

水素中の微量酸素分析計

Low Concentration Analyzer of Oxygen in Hydrogen

岩 淵 芳 雄*
Yoshio Iwabuchi

内 容 梗 概

この水素中の微量酸素分析計は水電解槽より発生する水素の純度を電氣的に連続指示させるために試作したもので、一種の熱線式熱伝導型ガス分析計である。

その原理、構造を簡単に説明すれば、まず、被検ガスを測定室に導き、次にそれを白金アスベストを充填した燃焼炉へ流して、ここで水素中の酸素を水として除去して得られた純粋の水素を比較室に導いて、被検ガスと純粋の水素との熱伝導率の差を電氣的に検出して被検ガス中の酸素濃度を測定するものである。

一般に熱伝導型ガス分析計では電流、ガス流量、温度および湿度の影響がはいるので、設計製作にあたってはこれらの影響値をできるだけ小さくするように十分注意しなければならない。特に水素中の微量酸素分析計では湿度がもつとも大きい誤差の原因となるので、本装置では特殊の湿度調節室を設けることによつてこの問題を解決し、また熱線としては保護被膜をつけたコイル状の熱線を用い、熱線の触媒作用を防止すると同時に出力の増大を図り、測定範囲 0~1 Vol. % O₂, 精度 ± 0.025 Vol. % O₂ の水素中の微量酸素分析計を完成しえた。

この分析計は現在日立製作所日立研究所金属研究室の電解槽の水素純度測定に使用されており、良好な結果を示している。

1. 緒 言

水電解槽より発生する水素は一般に 99.8 Vol. % 以上の高純度であるのが普通である。しかし、ガス漏洩、隔膜不良、または二次電解などの原因によつて水素純度が悪くなることがあり、これをそのまま放置すると爆発の危険が生じ、また、高純度の水素を必要とするプラントではそのために思わぬ事故が発生する。したがつて水電解槽より発生する水素純度を常に監視し、これらの事故を未然に防止する必要がある。従来この目的のために燃焼式ガス分析計が用いられることがあるが、この方式のものは被検ガスの消費量が大で、かつ、定流量装置が必要となるためその取り扱いに不便を感ずる。そこで筆者は被検ガスと被検ガスを白金アスベストを充填した燃焼炉を通してえられる純粋の水素との熱伝導率を比較する熱線式熱伝導型の水素中の微量酸素分析計を試作し、測定範囲 0~1 Vol. % O₂, 精度 ± 0.025 Vol. % O₂ の分析計を完成することができたので、その構造および性能について述べる。

2. 原 理

混合ガスの熱伝導率はその成分によつて変るので、被検ガスが 2 成分の場合はそのうちの 1 成分を基準ガスとし、これと被検ガスとの熱伝導率の比較から被検ガス中のほかの成分の量を知ることができる。しかして熱伝導率の比較は一般に知られているように次の方法による。

すなわち、金属製のブロックに円筒形の孔を二つあけ、

その一つを被検ガスを流す測定室、ほかを基準ガスを流す比較室とし、おのおのの孔の中心線のところに電氣的、熱的に同一の熱線を張り、これに電流を流して加熱する。この場合熱線から発生する熱量とブロックおよびガスを通じて放散する熱量とが平衡して検出器全体が熱的に定常状態に達するが、このときの熱の放散は輻射、対流、および伝導によつて行われる。しかるに輻射は熱線温度をあまり高くしなければ問題にならず、また、対流は円筒の内径を小さくし、かつ、垂直にすればきわめて微小になるから、熱の放散が大部分伝導のみによつて行われるようにすることができる。このように設計された検出器では熱線の電気抵抗 R は H. S. Carslow の式⁽¹⁾ より求められる。すなわち、

$$R = r_0 l (1 + \alpha T_w) \\ = r_0 l \left[1 + \alpha T_t + \alpha \frac{i^2 r_0}{J k K_0} \left\{ 1 + \left(\alpha - \frac{\beta}{2} \right) \frac{r_0}{J k K_0} + (\alpha - \beta) T_t \right\} \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここに

- r_0 : 熱線の 1cm の 0°C における抵抗 (Ω)
- l : 熱線の長さ (cm)
- α : 熱線の抵抗の温度係数
- T_w : 熱線の温度 (°C)
- i : 熱線に流れる電流
- K_0 : ガスの熱伝導率
- β : K_0 の温度係数
- T_t : ブロックの温度
- J : 熱の機械当量

* 日立製作所日立研究所

$$k: \text{定数} = \frac{\alpha\pi}{\log_e \frac{\rho_t}{\rho_w}}$$

ρ_w : 熱線の半径 (cm)

ρ_t : ブロックの円筒孔の内径 (cm)

しかして、 T_w があまり大きくない場合は { } のなかを 1 と考えて

$$R = \text{Vol} \left(1 + \alpha T_t + \alpha \frac{i^2 r_0}{JkK_0} \right) \dots\dots\dots (2)$$

としても大きい誤りはない。したがって熱線抵抗の増加分は電流の二乗に比例し、ガスの熱伝導率に逆比例すると考えてよい。よつてブロック温度を一定に保ち、かつ、熱線を定電流で加熱すれば、比較室の熱線は常に基準ガス中にさらされているので、その電気抵抗は一定で、測定室の熱線の電気抵抗だけが被検ガスの組成の変化に応ずるガスの熱伝導率の変化に逆比例して変わるから、これらの熱線とほかの二つの固定抵抗とでブリッジを構成しておけばブリッジの不平衡電圧から被検ガスの成分を測定することができる。しかるに実際に熱伝導型の水素中の微量酸素分析計を製作するにあたって裸の白金熱線を使用すると、それが水素と酸素との化学反応を容易にする触媒作用を呈するので、これを防止するため白金線の表面に保護被膜をつけ、また、出力の増大を図るため白金熱線をコイル状にする。このような場合は (2) 式よりえられる結果は実際のものとかなり違ってくるが、大体の目安をつけるのには十分である。

しかして水素中の微量酸素分析計においては基準ガスとして純粋の水素を使用するのが望ましく、従来はあらかじめ水素を比較室に密閉しておく構造のものが用いられているが、この方式では基準ガスと被検ガスとの湿度を一致せしめるのが困難で、そのうえ水素は汚染しやすいため経年変化があり、また、流量の影響が入りやすいので高精度の分析計を製作するのには無理がある。しかし測定室を通つてきた被検ガスを白金アスベストを充填した燃焼炉に導き、被検ガス中の酸素を水素と反応せしめて水として除去してえられた純粋の水素を基準ガスとして比較室に流すようにすれば十分目的を達しうるようにすることができるので、この方法を採用した。

ところで水蒸気の熱伝導率は酸素の約 0.7 倍であるから、測定室と比較室とのガス中の水蒸気が 1 Vol. % 異なるときは酸素 1.44 Vol. % に相当する誤差を生ずる。したがって湿度による誤差を $\pm 0.01 \text{ Vol. } \% \text{ O}_2$ におさえるためには両室の水蒸気分圧の差を $\pm 0.053 \text{ mmHg}$ (30°C で関係湿度 $\pm 0.3\%$) としなければならない。また、測定室と比較室とのガスの水蒸気分圧が同一であつても、その水蒸気分圧の値が変わると被検ガス中の酸素分圧が変わるので、それによる誤差も生ずる。よつて水素中の微量酸素分析計においては被検ガスおよび基準ガスを十分乾

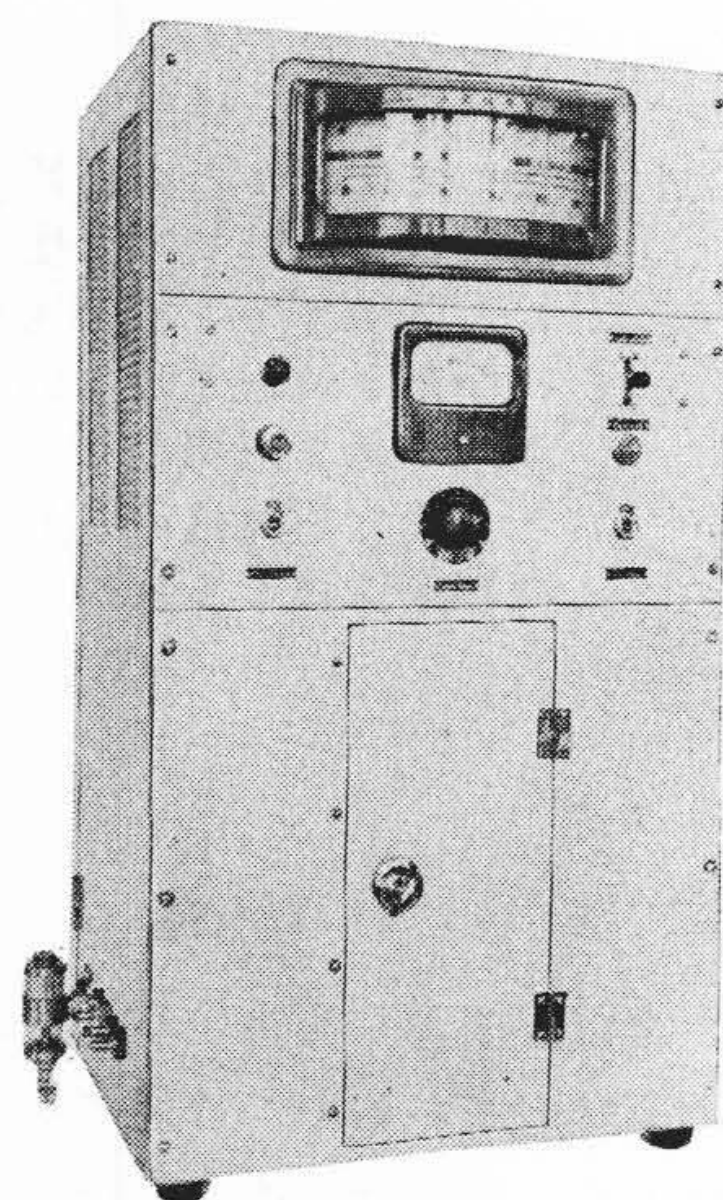
燥するか、または、一定温度のもとで湿度を 100 % に保つて湿度の影響を除去することが必要である。しかし乾燥剤を使用する方式にすると毎日のように乾燥剤を取り替える必要があり、また、乾燥剤としては五酸化燐のごとき強力なる乾燥剤を使用しなければならないため、その取り扱いがめんどうになるので、本分析計では湿度調節室を設けてガスの湿度を一定に保つ方法をとつた。

3. 構 造

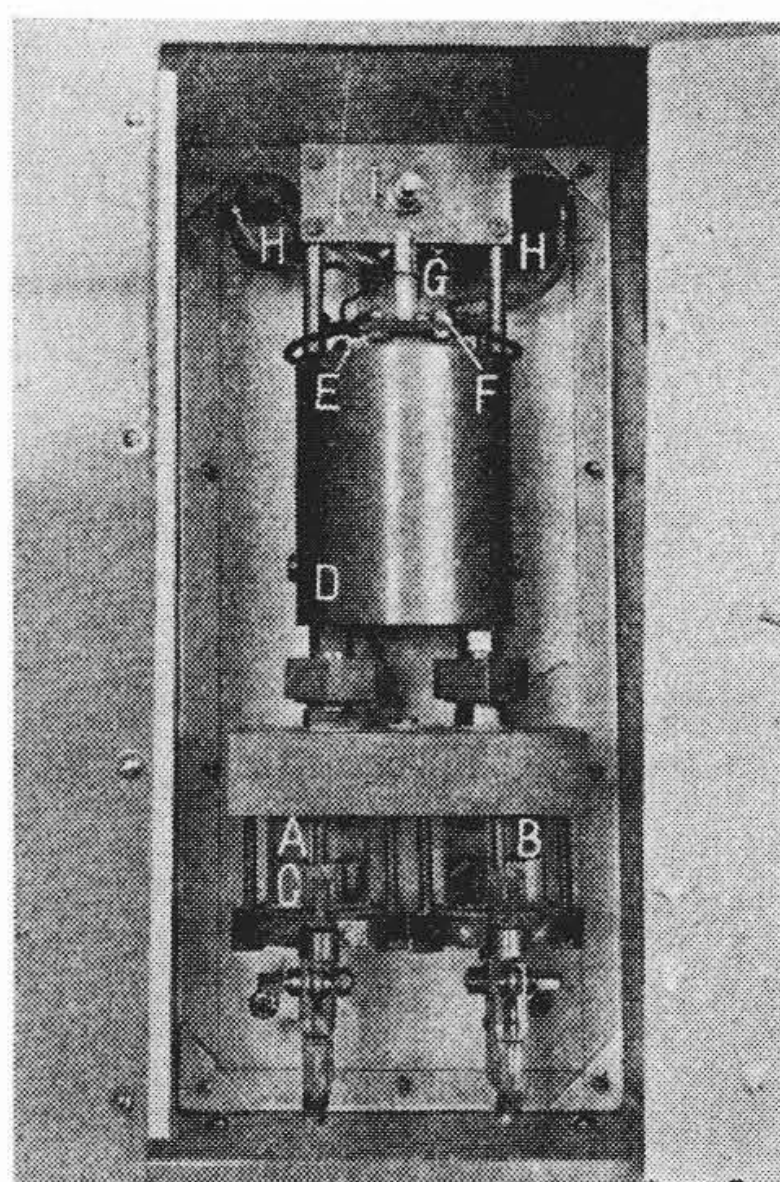
第 1 図は今回試作した水素中の微量酸素分析計 (水素純度計) の外観図であつて、全装置は検出部、電源部、および指示部よりなりたっている。

3.1 検出部

検出部は検出器、湿度調節室、および燃焼炉よりできており、検出器と湿度調節室との外観図を第 2 図に、燃焼炉のそれを第 3 図に示す。

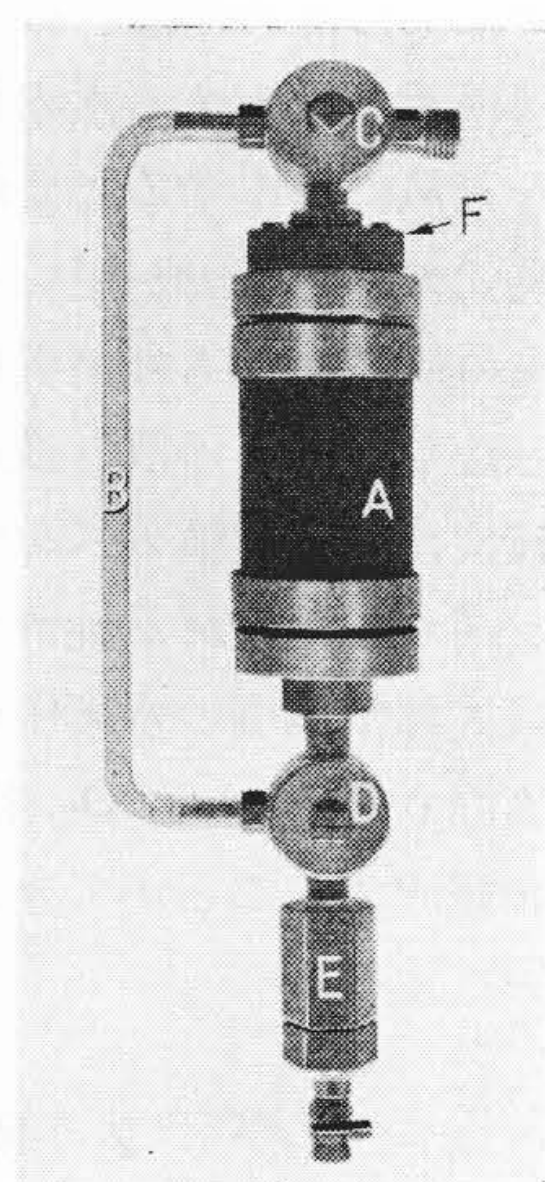


第 1 図 水素中の微量酸素分析計



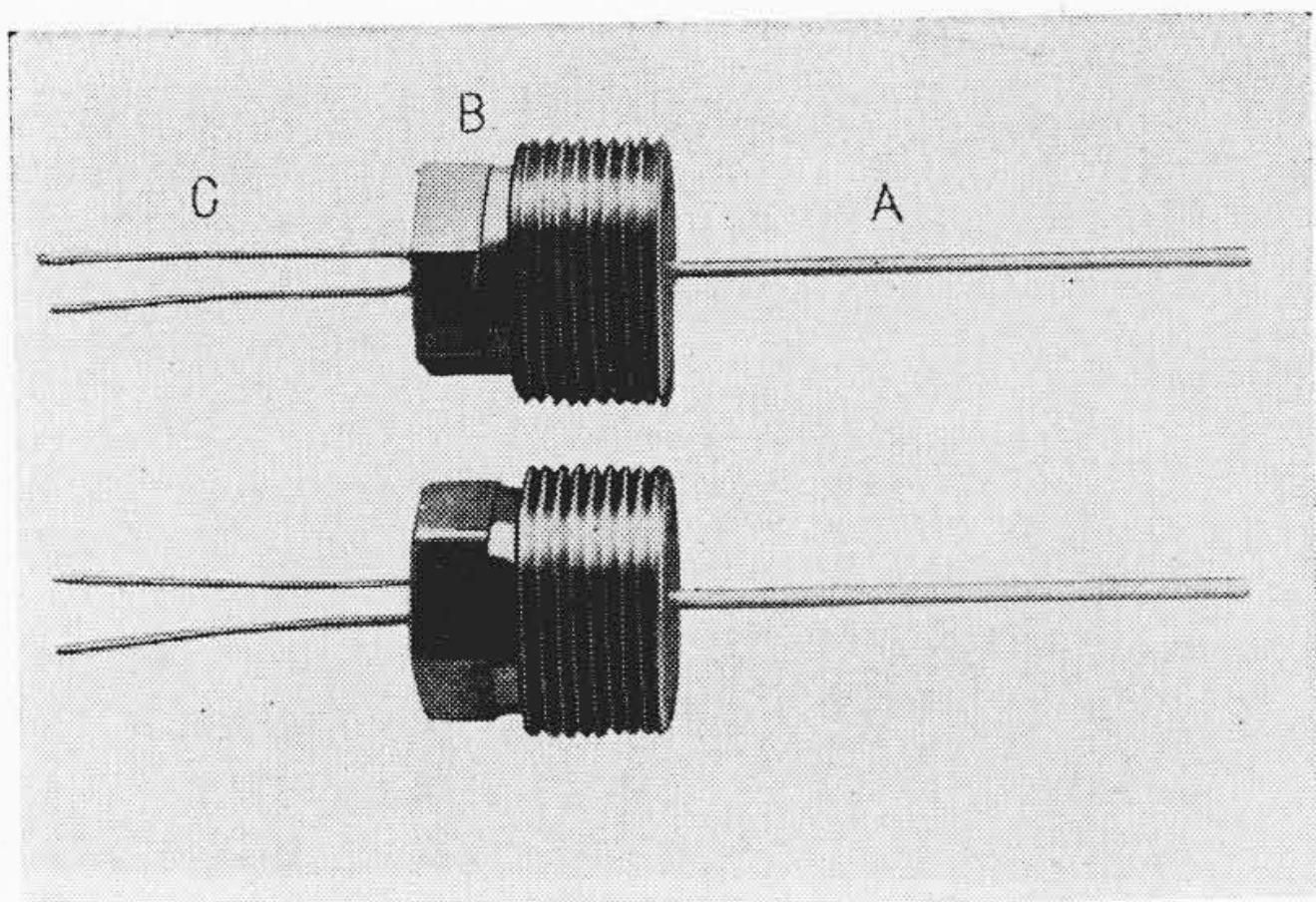
A, B: 湿度調節室
C: 給水口
D: 検出器ブロック
E: 熱線素子端子
F: 恒温用電熱器端子
G: 水銀温度調節計
H: 固定抵抗
I: 零調整

第 2 図 検出器および湿度調節室



A: 燃焼炉
B: 側路
C, D: 切替コック
E: ドレン受け
F: 電熱器端子

第 3 図 燃焼炉



A: 熱線素子 B: 金 貝 C: 白金導線

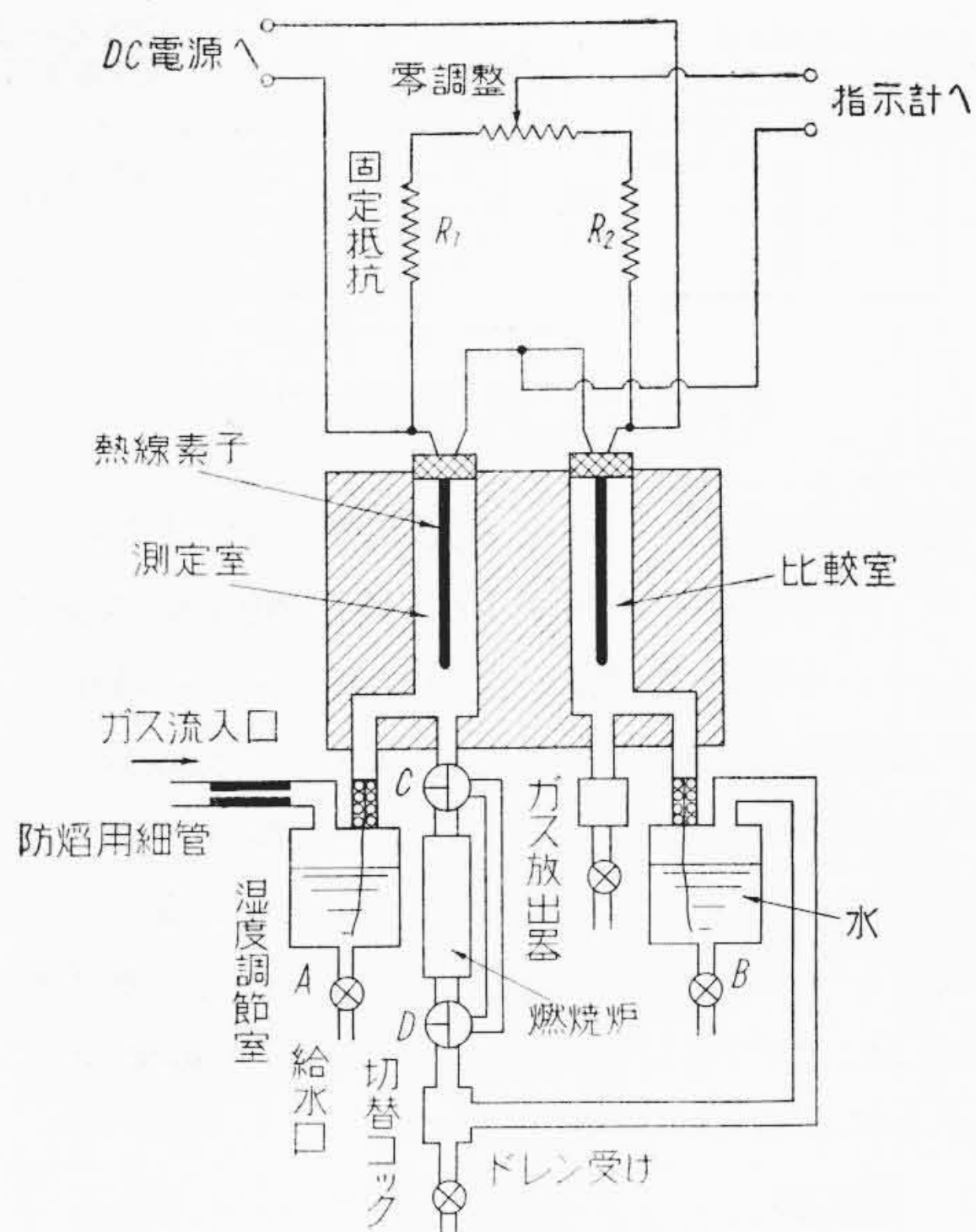
第4図 熱線素子

3.1.1 検出器

検出器は基準ガスと被検ガスとの熱伝導率を比較してその差に応じた出力をうる部分で、ガス分析計としては最も重要な部分である。検出器は第2図に示すように黄銅製のブロックよりなり、その対称の位置に上部より熱線素子が挿入してある内径 10ϕ 、長さ 50 mm の測定室と比較室とがあり、各室内のガス置き換えは拡散によつて行われる構造になつてゐる。熱線素子は第4図に示すように厚さ約 50μ のガラス膜で絶縁した白金管に 25μ の白金熱線をコイル状に巻き、さらにその上を厚さ約 50μ のガラス膜で被覆したもので、白金の触媒作用を防止すると同時に出力の増大を図つてある。しかして熱線の抵抗値は 0°C で $45 \pm 0.1\Omega$ 以内に調整してあり、かつ、各熱線素子は電氣的、熱的特性を実用上さしつかえない程度まで一致させてある。これらの一組の熱線はマンガン線巻いた二つの固定抵抗 R_1 , R_2 とブリッジを構成しており(第5図参照)、熱線には常に一定の電流が流してある。なお、分析計の精度を高めるためブロックには約 20 W の電熱器とブロック温度を検出し、後述の真空管式継電装置とともに電熱器に流れる電流を開閉する水銀温度調節計とが挿入してあり、ブロック温度を常に 40°C に保つようになつてゐる。

3.1.2 湿度調節室

前述せるよう測定室と比較室とに流入するガスの湿度が一致していないと誤差を生ずるので、第2図に示してあるように検出器の下に湿度調節室が設けてある。湿度調節室には測定室用と比較用との二つがあり、それぞれの湿度調節室はまったく同じに作つてある。湿度調節室はガラス製の水槽と湿度調節部とよりなり、水槽には給水口が取り付けられてあつて、ここから簡単に水を補給しうるようになつてゐる。湿度調節部には毛管現象により水槽の水を湿度調節部まで吸い上げる糸に連結する繊維の層が設けてあり、これを常に水



第5図 検出部のガス流通経路

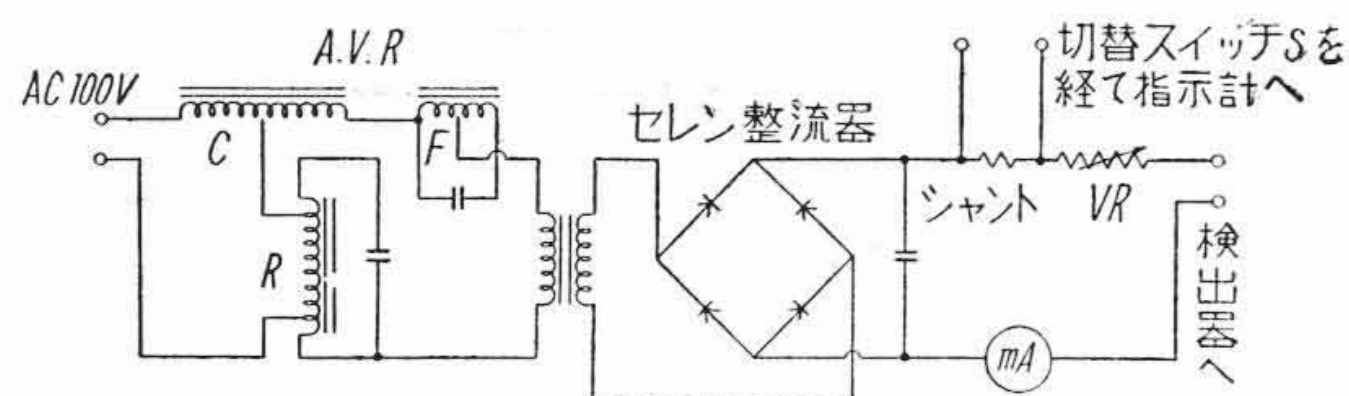
で濡らしておき、ガスがこの部分を通るときにその部分の温度で湿度 100% のガスになるように工夫されている。なお、各湿度調節部はそれぞれの温度が同じになるように 1 枚の黄銅板の対称の位置に設けてあり、黄銅板は水で冷却するようになっている。

3.1.3 燃烧炉

燃焼炉は被検ガスより純粋の水素をうるために設けられてあり、その内部には石英管が取り付けられてあつて、これに白金アスベスト触媒が充填してある。しかして石英管は周囲の 5 W の電熱器によつて約 200°C に加熱されている。また第 3 図より明らかなように、燃焼炉の上下には切替コックがつけてあり、その操作により被検ガスが燃焼炉を流れるようにした場合は指示計が被検ガスの組成を指示し、別に設けた側路を流れるようにした場合は測定室と比較室とが同一の被検ガスとなり、指示計が零位置(今回のように指示計に水素純度が目盛つてある場合は 100% H_2) を指示するようにし、簡単に零位置を検定しうるようにした。

3.1.4 ガス流通経路

本分析計のガス流通経路を第5図に示す。ガス流入
口より導入された被検ガスは防焰用細管を経て湿度調
節室Aに入り、ここで湿度100%のガスとなつて測定
室に進み、測定室内のガスを新しいガスに置換し、切
替コックCを経て燃焼炉に入る。燃焼炉で被検ガス中
の酸素は除かれ、純粹の水素となつて切替コックD、
およびドレン受けを経て湿度調節室Bに入る。ここで
湿度調節室Aの場合と同様に湿度100%の水素となつ



第6図 電源部配線図

て比較室の下を通り、ガス放出器を経て大気へ放出される。防焰用細管は内径1φ、長さ20mmの金属管であらゆる水素-酸素爆鳴気の火焰の逸走を防止する。ガス放出器は磁製円筒を用いてあり、水素がその壁面から大気へ放出されるようになっており、ガス流量を制限すると同時に外部より空気が侵入するのを防止する役目をする。しかして磁製円筒の寸法はガス圧力が100mm Aq(ゲージ)のときに流量が約50cc/minになるように調整してある。

3.2 電源部

ブリッジ電流の変化は直接指示値に影響するから安定度のよい電源装置が必要であることはいうまでもない。第6図は電源部の電気回路でまず交流入力電圧の変動は鉄共振型の自動周波数補償型の定電圧装置でできるだけ抑え、セレン整流器で整流して平滑回路に入れ、その直流出力をブリッジに供給している。しかしてブリッジ電流は常時電流計で指示されるが、切替スイッチSを電流の方に倒せばシヤントの両端の電位差が水素純度指示計にかかり、指示計はブリッジ電流を指示するようになってくる。規定電流のときに指示計の指針が99%を指示するようにシヤント抵抗が調整してある。したがって電流調整抵抗により正確に電流調整を行うことができる。

なお、電源部には電子管式継電装置も設けられており、水銀温度調節計の接点の開閉により電熱器に流れる電流を開閉し、ブロック温度を一定に保つようになっている。

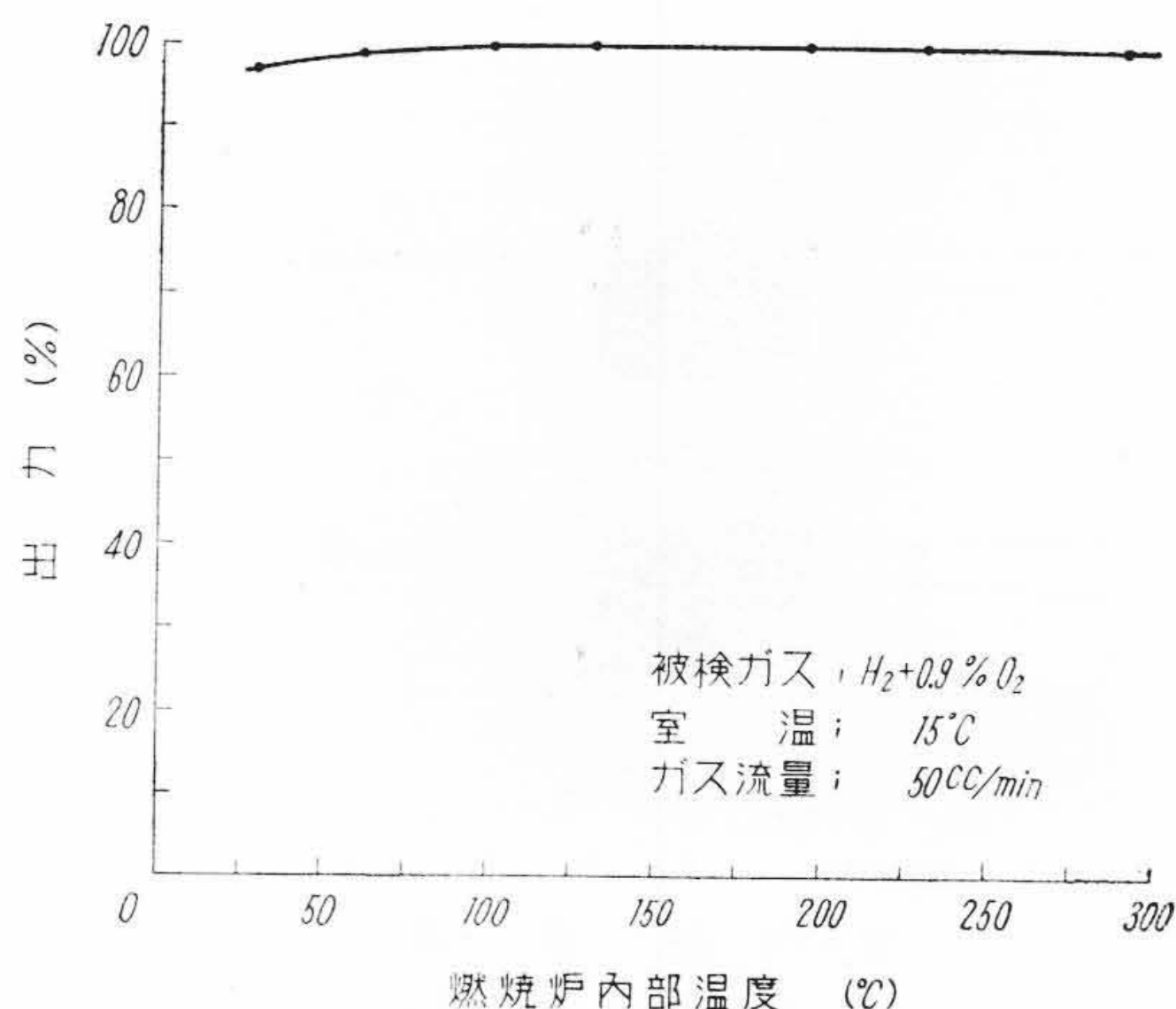
3.3 受信部

指示計としてはH₁₃型直流ミリボルト計(内部磁石可動線輪型)を使用し、これに水素純度を目盛つた。目盛範囲は99~100% H₂で、最小目盛は0.02% H₂とした。受信計器として電子管式自動平衡計器を使用することはもちろん可能で、この場合99.5~100% H₂のものまで製作できる。

4. 特 性

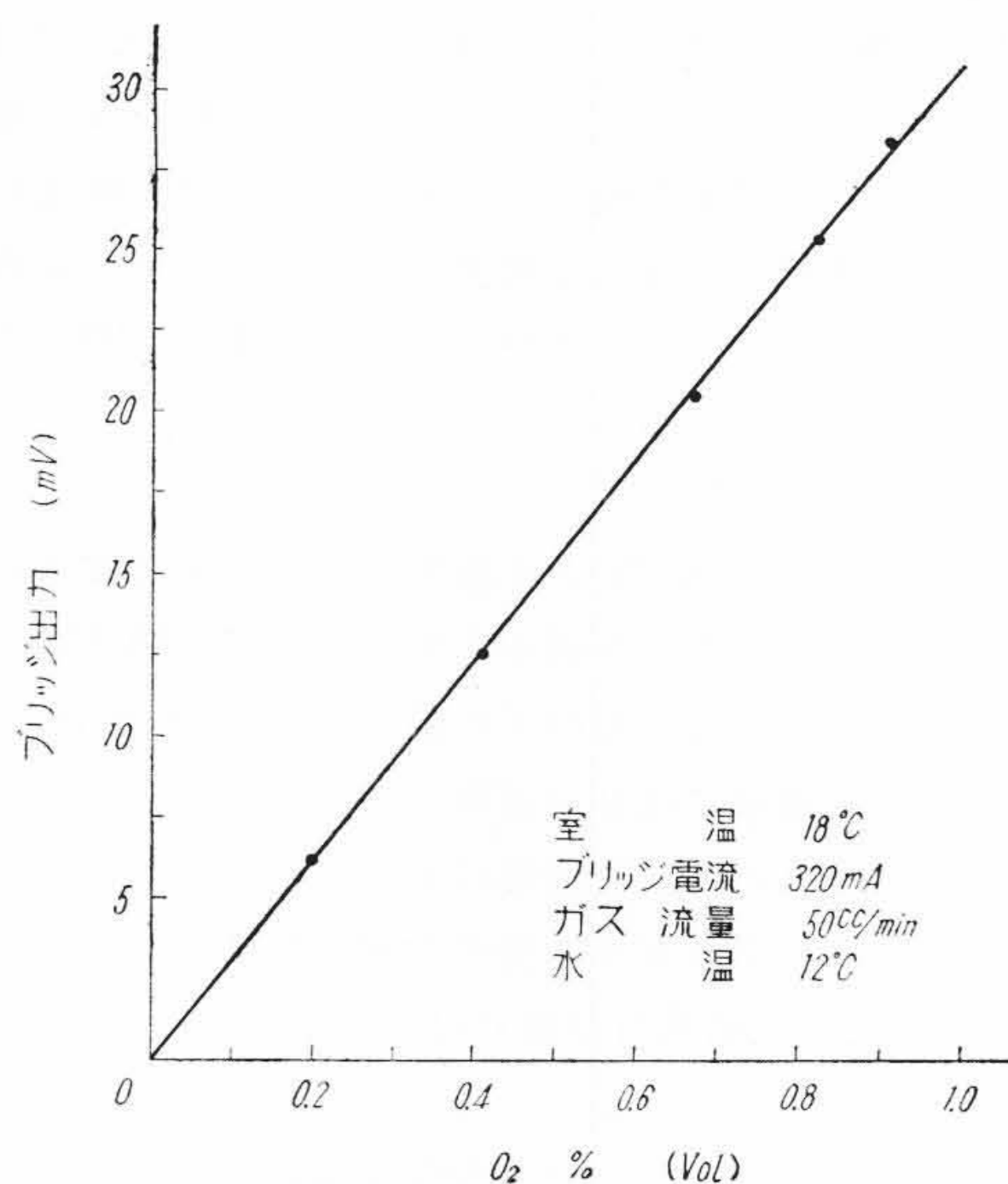
4.1 燃焼炉の特性

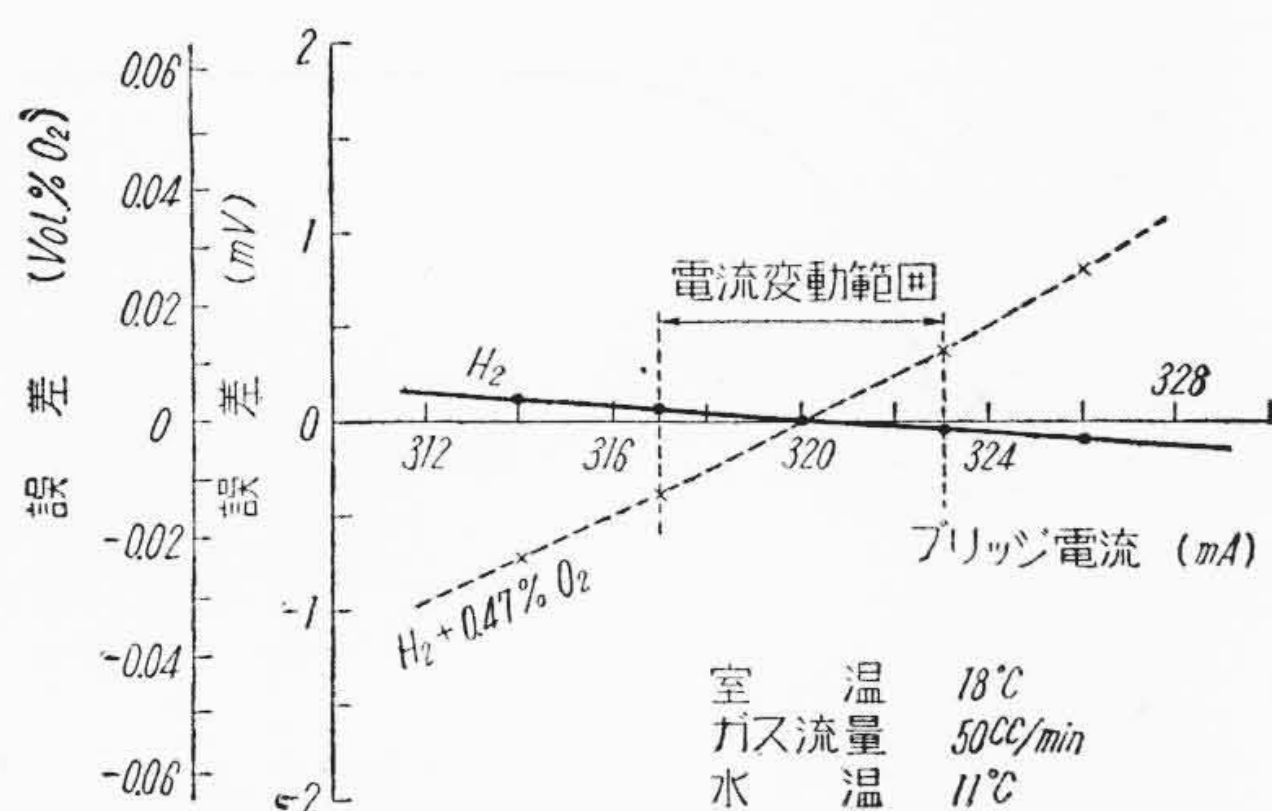
燃焼炉の使用にあたって燃焼炉の最適温度を知っておく必要がある。そこで、燃焼炉の温度を種々に変えた場合のブリッジの出力変化を調べた。その結果は第7図に示すように100°C以下では多少出力の低下が認められる



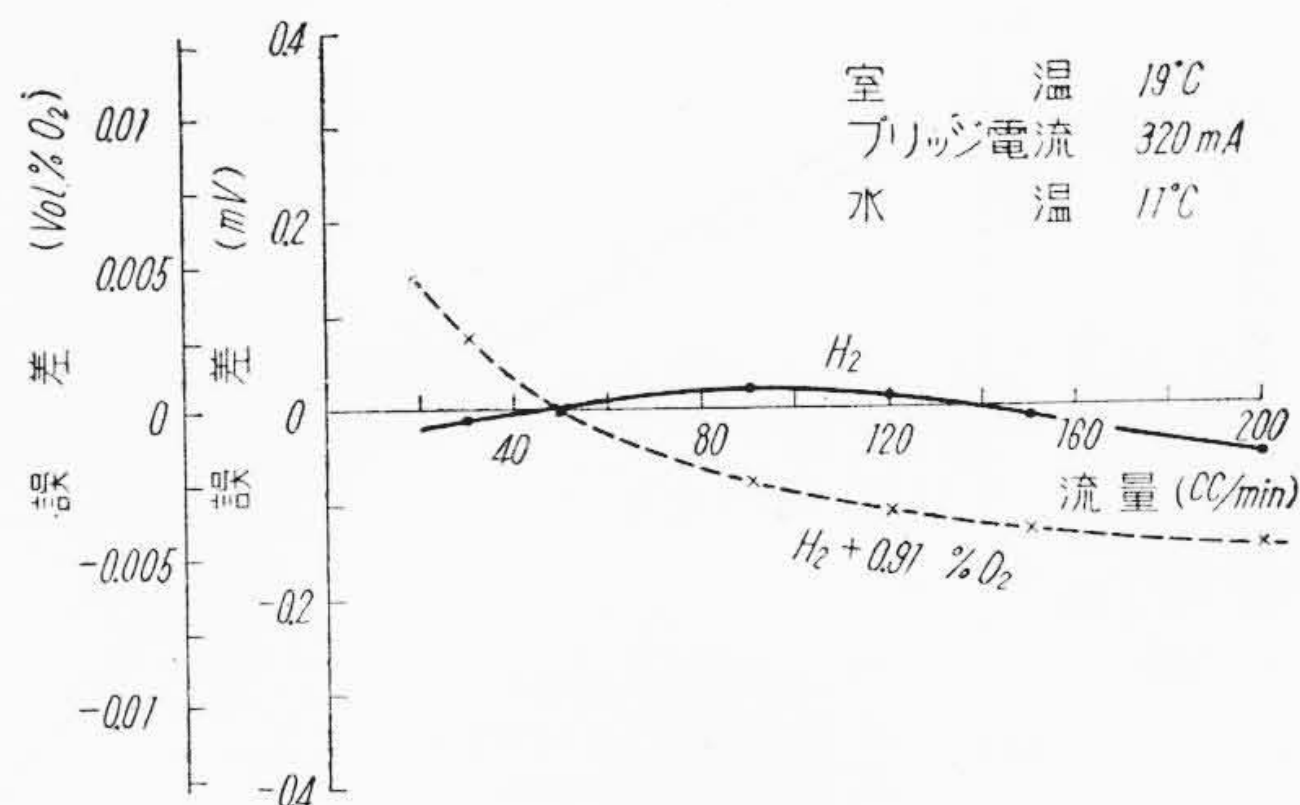
第7図 燃焼炉温度とブリッジ出力との関係

が、100°C以上では変化がなく、しかも、この場合に燃焼炉を通過したガスを化学分析した結果では酸素が検出されず、また、燃焼炉のかわりに米国製の Deoxo Hydrogen Purifier を用いて比較試験を行つたが、それにより出力の差がほとんど認められない。以上により燃焼炉の温度を100°C以上にすればほとんど完全に酸素を除去することがわかったが、電源電圧の降下、および室温の低下などを考慮し、本分析計では室温20°C、電圧100Vで燃焼炉の温度が約200°Cになるようにした。ここで問題になるのは中毒による触媒能力の変化である。中毒作用を及ぼすものとしてはシヤンガス、硫黄化合物、砒素化合物などがあるが、水電解の場合にはこれらの中毒作用をするガスが含まれていないから、あまり問題はない。

第8図 H₂中のO₂%とブリッジ出力との関係



第9図 電流特性



第10図 流量特性

4.2 出力

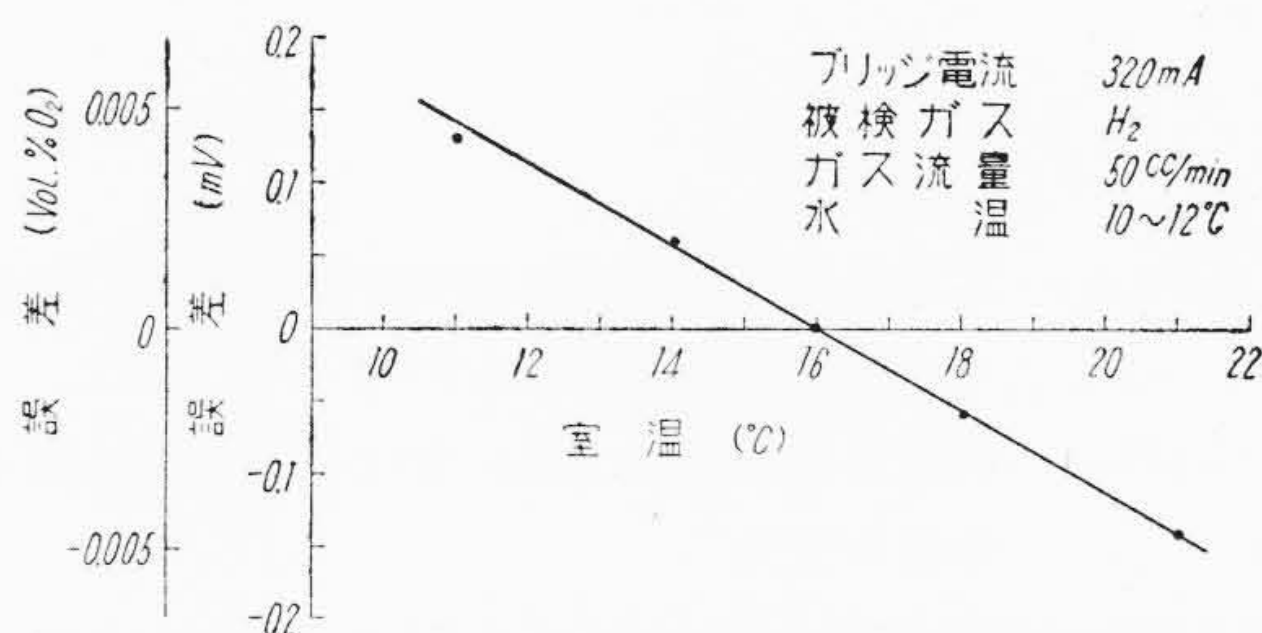
第8図はブリッジ電流 320mA のときの H_2 中の O_2 % と出力との関係で、両者のあいだによく直線関係が成立している。ただし、出力は電位差計で測定した値で、 H_2 中の O_2 % は燃焼法による精密化学分析による値である。なお、100% の H_2 のときの熱線温度はブロック温度 $40^\circ C$ で約 $150^\circ C$ である。

4.3 電流特性

熱線式ガス分析計はブリッジ電流の変化によつて零位置が変動しないように製作することが大切で、それには測定室と比較室との構造および熱線素子の電氣的、熱的特性をよく一致せしめることが必要である⁽²⁾。試作にあつてこの点に十分注意したので、第9図実線のように良好な結果をえた。同図の点線は H_2 中の O_2 が 0.47 Vol. % の場合の電流による指示変化で、電流 1 % の変化により真実値の約 3 % の誤差を生ずる。これは(2)式より明らかなように熱線抵抗の増加分は電流の二乗に比例し、ガスの熱伝導率に逆比例するため、熱伝導率の異なる二つのガスの場合は抵抗の増加分が電流によつて変わるからである。ここにブリッジ電流は常に一定に保つことが必要になる。

4.4 流量特性

測定室と比較室内のガスの置換は拡散によつて行われるようになっているので、測定室と比較室とに流入するガスの湿度が一致している場合は流量変動による影響をほとんど受けない。しかし、湿度調節室 A, B の温度が一致していない場合、および湿度調節部においてその部分の温度で湿度 100 % のガスがえられない場合は測定室に流入するガスと比較室に流入するガスとに湿度の差を生じ、それが流量によつて変化するから指示が流量の影響を受けるようになる。そのため湿度調節部の構造については十分検討し、前述せる構造にすることによつて満足な結果がえられるようになった。その結果を第10図に示す。しかして電解槽より発生する水素の圧力変動は 0~300mm Aq (ゲージ) 程度であり、これによる流量変



第11図 室温による零変動

動は本分析計においては 0~200cc/min 以内である。したがつてこの分析計では流量調節の必要はない。

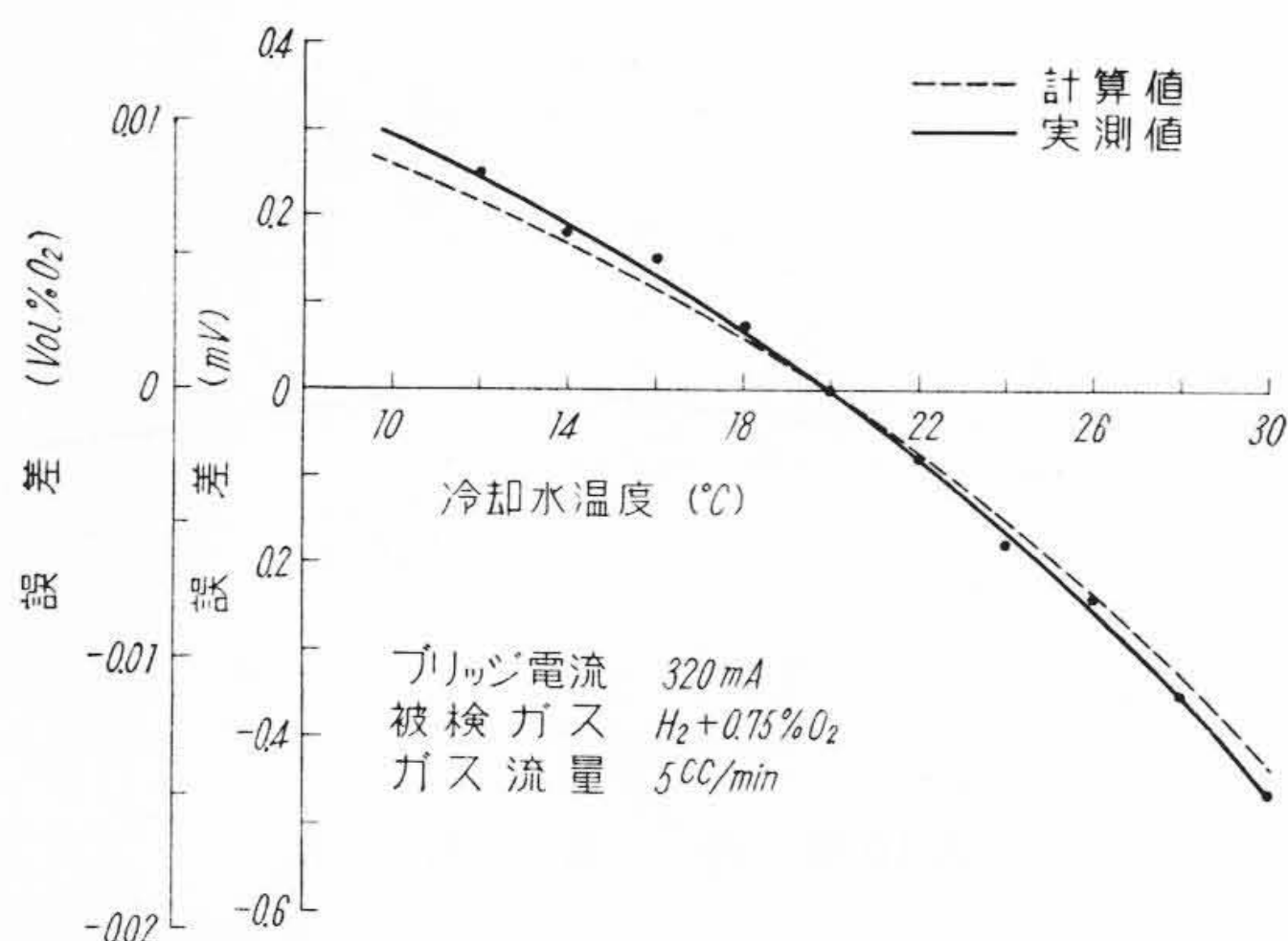
4.5 温度特性

本分析計は室温および水温の影響を多少受ける。しかして検出器ブロックの温度が室温によつて変わる場合はガスの熱伝導率の温度係数による影響が入るが、本分析ではブロック温度を常に一定に保つようになっているから、この原因による指示変化は起らないが、測定室と比較室との内部壁面に温度差がある場合は室温によつてその温度差が変わるため指示は室温の影響を受ける。したがつて検出器の製作にあつては熱線素子そのほかに十分注意し、両室の内部壁面に温度差を生じないようにしてある。第11図は湿度調節室の冷却水の温度をほぼ一定に保ち、室温のみを変えた場合の零変動で、室温 $\pm 5^\circ C$ の変化による零変動は $\pm 0.05 \text{ Vol. \% } O_2$ 以内で、ほぼ良好な結果がえられている。なお、前述せるごとく測定室と比較室とのガスの湿度が同じであつても、その湿度に変化がある場合は酸素分圧が変わるため湿度を常に一定にしておく必要がある。したがつて湿度調節部には一定温度の冷却水を流しておくことが必要になるが、これは多くの場合困難である。しかして湿度変化による酸素分圧の変化は理論的に次式で計算することができる。

$$\Delta P_{O_2} = P_{O_2} \cdot \Delta P_{H_2O} \dots\dots\dots (3)$$

ここに

P_{O_2} : 基準温度で水蒸気が飽和している場合の酸



第 12 図 湿度調節室の冷却水温度の影響

素分圧

ΔP_{H_2O} : 基準温度での飽和水蒸気分圧と実際の温度での飽和水蒸気分圧との差

ΔP_{O_2} : 水蒸気分圧が ΔP_{H_2O} 変化したときの酸素分圧の変化

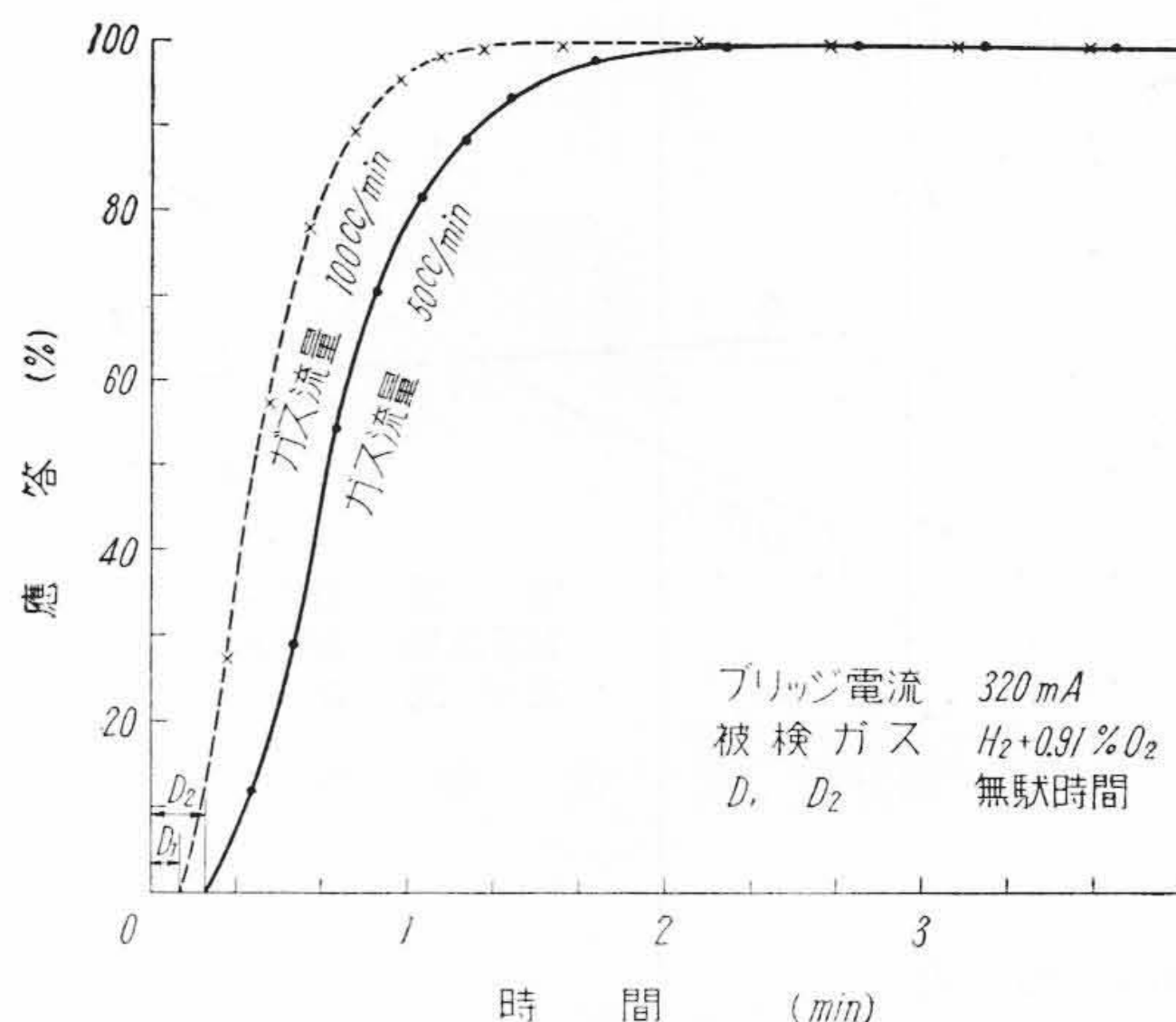
第 12 図の点線は被検ガスが $H_2+0.75\% O_2$ のときに、(3)式による酸素分圧の変化がそのまま指示誤差となると仮定した場合の計算値で、同図の実線は湿度調節室の冷却水温を種々に変えた場合の実測値である。ただし、基準温度は $20^\circ C$ にしてある。これよりわかるごとく両者はかなりよく一致しており、しかも、冷却水の温度の変化による誤差は微少である。したがって冷却水の温度が $30^\circ C$ 以下であるならば冷却水の温度を一定にする必要はない。なお、冷却水量は $50cc/min$ 以上あれば指示にほとんど影響がない。

4.6 応答特性

O_2 が $0.91Vol.\%$ 混入している被検ガスについてガス流量が $50, 100cc/min$ の場合の応答特性を第 13 図に示す。この結果は検出部の被検ガス流入直前においてガスを切り換えた場合の結果で、むだ時間 D は被検ガス流入口より測定室までのパイプ、および途中に設けてある湿度調節室の水槽上部の空間によるもので、ガスを切り換えてから指示計が振れ初めるまでの時間である。これよりわかるように応答が多少遅いのが本分析計の欠点である。なお、ガス置換を拡散によつて行っているのに流量によつてかなり応答速度が異なるのは主として水槽上部の空間のガス置換が流量によつて変るためである。

4.7 その他

本分析計はブロック温度を二位置制御によつて一定に保っているため、電熱器の on, off によつて多少指示変



第 13 図 応答特性

動があるが、その大きさは $\pm 0.002Vol.\% O_2$ 以下であるからほとんど問題にならない。また、被検ガスが乾燥していても、湿つていても指示に影響はない。

5. 結 言

以上今回は白金アスベストを充填した燃焼炉を併用した熱線式熱伝導型の水素中の微量酸素分析計の試作研究を行い、測定範囲 $0\sim 1Vol.\% O_2$ 、精度 $\pm 0.025Vol.\% O_2$ の分析計を完成することができたので、その原理、構造、および特性について述べた。ここに本分析計の特長および性能を要約すれば次のとおり。

- (1) ガラス膜で被覆したコイル状の熱線素子を使用しているため、熱線の触媒作用がなく、しかも、感度がよい。
- (2) 電流、流量、および温度による零くるいは $\pm 0.005Vol.\% O_2$ 以下で、かつ、零くるいの検定を簡単に行うことができる。
- (3) 湿度の影響は特殊の湿度調節室を設けてあるためきわめて微小で、乾燥剤を使用しないから使用に便利である。
- (4) 流量調節の必要がないから取り扱いが容易である。しかも、ガスの消費量は少なくよい。

なお、この分析計は現在日立製作所日立研究所の電解槽の水素純度測定に使用されており、好成績を示している。

参 考 文 献

- (1) 有馬敏彦: ガス分析および液体濃度測定 15 (昭-25 コロナ社)
- (2) A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography 78 (1957)