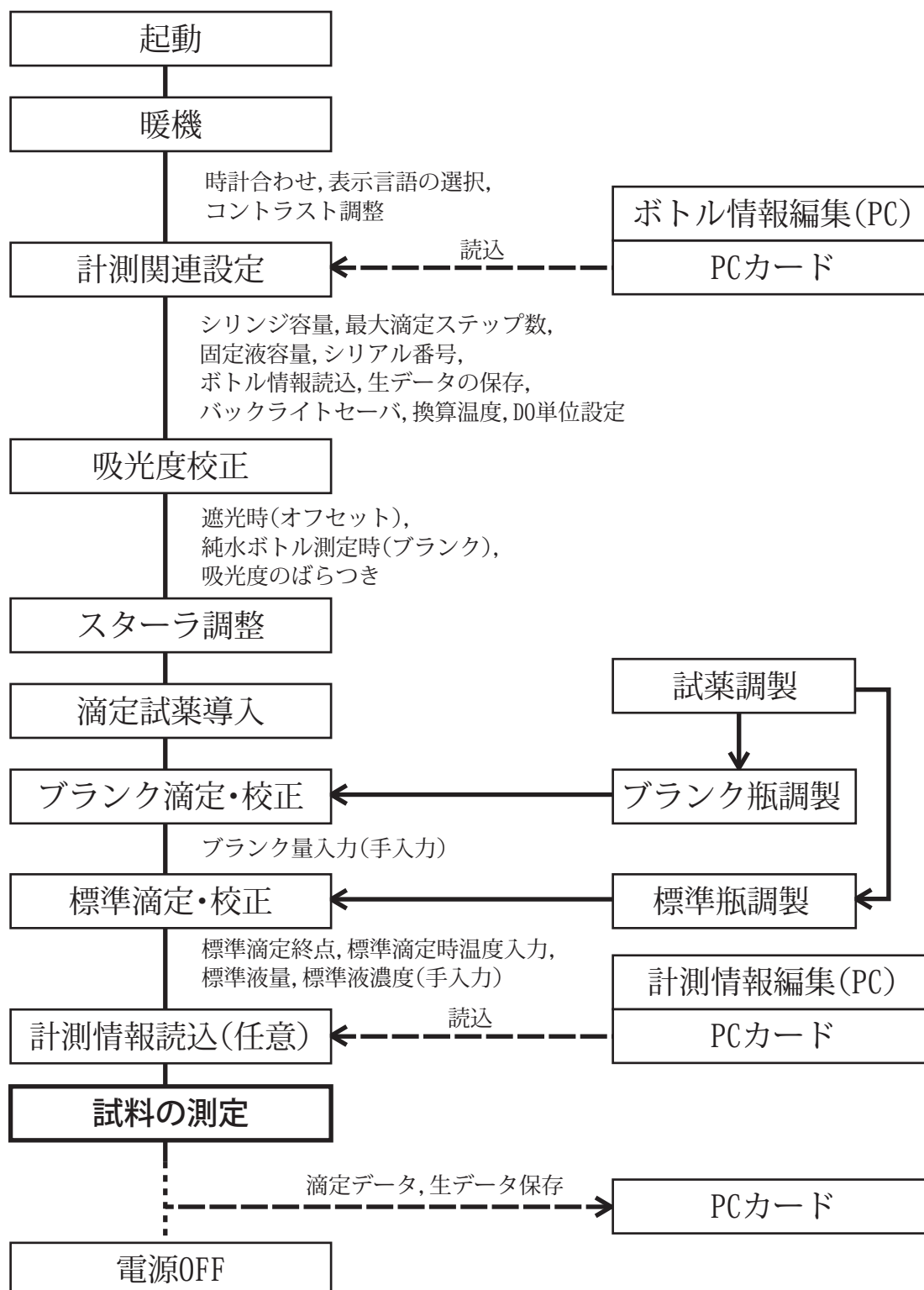
パッケージ内容 (標準)

DOT-05 本体	1	取扱説明書	1
褐色試薬瓶 (300 mL)	1	温度センサ	1
褐色試薬瓶キャップ (穴有)	1	ノズルチューブ	1
褐色試薬瓶キャップ (穴無)	1	CompactFlash メモリカード	1
AC 電源ケーブル	1	CompactFlash カードアダプタ	1
吸引用チューブ	1	タッチペン	1
攪拌子	1		
DOT-05 ユーティリティ CD (再計算ソフト DOT_Recalc, 計測情報ファイル見本他)			1

4. 基本操作手順

DOT-05 を初めてご使用いただく場合には、以下の基本操作手順に従って設定をしていただくと、簡単に滴定作業が行えるようになっていきます。また、実際の測定でも測定開始前に必ず同じ手順で機器の確認を行ってください。各表示画面の詳細については、第5章と巻末の付録を参照してください。

測定のながれ



4.1 DOT-05 の起動

機器に温度センサと配管，接続 AC 電源コネクタに電源ケーブルを装着した後，本体背面の電源スイッチをオンにしてください。ディスプレイに起動画面が表示され，自己ハードチェックを開始します。正常時には，バックアップメモリー，時計，AD 入力項目に「OK」の判定指示が表示されます。

自己ハードチェックが終了すると，暖機運転が開始されます。この画面では，光検出器の出力と温度が表示されます。また，ディスプレイのコントラスト調製や，表示言語の選択，機器のロック・ロック解除の操作が可能です。暖機運転が終了すると，メイン画面が表示されます。各機能の調製については以下の章を参照してください。

起動後約 1 分で暖機が終了し，メイン画面が表示されます。この段階でもすぐ測定が可能ですが，光源と検出器が完全に安定するまでにおよそ 15～30 分かかりますので，それまで暖機されてからご使用になることをお勧めします。暖気画面右上の「PID:」と表示されている範囲をタッチすると，強制的にメイン画面に移動させることができます。

4.1.1 時計合わせ

機器が暖機している時に時計合わせを行うことができます。変更する項目を選択し，テンキーで入力してください。画面左下の「OK」ボタンを押した瞬間に時計が更新されます。時計合せは暖機後も可能です（5.7 章参照）。

4.1.2 表示言語の選択

「Language」ボタンを選択すると，表示言語を英語に変更できます。再度このボタンを選択すると日本語表示に変更します。言語の切替は暖機後も可能です（5.12 章参照）。

4.1.3 コントラスト調整

画面の表示が見えにくい場合には，「CntrstUp（コントラストアップ）」か「CntrstDw（コントラストダウン）」のいずれかのボタンを押すごとに画面のコントラストが変化しますので，最適なコントラストに調整してください。コントラスト調整は暖機後も可能です（5.12 章参照）。

PID:2385 V1.3.2	
溶存酸素滴定装置	
DOT-05	
紀本電子工業(株)	
初期チェック中・・・	
バックアップメモリー	OK
時計	OK

2007/04/12 14:30		PID:2385
暖機運転中...		0分経過
<input type="button" value="CntrstUp"/>	<input type="button" value="CntrstDw"/>	<input type="button" value="Language"/>
2005/11/21 11:57		
温度	24.9℃	サンプル 630.15 mV
<input type="button" value="ロック"/>	<input type="button" value="ハードチェック"/>	<input type="button" value="時計合せ"/>

2007/04/12 14:30		Ready	60.08MB
吸光度		0.0000	
<input type="button" value="測定開始"/>	<input type="button" value="スターラ"/>	0.0rps	
温度	24.9℃	サンプル	630.15 mV
<input type="button" value="ロック"/>	<input type="button" value="メッセージ"/>	<input type="button" value="メニュー"/>	

時計合せ				
西暦年	月	日	時	分
<input type="text" value="2006"/>	<input type="text" value="04"/>	<input type="text" value="25"/>	<input type="text" value="19"/>	<input type="text" value="3"/>
			時分	
			<input type="text" value="0425"/>	<input type="text" value="1903"/>
<input type="button" value="OK"/>		<input type="button" value="キャンセル"/>		

4.2 計測関連データの設定

暖機運転が終了したら、次にメイン画面右下の「メニュー」ボタンを選択し、メニュー項目から「計測関連データ」ボタンを選択してください。「計測関連データの設定画面（ページ1）」が表示されます。この設定画面は3ページあり、画面下の「ページ2」と「ページ3」を選択することで指定ページに移動できます。ここでは以下の項目の設定値を確認してください。なお、本章で説明されていない項目については、5.10章をご覧ください。

4.2.1 シリンジ容量の確認（ページ1）

ご使用のシリンジ容量を mL 単位で入力してください。標準シリンジ（1000mL）をご使用の場合には、変更する必要はありません。

4.2.2 最大滴定ステップ数の確認（ページ1）

滴定ステップ数の上限を設定します。初期設定は 1000 ステップで吐出が 2 往復目の滴定が不可となっています。この場合、標準の試薬濃度構成で、最大測定値が 11mgO/L 程度になります（付録 B 参照）。2 往復目以上の吐出を許可する場合には、この値を 1000 以上に設定してください。

4.2.3 標準液濃度・液量・終点・温度の設定（ページ2）

付録 B-2 の手順で調製・計算された KIO_3 標準溶液の濃度を入力してください。また、標準滴定（付録 C-1 参照）から液量、終点、温度をそれぞれ入力してください。

4.2.4 固定液量の設定（ページ2）

付録 F-3 の手順で検定した固定液の容量を入力してください。

4.2.5 シリアル番号の設定（ページ3）

本機器を複数台ご使用の場合には、任意の数字 1 桁のシリアル番号を設定してください。この番号は保存データ名に反映され、管理しやすくなります。

4.2.6 バックライトセーバーの設定（ページ3）

一定時間（約 10 分）タッチパネルの入力がないとバックライトが消え、ライトの寿命を延ばすことができます。この機能を使用される場合には、このボタンをチェックしてください。なお、バックライトの寿命は、連続使用で約 10000 時間（約 1 年）です。

4.2.7 生データの保存（ページ3）

滴定時の吸光度データを試料毎に別途保存します。付属ソフト DOT_Recalc で終点及び溶存酸素濃度の再計算に必要ですので、通常はこのボタンにチェックして生データ保存を有効にしてください。

メニュー	
メイン画面	時計合わせ
スターラ設定	PC-Card取出
測定開始	吸光度の補正
	計測関連データ
	ポンプテスト
	バージョン情報

計測関連データの設定	
シリンジ容量 (uL)	1000
最大滴定ステップ数	1000
吸光度ばらつき (ABS)	0.0010
最終滴定開始吸光度	1.00
最終滴定間隔 (sec)	2
最終吐出ステップ	1

ページ 1 | ページ 2 | ページ 3 | 戻る

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0

ページ 1 | ページ 2 | ページ 3 | 戻る

計測関連データの設定	
シリアル番号	0
<input checked="" type="checkbox"/> バックライトセーバー	<input type="checkbox"/> 生データ保存
ボトル情報保存	計測情報初期化
ボトル情報読込	計測情報読込
溶存酸素の単位	mgO/L

ページ 1 | ページ 2 | ページ 3 | 戻る

溶存酸素の単位	
<input type="checkbox"/> mgO/L	
<input type="checkbox"/> mL/L	
<input type="checkbox"/> umol/L	
<input type="checkbox"/> umol/kg	

キャンセル

生データの内容については、付録 H-3 をご覧下さい。

4.2.8 ボトル情報読込 / 保存 (ページ 3)

付録 F-1 の手順での手順で検定した DO 瓶検定データをボトル情報ファイルとして管理し、滴定開始時に瓶番号を入力すると、自動的にファイルから検定容量を呼び出す機能を装備しています。瓶数が多い場合には、あらかじめボトル情報データ (付録 H-2 参照) を表計算ソフト等で作成されることをお勧めします。ボトル情報を呼び出すときは、「ボトル情報呼出」を選択してください。計測中でも本体から入力が可能ですので、ボトル情報ファイルがなくても滴定は可能で、計測中に入力された瓶容量は本体に記録され、「ボトル情報保存」ボタンでデータを書き出すこともできます。

4.2.9 計測情報読込 / 初期化 (ページ 3)

ボトル情報とは別に、測定する瓶の順番と測定点記号を設定し、本体に読み込ませることができます。測定情報は CSV 形式で表計算ソフト等で作成します。「計測情報読込」で PC カード内に保存した計測情報を読み込むことができます。読み込み後は、測定情報を更新あるいは「計測情報初期化」で初期化するまで情報は消去されません。詳細は 7.4 章を参照してください。

4.2.10 溶存酸素の単位 (ページ 3)

計算結果を表示・保存する DO 濃度の単位を選択することが可能です。単位が表示されている項目をタッチすると「溶存酸素の単位」画面が表示されますので、この画面で使用する単位を選択してください。選択可能な単位は、mgO/L, mL/L, $\mu\text{mol/L}$, $\mu\text{mol/kg}$ です (初期設定: $\mu\text{mol/L}$)。

【注意】 測定の途中で単位を変更した場合、画面表示と保存データは次回の測定からに反映されますが、保存データのタグの単位は、保存データを更新 (別のファイルに保存) するまで更新されませんので、単位の設定は測定の前に必ず行ってください。

4.3 吸光度校正

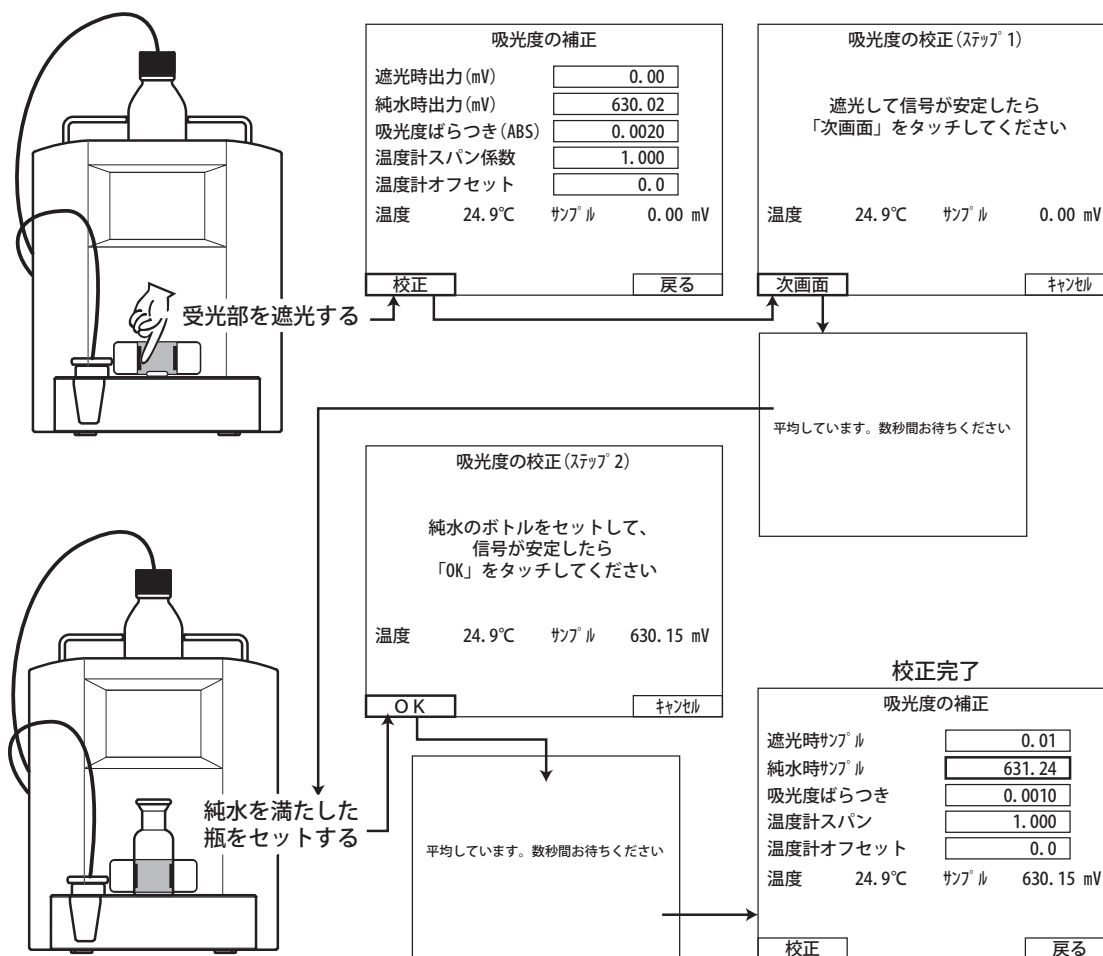
滴定終点での吸光度を0付近に校正することで、終点計算エラーをなくします。「メニュー」から「吸光度の補正」を選択してください。補正をするにあたり、純水を入れた DO 瓶が必要ですので、予め準備してください。

4.3.1 遮光時 (オフセット)

吸光度補正画面を表示させたまま、受光部を遮光してください (指でも可)。画面内のサンプル (受光強度 (mV)) の値が安定 (ばらつきが 2 桁程度) したら、左下の「校正」ボタンを押してください。「遮光して信号が安定したら「次画面」をタッチしてください」というメッセージが表示されますので、「次画面」を選択すると、受光強度の 5 秒平均値を計算し、オフセットとして記録されます。画面は「吸光度の校正 (ステップ 2)」に変わります。

4.3.2 純水時 (ブランク)

「吸光度の校正 (ステップ 2)」画面のまま、純水を満たした DO 瓶を下図のようにセットします。受光信号が安定 (ばらつきが 2 桁程度) したのを確認した後、画面左下の「OK」を選択すると、純水における受光強度の 5 秒平均値が計算され、平均吸光度が 0 にリセットされます。



4.3.3 吸光度のばらつきの確認

吸光度校正では、純水での吸光度のばらつきも計算・記録されます。ばらつきを確認するためには、「吸光度の校正」画面の「吸光度ばらつき」をご覧ください。通常 0.0010 ~ 0.0020 の範囲でしたら問題ありません。

これで吸光度の校正は完了しましたので、「戻る」ボタンでメニューに戻ってください。

吸光度の補正		
遮光時出力 (mV)	<input type="text" value="2861"/>	
純水時出力 (mV)	<input type="text" value="715427"/>	
吸光度ばらつき (ABS)	<input type="text" value="0.0010"/>	
温度計スパン係数	<input type="text" value="1.000"/>	
温度計オフセット	<input type="text" value="0.0"/>	
温度	24.9℃	サンプル 602.14mV
校正		戻る

4.4 スターラ調整

吸光度の校正で用いた純水を満たした DO 瓶に攪拌子を入れ、機器にセットします。メニューの「スターラ設定」ボタンを選択して「スターラ」画面を表示してください。攪拌の設定には「初期回転数（開始回転速度）」と「最終回転数（滴定時の回転数）」、そして「秒数（最終回転数まで到達する時間）」の設定が必要です。回転数は遅すぎると十分な攪拌ができず、逆に早すぎると小さな気泡が発生して光路にかかり、滴定曲線にノイズが入る原因となります。また、気泡が発生するぎりぎりの回転数にしくとも、測定精度にはほとんど影響がありません（付録 J 参照）。画面下の「Start」「Stop」ボタンで何度もテストできます。矢印のついたボタンは速度を調整するのに用います。「>>」が粗調整 (0.5 rps 単位) で「>」が微調整 (0.1 rps 単位) です。最終回転数が決定したら「更新」ボタンで最終回転数を更新してください。設定後は、更新するまでこの攪拌設定を保ち続けます。

メ ニ ュ ー	
<input type="button" value="メイン画面"/>	<input type="button" value="時計合わせ"/>
<input type="button" value="スターラ設定"/>	<input type="button" value="PC-Card取出"/>
<input type="button" value="測定開始"/>	<input type="button" value="吸光度の補正"/>
<input type="button" value="計測関連データ"/>	
<input type="button" value="ポンプテスト"/>	
<input type="button" value="バージョン情報"/>	

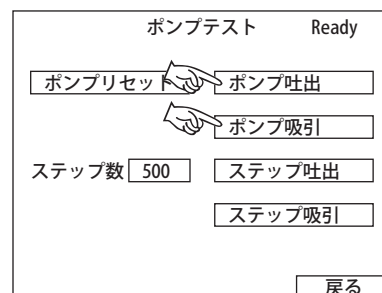
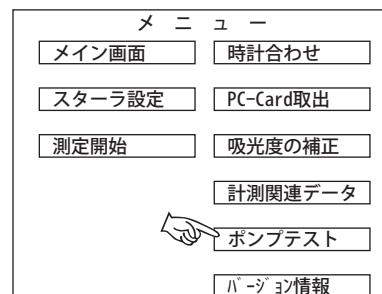
スターラ	
0.0 rps	
<input type="button" value="←←"/> <input type="button" value="←"/> <input type="button" value="→"/> <input type="button" value="→→"/>	
初期回転数	<input type="text" value="2.0"/>
最終回転数	<input type="text" value="8.0"/> <input type="button" value="更新"/>
秒数	<input type="text" value="10"/>
Start	Stop
<input type="button" value="戻る"/>	

4.5 シリンジポンプへの滴定液導入

付録 B-1 の手順で濃度調製したチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) を洗浄・乾燥させた褐色瓶に共洗いしてから注入します。褐色瓶は装置の上の台にセットし、メニューの「ポンプテスト」を選択し、「ポンプテスト」画面を開いてください。配管の接続を確認し、ノズルが廃液受けにあることを確認してください。「ポンプ吸引」を選択すると、シリンジ全量の吸引が開始されます。吸引が終わったら、次に「ポンプ吐出」を選択し、全量吐出を開始します。この作業を数度繰り返し、ノズルから液が出、シリンジと配管内部が十分に共洗いされるまで行ってください。このとき、シリンジ内部に気泡が入ると、測定誤差が大きくなりますので、気泡が混入しないようご注意ください。

ここで解説のない他の制御ボタンについては、5.11 章を参照してください。

注意：標準シリンジ (1000 μL) 以外のシリンジ (オプション) をご使用の場合には、付録 B-1 下の表を参考にしてチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を調製してください。なお、シリンジサイズの変更に関しましては、弊社サービスまでお問い合わせ下さい。



4.6 滴定

試料を測定する前に、ブランク滴定と標準滴定をおこない、それぞれ校正します。なお、ブランク滴定と標準滴定は、試料の滴定と同じ画面で一括して行うため、滴定時間以外には区別のないデータを扱うことになります。このため、測定開始時間と滴定目的を別途記録しておく必要があります。さらに、滴定ファクター値とブランク値は、仕様上手計算で求めることになりますので、ご了承ください。試料測定が長時間に渡る場合には、ブランク量計測と標準滴定を適宜行うことをお勧めします。

【注意】データ保存のため、PCカードを機器裏側のスロットに差し込んでマウントさせておいてください。滴定を開始するときには、はじめにメイン画面から「測定開始」ボタンを選択し、「測定開始」画面を表示してください。

2007/04/12 14:30 Ready 60.08MB	
吸光度	0.0000
測定開始	スターラ 0.0rps
温度 24.9°C	サンプル 615.25mV
ロック	メッセージ
	メニュー

測定開始	
ボトル番号	104
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時液温 (°C)	20.000
塩分 (PSU)	0.000
吸光度	0.0000
	スターラ 0.0rps
保存ファイル名	更新
	A:¥042509-0.csv
開始	戻る

4.6.1 ブランク量計測

ブランク量計測手順は、付録 C-2 を参照してください。

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0
ページ 1	ページ 2
ページ 3	戻る

4.6.2 標準滴定

標準滴定手順は、付録 C-1 を参照してください。

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0
ページ 1	ページ 2
ページ 3	戻る

4.6.3 試料測定

ブランク量計測と標準滴定が終了したら、実際の試料を滴定することができます。試料滴定では DO 瓶番号、容量、試料の採取温度、塩分の入力が必要です。付録 C-3 の手順で調製した試料瓶をセットしスターボタンで攪拌を開始し、「開始」ボタンで滴定を開始してください。測定結果が滴定終了後に表示され、PC カード内にもデータが保存されます。

測定開始	
ボトル番号	104
ボトル容量(mL)	101.021
採取時液温(°C)	20.000
塩分(PSU)	0.000
吸光度	0.0000 <input type="checkbox"/> スターラ 0.0rps
保存ファイル名	更新
A:¥042509-0.csv	
開始	戻る

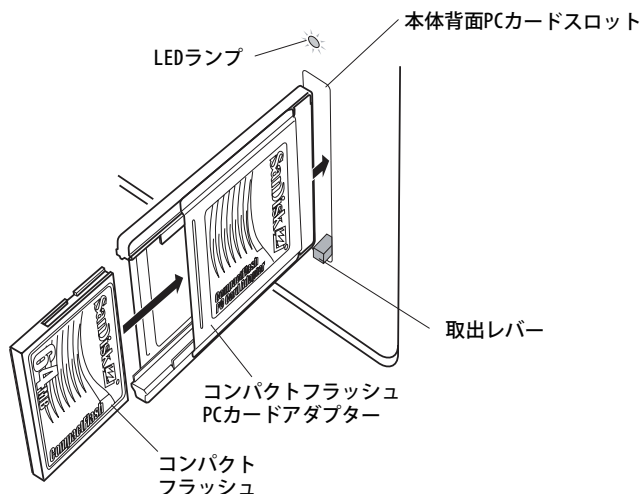
測定結果	
ボトル番号	104
溶存酸素濃度(mgO/L)	9.559
(6.692 mL/L 298.7 umol/L 298.7 umol/kg)	
飽和酸素濃度(mgO/L)	9.116
溶存酸素飽和度(%)	104.90
ボトル容量(mL)	101.021
採取時温度(°C)	20.000
滴定終点(mL)	0.8347
滴定時温度(°C)	23.2
総滴定量(mL)	0.8410
OK	

4.7 PC カード取り出し

データの保存された PC カードを取り出す際には、必ずメニューから「PC-Card 取出」を選択するか、または、メイン画面上で PC カード容量が表示されている部分を選択することで、安全に取り出すことができます。「PC-Card 取出」画面で「OK」を選択すると、メイン画面上の PC カード容量表示が「No PC-Card」に変わりますので、取り出しレバーを使用して PC カードを取り出してください。

再度 PC カードを挿入するとカードスロット上部の LED ランプが点灯し、「No PC-Card」表示が容量表示に自動的に変わります。

取り出し手続き後は、PC カードが挿入されていても、データが保存されませんので、一度カードを抜き出してから、再び挿入し、カードを認識させてください。



メニュー	
メイン画面	時計合わせ
スターラ設定	PC-Card取出
測定開始	吸光度の補正
計測関連データ	
ポンプテスト	
バージョン情報	

PCカード未挿入時	
2007/04/12 14:30	Ready PC UnMount
吸光度	0.0000
測定開始	<input type="checkbox"/> スターラ 0.0rps
温度 24.9°C	サンプル 615.25mV
ロック	メッセージ
メニュー	

PCカードマウント時	
2007/04/12 14:30	Ready 60.08MB
吸光度	0.0000
測定開始	<input type="checkbox"/> スターラ 0.0rps
温度 24.9°C	サンプル 615.25mV
ロック	メッセージ
メニュー	

4.8 電源を切る

本装置の電源を安全に切る場合には、メイン画面の左下にある「ロック」ボタンを選択し、「操作ロック」画面を次に表示してください。画面左下の「電源オフ」ボタンを選択すると、「本当に電源をオフにしますか？」というダイアログが表示され、ここで、「OK」を選択すると、「ポンプ終了処理」画面が表示されます。ポンプ動作については第 4.5 章をご参照ください。「終了」ボタンを選択すると、機器が安全に電源を切れるようになるまで「電源オフ処理中」を表示します。「安全に電源を切っても大丈夫です」という画面に変わったら、本体背面の電源スイッチをお切りください。

操作ロック

操作パネルをロックするのか、電源をオフにするのかを選択してください
 パネルロックを行うと、自動的に通常の測定モードに戻ります
 パスコードは「コード 変更」で変更できます

電源オフ	ロック	コード 変更	キャンセル
------	-----	--------	-------

本当に電源をオフにしますか？

OK
キャンセル

ポンプ終了処理 Ready

ポンプリセット
ポンプ吐出

ポンプ吸引

終了

電源オフ処理中

電源を切っても大丈夫です

5. 各種操作画面について

5.1 起動画面

4.1 章を参照して下さい。

5.2 メイン画面

スターラ

滴定以外の攪拌作業で使用します。

測定開始ボタン

測定開始画面に移動します。

メッセージボタン

メッセージ画面に移動します。

メニューボタン

メニュー画面に移動します。

ロックボタン

メニュー画面に移動します。

2007/04/12 14:30	Ready	60.08MB
吸光度		0.0000
<input type="button" value="測定開始"/>	<input type="button" value="スターラ"/>	0.0rps
温度 24.9℃	サンプル	615.25mV
<input type="button" value="ロック"/>	<input type="button" value="メッセージ"/>	<input type="button" value="メニュー"/>

5.2.1 メッセージ

装置の動作履歴を確認することができます。通常は設定変更や、データ記録状況、電源のオン・オフ等の履歴が記録されます。データ通信等、装置に何らかの異常が発生した場合にも、そのエラーの発生した時間とエラーの種類が記録され、この画面で確認することができます。

[次画面] 次のページに進みます。

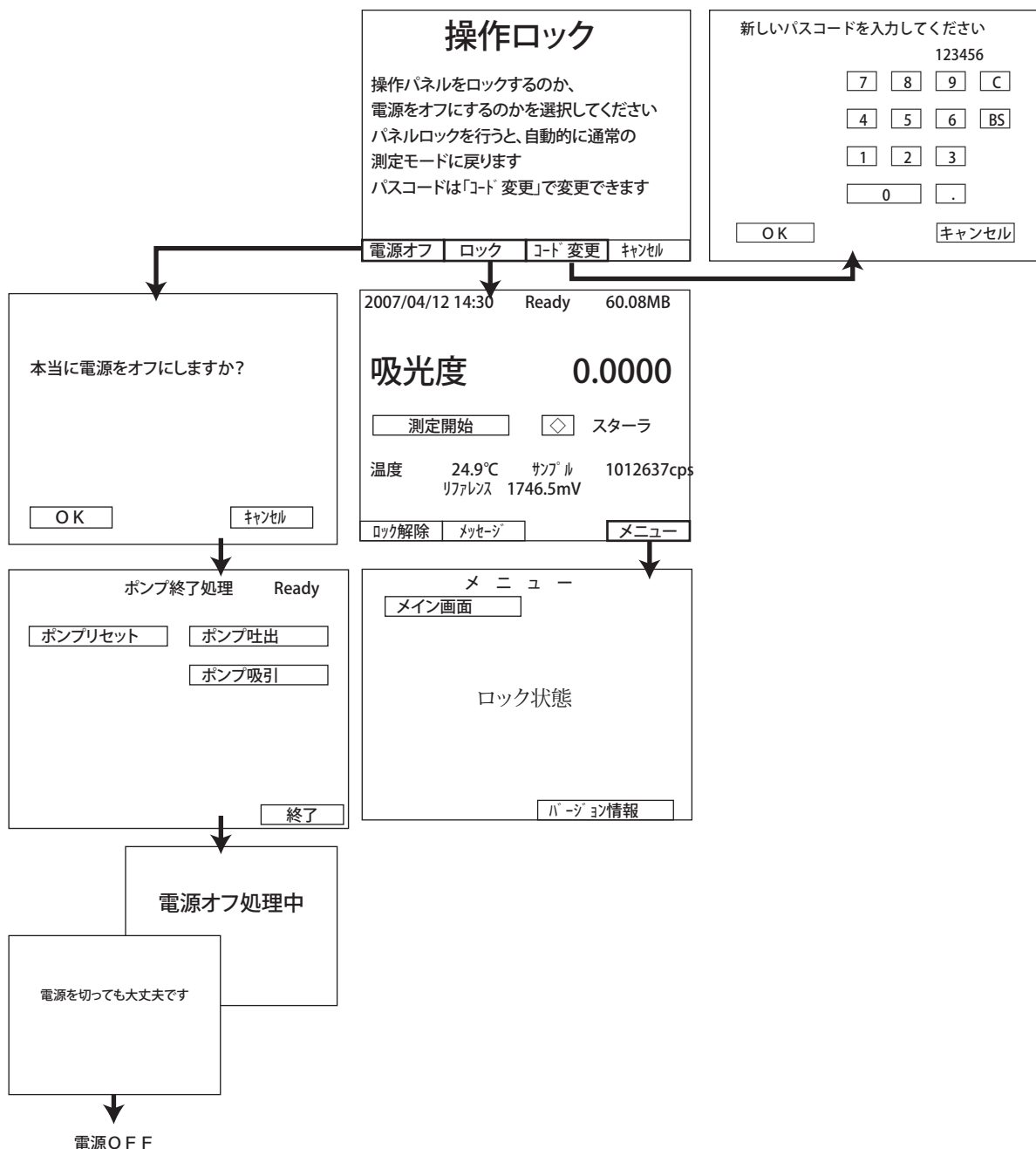
[キャンセル] メイン画面に戻ります。

メッセージ一覧	
2007/04/10 12:03	電源オン(PID:2385 V1.3.2)
2007/04/10 12:05	RefPureWater(612.0 -> 610.9)
2007/04/10 14:31	電源断(2006/04/17 19:30)
2007/04/12 09:16	電源オン(PID:2385 V1.3.2)
*** data end ***	
<input type="button" value="次画面"/>	<input type="button" value="キャンセル"/>

5.3 機器のロック

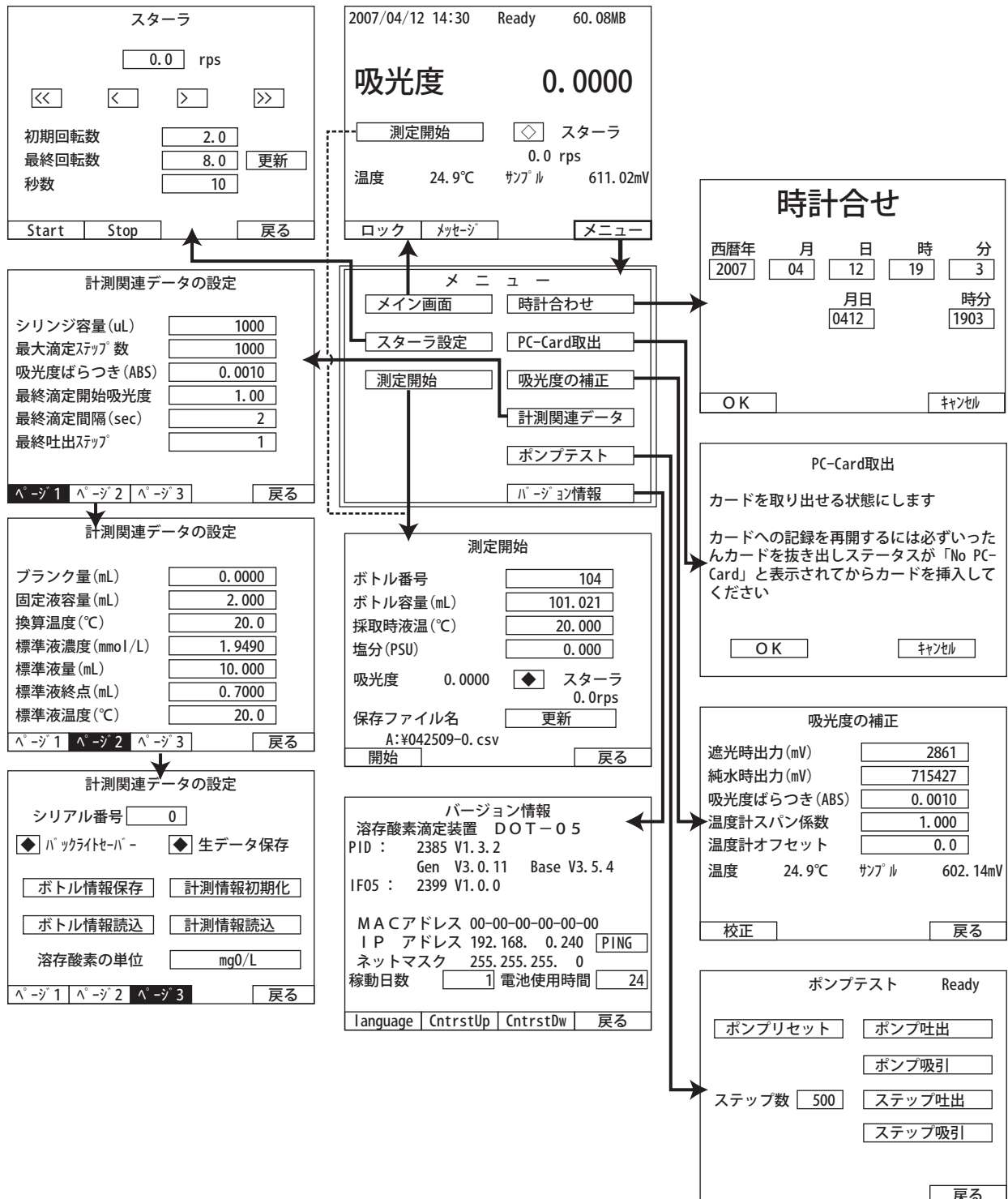
機器をロックして測定者以外が操作できなくしたり、誤動作を防いだりすることができます。ロックをするとメニュー画面には「メイン画面」と「バージョン情報」のみ表示されます。また、メイン画面では、測定開始ボタンが表示されなくなります。

ロックを解除する場合は、「ロック解除」を選択するとパスコードを入力する画面が現れますので、「123456（初期値）」を入力してロックを解除してください。このパスコードは「コード変更」で変更することが可能です。変更後はパスコードを忘れないようにしてください。



5.4 メニュー画面

本装置は、DO 測定開始画面をメイン画面とし、メイン画面下の「メニュー」ボタンから各種設定項目へ移動する画面構成となっています（下図参照）。各設定項目の詳細については、それぞれ以降の章を参照してください。



5.5 測定開始画面

測定を開始する画面です。測定の詳細は 4.5 章を参照してください。

ボトル番号

ボトル番号を入力します。測定が終了し次の測定の際に 1 だけボトル番号が自動的に増えます。ボトルを連番で測定するのに適しています。

ボトル容量

検定されたボトル容量を入力します。通常は PC カード内にデータベースを作成しておくことで、ボトル番号を入力すると自動的に瓶容量が呼び出されます。

採取時液温

試料を採取した時点の温度を入力してください。温度補正と飽和濃度の計算で使用します。液温データがない場合には 20℃のままにしてください。

塩分

試料の塩分を入力してください。飽和濃度の計算で使用します。塩分データがない場合には 0 PSU のままにしてください。

スターラ

ボタンをタッチすると、設定された回転数で攪拌が開始されます。

「スターラ」と表示された領域に攪拌制御ボタンが隠されていて、滴定中でも攪拌速度を変更することができます。「スタ」の部分タッチすると攪拌速度が 0.1rps 下がり、「ーラ」の部分タッチすると攪拌速度が 0.1rps 上がります。なお、滴定中に設定された攪拌速度は次の滴定には反映されません。

保存ファイル名の更新

付録 H を参照してください。

開始ボタン

各種入力が完了したらこのボタンで測定を開始してください。なお、PC カードがマウントされていない場合には右のような警告が表示されます。この場合、測定結果は画面表示のみで、記録されませんのでご注意ください。

測定開始	
ボトル番号	<input type="text" value="104"/>
ボトル容量(mL)	<input type="text" value="101.021"/>
採取時液温(°C)	<input type="text" value="20.000"/>
塩分(Psu)	<input type="text" value="0.000"/>
吸光度	0.0000 <input type="checkbox"/> スターラ 0.0rps
保存ファイル名	<input type="text" value="更新"/>
A:¥042509-0.csv	
<input type="button" value="開始"/>	<input type="button" value="戻る"/>

*** 注意 ***	
PCカードが使えませんが、測定を行いますか？	
<input type="button" value="OK"/>	<input type="button" value="キャンセル"/>

5.6 スターラ設定画面

スターラ（攪拌）設定に関しては、4.4 章を参照してください。

5.7 時計合わせ

年月日及び時刻を設定する際に使用します。この画面左下の「OK」ボタンを押した瞬間に指定した時刻で更新されます。また、入力には、各項目を選択した時にあらわれるテンキーで行います。月日と時分をまとめて設定することもできます（画面中央）。

5.8 PC カード取出

PC カードを取り出す際に使用します。4.7 章を参照してください。なお、マウントは自動で行います。

5.9 吸光度の補正

吸光度の補正手順に関しては、4.3 章を参照してください。

5.10 計測関連データ設定

5.10.1 計測関連データ設定ページ 1

「シリンジ容量」…使用するシリンジ容量を μL 単位で入力します。

「最大滴定ステップ数」…滴定の上限を指定します。万が一滴定が停止しなかったときの保護策です。シリンジの息継ぎで誤差が大きくなるのを防ぐため、通常は 1000 ステップで使用してください。

「吸光度ばらつき」…吸光度の校正を行うと自動的に更新されます。

「最終滴定開始吸光度」…最終滴定（付録 D-3 参照）を開始する吸光度を設定します。この値の 1.5 倍の吸光度までが準備吐出、2 倍の吸光度以上が高速吐出となります。

「最終滴定間隔」…最終滴定時（付録 D-3 参照）の吐出時間間隔を秒単位で設定できます。

「最終滴定ステップ」…最終滴定間隔をステップ数で指定できます。通常は 1 にしてください。

スターラ			
0.0	rps		
<<	<	>	>>
初期回転数	2.0		
最終回転数	8.0	更新	
秒数	10		
Start	Stop	戻る	

時計合せ				
西暦年	月	日	時	分
2006	04	25	19	3
	月日	時分		
	0425	1903		
OK			キャンセル	

テンキー	
123456	
7	8 9 C
4	5 6 BS
1	2 3
0	.
OK	キャンセル

計測関連データの設定	
シリンジ容量 (μL)	1000
最大滴定ステップ数	1000
吸光度ばらつき (ABS)	0.0010
最終滴定開始吸光度	1.00
最終滴定間隔 (sec)	2
最終吐出ステップ	1
ページ 1 ページ 2 ページ 3 戻る	

5.10.2 計測関連データ設定ページ 2

「ブランク量」…ブランク滴定で算出した平均ブランク値を mL 単位で入力します。詳細は 4.6.1 章と付録 C-2 をご覧ください。

「固定液容量」…検定した平均固定液容量を入力します。初期設定は 2.000mL です。詳細は付録 F-2 をご覧ください。

「換算温度」…DO 濃度の換算温度を設定します。通常は 20℃でご使用ください。

「標準液濃度」…KIO₃ 標準液の計算濃度を設定します。詳細は付録 B-2 をご覧ください。

「標準液量」…標準滴定時に分注した標準液の検定量を入力してください。初期設定は 10.000mL です。詳細は付録 C-1 をご覧ください。

「標準液終点」…標準滴定で得られた終点（チオ硫酸ナトリウム溶液の検定量）の平均値を入力します。詳細は付録 C-1 をご覧ください。

「標準液温度」…標準滴定時の温度を入力します。この設定温度で 20℃換算の DO 濃度が計算されます。詳細は付録 C-1 をご覧ください。

ブランク量 (mL)	<input type="text" value="0.0000"/>
固定液容量 (mL)	<input type="text" value="2.000"/>
換算温度 (°C)	<input type="text" value="20.0"/>
標準液濃度 (mmol/L)	<input type="text" value="1.9490"/>
標準液量 (mL)	<input type="text" value="10.000"/>
標準液終点 (mL)	<input type="text" value="0.7000"/>
標準液温度 (°C)	<input type="text" value="20.0"/>
<input type="button" value="ページ 1"/> <input type="button" value="ページ 2"/> <input type="button" value="ページ 3"/> <input type="button" value="戻る"/>	

5.10.3 計測関連データ設定ページ 3

「シリアル番号」…複数台の機器を扱う場合にデータ名にシリアル番号を付加する機能です。5桁まで入力可能ですが、保存データ名に附加されるのは1の位の数字だけです。

(例 シリアル: 53009 → 保存名: 061211-9.csv)

「バックライトセーバー」…タッチパネル背面のバックライトを消す機能です。一定以上操作がない時にバックライトが自動消灯し、バックライトの寿命を延ばします。タッチパネルにタッチすると再び点灯します。なお、バックライトの寿命は連続点灯でおおよそ1年です。

「生データ保存」…滴定時の総滴定量と吸光度の変化を記録した CSV 形式のファイルを作成する機能です。ファイルの内容については、6章をご覧ください。

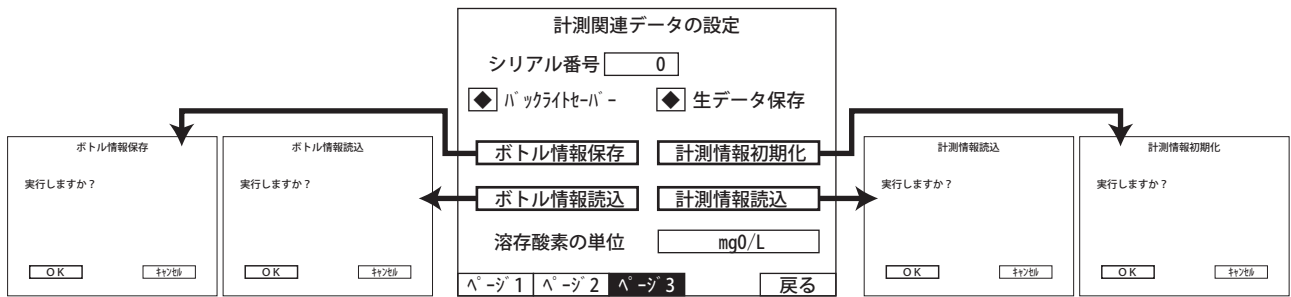
「ボトル情報保存」…ボトル情報 (DO 瓶容量) のデータベースを PC カード内に作成します。既に存在する場合には、これまでに変更された容量データを上書きします。ファイルの内容については、6章をご覧ください。

「ボトル情報読込」…PC で作成したボトル情報を読み込みます。ファイル名は必ず Bottle-#.csv (#: シリアル番号) にしてください。ファイルの内容については、6章をご覧ください。

「計測情報初期化」…読み込んだ計測情報を破棄し、出荷時設定に初期化します (4.2 章参照)。

「計測情報読込」…PC カード内に編集・保存した計測情報を読み込みます、(4.2 章参照)。

「溶存酸素の単位」…溶存酸素の単位を選択します (4.2 章参照)。



5.11 ポンプテスト

「ポンプリセット」…ポンプと本体の通信をリセットするボタンです。

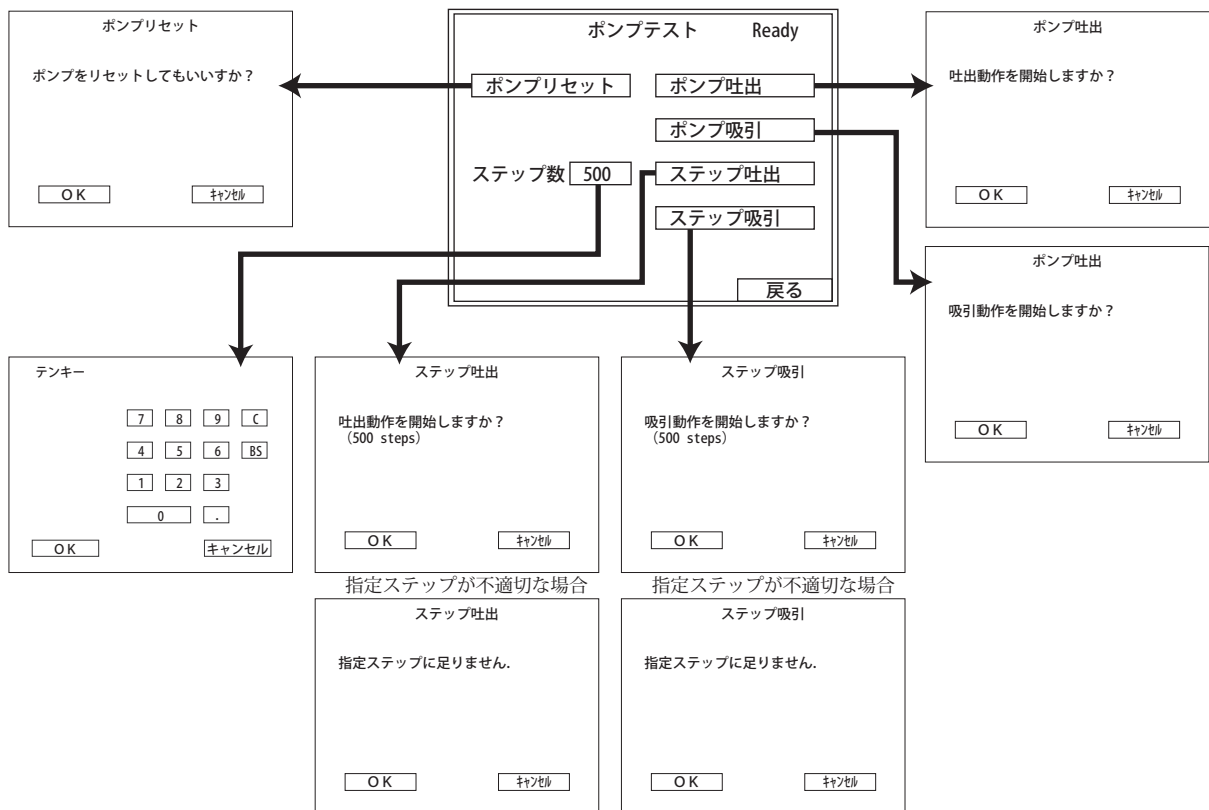
「ポンプ吐出」…全量吐出します。シリンジの液交換をする際に使用します（4.5章参照）。

「ポンプ吸引」…全量吸引します。シリンジの液交換をする際に使用します（4.5章参照）。

「ステップ数」…1～1000の範囲の任意の整数でステップ数をテンキーで設定できます。ここで指定したステップ数は、以下の「ステップ吐出」と「ステップ吸引」に反映されます。

「ステップ吐出」…任意のシリンジヘッドの位置から指定したステップ数で吐出が行えます。ステップ数が1000を超えると、「指定ステップに足りません」というエラーが表示されますので、ヘッドの位置と指定ステップ数の和が1000を超えない値を設定してください。

「ステップ吸引」…任意のシリンジヘッドの位置から指定したステップ数で吸引が行えます。ステップ数が0以下になると、「指定ステップに足りません」というエラーが表示されますので、ヘッドの位置から指定ステップ数を引いた数が0以下にならない値を設定してください。



5.12 バージョン情報

バージョン情報画面では、本装置のプログラム ID とバージョンが確認できます。また、LAN ネットワークに接続するための MAC アドレスと IP アドレスも確認できます。なお、LAN ネットワークへの接続の詳細は、付録 I をご覧ください。

「稼働日数」…稼働日数をリセットする際に使用します。

「電池使用時間」…バックアップ電池の使用時間をリセットする際に使用します。通常、バックアップ電池の寿命は 3 年程度です。

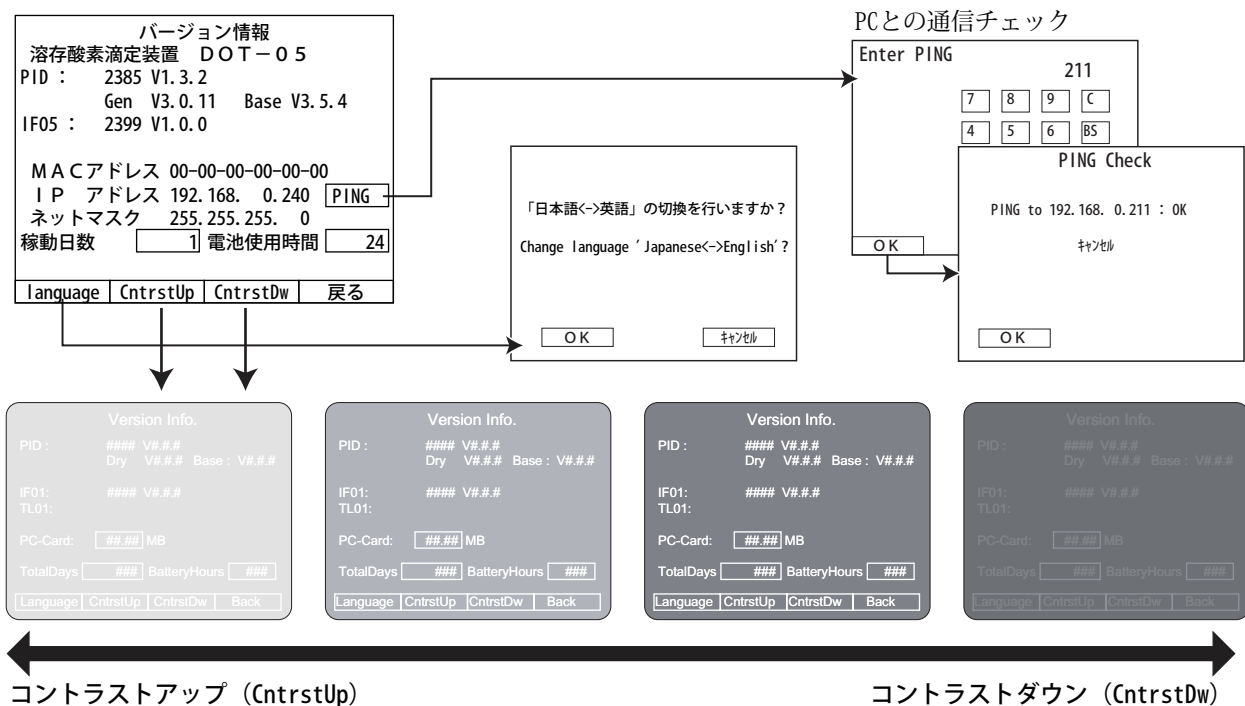
「language」…日本語と英語の表示に切り換えに使用します。

「CntrstUp/CntrstDw」…下の図のようにこの項目を使用して画面のコントラストが最適になるように設定してください。各項目を選択する毎にコントラストが段階的に変化します。

「IP アドレス」…通常、機器の IP アドレスは「192.168.0.240」ですが、機器のシリアル番号を変更することで「192.168.0.24#」、# のついた部分の数字がシリアルと同じ数字に変更されます。なお、シリアル番号変更後は、機器を再起動しないと IP アドレスに反映されない場合があります。

「PING」…PC との通信テストを行います。PC の IP アドレスの最後の数字を指定して下さい。通信が正常に行われると画面上に「OK」が表示されます。

バージョン情報	
溶存酸素測定装置 DOT-05	
PID :	2385 V1.3.2
	Gen V3.0.11 Base V3.5.4
IF05 :	2399 V1.0.0
MACアドレス 00-00-00-00-00-00	
IP アドレス	192.168. 0.240 [PING]
ネットマスク	255.255.255. 0
稼働日数	[1] 電池使用時間 [24]
language	CntrstUp CntrstDw 戻る



5.13 温度の補正

温度センサの校正する機能が「吸光度の補正」画面にあります。温度校正には、簡易的な1点校正法と、より厳密な2点校正法のどちらにも対応しています。なお、本装置は温度校正（1点校正）済みで出荷されます。

5.13.1 1点校正

基準温度計に対する温度センサとの差をなくすように「温度計スパン」の値を設定してください。設定にはテンキーを使用します。

例：基準温度計 = 23.5℃，温度センサ = 23.8℃のとき

温度計スパンには、「-0.3」（23.5 - 23.8）を入力します。

5.13.2 2点校正

基準温度計に対する温度センサとの比較を2点とり、

基準温度 = [スパン] × [センサ温度] + [オフセット]

という直線式を作成します。スパンとオフセットの値をそれぞれ「温度計スパン」と「温度計オフセット」に入力します。

計算式：

$$\text{基準温度} = \underbrace{\frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1}}_{\text{温度計スパン}} \times \text{センサ温度} - \underbrace{S_1 \times \frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} + T_1}_{\text{温度計オフセット}} \quad (^\circ\text{C})$$

ここで、 T_1 ：センサ温度 1， T_2 ：センサ温度 2
 S_1 ：基準温度 1， S_2 ：基準温度 2

吸光度の補正		
遮光時出力 (mV)	2291	
純水時出力 (mV)	722115	
吸光度ばらつき (ABS)	0.0020	
温度計スパン係数	1.000	
温度計オフセット	0.0	
温度	24.9℃	サンプル 715427cps
校正		戻る

5.14 測定結果

測定が完了した時に右のような結果一覧画面が表示されます。PCカードが挿入されている場合には、これらのデータはすべて記録されます（付録 H-1 参照）。PCカードが挿入されていない時には、これらのデータは記録されませんので、データを写し取る必要があります。

測定結果	
ボトル番号	104
溶存酸素濃度 (mg/L)	9.559
(6.692 mL/L 298.7 μmol/L 298.7 μmol/kg)	
飽和酸素濃度 (mg/L)	9.116
溶存酸素飽和度 (%)	104.90
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時温度 (°C)	20.000
滴定終点 (mL)	0.8347
滴定時温度 (°C)	23.2
総滴定量 (mL)	0.8410
OK	

6. データ

6.1 測定データ

本体の PC カードに保存される測定結果は、以下の表のような CSV ファイルです。PC でこれを読み込み、編集することができます（以下データ内容）。また、一計測ごとのデータは生データ（6.2 章参照）にも追記されます。

DateTime, ボトル番号, ボトル容量 (mL), 溶存酸素濃度 (umol/L), 滴定終点 (mL), フラグ, 滴定時温度 (°C), 総吐出量 (mL), 終点吸光度, 飽和酸素濃度 (mgO/L), 溶存酸素飽和度 (%), 採取時温度 (°C), 換算温度 (°C), 塩分 (PSU)

39071.43310, 15, 120, 263.8, 5.1844, , 20.6, 5.243, 0.0284, 9.116, 92.6, 20, 20, 0
 39071.43781, 16, 120, 257.9, 5.0687, , 20.7, 5.128, 0.0290, 9.116, 90.5, 20, 20, 0
 39071.44350, 17, 120, 254.3, 4.9982, , 20.9, 5.057, 0.0263, 9.116, 89.3, 20, 20, 0
 39071.47455, 18, 120, 252.6, 4.9644, ?, 21.9, 5.023, 0.0510, 9.116, 88.7, 20, 20, 0

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	DateTime	ボトル番号	ボトル容量(mL)	溶存酸素濃度(umol/L)	滴定終点(mL)	フラグ	滴定時温度(°C)	総吐出量(mL)	終点吸光度	飽和酸素濃度(mgO/L)	溶存酸素飽和度(%)	採取時温度(°C)	換算温度(°C)	塩分(PSU)
2	39071.42091	13	100	0	0.001	?	20.1	0.004	0.0293	9.116	0	20	20	0
3	39071.42807	14	100	254.7	5.0072		20.4	5.065	0.0224	9.116	89.4	20	20	0
4	39071.4331	15	100	263.8	5.1844		20.6	5.243	0.0284	9.116	92.6	20	20	0
5	39071.43781	16	100	257.9	5.0687		20.7	5.128	0.029	9.116	90.5	20	20	0

保存された測定データは測定開始画面の「更新」ボタンを選択するまで同一ファイルに追記されます（例：092819-0.csv， 9月28日19時 シリアル番号の一の位：0）。保存ファイルを切り替えた時点の日時がファイル名として新規作成されます。更新は1時間の位が変わった時点で変更可能になる。1時間の間に何度も切り替えができないため注意が必要です。なお、「フラグ」の「?」は終点決定の演算が滴定曲線のばらつき等の影響で正常に判定できなかったときに付加され、終点はベースラインの先頭になります。このフラグが付加された場合は、生データを再計算ソフト DOT_Recalc でご確認ください。

測定開始

ボトル番号

ボトル容量(mL)

採取時液温(°C)

塩分濃度(PSU)

吸光度 0.0000 スターラ
0.0rps

保存ファイル名

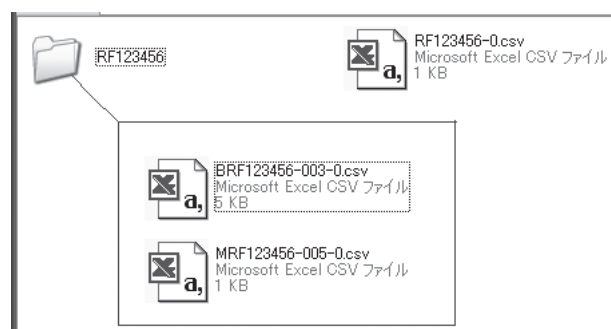
A: ¥100814-0.csv

保存ファイル名

ファイルを切り替えますか？

6.1.1 計測情報を読み込ませた場合のファイル名

計測情報には、測定点コードあるいは測定ロット番号等を指定し、測定データ名とすることができます。指定フォルダに保存されたファイルの一例を以下に示します。



6.2 生データ

6.2.1 本体 PC カード内に保存される生データのファイル名

滴定時の吸光度の変化を記録した生データを記録している場合は、日単位の日付フォルダが作成され、その中に開始時間 (hhmmss) に機器のシリアル番号がファイル名となります (例: ¥20051118 ¥092915-0.csv)。このファイルには記録項目名 (ヘッダ) がなく、総吐出量と吸光度のみの単純な内容となっています。なお、滴定中に強制終了した場合でも途中までの記録は保存されるようになっています。さらに、生データの最後の行の下に該当試料の測定結果 (6.1 章参照) が追記されます。

6.2.2 計測情報を読み込ませた場合のファイル名

計測情報には、測定点コードあるいは測定ロット番号等を指定し (英数 8 文字まで)、測定データ名とすることができます。さらに生データの最後尾には瓶番号が付加されます。なお、計測情報の詳細は 7.4 章を参照してください。

6.3 ボトル情報ファイル

DO 瓶の検定データ (ボトルデータ) は、ボトル番号が 0 ~ 999 まで予め作成してある Bottle-#.csv という名前 (# は機器のシリアル番号) の csv 形式ファイルです。このデータは PC で編集可能で、機器に読み込ませることも可能です (以下データ内容)。なお、瓶番号は上記の範囲以外は使用できません。



BottleNo,	Volume
0,	100.000
1,	100.000
2,	100.000
:	:
999,	100.000

	A	B	C
1	BottleNo	Volume	
2	0	100.00	
3	1	100.00	
4	2	100.00	
5	3	100.00	
999	997	100.00	
1000	998	100.00	
1001	999	100.00	
1002			

6.4 計測情報ファイル

計測情報ファイルは、ヘッダ名を必ず「BottleNo (瓶番号)」、「SampleTemp (採取時水温)」、「Salinity (塩分)」としてください (付属のサンプルファイル「measInfo.csv」をコピーして作成されても問題ありません)。4 番目のヘッダ「SmplPos」を任意の英数 8 文字までの文字に書き換えると、保存ファイル名がその名前となります (ヘッダの下は無効ですので、SmplPos 自体を書き換えてください)。また、塩分の項目はオプションで、値を入力しなくとも無視されるようになっています。



	A	B	C	D
1	BottleNo	SampleTemp	Salinity	SmplPos
2	3	20.5	33	
3	5	22.8	31	
4	25	22.3	32	
5	36	21.6	31	
6				

ファイル名は必ず「measInfo.csv」としてください。ファイル名が異なった場合、計測情報は読み込みできませんのでご注意ください。

計測情報の最後の試料を測定した次の計測からは、以前の瓶番号に1を足した瓶情報が表示されます。このとき、採水時温度や塩分は前回の値をそのまま引き継ぎます。また、測定中に設定していない瓶番号を入力した場合にもこれらの値は前回のものを引き継ぎます。計測情報は更新されるまで反映されますので、計測情報に登録した瓶番号を入力すれば、その瓶番号からの順番で測定が再開されますので、ご注意ください。

7. メンテナンス

7.1 光量調整

純水を満たした瓶で最大光量の調整を行います。純水を満たした瓶をセットした後、メイン画面のサンプル出力値を見ながら本体背面の光量調整ネジを精密ドライバーで回転させて調整します。ネジを右に回すと光量が大きくなり、左に回すと光量が小さくなります。光量は小さすぎると測定精度が悪くなり、逆に大きすぎると（700mV）検出器が飽和して測定ができなくなります。工場出荷時には、光量をおよそ 600 ～ 630mV に調整されています。もし、この値よりも大きくずれていたら光量を最適な範囲に調整してください。なお、光量は瓶の形状によっても大きく異なりますので、当社推奨の瓶以外を使用される場合には、光量が推奨値に入っているか必ずご確認ください。

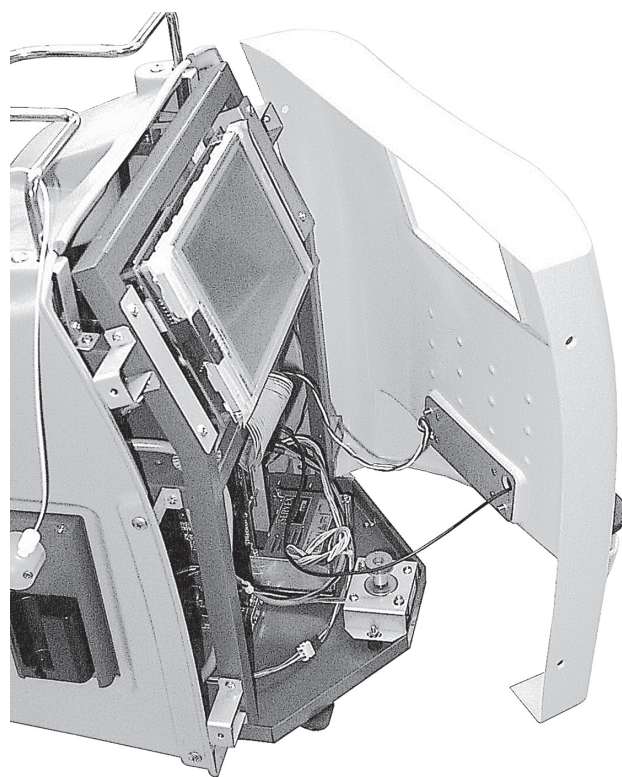
7.2 シリンジの交換

シリンジを取り外す場合には、必ず本体の電源を切ってください。電源を入れた状態ではドライバがロックされた状態になり、取り外すことができません。シリンジは上部の金属部をまわすと取り外すことができます。シリンジユニット（シリンジ、シール、シャフト）ごとの交換となります。

7.3 電池交換

機器の設定等の情報はバックアップ電池によって長期間保持されます。機器の電源を入れた状態では電池は消耗しませんが、電源を切ると情報保持のため電池が消耗します。バックアップ電池は単3電池2本で、電源を入れない状態でも2年間の交換する必要がありません。

電池を交換する際には、本体前面のキャビネットをはずして行います。電池交換後は、設定データが初期化されますので、予め設定値を記録しておいてください。前キャビネットは左右4本のプラスチックねじで固定されています。このとき本体から2本の通信ケーブルが前キャビネットと繋がっていますので、破損させないようにゆっくりとキャビネットをはずしてください。通信ケーブルは接続したままでも電池の交換は行えます。電池ボックスから電池をはずし、新しい電池をセットしてください。電池が外れにくい場合には、マイナスドライバーのようなものをご使用ください。



7.4 その他の消耗品

以下に示す消耗品につきましては、サービスマンに交換を依頼してください。不用意に取り外すと機器が破損する恐れがあります。

- ・バックライト（タッチパネル）

バックライトが切れた場合には、表示がほとんど識別できなくなりますが、

タッチ操作は可能です。なお、バックライトの寿命は、連続点灯で約 10000 時間程度（約 1 年）です。

- ・高輝度紫外 LED

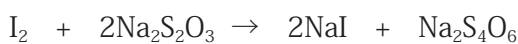
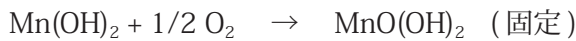
光量は本体背面の光量調整つまみで調整できます。

なお、光量調整する場合には、検出値が飽和しない用にご注意ください。飽和した場合、画面には検出値が表示されず、滴定操作もできなくなります。

付録

A 測定原理

酸素瓶 100mL の容積既知のガラス共栓瓶に採水し、これに塩化マンガン溶液とヨウ化カリウム＋水酸化ナトリウム溶液の一定量を加え、密栓混合後静置します（固定といいます）。滴定に際しては内容を硫酸に溶解して酸素に当量のヨウ素を遊離させ、チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて滴定します。反応は次式に示すようになります。（参考文献；藤永太一郎著：基礎分析化学，朝倉書店）



電位-pH 図

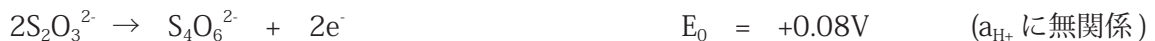
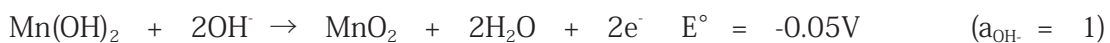
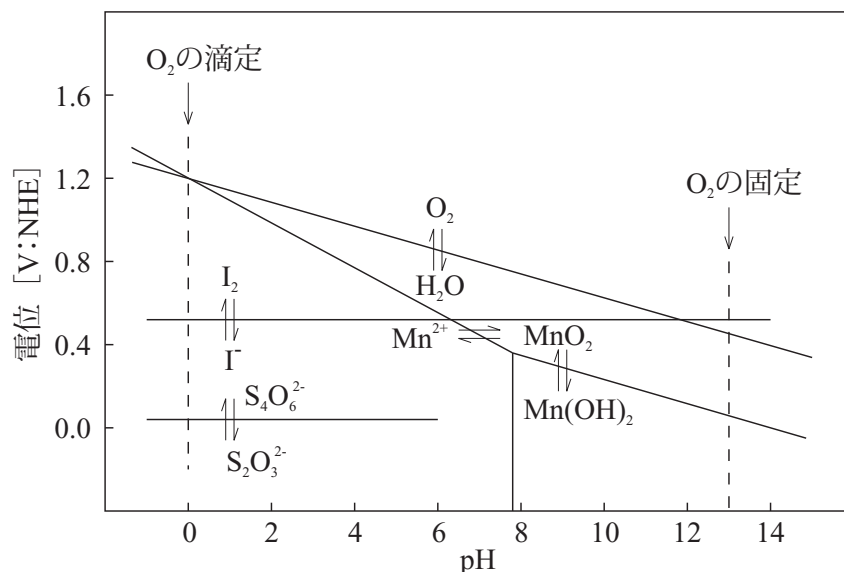


図 1 より、①強アルカリ性においては、 Mn^{2+} は O_2 を還元し MnO_2 あるいは MnO(OH)_2 になりますが、これらも O_2 も I^- を酸化しません。②強酸性にすると、もはや Mn^{2+} は O_2 を還元しませんが、 Mn^{4+} は I^- を I_2 とします。③強酸性での滴定では、 I_2 が $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を酸化します。④酸性にしたとき、この図だけからは、 O_2 が I^- を酸化するように見えます。平衡論的にはそうなりますが、実際は、この反応速度は遅いので短時間には目立った誤差は生じません。以上のように、Winkler 法は酸化還元電位の pH 依存性を巧みに応用していることがわかります。



電位-pH 曲線 (Winkler 法に関連する系)

【チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定に関する補足】

ヨウ素は比較的緩和な（反応が徐々に進行する）酸化剤であり、ヨウ素よりも酸化電位の低い物質（還元性物質）は I_2 により酸化され、また I_2 自身は還元されて I^- になります。一方、ヨウ素よりも酸化電位の高い（酸化性）物質により I^- は I_2 に酸化されます。この反応の基本は (A-1) 式で表されます。



ある物質をヨウ素により酸化する方法は (1) 式の左辺より右辺へ向かう反応であり、チオ硫酸塩法は (1) 式の右辺より左辺へ平衡を移動させることにより生じたヨウ素を、(A-2) 式に示す反応で還元します。



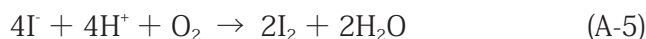
ヨウ素は水に難溶（25℃における飽和濃度は 0.00134 mol/L = M）ですが、 I^- が多量に存在する場合には、(A-3) 式に示す平衡により I_3^- を生じて水溶性が増すと共に、 I_2 の揮発性を弱める作用をします。



ヨウ素滴定法では、弱塩基性より酸性にわたり同じ反応形式をとります。しかし、塩基性が強くなるとヨウ素は (A-4) 式のような変化を生じます。

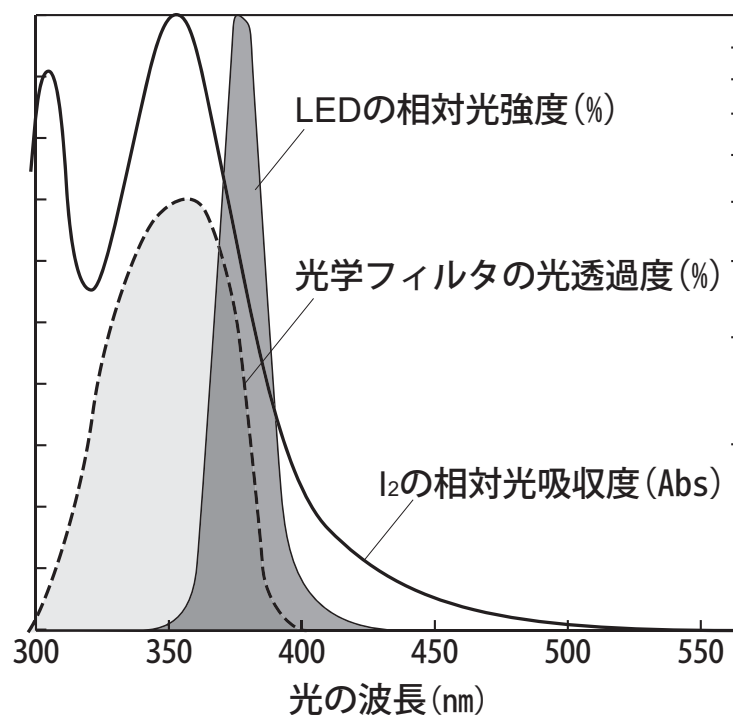


ここで IO^- の酸化電位は I_2 の酸化電位より高いため、ホルムアルデヒドやアセトン、還元糖などのカルボニル基を有する物質の定量に適しています。一方、酸性が強くなると (A-5) 式のように I_2 が遊離します。この (A-5) 式の反応速度は、酸濃度と共に増加します。



ヨウ素滴定法では、終点の判定用にデンプン溶液^{*}を指示薬として用います。しかし、ヨウ素のみでは発色せず、ヨウ素とヨウ化物イオンが共存する場合にのみ青紫色を呈します。なお、呈色時の濃度は、ヨウ素濃度が $1 \times 10^{-5}M$ 以下（共存 I^- イオン濃度が $4 \times 10^{-5}M$ 以上の場合）と非常に鋭敏です。

^{*} DOT-05 では、ヨウ素溶液が紫外光に強い吸収帯があるのを利用し（右図）、紫外光の透過率を検出することで終点を判定しています。このため、判定用のデンプン溶液を用いる必要はありません。



ヨウ素溶液(I_2)の吸光度, 紫外 LED の波長特性, 光学フィルタの透過特性

B 試薬の調製

各試薬はそれぞれ特級試薬を使用してください。試薬調製方法の詳細については、JIS K 0101 24.1 ウィンクラー法の試薬調製手順、または、WOCE WHP (CCHDO :: CLIVAR and Carbon Hydrographic Data Office) <http://whpo.ucsd.edu/> をご覧下さい。また、DO 測定の標準換算温度は 20℃です。DOT-05 では温度換算を行いますが、なるべく 20℃付近で調製することをお勧めします。

B-1 0.14M チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の調製

チオ硫酸ナトリウム水溶液は DO の滴定剤です。標準シリンジ (1000 μL) をご使用の場合には、以下の手順で溶液を調製してください。溶液の調製には、十分に乾燥させたチオ硫酸ナトリウム 35.0g を 1.0L になるように脱気 (沸騰後冷却) した純水で溶解します (これに安定剤として炭酸ナトリウムを少量 (0.1g 程度) 添加する場合があります)。この溶液を 24 時間以上安置し、試料測定前に KIO₃ 標準液で標定します。この試薬に関する詳細は JIS K 8637 をご覧下さい。

求めた濃度を機器に入力してください。なお、入力方法については以降の章 (滴定試薬濃度の入力) をご覧ください。

チオ硫酸ナトリウム溶液濃度の変更

チオ硫酸ナトリウム濃度を変更することで、測定するサンプル試料の溶存酸素濃度範囲に適した測定が可能となります。

注意：標準 (1000 μL) 以外のシリンジ (オプション) をお使いの場合：ポンプは 1000 ステップで吐出を行いますので、最小滴定量はシリンジ容量の 1/1000 になります。最小吐出量が各シリンジで異なりますのでご注意ください。

シリンジ サイズ Na ₂ S ₂ O ₃ 濃度	50	100	250	500	標準 1000	2500	5000 (μL)
2.800	11.4	22.9	57.1	114.3	228.6	571.4	1142.8
1.400	5.7	11.4	28.6	57.1	114.3	285.7	571.4
0.560	2.3	4.6	11.4	22.9	45.7	114.3	228.6
0.280	1.1	2.3	5.7	11.4	22.9	57.1	114.3
0.140	0.6	1.1	2.9	5.7	11.4	28.6	57.1
0.056	0.2	0.5	1.1	2.3	4.6	11.4	22.9
0.028 (mol/L)	0.1	0.2	0.6	1.1	2.3	5.7	11.4

シリンジサイズと Na₂S₂O₃ 濃度による定量可能な溶存酸素濃度 (mgO/L)

B-2 ヨウ素酸カリウム (KIO₃) の調製

容量分析用表純物質である KIO₃ 標準液は、溶存酸素濃度を校正するための標準試料として使用します。まず、特級 KIO₃ を数グラム乳鉢にとり、乳棒で軽く押しつぶすように粉砕して粉砕ビンにとり、110℃で2時間程度させた後、デシケーター（シリカゲル使用）で放冷したものを用います。この 0.42g を純水で溶解して全体を正確に 1.0L とします。次に調製時の水温を記録し、褐色ビンで冷暗所に保管します。この試薬に関する詳細は JIS K 8005 をご覧ください。

KIO₃ 溶液濃度の計算

KIO₃ 標準液の KIO₃ の測定重量は、空気の浮力補正を行う必要があります。KIO₃ の密度を 3.89g/cm (Hodgman, 1958) とすると、KIO₃ の浮力係数は 1.000159 となります。KIO₃ の分子量は 214.001 なので、調製時の温度における KIO₃ 標準液のモル濃度は、以下の式で表されます。

$$N_{\text{KIO}_3}(t_p) = \frac{W_{\text{KIO}_3} \times f_{\text{buoy, KIO}_3} \times 6}{V(t_p) \times 214.001} \quad (\text{B-1})$$

$$V(t_p) = V_{(20)} \times \{1 + \alpha_v \times (t_p - 20)\} \quad (\text{B-2})$$

ここで、

- $N_{\text{KIO}_3}(t_p)$: KIO₃ 標準液の t_p ℃における規定度 (= 6 × モル濃度)
- W_{KIO_3} : KIO₃ の空気中の重量
- $f_{\text{buoy, KIO}_3}$: 固体の KIO₃ の浮力補正係数 (= 1.000159)
- t_p : KIO₃ 標準液の調製時の温度
- $V(t_p)$: 温度 t_p ℃におけるメスフラスコの容積
- $V(20)$: 基準温度 20℃におけるメスフラスコの容積
- 214.001 : KIO₃ の分子量 (1987)

KIO₃ 標準液の基準温度 20℃における規定度 (1 モルあたり 6N) は次式になります。

$$N_{\text{KIO}_3}(20) = N_{\text{KIO}_3}(t_p) \times \{ \rho_w(20) / (\rho_w(t_p)) \} \quad (\text{B-3})$$

ここでは、有意な誤差とならないため、希釈 KIO₃ 標準液の密度の代わりに純水の密度を用いています。

B-3 添加試薬の調製

溶存酸素の固定に用いる3種の試薬をそれぞれ以下の濃度で調製してください。

5M H₂SO₄ (28mL/ 純水 75mL, JIS K 8951 参照)

純濃硫酸(約36N) 28mLを純水で希釈して全量を100mLとします。発熱を伴いますので、冷却しながら、純水中に静かに硫酸を注いでください。

3M MnSO₄ · 5H₂O (720g/L, JIS K 8997 参照)

特級硫酸マンガン 72g を純水に溶かし、全量を 100mL とします。

この試薬は 3M MnCl₂ · 4H₂O を用いることも可能です。調製は、特級硫酸マンガン 60g を純水に溶かし、全量を 100mL とします。この試薬は、完全に溶解するまで時間を要するので、スターラーで撹転しながら調製します。

8M/4M NaOH/NaI (320g NaOH + 600g NaI)/L, JIS K 8576, 8913 参照)

純水約 60mL に特級水酸化ナトリウム 32g を溶かし、これに特級ヨウ化ナトリウム 60g を加え、全量を 100mL とします。調整中に発熱を伴いますので、ご注意ください。ヨウ化ナトリウムは古くなったり、強い光にさらされたりすると I₂ を遊離して呈色し、誤差の原因となりますのでご注意ください。また、ガラス栓は強アルカリのため固着する場合がありますので、スクリー栓やゴム栓をつけた容器に保存してください。

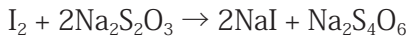
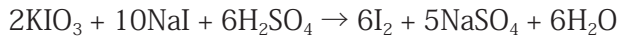
【注意】 DOT-05 では、紫外光を用いてヨウ素を直接測定するため、呈色に用いるでんぷん指示薬は使用しません。この指示薬を使用すると正常な滴定が出来なくなる恐れがありますので、ご使用にならないでください。

C 各種滴定手順

C-1 KIO₃ によるチオ硫酸ナトリウムの標定

試料を測定する前にチオ硫酸ナトリウムの標定を行う必要があります（ここでは標準滴定と呼びます）。2mM KIO₃ 標準液 10mL を検定済みの精度の良いビュレットで分注してください。分注の精度は、試料の DO 濃度の精度に直接反映しますのでご注意ください。ここで必要なデータは、滴定終点と滴定時の KIO₃ の液温です（KIO₃ 濃度と分注量も入力する必要がありますので、控えておいてください）。標準滴定の手順は以下のようになります。

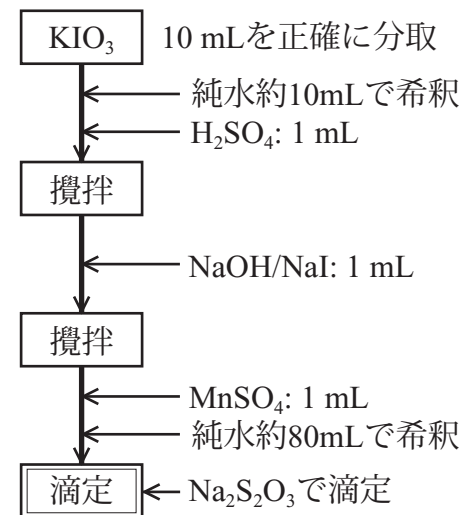
[標準滴定における反応式]



[標準滴定手順]

- 2mM KIO₃ 標準液を 1mL 精度の良いピペットで DO 瓶に分注する（3～5本準備する）。
- 純水約 10mL で標準液を希釈する。
- 5M 硫酸を 1mL 注入し、攪拌する。
- 8M/4M NaOH/NaI 溶液を 1mL 注入し、さらに攪拌する。
- 3M MnSO₄ を 1mL 注入し、純水約 80mL で希釈し、全量を約 100ml とする。
- DOT-05 で滴定を行い、滴定終点と液温を記録する。
- この測定を数度繰り返し、それぞれの終点を平均する。
- 標準液の平均温度を求める。
- 「計測関連データの設定」画面（ページ 2）の「標準液終点 (mL)」と「標準液温度 (°C)」の項目にそれぞれ値を入力する。また、用いた KIO₃ 標準液の濃度と分注量が正しく入力されているか確認する。

標準滴定



測定結果	
ボトル番号	104
溶存酸素濃度 (mgO/L)	9.559
(6.692 mL/L 298.7 umol/L 298.7 umol/kg)	
飽和酸素濃度 (mgO/L)	9.116
溶存酸素飽和度 (%)	104.90
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時温度 (°C)	20.000
滴定終点 (mL)	0.8347
滴定時温度 (°C)	23.2
総滴定量 (mL)	0.8410
OK	

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0
ページ 1 ページ 2 ページ 3 戻る	

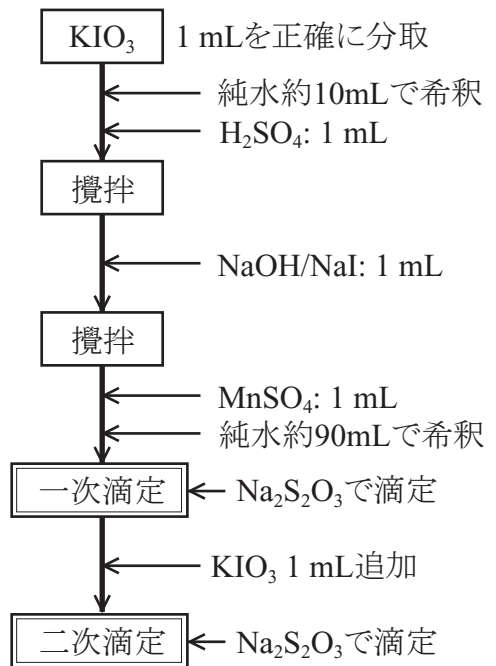
C-2 ブランク量計測

試薬 1mL 中の溶存酸素量は、25.5℃で 0.0017mL とされています (Murray et al., 1968)。このほかに試薬が消費するチオ硫酸ナトリウムを試薬ブランク (正の場合と負の場合がある) といい、以下の方法によって測定します。

[ブランク滴定手順]

- 2mM KIO₃ 標準液を正確に 1mL 精度の良いピペットで DO 瓶に分注する (3~5 本準備する)。
- 純水約 10mL で標準液を希釈する。
- 5M 硫酸を 1mL 注入し、攪拌する。
- 8M/4M NaOH/NaI を 1mL 注入し、さらに攪拌する。
- 3M MnSO₄ を 1mL 注入し、純水約 80mL で希釈し、全量を約 100mL とする。
- DOT-05 で滴定を行い、滴定終点を求める (一次終点)。計算に必要な最終吐出量も記録しておくこと。
- 1 回目の滴定が終了した DO 瓶に KIO₃ 標準液を 1mL 加え、再度 I₂ を遊離させる。
- DOT-05 で滴定を行い、滴定終点を求める (二次終点)。
- 右下の式でブランク値を求める。
- 以上の滴定を繰り返し、それぞれのブランク値を平均する。
- 「計測関連データの設定」画面 (ページ 2) の「ブランク量」の項目にこの値を入力する。

ブランク滴定



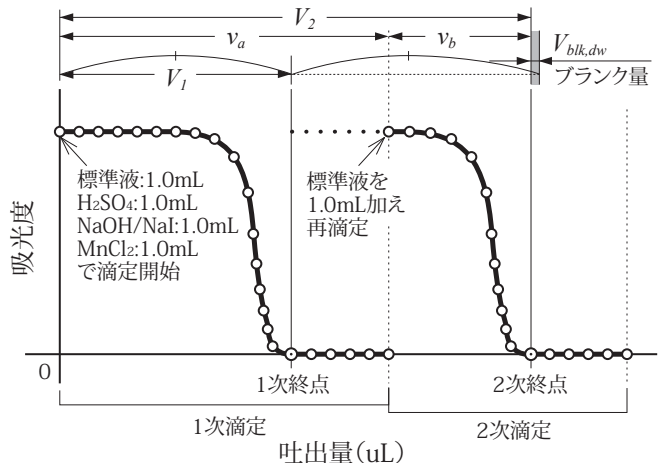
測定結果	
ボトル番号	104
溶存酸素濃度 (mgO/L)	9.559
(6.692 mL/L 298.7 μmol/L 298.7 μmol/kg)	
飽和酸素濃度 (mgO/L)	9.116
溶存酸素飽和度 (%)	104.90
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時温度 (°C)	20.000
滴定終点 (mL)	0.8347
滴定時温度 (°C)	23.2
総滴定量 (mL)	0.8410
OK	

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0
ページ 1 ページ 2 ページ 3 戻る	

$$V_{blk,dw} = 2 \times V_1 - V_2 = 2 \times V_1 - (v_a + v_b) \quad (\text{mL}) \quad (5-1)$$

ここで、

$V_{blk,dw}$: ブランク量
 V_1 : 1 次滴定終点
 V_2 : 2 次終点までの総量
 (1 次滴定の総吐出量 v_a と 2 次終点 v_b の和)



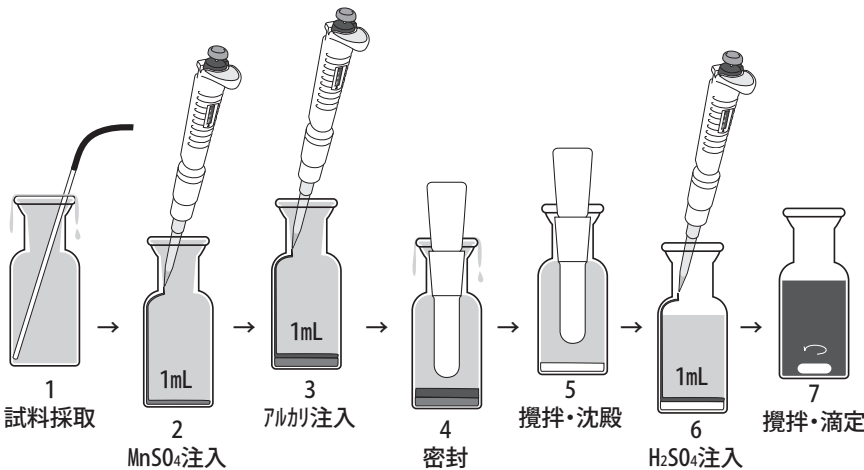
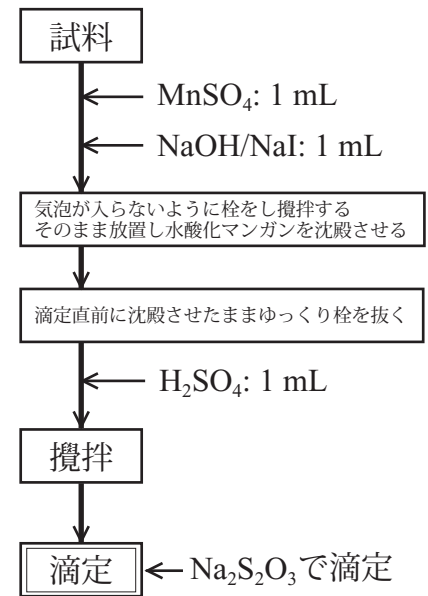
C-3 試料測定

標準液計測（付録 C-1 参照）とブランク量計測と（付録 C-2 参照）が完了し、各入力を済ませていることを確認してください。試料の測定手順は以下のようになります。

[試料滴定手順]

1. 採水器につけたチューブの先を DO 瓶の底近くに差し入れ、ゆっくり引き上げながら気泡が入らないようにオーバーフローさせながら試料水を入れる。
2. ビュレットで、3M MnSO₄ を 1mL 壁面に沿って底近くに注入する。
3. ビュレットで、8M/4M NaOH/NaI を 1mL 壁面に沿って底近くに注入する。
4. オーバーフローさせながら静かに栓をする。栓を指で押さえながら混合する。数回連続転倒し、生成した沈殿が瓶全体に及ぶようにする。
5. DO 瓶を静置し沈殿を沈降させる。
ここまでを採水現場ですませておき、直射日光を避けて保存すれば、次の定量操作まで数時間放置しても差し支えない。この先の作業は通常、試料水を実験室に持ち帰ってから行う。
6. 沈降したら栓をとりビュレットで 5M 硫酸を 1 mL 注入する。
7. DO 瓶に攪拌子を入れて DOT-05 で攪拌し、I₂ を遊離させる。
8. DOT-05 で滴定を開始する。
9. データが自動的に記録される。
10. 以上の手順で次の試料測定を測定する。

試料滴定



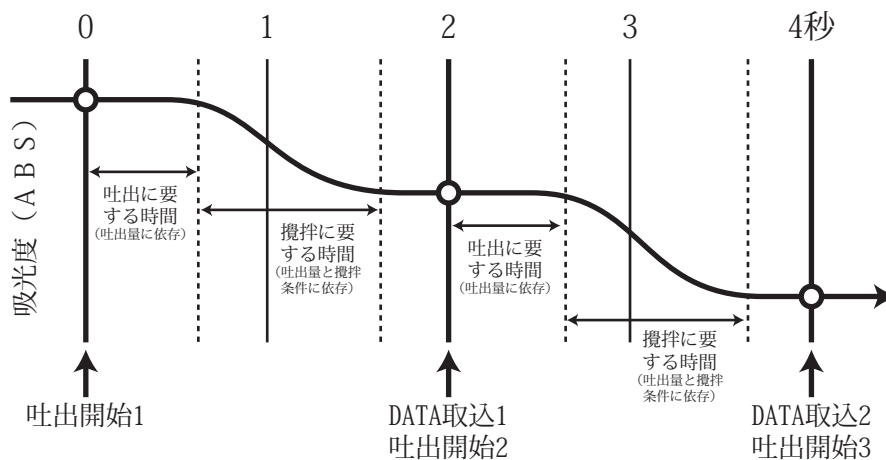
測定開始	
ボトル番号	104
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時液温 (°C)	20.000
塩分 (PSU)	0.000
吸光度	0.0000
	◆ スターラ 0.0rps
保存ファイル名	更新
A:¥042509-0.csv	
開始	戻る

測定結果	
ボトル番号	104
溶存酸素濃度 (mgO/L)	9.559
(6.692 mL/L 298.7 umol/L 298.7 umol/kg)	
飽和酸素濃度 (mgO/L)	9.116
溶存酸素飽和度 (%)	104.90
ボトル容量 (mL)	101.021
採取時温度 (°C)	20.000
滴定終点 (mL)	0.8347
滴定時温度 (°C)	23.2
総滴定量 (mL)	0.8410
OK	

D ソフトウェア仕様

D-1 光検出方式

DOT-05 は、紫外 ELD からのパルス光を光学フィルタを通してシリコンフォトダイオードで受け、アンプで増幅した後、カウント数として出力されます。データとしてカウントを取り込むタイミングは、滴定液の吐出の直前に行われます。したがって、吐出間隔が 2 秒の場合、吸光度の計算に用いられるカウント数は、2 秒後ということになります。



D-2 吸光度の計算と吸光度校正

DOT-05 にはリファレンス光を検出しないため、吸光度の算出には、純水を満たした DO 瓶を測定した時のカウント数を空白値（最大カウント数）として用いています。また、検出部を遮光した時のカウント数をオフセット値として空白値と実測値から差し引きます。DO 瓶の公差により、滴定完了時に必ずしも吸光度がゼロになりませんが、終点判別プログラムが吸光度が変化しなくなったことを自動的に判別します。なお、周囲温度により、光量と検出感度が変化するため、定期的に吸光度校正することを推奨します。

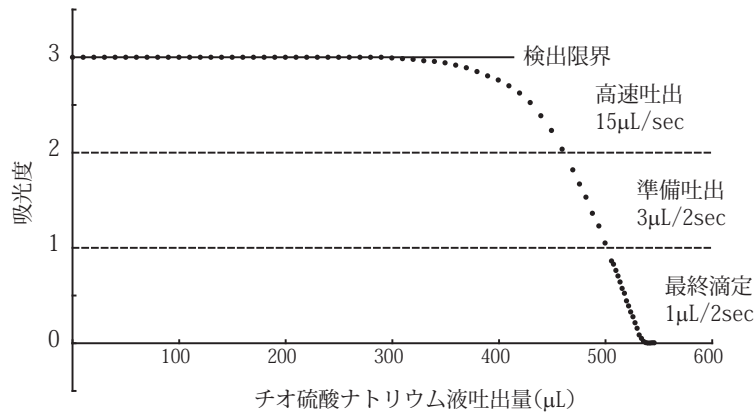
$$ABS = -\log_{10} \left\{ \frac{(C_{\text{samp}} - C_{\text{min}})}{(C_{\text{max}} - C_{\text{min}})} \right\} \quad (D-1)$$

ここで、

- ABS： 表示吸光度
- C_{samp}：実測カウント数
- C_{max}：純水のカウント数（空白値）
- C_{min}：遮光時のカウント数（オフセット値）

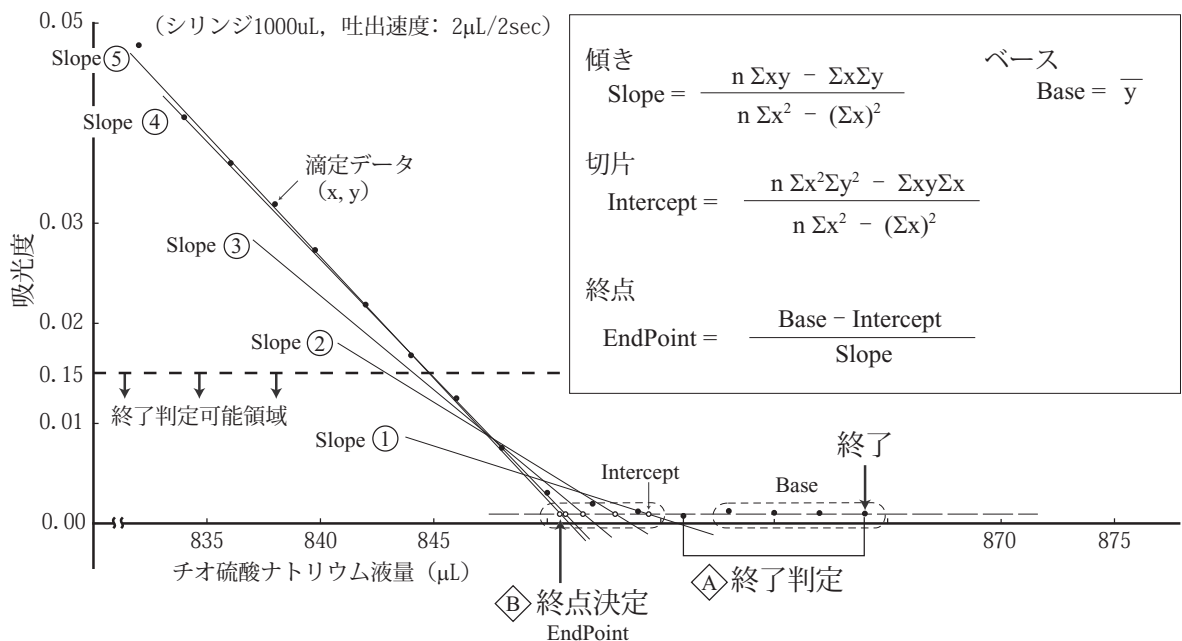
D-3 滴定量の自動制御

DOT-05 は、吸光度を監視しながら自動で滴定量をコントロールします。デフォルト設定（最終滴定開始吸光度：1.0，最小吐出ステップ：1 (=1μL, 1000μL シリンジ使用時)）では、吸光度 2.0 以上で 1 秒毎に 15μL 吐出（高速吐出）し、吸光度 1.0 から 2.0 の間では、2 秒毎に 3μL ずつの吐出となります（準備吐出）。吸光度 1 以下になると 2 秒毎に 1μL ずつ吐出する最終滴定を行います。滴定量と各しきい値は、最終滴定の設定を変更することで自動的に変更されます。



D-4 終点決定ロジック

DOT-05 は、滴定終了と滴定終点を自動的に行います。滴定修了判定には、吸光度校正時に得られる純水における吸光度のばらつき以内に吸光度の変化が収まった時点、あるいは変化が正になった時点で終了するようになっていています。なお、吸光度の変化は 4 点の移動平均値で監視しています。また、終点計算は吸光度が安定したと判断された区間の平均値をベースとし、これより過去に遡って 5 点間のカーブフィットを行い、ベースとの交点を算出します。データを 1 点ずつ遡ってカーブフィットを行っていくと、交点の変化が徐々に小さくなります。この変化が 0.25μL (最小滴定量の 1/4) 以内になった時点で、これを終点としています。【注意】吸光度が 0.15 以上では終点決定は行われません。

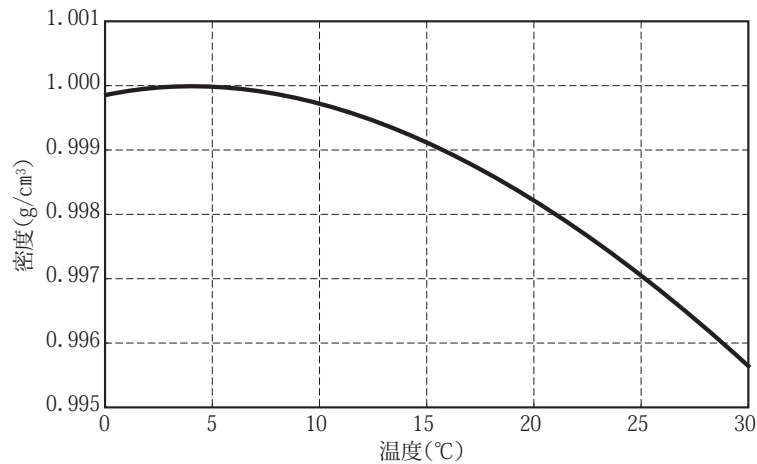


E 各種補正式

E-1 水の温度補正

水は温度により密度が変化するため、滴定量や試料容量等の容量について、溶存酸素測定の基本温度である 20℃ に換算する必要があります。以下の式は温度 ($t^{\circ}\text{C}$) による水の密度 (g/cm^3) の近似式です (Bigg, 1967)。この式により、DOT-05 は温度補正を行い、20℃ 換算の溶存酸素濃度を算出します。

$$\rho_w = 0.999842594 + 6.793952 \times 10^{-5} \times t - 9.095290 \times 10^{-6} \times t^2 + 1.001685 \times 10^{-8} \times t^3 - 1.120083 \times 10^{-9} \times t^4 + 6.536332 \times 10^{-12} \times t^5 \quad (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (\text{E-1})$$



温度による水の密度の変化

E-2 標準滴定実施時の温度における器具の容量

ある温度におけるガラス器具の容量 $V(t_c)$ は、満たした、あるいは分注した水の質量を純水の密度で割って求めます。また、空気中では、空気による浮力のために物体の重さは真空中より小さくなります。このため、ガラス器具の内容量あるいは、空気を排出した純水の重さに対して浮力補正が必要となります。

$$V(t_c) = W_w \times f_{buoy} / \rho_w \quad (\text{E-2})$$

$$f_{buoy} = \frac{1 - \rho_{air} / \rho_{weights}}{1 - \rho_{air} / \rho_w} \quad (\text{E-3})$$

ここで、

- W_w : 空気中の水の重さ
- f_{buoy} : 浮力補正值
- ρ_w : 温度 $t_c^{\circ}\text{C}$ における純水の密度 (g/cm^3)
- ρ_{air} : 重量測定時の温度、圧力下における空気の密度 (20℃ で約 $0.0012 \text{g}/\text{cm}^3$)
- $\rho_{weights}$: 分銅の密度 (【参考】ステンレス: 約 $8.0 \text{g}/\text{cm}^3$, 真鍮: 約 $8.4 \text{g}/\text{cm}^3$)

E-3 ガラス容器の容積の温度変化

ガラスは熱膨張するので、温度上昇に伴ってガラス容器の容積はわずかに増加します。温度 t_2 °C における容積 $V(t_2)$ と温度 t_1 °C における容積 $V(t_1)$ との関係は以下の式で表されます。

$$V(t_2) = V(t_1) \times \{1 + \alpha_v (t_2 - t_1)\} \quad (\text{E-4})$$

ここで α_v は、使用している種類のガラス固有の、温度に対する体積膨張率です。DOT-05 のシリンジはホウケイ酸ガラスですので、 α_v を 1×10^{-5} としています。温度による容積変化はきわめて小さく、10°C の温度変化でも 0.01% 程度です。この式は、校正時のガラス器具の体積を標準温度 20°C に変換したり、DO 瓶の容積を標準温度から採水時の温度における容積に変換する際に用います。

E-4 標準温度における器具の容積

温度 t_c °C で校正したガラス器具の標準温度 20°C における容積は、式 (E-4) を用います。

$$V(20) = V(t_c) \times \{1 + \alpha_v (20 - t_c)\} \quad (\text{E-5})$$

ここで、

$V(20)$: 標準温度 20°C における DO 瓶容積

$V(t_c)$: 式 (E-4) から求めた校正時の温度 t_c °C における DO 瓶容積

E-5 採水時の温度における DO 瓶容積

海水試料中の酸素濃度を計算するために、試料水を汲んだときに DO 瓶に入る海水の体積を知る必要があります。ガラスの熱膨張により DO 瓶の容積は、満たす海水の温度に僅かですが依存しています。

$$V_{bot} = V(20) \times \{1 + \alpha_v (t_{sw} - 20)\} \quad (\text{E-6})$$

ここで、

V_{bot} : 温度 t_{sw} °C における DO 瓶容積

$V(20)$: 式 (E-5) から求めた標準温度 20°C における DO 瓶容積

t_{sw} : 採水時の海水温度

E-6 DO 瓶試料の全量滴定 (DO 濃度計算)

チオ硫酸ナトリウムの滴定量 (滴定終点) から, それに等量な固定された酸素量を求めることができます. DO 濃度の計算式は以下のようになります.

$$O_2 = \frac{\frac{(V_x - V_{blk,dw}) \times V_{IO_3} \times N_{IO_3} \times 5598}{(V_{std} - V_{blk,dw})} - 1000 \times DO_{reg}}{(V_{bot} - V_{reg})} \quad (\text{mL/L}) \quad (\text{E-7})$$

ここで, 式 (E-7) の各記号の意味は以下のとおりです. なお, 体積の単位は全て mL を用いています.

- V_x : 試料水に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量 (mL)
- $V_{blk,dw}$: 純水に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定ブランク量
- V_{std} : 標準液に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量
- V_{bot} : 採水時水温における DO 瓶容量
- V_{reg} : 固定試薬で置き換わった試料水の体積 (2mL)
- V_{IO_3} : 標準滴定時の温度における KIO_3 標準液の体積
- N_{IO_3} : 標準滴定時の温度における KIO_3 標準液の規定度 (= 6 × モル濃度)
- DO_{reg} : 試薬によって付加された酸素の絶対量 (= 0.0017mL) (Murray *et al.*, 1968)
- O_2 : 試料水中の酸素濃度 (mL/L)
- 5598: 標準状態 (0°C, 1 気圧) における酸素 1 当量容積 (mL)

E-7 チオ硫酸ナトリウム溶液と KIO_3 標準液注入量の温度依存性

ピペットやビュレットで分取する溶液の質量は, 溶液の温度に依存し, ガラスよりもはるかに大きくなります. 試料水滴定時のチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量 (V_x) は, 式 (E-7) においてほぼ標準滴定時のチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定 (V_{std}) によって除算されています. したがって, 標準滴定時の温度を試料水滴定時の温度に近くしておくことによって, チオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の熱膨張による質量変化をほぼ相殺することができます. しかし, KIO_3 標準液の熱膨張による質量変化は相殺されませんので, 標準滴定毎に室温あるいは液温を測定して, 分取した KIO_3 標準液の質量を計算しておく必要があります. 基準温度を 20°C としたとき, 標準滴定時の温度 t_{std} における KIO_3 ピペット容量と KIO_3 の規定度は, それぞれ次の式で表されます.

$$V_{IO_3} = V(t_{std}) = V(20) \times \{ 1 + av \times (t_{std} - 20) \} \quad (\text{E-8})$$

$$N_{IO_3}(t_{std}) = N_{IO_3}(20) \times \{ \rho_w(t_{std}) / \rho_w(20) \} \quad (\text{E-9})$$

ここで,

$N_{IO_3}(20)$: 20°C における KIO_3 標準液の規定度 (= 6 × モル濃度)

$\rho_w(t_{std})$: 標準滴定時温度における純水の密度

$\rho_w(20)$: 基準温度 20°C における純水の密度

なお, 有意な誤差とはならないため, 希釈 KIO_3 標準液の密度の代わりに純水の密度を用いています.

E-8 溶存酸素濃度単位変換式

式 (E-7) による mL/L 単位の DO 濃度は、以下の式でそれぞれ mgO/L, $\mu\text{mol/L}$, $\mu\text{mol/kg-sw}$ に変換できます。

$$O_2(\text{mgO/L}) = \frac{15.9994 \times 2}{22.392} \times O_2(\text{mL/L}) \quad (\text{E-10})$$

$$O_2(\mu\text{mol/L}) = \frac{1000}{22.392} \times O_2(\text{mL/L}) \quad (\text{E-11})$$

$$O_2(\mu\text{mol/kg-sw}) = \frac{O_2(\text{mL/L})}{\rho_{sw}} \quad (\text{E-12})$$

ここで、

ρ_{sw} : DO 瓶に試料水を採取した時の水温における海水の密度 (式 (G-3) 参照)

15.9994 : 酸素原子量

22.392 : 基準温度・圧力下における酸素 1 モルの体積 (L)

F 各種容量検定

F-1 DO 瓶検定

測定される溶存酸素は、DO 瓶の容量により変化するため、試料を採集する前に使用する瓶の容量を正確に検定しておく必要があります。検定は秤量法で行います。洗浄し、よく乾燥させた瓶の風袋重量を天秤で測定します。次に瓶に純水を注ぎ気泡が入らないようにオーバーフローさせながら栓をします。瓶の外側についた純水を拭き取り、重量を測定する。風袋重量から増加した分の重量を算出し、このとき水の密度と大気による浮力補正を行い 20℃に換算した DO 瓶容量を算出します。算出した DO 瓶容量は、試料測定時に直接入力するか、DO 瓶データベースを PC で作成することにより、PC カード経由で DOT-05 に読み込ませることができます。

F-2 固定試薬量検定

溶存酸素を固定するため、3M MnSO₄ と 8M/6M NaOH/NaI 溶液をそれぞれ 1mL、あわせて 2mL 注入するその容量を検定し、固定液容量を DOT-05 に設定できます。注入量の検定には、用いる分取器具を純水で秤量して計算します。計算値は、「計測関連データの設定 (2 ページ)」の「固定液容量」の項目に入力します。

計測関連データの設定	
ブランク量 (mL)	0.0000
固定液容量 (mL)	2.000
換算温度 (°C)	20.0
標準液濃度 (mmol/L)	1.9490
標準液量 (mL)	10.000
標準液終点 (mL)	0.7000
標準液温度 (°C)	20.0
ページ 1 ページ 2 ページ 3 戻る	

G 飽和度の計算

塩分補正された飽和溶存酸素濃度の計算には、Kester, 1975⁽¹⁾ の式を用いています。塩分が0の場合には、純水の飽和濃度となります。

$$O_{2,sat} = \exp \left\{ -173.9894 + \frac{255.597 \times 100}{(t_{sw} + K)} + 146.4813 \times \ln \left[\frac{(t_{sw} + K)}{100} \right] - 22.204 \times \left[\frac{(t_{sw} + K)}{100} \right] \right. \\ \left. + SAL \times \left[-0.037362 + \frac{0.016504 \times (t_{sw} + K)}{100} \right] - 0.0020564 \times \left[\frac{(t_{sw} + K)}{100} \right]^2 \right\} \quad (G-1)$$

(μmol/kg)

ここで、

- $O_{2,sat}$: 塩分補正された飽和酸素濃度 (μmol/kg)
- K : 絶対温度 (273.15 K)
- t_{sw} : 採取時の試料温度 (°C)
- SAL : 塩分 (PSU : 単位塩分 (Practical Salinity Unit = ‰))

(1) 参考文献 : Kester, D. R., Dissolved Gases Other than CO₂, Chemical Oceanograph, Vol 1, 2nd ed., J. P. Riley and G. Skirrow, Eds., Academic Press, New York, 498-556 (1975).

上記の式は、単位が μmol/kg であるため、以下の式を用いて 1 L 当たりの濃度 (mgO/L) に換算する必要があります。

$$O_{2,sat \rightarrow mgO} = O_{2,sat} \times \rho_{sw} \times \frac{2 \times 15.9994}{1000} \quad (G-2)$$

(mgO/L)

ここで、

- $O_{2,sat \rightarrow mgO}$: 飽和酸素濃度 (mgO/L)
- ρ_{sw} : 1 気圧, t_{sw} °C における海水の密度 (g/cm³)
- 15.9994 : 酸素原子量

なお、海水の密度 (ρ_{sw}) は、以下の海水の状態方程式 (UNESCO, 1981) から求めることができます。

$$\rho_{sw} = \left[\rho_w \times 1000 \right. \\ \left. + SAL \times (0.824493 - 4.0899 \times 10^{-3} \times t_{sw} + 7.6438 \times 10^{-5} \times t_{sw}^2 - 8.2467 \times 10^{-7} \times t_{sw}^3 + 5.3875 \times 10^{-9} \times t_{sw}^4) \right. \\ \left. - SAL^{3/2} \times (5.72466 \times 10^{-3} - 1.0227 \times 10^{-4} \times t_{sw} + 1.6546 \times 10^{-6} \times t_{sw}^2) \right. \\ \left. + SAL^2 \times (4.8314 \times 10^{-4}) \div 1000 \right] \quad (G-3)$$

(g/cm³)

ここで、

- ρ_{sw} : 1 気圧, t_{sw} °C における海水の密度 (g/cm³)
- ρ_w : t_{sw} °C における純水の密度
- t_{sw} : 採取時の海水試料温度 (°C)
- SAL : 塩分 (PSU : 単位塩分 (Practical Salinity Unit = ‰))

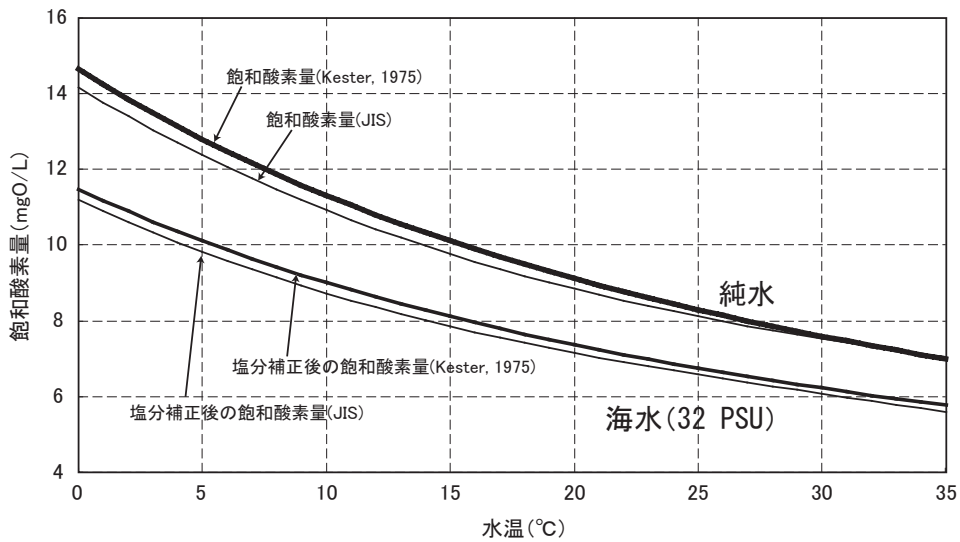
溶存酸素飽和度(%)は上記の Kester 式から得られた飽和濃度に対する試料濃度の比で求められます。

$$O_{2, \text{ratio}} = \frac{O_2}{O_{2, \text{sat}}} \times 100 \quad (\%) \quad (\text{G-4})$$

ここで、

- $O_{2, \text{ratio}}$: 溶存酸素飽和度 (%)
- O_2 : 試料水の DO 濃度
- $O_{2, \text{sat}}$: 塩分補正された飽和酸素濃度

なお、Kester の式で得られる飽和酸素濃度は、JIS で提唱されている飽和濃度と異なるため、JIS で飽和度を求める場合には、別途計算が必要です。



飽和酸素濃度の大気圧補正

DOT-05 には、大気圧補正機能がないため、大気圧補正をする場合には、以下の式で手計算により飽和酸素濃度を大気圧補正する必要があります。大気圧補正を計算された場合には、この補正後の飽和濃度から飽和度を再び計算してください。

$$O_{2, \text{cap}} = O_{2, \text{sat}} \times \frac{P}{1013} \quad (\text{G-5})$$

$$O_{2, \text{cap, rate}} = \frac{O_2}{O_{2, \text{cap}}} \times 100 \quad (\%) \quad (\text{G-6})$$

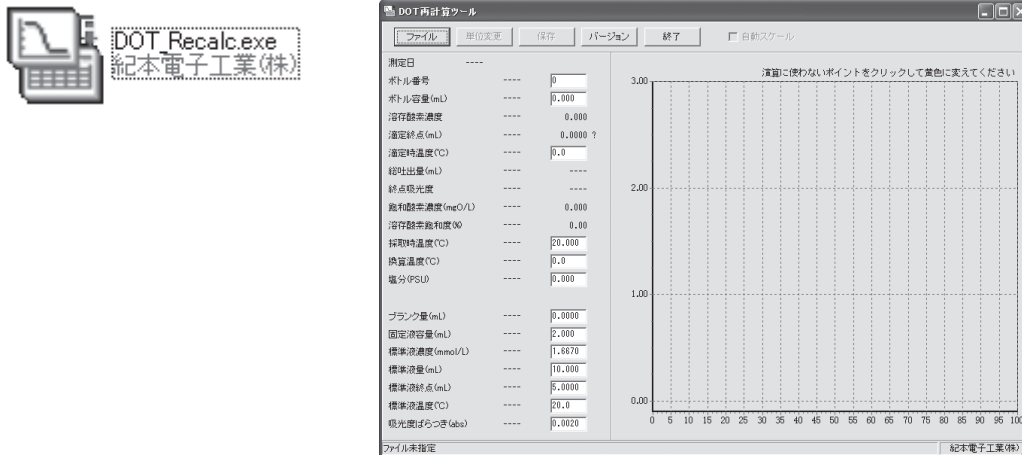
ここで、

- $O_{2, \text{cap}}$: 気圧補正された飽和酸素濃度 (mgO/L)
- $O_{2, \text{sat}}$: 飽和酸素濃度 (mgO/L)
- P : 大気圧 (hPa)
- $O_{2, \text{cap, rate}}$: 気圧補正された飽和度 (%)
- O_2 : 試料の溶存酸素濃度 (温度補正後, mgO/L)

H 再計算ソフト DOT_Recalc

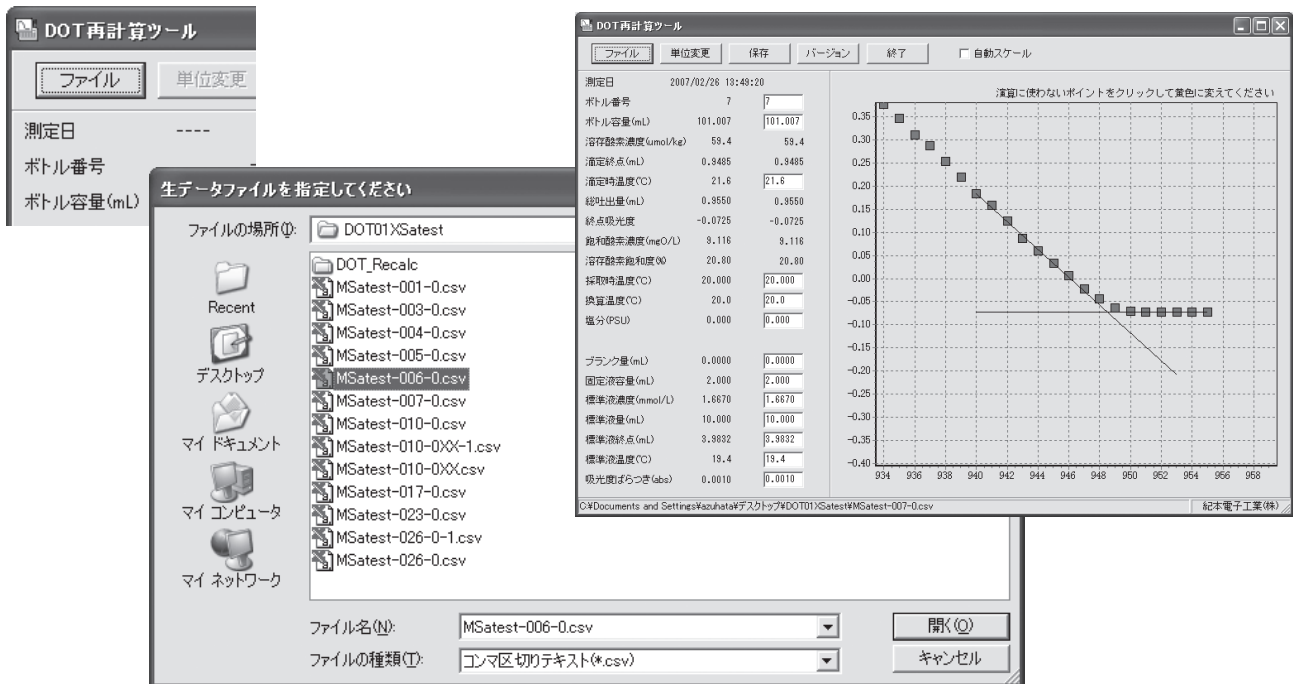
H-1 DOT_Recalc の起動

DOT-05 には、滴定終点を編集し、DO 濃度を再計算するソフト DOT_Recalc が付属しています。DOT-05 で自動終点決定されなかった場合や、終点が妥当なものであるかを確認する際にご利用ください。ユーティリティ CD 内の DOT_Recalc.exe を PC の任意のフォルダにコピーし、起動してください。下の図のような編集画面が表示されます。



H-2 滴定データ（生データ）の読み込み

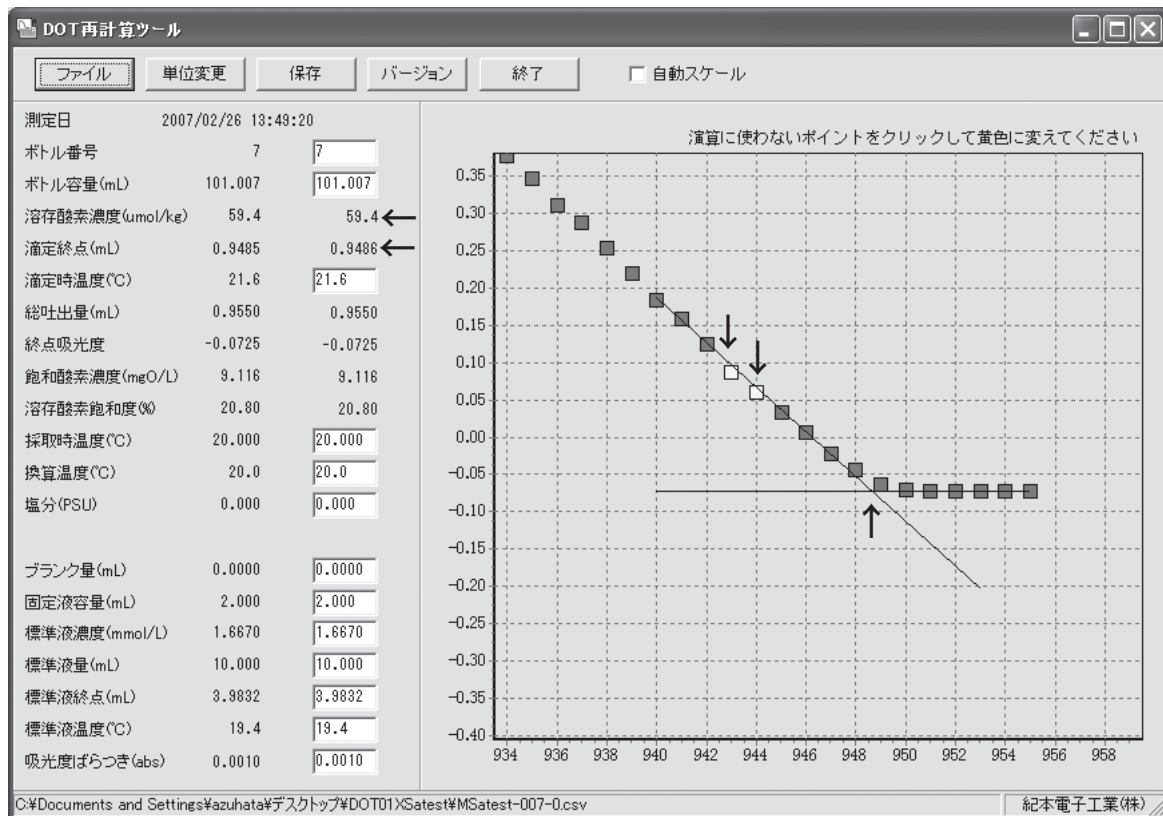
はじめに、画面右上の「ファイル」ボタンを選択し、次に表示されるファイル指定画面で再計算をする滴定データ（生データ）を指定し、「開く」を選択すると編集画面に滴定データと、滴定時の終点と濃度演算に用いた各ファクターが表示されます。



H-3 滴定データの編集 (終点決定・DO 濃度再計算)

終点の計算に用いないプロット (明らかに滴定曲線から外れている点) をマウスでクリックするとそのプロットが赤から黄色に変わり、計算から除外されます。再度クリックすると赤色に戻ります。編集時、回帰直線と画面左側の「溶存酸素濃度」、「滴定終点」の項目が随時再計算されますので、その値を参考にしながら編集を行ってください。

また、DOT_Recalc は終点の編集だけでなく、滴定時の各ファクタも編集・再計算できるようになっています。画面左側の各入力項目 (入力ボックス) で編集が可能ですので、これらの項目の中に変更の必要がある場合には、任意の数字に置き換えてください。



H-4 再計算後のデータ保存

編集・再計算が完了したら、生データファイルを保存してください。画面右上の「保存」ボタンを選択すると、保存先を指定する画面が開きます。DOT_Recalc では、保存時に自動で編集前のファイル名の最後に「-1」が付きませんが、任意の名称で保存することも可能です。なお、元データは上書きせずに別名で保存することを推奨します。



再計算後のデータは、以下のように吸光度の生データと最後の行に再計算結果と各ファクターが記録され、基本的には元の生データと同じ構造になっています。編集で除外したプロットはフラグとして3列目に「1」が記録されます。別名で保存されたファイルは、再度 DOT_Recalc で読み込むと、編集環境がそのまま反映されます。さらにそのファイルも再編集・再計算することも可能です。

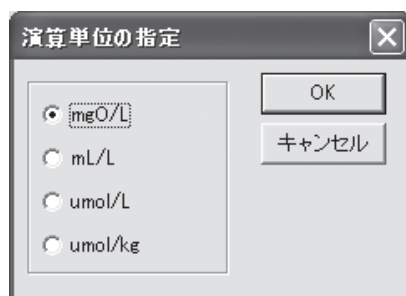
```

938.00,0.2530↓
939.00,0.2190↓
940.00,0.1837↓
941.00,0.1591↓
942.00,0.1249↓
943.00,0.0869,1↓
944.00,0.0597,1↓
945.00,0.0332↓
946.00,0.0070↓
947.00,-0.0217↓
948.00,-0.0445↓
949.00,-0.0627↓
950.00,-0.0700↓
951.00,-0.0725↓
952.00,-0.0726↓
953.00,-0.0726↓
954.00,-0.0725↓
955.00,-0.0725↓
DateTime, ボトル番号, ボトル容量(mL), 溶存酸素濃度(mgO/L), 滴定終点(mL), フラグ, 滴定時温度(°C),
総吐出量(mL), 終点吸光度, 飽和酸素濃度(mgO/L), 溶存酸素飽和度(%), 採取時温度(°C), 換算温度(°C),
塩分(PFU)↓
33139.575937,7,101.007,1.900,0.9486,,21.6,0.9550,-0.0725,9.116,20.80,20.000,20.0,0.000↓
Factors, プランク量(mL), 固定液容量(mL), 換算温度(°C), 標準液濃度(mmol/L), 標準液量(mL), 標準液
終点(mL), 標準液温度(°C), 吸光度ばらつき(abs)↓
,0.0000,2.000,20.0,1.6670,10.000,3.9832,19.4,0.0010↓
[EOF]

```

H-5 その他のメニュー

「演算単位の指定」…異なる単位で DO 濃度を計算する場合に使用します。単位は読込時に自動設定されますので、通常は毎回指定する必要はありません。



「バージョン情報」…DOT_Recalc のバージョンを確認できます。



I 通信ソフト FTP Extractor

DOT-05 は、Ethernet ポートを備えており、PC カード以外にも通信ソフト「FTP Extractor」を使用して、LAN を通して PC に測定データをダウンロードすることができます。このソフトは当社 WEB ページから無料配信されており、以下のアドレスからダウンロードしてください。

<http://www.kimoto-electric.co.jp/download/FTPExt/index.html>



なお、FTP Extractor と当社製品の接続方法については、同 WEB ページでダウンロードできる取扱説明書を参照してください。

[補足]

DOT-05 は、DHCP サーバー機能をサポートしています。PC が紀本製品のみと LAN で接続されている場合、紀本製品が DHCP サーバーとして機能するため、PC 側の IP アドレスが自動取得されます。この機能により、煩雑な FTP Extractor との通信設定が自動で設定されます。

J 攪拌速度の影響

攪拌の状況は、DO 瓶の底面と攪拌子の形状、サンプル試料溶液の粘性により最適な調製が必要です。攪拌速度の上限としては、内部に小さな気泡が発生する回転数よりも 1~2rpm 程度小さい値に設定してください。これは、DO 瓶の形状の公差により脱調やおこったり気泡が発生する回転数がそれぞれ若干異なっているからです。

【参考資料】攪拌速度による測定の繰返精度がどのように変化するかを調査した結果を下表に示します。これより、攪拌速度の違いが繰返精度に大きな影響を与えることがないことが分かります。しかしながら、滴定終点の値が攪拌速度によってわずかに差がでていきますので、サンプル試料毎に攪拌速度を変更するよりも、終始同じ攪拌速度で測定を行うことを推奨します。

攪拌速度による滴定終点比較試験

0.002 mol/L KIO_3 10mL標準試料で攪拌速度を 4, 8, 12回転毎秒にて各3回測定し、滴定終点を比較した

スターラ		
	0.0	rpm
<<	<	>
>>		
初期回転数	2.0	
最終回転数	8.0	更新
秒数	10	
Start	Stop	戻る

	4 rps	8 rps	12 rps
#1	0.8638	0.8642	0.8640
#2	0.8639	0.8642	0.8641
#3	0.8642	0.8647	0.8644
Ave.	0.8640	0.8644	0.8642
SD	0.0002	0.0003	0.0002
CV	0.024%	0.033%	0.024%

人・社会・自然の関わりをはかる

KIMOTO

紀本電子工業株式会社

本社・工場 大阪市天王寺区舟橋町3-1 〒543-0024
TEL: 06-6768-3401
FAX: 06-6764-7040
URL: <http://www.kimoto-electric.co.jp/>
E-mail: sales@kimoto-electric.co.jp

東京営業所 東京都品川区南大井3-23-12 〒140-0013
TEL: 03-3761-8191
FAX: 03-3761-8194