大気の酸素濃度と溶存酸素

エリック K. スプリンガー著

HAMILTON

翻訳・編集

株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル

商品開発部門

目　　次

1. はじめに 3

2. 酸素 4

3. 酸素の発見 6

3.1 フロギストン理論（燃素理論） 6

3.2 カール・ヴィルヘルム・シェーレ 6

3.3 ジョゼフ・プリーストリー 8

3.4 アントワーヌ＝ローラン・ド・ラヴォアジエ 9

4. 元素の周期表 12

5. 大気圧 14

5.1 溶存酸素とは 14

5.2 大気 14

6. 大気圧と水圧 18

7. 飽和水蒸気圧 19

8. 分圧 21

8.1 ドルトンの法則 21

8.2 酸素の分圧 22

8.3 絶対大気圧 22

9. 水中の酸素濃度 23

10. 溶存酸素測定器 28

1.　はじめに

酸素は地球上の植物、動物にとって最も重要な気体です。酸素がなければ地上あるいは水中に生物は生存できません。　酸素は水に容易に溶け込み、河川、湖沼や海に生命をもたらします。水は大気に常にさらされることで大気中に含まれている酸素を取り込みます。従って、水に溶け込む酸素の量は大気中に含まれる酸素の温度と分圧によって定まります。

海、河川、湖沼のような生態系において酸素含有量はこれらの生態系における汚染状況を調べるために日々測定されています。　家庭からの排水や工場からの排水においては排水に含まれる有機性の廃棄物を微生物によって分解するために高濃度の酸素が必要となります。　一方、ボイラー水の供給処理システムにおいては含有酸素によるボイラーと配管の腐食の危険性を最小限にするためにできるだけ酸素含有量を低く調整しています。　溶存酸素の量を正確に連続的に測定して必要な対策を行うことは産業におけるコスト削減に大きな影響を及ぼします。

本書は溶存酸素についての基本的な知識をできるだけ簡単にまとめたものです。　酸素の発見の歴史から圧力と物質に関わる法則と規格で用いられる計算方法をまとめています。　これらを通じて皆さんが様々な水における溶存酸素測定をより一層理解するための一助となれば幸いです。

第 1 版
2008 年 11 月

謝　辞

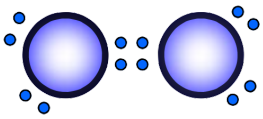
本書を著すにあたり、ダーク・ティリヒ（Dirk Tillich）氏より特別な情報と素材の提供を頂きましたことと多大なご協力を頂きましたことを感謝申し上げます。
ハミルトン社　ハネス・ビューラー（Hannes Bühler）博士へ感謝申し上げます。私の原稿を読み、客観的で正確な助言によって思いがけない間違いを正すことができました。
最後に一言とても大切なことですが、本書を執筆中に忍耐と理解を示して長い間一人寂しい時間を過ごした最愛の妻に深く感謝申し上げます。

ご利用に際して

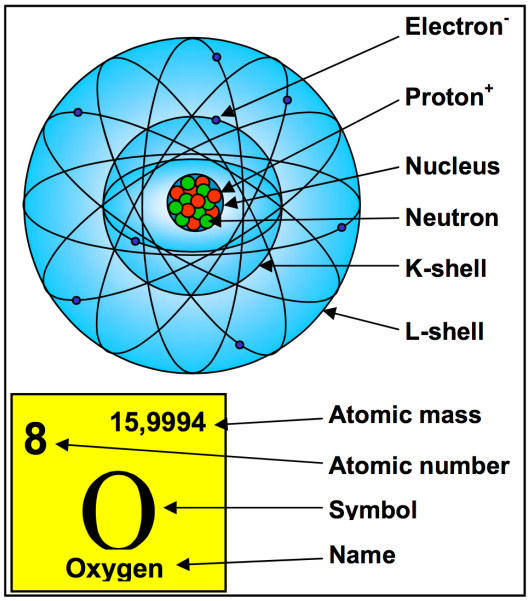
本書はハミルトン社が提供する溶存酸素測定ガイドの溶存酸素についての章を翻訳したものです。
翻訳はできる限り正確に行いましたが、原著の精度に勝るものではありません、より正確な理解のためには原著をご参照頂きたくお願い申し上げます。

2.　酸素

酸素は元素記号 O で表される非金属の化学元素で、原子番号は 8 です。周期表第 16 族元素の 8 番に位置しており、原子量は 15.9994 です。大気圧と常温下では酸素は色、濁り、味のない気体であって、O_2 分子の形として存在します。

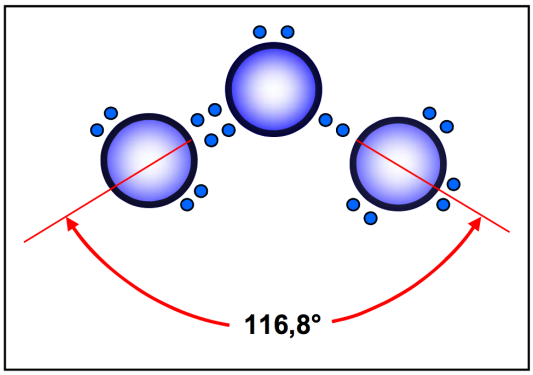


O = O



一つ以上の対となっていない電子と結合することによって二重共有結合となっています。酸素原子は二重共有結合を有しているので、O_2 は非常に安定した分子構造になっています。

それ以外の酸素元素の形はオゾン（O_3）がありますが、これは 3 原子分子であって、3 個の酸素原子で構成されています。オゾン分子は二重共有結合の酸素分子に比較して安定性は低くなります。



地表のオゾンは人間や動物の呼吸器を蝕む毒となります。WHO はオゾン濃度 125ppb 以上の場合には不健康な状態と定義しています。

上層大気（15 から 45km）におけるオゾンは地球表面に薄く広がり、地球表面に届く紫外線による悪影響が地表に及ぶことを遮る保護層、すなわちオゾン層を形成しています。大気に含まれる汚染物質の中にはオゾン層を破壊するような有害な影響を有するものがあります。

酸素は水素とヘリウムに次いで宇宙で 3 番目に最も豊富な元素です。太陽のような星では酸素の形成は燃料サイクルの部分であってエネルギーを供給しています。地球上では酸素は最も豊富な元素です。

海水の 85.7%-wt（純水では 88.8%-wt）

地殻の 46.6%-wt

下層大気（高度 10km 以下）の 20.95%-vol

私たちの地球は他の太陽系の天体と比較して下層大気に非常に高い水準の酸素（O_2）を有します。 21%-vol という値は人類が生存可能な濃度領域の間にあり、この領域を外れると人類は生存できなくなります。17%-vol 以下になると呼吸ができなくなり、25%-vol を越えると有機物は非常に燃えやすくなります。

生物圏における酸素は DNA 成分の一つであって全生命体にとって、また生物学的に重要な化合物のほとんどすべてにおいて不可欠なものです。とりわけ、全生物が生命を維持するために必要なエネルギーを得る手段である呼吸の過程においてたいへん重要となってきます。よく知られているように人の脳が機能するには酸素が必要です。酸素がなければわずか数分間で脳に障害が生じてしまいます。

酸素は生態系と生物圏を通じて様々な形態で循環しています。大気中では自由に存在して水中に溶け込みます。ある種の下位植物とすべての動物は酸素を体内で利用するために呼吸して二酸化炭素（CO_2）として大気中あるいは水中に戻します。二酸化炭素は藻類と緑色植物によって摂取されて光合成によって炭水化物へ、水と結合して糖と酸素分子へと変換されます。酸素は大気へと戻って、この周期を繰り返していきます。大気中に存在するほとんどすべての自由な酸素は光合成の結果によるものです。また、地球上の水は生物圏における主な酸素発生装置です。計算によると水中の藻類は利用されている全酸素の 90%を発生していると考えられています。

酸素は２価の分子で 2〜6 個の電子を持っています。これは不活性ガスを除いて温度と光の影響によって、ほとんどの化合物と非常に高い反応性と結合性を有することを意味しています。化学的な過程は「酸化；oxidation」と呼ばれ、その産物として得られるものを「酸化物；oxides」と呼びます。最も急激な酸化の形は燃えている状態、すなわち燃焼過程になります。

その他の酸素の特徴：　沸点：　-182.97℃（101.3kPa）

融点：　-218.76℃（101.3kPa）

臨界点：　-118.9℃（101.3kPa）

密度：　1.429g/L（101.3kPa、0℃）

純酸素は空気より 1.1 倍重くなります。

液体酸素は非常に強い磁気を持ちます。

液体酸素と固体酸素は薄い青白色です。

3. 酸素の発見

3.1 フロギストン理論（燃素理論）

ドイツの錬金術師であり医師であったヨハン・ヨアヒム・ベッヒャー（1635〜1682 年）は 1669 年に地球の構成要素は 3 つあるという理論を提唱しました。一つ目「terra fluida」は変化に富んだ要素で流動性と変動性を有する。 二つ目「terra lapida」は固化する要素で結合する性質を有する。三つ目「terra pinguis」（fatty earth）は物質に燃焼の性質を与えるとしました。これが可燃性の原則となりました。
例として木がありますが、灰と「terra pinguis」でできていると考えられ、木が燃えて灰に変わることで「terra pinguis」が放出されたと考えられていました。

その後、ドイツの錬金術師であり医師であるゲオルク・エルンスト・シュタール（1660〜1734 年）はその考えを応用しますが、「terra pinguis」という名前をギリシャ語の phlogios（燃える）から取って「Phlogiston（フロギストン）」と変えました。それがフロギストン理論と呼ばれる由来です。

彼は理論を改良して、すべての可燃性物質は 2 つの部分からなると述べました。フロギストンは含有物質が燃焼したときに放出され、脱フロギストン化された部分は真の形であるもの「calx（灰）」と考えられました。シュタールはまた金属の焼成と腐食も含むとしました。金属が加熱されたときにフロギストンは自由となって「calx（灰）」が残されるとしました。石炭のような非常に燃焼しやすい物質はほとんどがフロギストンでできていると考えられ、鉄のような不燃物は非常にわずかなフロギストンしか含まれないと考えられました。空気はフロギストン理論では何の役割もありませんでした。そして、この考えを実証する初期の定量的実験が行われることがありませんでした。フロギストン理論は何かが燃えた時の現象を観察したことだけを基に考えられた概念でした。

およそ 1 世紀間、この間違ったフロギストンの教義は錬金術師の頭の中で事実を見えなくさせてきました。誰一人として「燃焼している時にある気体が燃えている物質に結合する」という考えを思いつくことはありませんでした。

3.2 カール・ヴィルヘルム・シェーレ

カール・ヴィルヘルム・シェーレはドイツのシュトラールズンドで 1742 年に生まれました。当時はスエーデン領ポメラニアの首都でした。シェーレは 11 人兄弟の 7 番目で、一家の経済的な状態から彼は教育を受けることができませんでした。彼は正式な化学の教育を受けたことのない偉大な実験化学者の一人であり、恐らく 18 世紀中で最も不運な科学的発見者でした。

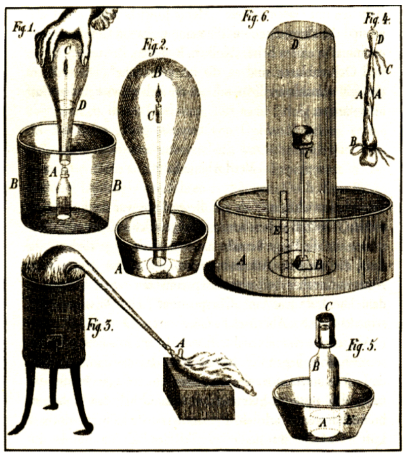
Carl Wilhelm Scheele
(1742 - 1786)

シェーレは 1757 年～1767 年までの間にスエーデンのヨーテボリで薬剤師の見習いとして過ごしている時に独学で化学を勉強しました。彼はマルメ、ストックホルム、ウプサラで薬剤師として働き、1775 年にヒェーピングで自分の薬局を開いて世を去るまでそこで過ごすことになります。

高校も大学教育も受けたことのないこの勤勉な独学の化学者は現代では 7 つの化学元素と化合物の発見者として、またそれらを特定した化学者として認められています。彼以前あるいは以後に彼ほど元素や化合物を発見した科学者はいません。

1772 年に硝酸カルシウムと硫酸の混合液を用いた実験中に混合液を熱していると色のない気体が漏れるのを観察しました。彼はその気体をガラスの円筒容器に集め、円筒容器の中にロウソクを入れて火をつけてみました。すると、ロウソクの炎が普通より非常に明るく燃えるのを観察しました。

この事実を踏まえて彼は類似した実験を繰り返して、空気が二つの気体で構成されていること、一つは燃焼を促し、もう一つは燃焼を妨げるものであることを導きました。彼は燃焼を促すものに「fire air」と名付け、妨げるものに「rotten air」と名付けました。シェーレはこの「fire air」で実験を続けて、「fire air」を作る様々な方法を発見しました。；硝酸、硝酸カリウム、二酸化マンガン、酸化水銀、その他多数の化合物から「fire air」を作りました。



Tools Carl W. Scheele used during his experiments to analyze the composition of air

シェーレはまた「fire air」が燃焼に必要なだけではなく、呼吸にも必要であることを発見しました。彼は家ネズミ、クマネズミ、蚊や蜂を順番に容器の中に入れて観察しました。いつも結果は彼の予想通りでした。：容器中の「fire air」が消費されると生物は死亡してしまう。

しかし、シェーレは「fire air」をこの気体がなければ地球上で生命は存在しえない「酸素」と呼ばれる化学元素であることを認識することはありませんでした。シュタールのフロギストン理論が、極めて重要である生命の存在についてのシェーレの理解を妨げてしまったのです。
シェーレは彼の発見を 1773 年に「Treaties on Air and Fire」という原稿にまとめて出版社に送りましたが、1777 年まで出版されませんでした。この出版の遅れによってシェーレは酸素の発見者として公に認められることがありませんでした。

1786 年の初めにカール・ヴィルヘルム・シェーレは重い病に倒れました。その病状は水銀中毒と思われました。そして、1786 年 5 月 21 日、彼はわずか 44 歳で彼自身が行った化学実験の犠牲となって亡くなりました。

3.3　ジョゼフ・プリーストリー

Joseph Priestley
(1733 - 1804)

ジョゼフ・プリーストリーは 1733 年 3 月 13 日にイングランド・ヨークシャーのフィールドヘッドで生まれました。ジョゼフは 6 人兄弟の 1 番目でした。彼はダベントリーアカデミーで教育を受けて非国教派の牧師として学びました。彼の急進的・論理的行動と執筆内容からかプリーストリーは自然科学、主に電気と化学に興味を持つようになります。しかし、彼はユニテリアン派の牧師であり、実践的な科学分野は趣味でした。

また、プリーストリーは 1763 年～1765 年の間に外科医マシュー・ターナーによる実践的化学の講習と実演に参加していました。

1766 年にアメリカ人の政治家ベンジャミン・フランクリンにロンドンで会って新しい電気科学における実験を行うように勇気づけられました。 その 1 年後にプリーストリーは「The History and Present State of Electricity」を著して有名となります。その中で彼は炭は導電性であることと、電気と化学的変化の間に関連性があること発見しました。 彼の興味はますます化学へと変化していきます。 そして「気体 (gases)」と当時呼ばれていた「空気（airs)」を研究し始めます。

1774 年 8 月 1 日に彼の最も有名な発見がなされます。彼はガラス容器の中で赤い「calx（灰)」である酸化水銀を直径 300mm のレンズを用いて太陽熱で加熱していました。そして銀色の水銀の水滴が赤い「calx（灰)」の中に現れ始めるのを見るのと同時に分解した「calx（灰)」が色のない気体を放出していることに気づきます。 プリーストリーは気体をフラスコに集め、その中でロウソクに火を灯しました。 彼はその時に見たロウソクの燃えている有様を書き残しています。

> 非常に活発な炎と一緒に・・・。しかし、この空気の優れた品質を証明するために私はフラスコにネズミを入れました。 内部の空気量では約 15 分ほどで死ぬはずでしたが、1 時間も生き延びました。

プリーストリーは同時代のシェーレと同様にフロギストン理論を信じていたために彼の科学的判断がぼやける結果となりました。 彼は発見した「新しい気体」を燃焼する物質が瞬く間に燃えたことから「脱フロ

ギストン化された空気」と名付けました。 これは物質の有するフロギストンが急速に放出された空気という意味でした。彼は燃焼あるいは生命を維持することができなくなる時に普通の空気はフロギストンで満たされたと信じていました。

プリーストリーが 1774 年の暮れにパリを訪れている間に「脱フロギストン化された空気」の発見は当時の偉大な化学者であるアントワーヌ＝ローラン・ド・ラヴォアジエへと引き継がれました。そして 1775 年における彼の発見は「Experiments and Observations on Different Kinds of Air」として出版されて酸素の発見者として公に認められるようになりました。

プリーストリーは植物の成長には光が重要であること、緑色植物の成長過程では「脱フロギストン化された空気」が放出されることを観察しましたが、これは他の科学者による光合成の研究を一層系統的に行うための基礎となりました。

プリーストリーの急進的で自由な論理的思考とフランス革命への彼の支持は英国の大衆を怒らせることになりました。バスティーユ牢獄陥落（1791 年 7 月 14 日）の 2 周年目に金で雇われた暴徒は彼の家を破壊し、彼の研究所と教会も略奪しました。

プリーストリーは難を逃れ、それから 3 年後の 1794 年に米国のペンシルバニア州ノーサンバーランドに落ち着きました。 彼は生涯をそこで過ごして 1804 年 2 月 6 日に逝去しました。 彼はラヴォアジェが提唱したフロギストン理論の反証を生涯認めることなく、最後のフロギストン理論支持者としてその生涯を閉じました。

3.4　アントワーヌ＝ローラン・ド・ラヴォアジエ

Antoine-Laurant de Lavoisier
with his wife Anne-Marie

アントワーヌ＝ローラン・ド・ラヴォアジェは 1743 年 8 月 26 日にパリの経済的に恵まれた上流階級の家庭に生まれました。　彼の祖父と父は成功した弁護士であって母は経済的に恵まれた法廷弁護士の娘でした。母はアントワーヌが 5 歳の時に世を去り、彼は祖母の家で母の姉で独身の叔母のマリーにより育てられました。二人の女性はアントワーヌをたいへん甘やかして、金銭面でも恵まれた環境で育ちました。

11 歳になった時には当時フランスで最高の教育機関であったコレージュ・マザランに通っていました。

17 歳になったラヴォアジェは世界最古の大学であるソルボンヌの法学校に進学して、21 歳で法学士として卒業し、1 年後には法律家としての資格を得ました。

ラヴォアジェは法学校を修了した後に科学を選択して、天文学、数学、植物学、地質学、錬金術（当時まだ化学は学問として認められていませんでした）のコースに進みました。彼は大都市の街頭照明についての最良の方法という論文で王立科学協会の会長より金メダルを授与されて当初から科学界で知られる存在となっていきました。 25 歳の時に彼は王立科学協会のメンバーとなりました。 ラヴォアジェはおそらく当時最も教育を受けた人物の一人であって、経済的に恵まれていたこともあって生活のために金銭を稼ぐ必要もありませんでした。

若いラヴォアジェは新しく勃興し始めた「化学」に興味を持つようになります。 彼は化学の不思議さに魅了されていきます。当時「化学」は揺籃期であって水銀から金を造り出す錬金術の領域から脱していませんでした。そして、アリストテレスの提唱した 4 物質 - 水、土、空気、火に支配された状態でした。

ラヴォアジェは化学調査に初めて定量化の手法を取り入れたことと、化学反応における物質の保存の原理を公式化し、元素と化合物の区別を明らかにして現代に続く化学命名法を考案したことによって近代化学の父となりました。

彼は一つの領域における先駆者というだけでなく、わずか 50 年の生涯において現代的な化学へのアプローチを見出す一方、フランス政府のトップレベルの公務を行う人物でもありました。気球飛行の技術的進歩、フランスの鉱物地質図の作成、街路照明技術、パリの水道水供給、重火器用火薬の効率と質量、モデル農場の造成など、多くのことに貢献しました。また、彼はフランス全土の度量衡統一を計る委員会の会員にも任命されていました。この委員会の報告は現代のメートル法導入へとつながります。

1768 年に政府の徴税機関の徴税請負人となって 1788 年に税制改正を行いました。同年パリ周囲に壁を巡らして税関作業をより効率的に行えるようにしました。この判断は彼の生涯で最悪のものとなってしまい、下層階級は彼を非常に憎悪するようになりました。

1772 年に様々な化学的調査の後にラヴォアジェは当時議論されていた「燃焼」の問題により多くの注意を払うようになります。限定された空気を入れた密閉容器に鉛を入れて加熱する試験を主導します。加熱の最初の段階では鉛表面に酸化鉛（calx（灰））が形成されますが、その段階で加熱を停止します。ラヴォアジェはすべての装置（鉛、酸化鉛、空気、その他）の重さを測定して、加熱前と加熱後では重さがまったく変わらないことを知りました。

彼はまず鉛の重さを測って次に酸化鉛を測りましたが、酸化鉛は明らかに鉛より重いことが分かりました。もし金属の質量が上がったのならば、容器内の他の物質の重さが同じ分だけ減ったことになりますが、それが空気でした。

ラヴォアジェの試験は金属が灰（calx）になるときにフロギストンという物質の喪失はないということを証明しました。この試験は質量を持つ物質が金属に結合するという事実を示していましたが、その物質は空気を構成するある種の物質であると考えられました。

1774 年にプリーストリーがパリを訪問しました。そして、ラヴォアジェに実験を見せて彼が発見した新しい気体「脱フロギストン化された空気」を説明しました。プリーストリーが「脱フロギンストン化された気体」を見せていたときにラヴォアジェは即座にこの発見が広範囲な重要性を持つことを察しました。プリーストリーがイギリスに帰った直後にラヴォアジェは水の入った容器に蝋燭を浮かべる試験を行います。蝋燭の上からガラスの容器を被せます。蝋燭が燃えている時に被せた容器内に容器の高さの 1/5 まで水面が上がることを確認します。このことは空気は明らかに 2 種の気体が 1 対 4 の比率で構成されていることを意味しています。燃焼時に消費された 1/5 の気体はプリーストリーの語った「脱フロギストン化された空気」です。この実験を通じてラヴォアジェは燃焼とは化学反応であって、物質を新しく発見された気体と結合させるものであることを実証しました。こうして彼は「フロギストン理論」を反証して、正しい化合物質の分析の道を開きました。

ラヴォアジェはこの新しい気体を「酸素」と改名しました。これはギリシャ語の「Oxy」に由来し、「酸」と「gen（generator）」の二つの単語から成る造語です。「gen」は「発生機」あるいは「生産機」の意味を持っています。ただし、ラヴォアジェは誤って酸素はすべての酸に存在すると考えていました。

1789 年 7 月 14 日にバスティーユからフランス革命の嵐が始まってラヴォアジェは厳しい状況に追い込まれていきます。 彼は科学者として啓蒙された改革を促進するために誰もなし得なかったことを実現しました。その一方で彼は体制側の人間であって旧体制の象徴でもありました（王立科学アカデミーの会員と徴税請負人であった）。彼は革命の中で 4 年間生き抜くことができましたが、1793 年 11 月テロが最高潮に達する最中に革命派に拘束されます。そして、1794 年 5 月 8 日にラヴォアジェは革命裁判にかけられ、死刑判決を受けて即日斬首されました。

ラヴォアジェ処刑の報を聞いた彼の友人であるフランスの高名な数学者ジョゼフ＝ルイ・ラグランジュの言葉が残されています。「頭を切り落とすのはわずか 1 秒しか掛らないが、彼のような人物を得るには百年は待たなくてはならない。」

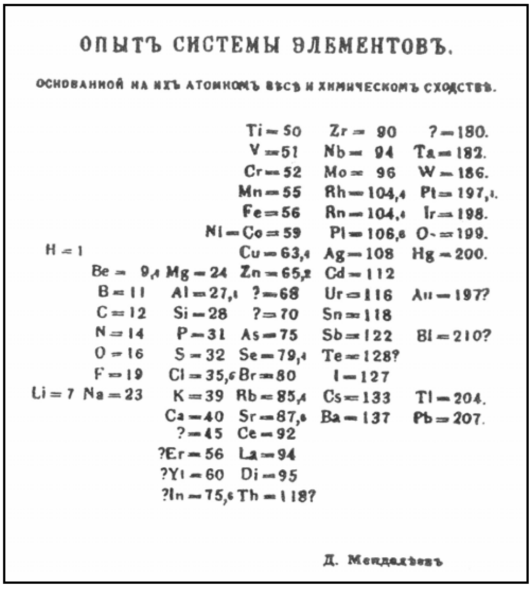
4.　元素周期表

1869 年初頭にロシアの化学者ドミトリ・イヴァーノヴィチ・メンデレーエフは歴史的な著作となる「A Suggested System of the Elements」を出版します。この著作には当時の化学者のために導入された最初の元素周期表が掲載されていました。メンデレーエフは元素の特徴と原子量の間にある関係を明確に確立したのです。

Dmitri Mendeleyev

メンデレーエフの言葉が以下のように記されています。

質量と化学元素の結合のためには何らかの互いに結び合おうとする要因がなければならない。物質の質量は究極的に原子によって表現される。元素個々の性質と原子量との間には基本的な依存性が存在するはずである。しかし、考察や試みなくしては何も発見されることはない。私は原子量を有する元素を観察して記録し始めた。そして、私はすぐに元素の性質は原子量に周期的依存性があるを確信した。私はいくつかの不明瞭な点について疑問があったにもかかわらず、この規則の一元性を一度も疑ったことはない。何故ならそれは偶然の産物ではあり得ないからである。(Principles of Chemistry　ドミトリ・メンデレーエフ　1868 年)



ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

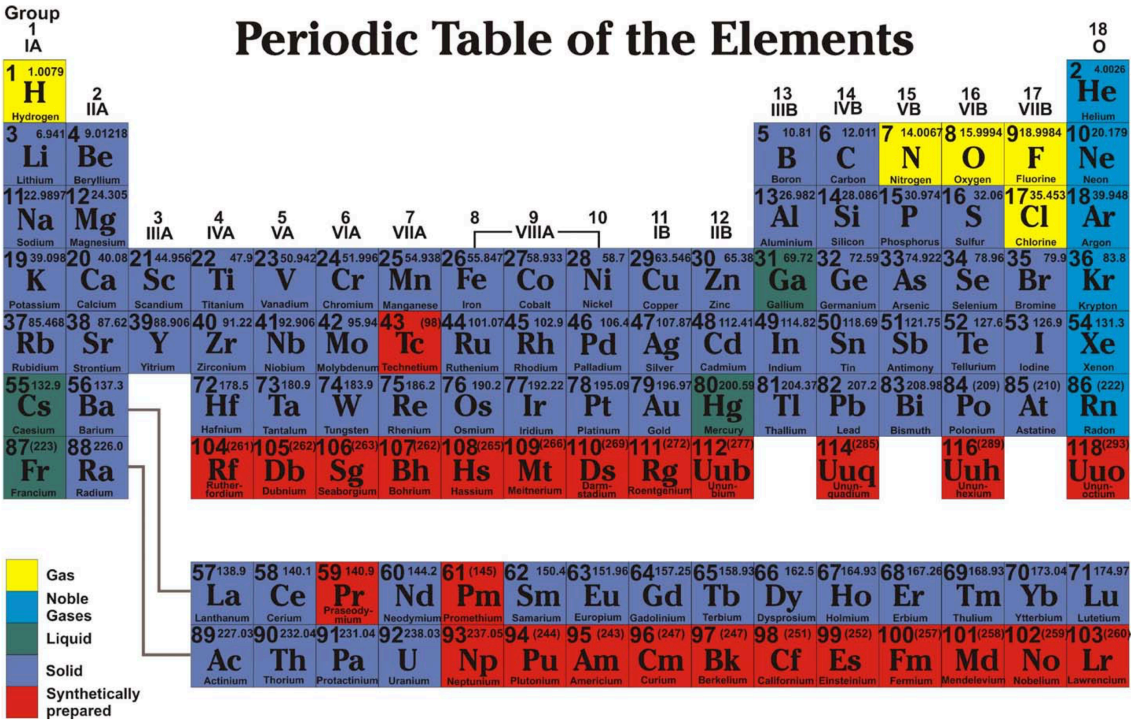
		Ti=50	Zr=90	?=180.	
		V=51	Nb=94	Ta=182.	
		Cr=52	Mo=96	W=186.	
		Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4.	
		Fe=56	Rn=104,4	Ir=198.	
		Ni=Co=59	Pl=106,6	Os=199.	
H=1		Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.	
Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112		
B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?	
C=12	Si=28	?=70	Sn=118		
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127		
Li=7 Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.	
	Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.	
	?=45	Ce=92			
	?Er=56	La=94			
	?Yt=60	Di=95			
	?In=75,6	Th=118?			

Д. Менделѣевъ

The Original Periodic Table of the Elements

The Dmitr Mendeleyev Statue in St. Petersburg, Russia

現代の元素の周期表は陽子（プロトン）の増加に従って水平方向に左から右へと表記されています。元素は 18 の列に分割されて族として分類されています。各々のグループを下方向にたどっていくと各々の元素の原子は最外端の殻がすべて同じ構造を持っています。しかし内殻の数が増えていくとグループ内の元素は同一の化学的挙動を示します。2008 年現在においては 115 の元素が周期表に記載されていて、最新の 4 個についてはまだ名前がつけられていません。



5. 大気圧

ここまでは酸素の発見とその性質について説明してきましたが、ここからは空気中の酸素と酸素が液体に溶け込む現象について述べていきます。

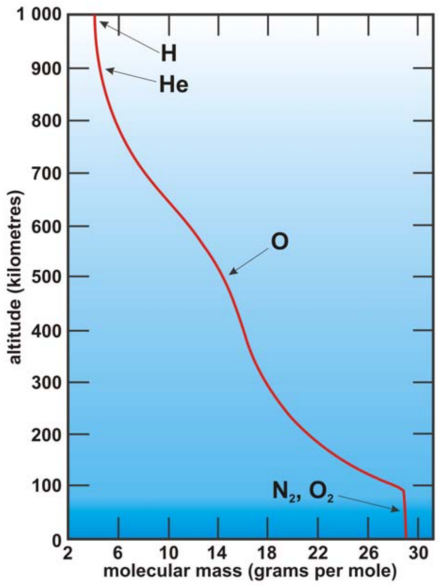
5.1 溶存酸素とは

水に溶けた状態の酸素（O_2）のことを溶存酸素と呼びます。これは水分子（H_2O）のような酸素と結合した分子とは異なったものです。水中の酸素量は大気の酸素の「分圧」と「水の温度」に依存しています。この酸素の「分圧」という言葉を理解するには、まず大気圧を理解する必要があります。地球の大気の圧力、すなわち大気圧はあらゆる流体と同様に高度(深度)とともに変化します。しかし、地球の大気についてはいささか複雑な事情があります。何故なら、大気密度は高度によって大きく変化しますが、大気には明確に規定できる上面がないために大気柱の高さを明確に測定することができないからです。

5.2 大気

大気は地表～数千 km までの高度まで存在して太陽風と徐々に合流します。 大気中の空気は複数の気体、すなわち、水蒸気、微量固体、懸濁液中の液体粒子の混合物からなっています。下部大気圏(高度 0～100km)の大部分は大気中に存在する分子の平均数を基にして、窒素（N_2）と酸素（O_2）が主となる組成であり、窒素は 0.78、酸素は 0.21 の相対的関係を持っています。

下部大気の空気の平均分子の質量は 28.97g/mol と考えられています。この値は N_2（28）と O_2（32）の間に位置する値であり、微量の水、アルゴン、二酸化炭素およびその他の微量な化合物が含まれています（次項の大気の組成表参照)。



この大気圏の組成は平均密度（単位体積当たりの平均質量）によって測定されます。左図からわかるように空気の平均密度（28.97g/mol）は地表から高度約 100km まで大きく変化することはありませんが、100km を越えると次第に下降して、1000km では 3g/mol 以下になります。

地球表面上の高度 100km までのほぼ均一な状態は分子運動の結果であり、かつ特定種類の分子とその周囲に存在する分子との衝突頻度が高い結果として生じています。

この状態を簡単に説明すると、地球表面近くでは 1 個の酸素

分子（O_2）が１個の窒素分子（N_2）に平均 10^{-9} 秒に１回の割合で衝突している計算になります。高度 100km では 10^{-3} 秒になって衝突頻度が著しく減少しています。これは分子量の差によって分子が重力の影響を受けるためです。 重い気体ほど重力によって地球表面近くに囚われ、軽い気体は自由に上昇していきます。地表 100km 上空までは酸素分子（O_2）と窒素分子（N_2）が多く存在しますが、100km を超えると酸素（O）が多くを占めます。 高度 500km まではゆるやかに酸素（O）の比率が減少していって、高度 500～600km ではヘリウム（He）に占められます。 そして、高度 1000km 以上ではほとんど水素（H）だけになります。

表１　大気組成表

Composition of the Atmosphere

Species		Relative Abundance (ppb by volume)	Source
N_2	Nitrogen	$7{,}81 \times 10^8$	biologic
O_2	Oxygen	$2{,}09 \times 10^8$	biologic
H_2O	Water	10^6 - 10^7	physical
Ar	Argon	$9{,}34 \times 10^6$	radiogenic
CO_2	Carbon Dioxide	$3{,}5 \times 10^5$	biologic industrial
Ne	Neon	$1{,}8 \times 10^4$	interior
He	Helium	$5{,}2 \times 10^3$	radiogenic
CH_4	Methane	$1{,}6 \times 10^3$	biologic
Kr	Krypton	$1{,}0 \times 10^3$	interior
H_2	Hydrogen	$5{,}0 \times 10^2$	biologic photochem.
N_2O	Nitrous Oxide	$3{,}0 \times 10^2$	biologic industrial
CO	Carbon Monoxide	$1{,}0 \times 10^2$	photochem. industrial
SO_2	Sulphur Dioxide	$< 10^2$	industrial photochem.
O_3	Ozone	$< 10^2$	photochem.
Xe	Xenon	9×10^1	interior
NO	Nitric Oxide	variable	industrial biologic
NO_2	Nitrogen Dioxide	variable	industrial biologic
NO_x	Nitrous Gases	variable	industrial biologic
CH_3Cl	Methyl Chloride	$6{,}0 \times 10^{-1}$	biologic
CCl_2F_2	Halogenated Methane	$2{,}9 \times 10^{-1}$	industrial
CCl_3F	Halogenated Methane	$1{,}7 \times 10^{-1}$	industrial
CCl_4	Carbon Tetrachloride	$1{,}2 \times 10^{-1}$	industrial
CH_3CCl_3	Methyl Chloroform	$9{,}8 \times 10^{-2}$	industrial
CF_4	Carbon Fluoride	$7{,}0 \times 10^{-2}$	industrial
CH_3Br	Methyl Bromide	$1{,}0 \times 10^{-2}$	biologic industrial

大気圧とは特定の地表面から上空に伸びる全大気成分で構成された柱（はしら）の単位面積当たりの圧力です。 この柱は空気を構成する各々の気体すべての「分圧」の総和で構成されています。

大気柱を正確に測定することが不可能ということはすでに述べた通りですが、以下の式では 2 つの高度の間における圧力の違いを概算することができます。

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot \Delta h \qquad (1)$$

P=大気圧

ρ =空気柱の密度

g=重力加速度

h=空気柱の高さ

測定する場所の大気圧は気象条件によってわずかに変動しますが、海面上の大気圧の平均値は、

$$1.013 \times 10^5\ N/m^2 \qquad (2)$$

一般的な他の圧力単位の定義では atmosphere（atm）があります。

$$1\ atm = 1.013 \times 10^5\ N/m^2 = 101.3\ kPa\ (=1013hPa)$$

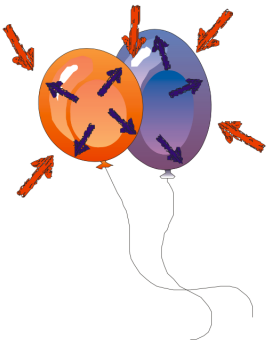
気象学で使用される圧力の単位としては以下のものがあります。

bar

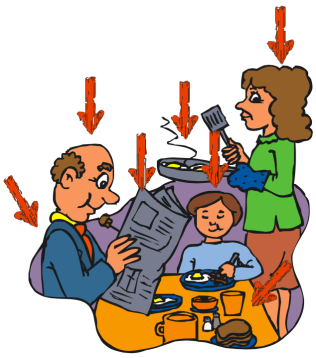
バールは以下のように定義されます。

$$1bar = 1.00 \times 10^5\ N/m^2 = 100kPa\ (=1000hPa) \qquad (3)$$

従って、標準大気圧は 1bar より若干高めになります。

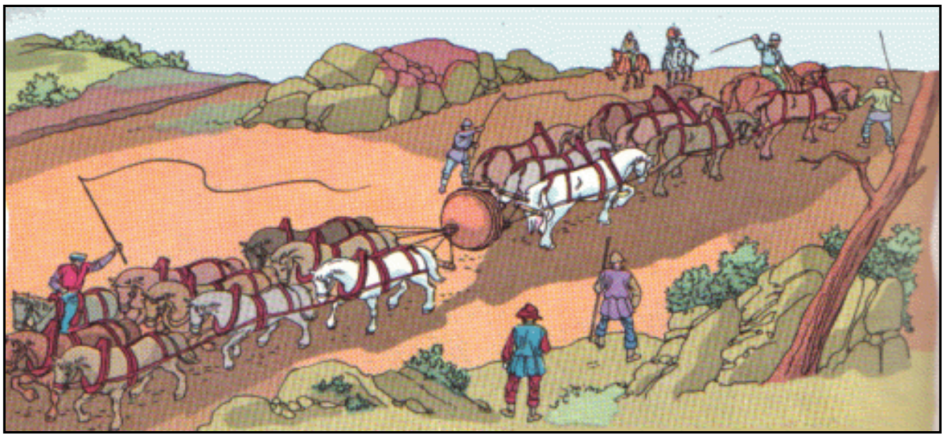


大気の重量から発生する圧力は人類を含めて地球上に存在するものすべてに等しく影響を及ぼします。1bar の圧力は 10m の高さの水柱を表していますから、非常に高い圧力が人体に加わっていることがわかります。人類は表面にかかるこの高い圧力にどのように対応しているのでしょうか。



それは生きた細胞のメカニズムがその内部の圧力を調整して、内圧が外圧にほぼ等しい状態に保つような働きをするからです。　例えば、風船の内圧はその外圧（大気圧）よりわずかに高い状態を保っているということと同様です。

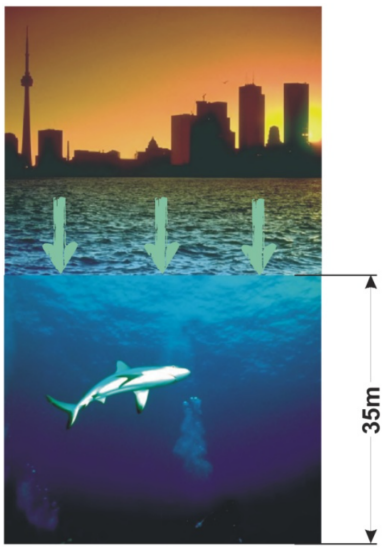
ドイツの物理学者、技術者、そして哲学者であるオットー・フォン・ゲーリケ（1602～1686 年）は 1663 年に人体に加わる高い大気圧を示すための実験を行いました。
彼は強固なフランジ付の断面同士がぴったり合わさる 2 個の銅製の半球を用意しました。その接合部はネジなどで固定されている訳ではなく革製のガスケットを挟んでいました。　2 個の半球はガスケットを挟んでひとつの球体になっていました。 球体の直径は約 355mm でした。 ゲーリケは球体に取り付けられたバルブを使って徐々に球体内の空気を抜いていきました。 すると、球体には大気圧がその表面に加わっている状態となって半球同士が圧力だけで押さえつけられた状態となりました。
そして、8 頭の馬をそれぞれの半球に繋いで半球を外せるかどうか引張り試験を行いました。 合計 16 頭の馬をもってしても球体を分離することはできず、大気圧の高さを示すことができました。 馬を外して球体のバルブを開き、真空となっていた球体内に空気が流れ込むと球体は簡単に 2 個の半球に分離しました。



この有名な実験はドイツのレーゲンスブルクでフリードリッヒ三世の御前で行われました。

6.　大気圧と水圧

パスカルの原理より、地球の大気から発生する圧力は流体を含む地球上に存在するものすべてに対して影響を及ぼします。 流体表面にかかる圧力は流体を通じて接触している物体に伝わります。



例：海面から 35m の深さの水圧はどれくらいになるか。

$P = \rho \cdot g \cdot h$

$= (1000 kg/m^3) \times (9.8 m/s^2) \times (35 m)$

$= 343000\ N/m^2$

$= 343.00\ kPa$

実際の水深 35m における全圧力は上記の値に水面に加わっている圧力である大気圧を加える必要があります。

すると、全圧力は以下の数値となります。

343.00 kPa + 101.3kPa = 444.30 kPa

パスカルの原理はフランスの哲学者、科学者であるブレーズ・パスカルによる一般的な原理の一例にすぎません。 パスカルの原理は以下の文に示される通りです.

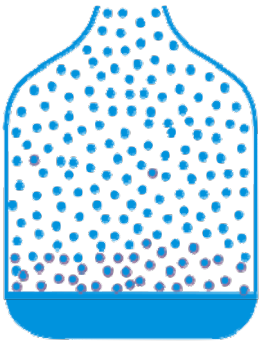
密閉容器中の流体は受けた圧力をそのままの強さで流体の他のすべての部分に伝える。

表２　異なる圧力単位間の変換係数一覧

In Terms of 1 Pa = 1 N/m²	Related to 1 atm
1 atm = 1,013 • 10⁵ N/m²	1 atm = 1,013 • 10⁵ N/m²
= 1,013 • 10⁵ Pa = 101,3 kPa	
1 bar = 1 000 • 10⁵ N/m²	1 atm = 1,013 bar
1 dyne/cm² = 0,1 N/m²	1 atm = 1,013 • 10⁶ dyne/cm²
1lb/in² = 6,90 • 10³ N/m²	1 atm = 14,7 lb/in²
1lb/ft² = 47,9 N/m²	1 atm = 2,12 • 10³ lb/ft²
1cm-Hg = 1,33 • 10³ N/m²	1 atm = 76 cm-Hg
1mm-Hg = 133 N/m²	1 atm = 760 mm-Hg
1 torr = 133 N/m²	1 atm = 760 torr
1mm-H_2O (4 °C) = 9,81 N/m²	1 atm = 1,03 • 10⁴ mm-H_2O (4 °C)

7.　飽和水蒸気圧

空気は通常は水蒸気（気化した水）を含んでいます。 それは主に蒸発によって発生して、「蒸発」の過程は気体分子運動論によって説明できます。 液体中の分子は様々な速度で動き回っています。これらの分子間には強力な引力があって、その引力によって液相を保っています。 しかし、液体の表面近くでは分子は、液体を飛び出そうとします。速度が十分早い場合には分子は液体から飛び出て気体の状態になります。分子の速度があまり速くない場合には他の分子との間の引力によって液体表面へと引き戻されます。
ある一定量の分子の持つ運動エネルギーがある量を超えた時に分子は温度の上昇を伴って気体の状態へ移行します。



密閉したガラス瓶中に水（あるいは他の液体）を少し入れます。そして内部から空気を抜きます。最も速く動く分子は瞬く間に瓶上部の空いた空間へと蒸発します。蒸発して気体になった分子の一部は液体の表面に当って液体へ戻りますが、これは結露現象の一種です。
水蒸気における分子の数は水蒸気になる分子の数と水に戻る分子の数が等しくなる時間まで増えていきます。この平衡状態を飽和と呼びます。
液体表面上の分子が気体状態へとなる数と、液体となる分子の数が平衡した状態の時の水蒸気の圧力は以下のように定義されます。

飽和蒸気圧

飽和蒸気圧力は容器の体積には依存しません。体積を急激に減少した場合には蒸気の状態の分子密度は一瞬の間は増大しますが、余剰となった分子は液体へ戻って平衡状態になります。この状態は体積の減少以前の飽和蒸気圧力と同じ値になります。

あらゆる物質の飽和蒸気圧は温度に依存します。より高い温度ではより多くの分子が液体から気体へ飛び出すのに十分な運動エネルギーを持ちます。従って、高い温度ではより高い圧力で平衡状態が保たれるようになります。

表３　温度による水の飽和蒸気圧

水の飽和蒸気圧力		
温度	飽和蒸気圧力	
(℃)	Torr（=mmHg）	kPa（=1000N/m^2）
-50	0.030	0.004
-10	1.95	0.26
0	4.58	0.611
5	6.54	0.872
10	9.21	1.23
15	12.8	1.71
20	17.5	2.33
25	23.8	3.17
30	31.8	4.24
40	55.3	7.37
50	92.5	12.3
60	149	19.9
70	234	31.2
80	355	47.3
90	526	70.1
100	760	101
120	1489	199
150	3570	476

8.　分圧

8.1　ドルトンの法則

ジョン・ドルトンは英国カンバーランドのイーグルスフィールドで 1766 年の 9 月 6 日に生まれました。彼はクエーカー織りを営む一家の息子でした。 彼はわずか 12 歳のときにカンバーランドのクエーカーの学校を担当して 2 年後にはケンダルの学校で弟と共に教鞭をとっていました。 26 歳でマンチェスターの長老派大学で公式に数学と自然哲学の教師になりました。 その後、彼は 1800 年まで教師の職に就いて、マンチェスター文学哲学協会の秘書になるために辞任しました。 彼は教師を辞めた後も数学と化学の家庭教師として働いて 1844 年の 7 月 27 日に世を去りました。
ドルトンは原子の仮説を科学理論へと変えたことと、原子論の復活によってよく知られています。
「各元素はすべてが似ていて、同じ原子量を持つ小さな不安定な粒子と原子で構成されている。異なる元素は異なる重みの原子を持っている。」

世紀が変わるころ、ドルトンの興味は化学へ移りますが、それまでは化学的調査についてはまったくの素人でした。 1801 年の初期の研究である気体についての研究は分圧の法則へと発展して、いわゆるドルトンの法則として知られるようになりました。

ドルトンの法則

> 気体または蒸気の混合物の全圧は個々の気体成分の分圧の合計に等しい。すなわち、各気体成分が単独で存在して気体混合物と同じ体積を占める場合には各気体成分が及ぼす圧力の合計である。

この法則はあくまで理想気体でのみ成立するという制限があります。 異なる気体間で発生する化学的相互作用については想定されていません。
理想気体とは、分子が無視できる空間を占めて、分子間に無視できる力を有するような分子からなる仮想気体です。(または、体積を持たずに分子間に特別な反発力や吸引力が働かない仮想気体とも表現できる。)
この定義は分子と容器の壁の間または分子と他の分子の間のすべての衝突は完全に弾性的であって、分子は並進運動エネルギー以外のエネルギーを蓄える手段を有しないことを示しています。

ドルトンの法則は十分に低い圧力と高い温度の条件下ではほぼ実存する気体に対して有効です。
幸いに溶存酸素の測定においては最大 600kPa まではドルトンの法則を用いることができます。

8.2　酸素の分圧

大気は酸素を含む複数の気体の混合物です。ドルトンの法則によれば大気の圧力は個々の気体のすべての蒸気圧力の総和ということになります。　総気圧に対する各種の気体の圧力寄与は「その気体の分圧」と呼ばれます。

乾燥した大気は 78.1%の窒素（N_2）と 20.95%の酸素（O_2）の体積比で構成されています。　従って、大気圧の 78.1%は N_2 の分圧に、20.95%は O_2 の分圧に対応します。

海面における 101.3kPa の大気圧は

酸素の分圧　P_{OXYGEN}=21.22kPa=101.3kPa x 0.2095 (酸素の濃度比率)

窒素の分圧　$P_{NITROGEN}$=79.12kPa=101.3kPa x 0.781(窒素の濃度比率)

酸素の分圧は以下の式から求めることができます。

$$P_{OXYGEN}=X_{OXYGEN}・P_{AIR} \qquad (4)$$

X_{OXYGEN} = 0.2095（20.95%　空気に含まれる酸素分子の体積）

P_{AIR} = 絶対大気圧

8.3　絶対圧力

絶対大気圧は高度に依存します。　海面の絶対大気圧は 101.3kPa で 100m 毎に 1.2kPa 低下します。

この関係は気圧高度方程式により定義されています。

$$P_a=P_s・10^{(-a/c)} \qquad (5)$$

P_a = 高度 a における絶対大気圧（kPa）

P_s = 海面上における絶対大気圧（101.3kPa）

A = 海面からの高度（km）

C = 定数（18.4km）

表 4　高度と大気圧の関係

0m	101.3 kPa	1200m	87.2 kPa
200m	98.8 kPa	1400m	85.0 kPa
400m	96.4 kPa	1600m	82.9 kPa
600m	94.0 kPa	1800m	80.9 kPa
800m	91.6 kPa	2000m	78.9 kPa
1000m	89.4 kPa		

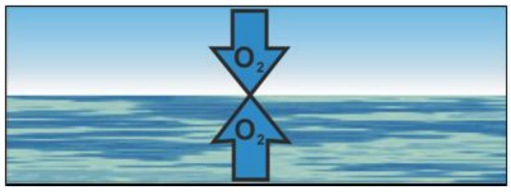
9.　水中の酸素濃度

酸素を含まない水が大気に触れた時に水は酸素分子（及びその他の気体）を大気から引き込んで最終的に飽和します。　すなわち、水は他の固体あるいは液体を溶かすように気体の酸素も水に溶かしこんでいくということです。　そして、この可溶性は温度に依存します。

固体と液体を水に溶かす場合には可溶性は温度上昇とともに上がります。
気体を水に溶かす場合には可溶性は温度上昇とともに下がります。

温度上昇はすべての気体分子に運動エネルギーを与えます。　幾つかの気体分子は水から飛び出して空気に戻るようになります。　例えば、ビールが温まってくるとガスが抜ける、夏は魚が水面より深いところに移動するといった現象は表面の温まった水から溶存酸素が大気に飛び出して酸素が欠乏するからです。

水中の溶存酸素は大気中と同じように水中で分圧を生じます。　水と空気の相境界では酸素分子が水に入る、あるいは水から出ていく動きがあります。この動きは水中における酸素分子の分圧と水面上の空気における酸素分子の分圧が釣り合った時に止まり、水中は酸素が飽和することによって平衡状態は水と空気の境界で達成されます。



P_{O_2}（水）= P_{O_2}（空気）　　(6)

この状態は水面上の空気の酸素分圧が水中の酸素の最大分圧と平衡しているように見えますが、実際は酸素分子だけが水から飛び出るだけではなく、水の分子も水から飛び出していきます。　さらに窒素分子やアルゴン分子なども飛び出してきます。　従って、全分圧は空気中に含まれるすべての気体および水蒸気の間に広がったものになります。　酸素の体積濃度（20.95%-vol）は影響を受けることはありませんが、水と空気の相境界より上の空気は空気が水蒸気飽和するように常に湿った状態になります。
湿った空気は乾燥空気と異なった振る舞いをします。　以前に使用した分圧の式（4）は乾燥空気が前提となっていますので、そのまま計算すると誤差を生じてしまいます。

$$P_{OXYGEN} = X_{OXYGEN} \cdot P_{AIR} \qquad (4)$$

水蒸気を含んだ状態の空気を式にすると以下のようになります。

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot (P_{air} - P_{water}) \qquad (7)$$

P_{O_2} = 水蒸気が飽和した状態の酸素の分圧

X_{O_2} = 0.2095　乾燥空気の酸素の体積比率

P_{air} = 全大気圧

P_{water} = 水蒸気の分圧

温度と飽和水蒸気圧力の関係は 20 ページ表 3 に示された通りで、酸素分圧には温度依存性があります。

例：海面上の 20℃の飽和水蒸気を含む空気の酸素分圧を求めてみます。

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot (P_{air} - P_{water})$$
$$= 0.2095 \cdot (101.3-2.33)$$
$$= 0.2095 \cdot 98.97$$
$$= 20.73\text{kPa}$$

この値は乾燥空気における酸素の分圧 21.22kPa より 2.3%も低い値です。　方程式（7）では酸素が飽和した水における酸素分圧を kPa で計算しています。しかし、産業現場では酸素濃度は mg/l あるいは ppm が kPa の代わりによく使われるので、分圧から濃度への変換においてはヘンリーの法則を用います。

（液体における酸素濃度はその液体の酸素の可溶性に依存して、大気の酸素分圧に対して比例した関係を有する。）

英国人の医師であり化学者であったウイリアム・ヘンリー（1775～1836 年）は 1803 年に以下のように記しています。

> 温度を一定に保った状態で液体中に溶ける気体重量は化学作用が起こらない限りは気体が液体に及ぼす圧力に比例する。

ヘンリーの法則はある温度と圧力で 1 リットルの水に溶け込む気体の体積（リットル）を求める法則です。

$$S = P/P_N \cdot \alpha$$

S = 気体の可溶性（体積）

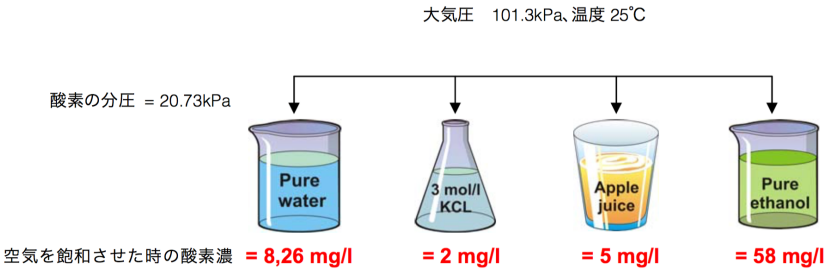
P = 気体の分圧

P_N = 大気圧（101.3kPa）

α = 吸収係数（単位無し）ブンゼンの吸収係数

酸素が飽和した水の場合には P は水蒸気が飽和した空気の酸素の分圧に置換する必要があります。

吸収係数 α は測定する液体毎に異なるので、同じ酸素分圧の下では異なる液体は異なる溶存酸素濃度を有することになります。



吸収係数 α には温度依存性があります。

表 5　水に溶ける酸素における吸収係数とその温度

℃	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
α	48.90	42.86	38.02	34.15	31.03	28.44	26.16	24.40	23.06	20.90

ヘンリーの法則で酸素のモル質量（M_{O_2}）とモル体積（V_{O_2}）から水の飽和酸素濃度（mg/l）に換算することができます。

$$C_{O_2} = \frac{X_{O_2} \cdot (P_{air} - P_{water})}{P_N} \cdot \alpha \cdot \frac{M_{O_2}}{V_{O_2}} \quad \text{mg/l} \qquad (9)$$

C_{O_2} = 飽和酸素濃度

X_{O_2} = 0.2095　乾燥空気の酸素の体積比率

P_{air} = 全大気圧

P_{water} = 水蒸気の分圧

P_N = 大気圧　101.3kPa

α= 吸収係数（ブンゼンの吸収係数）

M_{O_2} = 酸素のモル質量（32g/l）

V_{O_2} = 酸素分子のモル体積（22.4l/mol）

温度の異なる点における飽和酸素濃度の値と異なる圧力は溶存酸素センサーの校正において重要な要素となるので、飽和酸素濃度表にまとめられています。　基本的にこの表の数値は計算から求めることができない経験値です。

大気中の酸素濃度は大気圧と温度に依存するために安定した空気圧と様々な温度の空気の飽和水の試料を作って、それらの酸素濃度を決定しなくてはなりません。　各試料の酸素濃度の決定はヨウ素ウインクラー滴定による測定で行われるために多種の「飽和酸素濃度表」が存在し、わずかに異なる値で現在でも利用されています。

欧州では 1986 年に発行された DIN38 408 表が一般的に利用されています。　参照大気圧は 101.3kPa となっています。　尚、ハミルトンの光学式溶存酸素センサーにおける濃度・温度の測定は DIN 38 408 に基づいています。　測定された温度、入力された大気圧によって飽和酸素濃度が設定されています。

表 6　水における飽和酸素濃度　DIN 38 408 (1986)

Saturated Oxygen Concentration Table acc. to DIN 38 408 (1986)

ϑ in °C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	14.64	14.60	14.55	14.51	14.47	14.43	14.39	14.35	14.31	14.27
1	14.23	14.19	14.15	14.10	14.06	14.03	13.99	13.95	13.91	13.87
2	13.83	13.79	13.75	13.71	13.68	13.64	13.60	13.56	13.52	13.49
3	13.45	13.41	13.38	13.34	13.30	13.27	13.23	13.20	13.16	13.12
4	13.09	13.05	13.02	12.98	12.95	12.92	12.88	12.85	12.81	12.78
5	12.75	12.71	12.68	12.65	12.61	12.58	12.55	12.52	12.48	12.45
6	12.42	12.39	12.36	12.32	12.29	12.26	12.23	12.20	12.17	12.14
7	12.11	12.08	12.05	12.02	11.99	11.96	11.93	11.90	11.87	11.84
8	11.81	11.78	11.75	11.72	11.69	11.67	11.64	11.61	11.58	11.55
9	11.53	11.50	11.47	11.44	11.42	11.39	11.36	11.33	11.31	11.28
10	11.25	11.23	11.20	11.18	11.15	11.12	11.10	11.07	11.05	11.02
11	10.99	10.97	10.94	10.92	10.89	10.87	10.84	10.82	10.79	10.77
12	10.75	10.72	10.70	10.67	10.65	10.63	10.60	10.58	10.55	10.53
13	10.51	10.48	10.46	10.44	10.41	10.39	10.37	10.35	10.32	10.30
14	10.28	10.26	10.23	10.21	10.19	10.17	10.15	10.12	10.10	10.08
15	10.06	10.04	10.02	9.99	9.97	9.95	9.93	9.91	9.89	9.87
16	9.85	9.83	9.81	9.70	9.76	9.74	9.72	9.70	9.68	9.66
17	9.64	9.62	9.60	9.58	9.56	9.54	9.53	9.51	9.49	9.47
18	9.45	9.43	9.41	9.39	9.37	9.35	9.33	9.31	9.30	9.28
19	9.26	9.24	9.22	9.20	9.19	9.17	9.15	8.13	9.11	9.09
20	9.08	9.06	9.04	9.02	9.01	8.99	8.97	8.95	8.94	8.92
21	8.90	8.88	8.87	8.85	8.83	8.82	8.80	8.78	8.76	8.75
22	8.73	8.71	8.70	8.68	8.66	8.65	8.63	8.62	8.60	8.58
23	8.57	8.55	8.53	8.52	8.50	8.49	8.47	8.46	8.44	8.42
24	8.41	8.39	8.38	8.36	8.35	8.33	8.32	8.30	8.28	8.27
25	8.25	8.24	8.22	8.21	8.19	8.18	8.16	8.15	8.14	8.12
26	8.11	8.09	8.08	8.06	8.05	8.03	8.02	8.00	7.99	7.98
27	7.96	7.95	7.93	7.92	7.90	7.89	7.88	7.86	7.85	7.83
28	7.82	7.81	7.79	7.78	7.77	7.75	7.74	7.73	7.71	7.70
29	7.69	7.67	7.66	7.65	7.63	7.62	7.61	7.59	7.58	7.57
30	7.55	7.54	7.53	7.51	7.50	7.49	7.48	7.46	7.45	7.44
31	7.42	7.41	7.40	7.39	7.37	7.36	7.35	7.34	7.32	7.31
32	7.30	7.29	7.28	7.26	7.25	7.24	7.23	7.21	7.20	7.19
33	7.18	7.17	7.15	7.14	7.13	7.12	7.11	7.09	7.08	7.07
34	7.06	7.05	7.04	7.02	7.01	7.00	6.99	6.98	6.97	6.96
35	6.94	6.93	6.92	6.91	6.90	6.89	6.88	6.87	6.85	6.84
36	6.83	6.82	6.81	6.80	6.79	6.78	6.77	6.75	6.74	6.73
37	6.72	6.71	6.70	6.69	6.68	6.67	6.66	6.65	6.64	6.63
38	6.61	6.60	6.59	6.58	6.57	6.56	6.55	6.54	6.53	6.52
39	6.51	6.50	6.49	6.48	6.47	6.46	6.45	6.44	6.43	6.42
40	6.41	6.40	6.39	6.38	6.37	6.36	6.35	6.34	6.33	6.32

Table 6: Saturated oxygen concentration (mg/l) in air saturated water at a water saturated atmospheric pressure of 101,3 kPa and varying temperature

DIN の飽和酸素濃度表は 101.3kPa を大気圧の基準にしています。　従って、実際の大気圧に合わせた飽和酸素濃度を求めるには以下の公式で計算する必要があります。

$$C_{O2(P_{air})} = \frac{(P_{air} - P_{water})}{(P_N - P_{water})} \cdot C_{O2(P_N)} mg/l \qquad (10)$$

$C_{O2}(P_{air})$ = 実際の大気圧における飽和酸素濃度

$C_{O2}(P_N)$ =　101.3kPa、実際の温度における飽和酸素濃度

P_{air} = 実際の大気圧

P_{water} = 水蒸気の分圧

P_N = 標準大気圧　101.3kPa

例：大気圧が 96.2kPa、温度が 20℃の時の飽和酸素濃度を求める場合は

$$C_{O2(P_{air})} = \frac{(P_{air} - P_{water})}{(P_N - P_{water})} \cdot C_{O2(P_N)} mg/l$$

= (96.2-2.33) / (101.3-2.33) ・9.08

= 8.61mg/l

ここまでは水の飽和酸素および水に溶け込む最大の酸素濃度について説明してきましたが、水面上の飽和水蒸気を含む空気も同じく酸素分圧が支配的であるために理論的に同じように説明できます。
しかし、水中の酸素濃度がその飽和レベルよりも高いあるいは低い場合もあり、空気と水との間の酸素分圧の平衡がもはや存在しないような状態であることもあります。　平衡状態にない水であっても酸素濃度が非常に安定している可能性もあります。　それらはもちろんこれから空気中の酸素を失うか、空気から酸素を得るかのどちらかの状態になのですが、この拡散プロセスの進行が極めて遅いことがあります。
このような状態の水の飽和酸素濃度を求めるためには飽和酸素指数 s を使用します。
この飽和酸素指数は実際の酸素濃度と飽和酸素濃度 C_{O2} の比をとって 100%を掛けたものです。

$$s = C / C_{O2} \cdot 100\% \qquad (11)$$

s = 飽和酸素指数

C = 実際の酸素濃度

C_{O2} = 飽和酸素濃度

例：大気圧 98kPa、温度 20℃、酸素濃度 7.12mg/l の場合の酸素濃度指数を計算します。

A）最初に 98kPa における飽和酸素濃度を計算します。

$$C_{O2(P_{air})} = \frac{(P_{air} - P_{water})}{(P_N - P_{water})} \cdot C_{O2(P_N)} mg/l$$

= (98-2.33) / (101.3-2.33)・9.08

= 8.78 mg/l

B）飽和酸素指数を計算します。

s = C / C_{O_2} ・100%

s = 7.12/8.78・100%

s = 81.1%

同体積の水における酸素濃度で温度が異なる場合には異なる飽和酸素指数になることに注意してください。例えば、大気圧はそのままで温度を 35℃とした場合には $C_{O_2(P_N)}$ = 6.94kPa @35℃、水蒸気分圧 P_{water} = 5.81kPa となりますので、$C_{O_2(Pair)}$ = 6.70mg/l。　従って、飽和酸素指数は 106%になります。

10. 溶存酸素測定器

溶存酸素測定器はここまで説明してきた大気圧あるいは人為的に気体を液体に送り込んだ際にその液体に溶け込む酸素分子の濃度を測定して表示します。　従って、溶存酸素センサーを使用する際は必ず液体中（純水）で測定する必要があります。

校正について

ゼロ点については日本工業規格で規格化されている亜硫酸ナトリウム水溶液（100mL の純水に 5g 溶かしたもの）を作ることで容易にゼロ酸素水を作ることができます。

スパン校正

スパン校正は本書に記載されている通りに飽和水蒸気空気において校正を行います。　校正点は以下の測定値と表を使用します。　大気圧は該当地域の大気圧を確認します。

・校正に使用する飽和水蒸気空気の温度：通常はセンサーの温度計を使用します。

・水における飽和酸素濃度と温度の表：DIN 規格飽和酸素濃度表（26 ページ表 6）を使用します。

・大気圧による補正機能が備わっている場合は大気圧を溶存酸素計に入力します。

スパン基準作成方法

容器に水を張って 15 分間ほど放置しておきます。 水と空気の触れる面に飽和水蒸気の相境界が形成されます。 センサーをこの相境界に設置するために液面に触れる寸前までセンサー検知部を近づけます。

この時にセンサー先端を濡らさないよう注意してください。

そのまま 10 分間ほど放置して測定値が安定するのを確認してからスパン校正を行います。