

ガルバニ電池形微量酸素計

On the Galvanic Cell Type Oxygen Analyzer

島崎 俊夫*
Toshio Shimazaki

弘中 博二*
Hiroji Hironaka

野村 泰三*
Taizō Nomura

内 容 梗 概

ガス中の酸素濃度測定法としては数多くあるが、今回著者らは ppm 単位の低濃度酸素の連続測定計器として、最近その実用性が注目されているガルバニ電池形微量酸素分析計の製品化試作を行なった。検出器は一種のガルバニ電池であり、原理は酸素の不活性カソード表面における電気化学反応に基づくものである。

この種の分析計の基礎的な諸特性についてはすでに報告しており、ここでは工業用連続分析計として試作した微量酸素分析計の構造、動作原理およびその性能について述べる。なお、この資料をもとに試作完成した携帯形の実験室用微量酸素測定器の構造について併記する。

1. 緒 言

ガス中の酸素濃度測定法としては数多くあるが、その中で工場連続測定用として実用になっているものは比較的少ない。現今連続測定用として実用になっているものでも、反応熱法を除いては測定範囲がかなり大きく、たとえば熱伝導法では 1 Vol % (精度 0.025%) 程度である。しかし、工業プロセスの中には ppm 単位のきわめて低濃度の酸素を精度よく測定監視しなければならないプロセスが多数ある。この要望にこたえて新しく酸素の電気化学反応を利用したガルバニ電池形微量酸素計が開発され、その実用性が注目されている。

今回著者らはこの原理に基づく微量酸素計の製品化試作を行ない、十分実用しうるものを完成した。この種の分析計の基礎動作特性についてはすでに報告したので⁽¹⁾、ここでは試作分析計の動作原理、構造および性能について述べる。

2. 動 作 原 理

工業用連続分析計として試作した微量酸素計の系統図を第1図に示す。第1図の弁1、2は手動弁で、起動中はいずれも全開にしておく。弁3は3方口電磁弁であり、操作部(後述)の選択スイッチの操作によって動作する。測定時は被検ガスが流量計を経て飽和器にはいり、ここでガスは湿度 100% となって、検出器に送られる。検出器では被検ガス中の酸素濃度に応じた電流を発生するため、この電流を一定の負荷抵抗に流し、負荷抵抗両端の電圧降下を記録計で測定する。検出器を出た被検ガスは、自動給水槽内の純水中に分散し、トラップを経て外部に放出される。飽和槽内の水分は被検ガスによって連続的に奪い去られるが、奪い去られた水分は自動給水槽によって自動的に補給される。

次に、操作部の選択スイッチを零ガスに操作すると、電磁弁が動作して水素ガスが脱酸素器を経て流量計にはいる。脱酸素器は水素ガス中に混入する微量の酸素を除くためのものであり、流量計を出た水素ガスは飽和器、検出器、自動給水槽、トラップを経て外部に放出される。この状態で計器の零点を校正する。また、選択スイッチを感度チェックにすると、操作部に定電流電源を内蔵しており、水素ガスが流れた状態で飽和器内に設けられた電解用の一対の白金電極間に一定電流が流れ、一定量の酸素が発生して水素ガス中に混入する。このとき、電解電極の陽極からは Faraday の法則にしたがった酸素が発生しており、電解電流と

水素ガスの流量を規定して、計器の目盛りを校正する。このときえらるるガスの酸素濃度 C (ppm) は次式で計算される。

$$C = 12.75 \times (273 + t) \cdot \frac{I}{f_{H_2}}$$

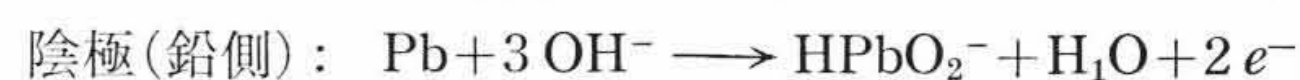
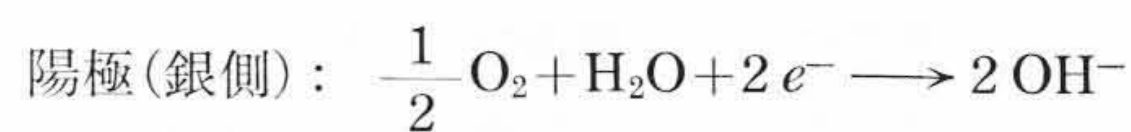
ここで、 t : 温度 (°C)

I : 電 解 電 流 (mA)

f_{H_2} : 水素ガスの流量 (cc/min)

である。

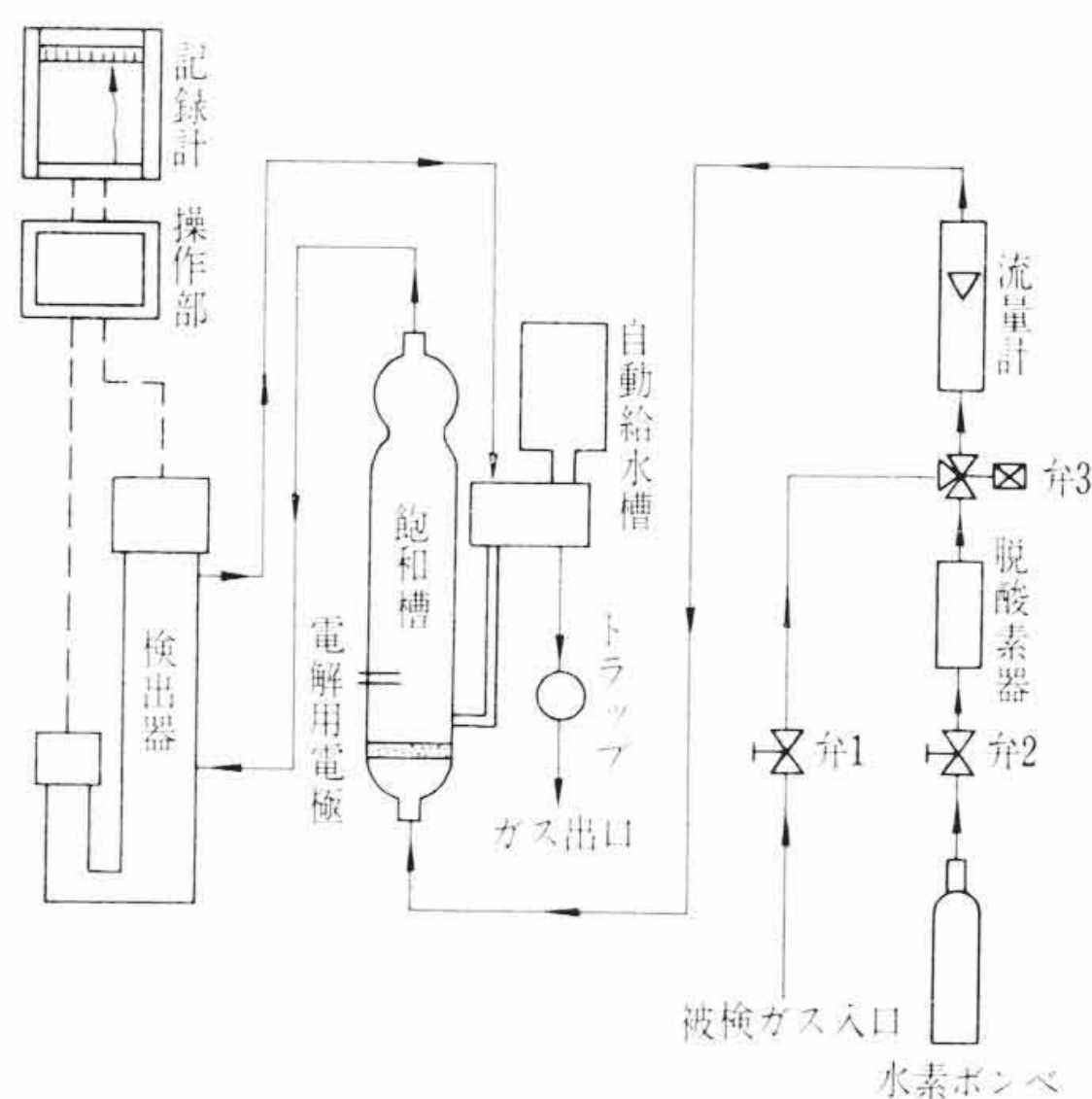
以上が本分析計の動作の概要であるが、ここで検出器の動作原理を説明すると次のようである。検出器は一種のガルバニ電池で、 $Pb|24\% \text{ KOH 液} | Ag$ の構成になっており、銀は大部分気相中に出してある。この構成の電池で銀表面に酸素を流すと



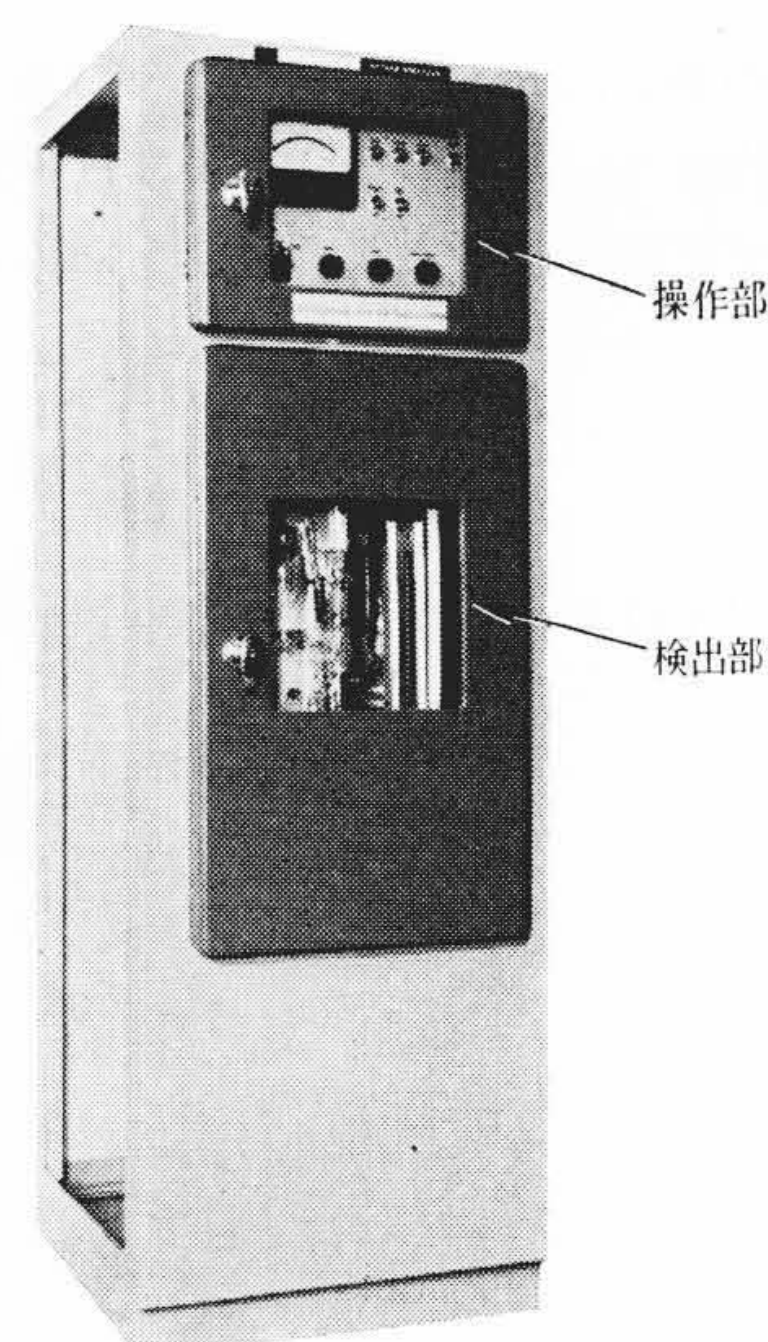
の電気化学反応が起こって銀と鉛の間に酸素濃度に応じた電流を発生する。したがって、この電流を一定の負荷抵抗に流して負荷抵抗両端の電圧降下を測定すれば、電流すなわち酸素濃度がわかることになる。これが本検出器の動作原理である。

3. 構 造

本分析計は検出部、操作部、指示部より構成されており、その外観は第2図(指示部は別途配置)に示すとおりである。

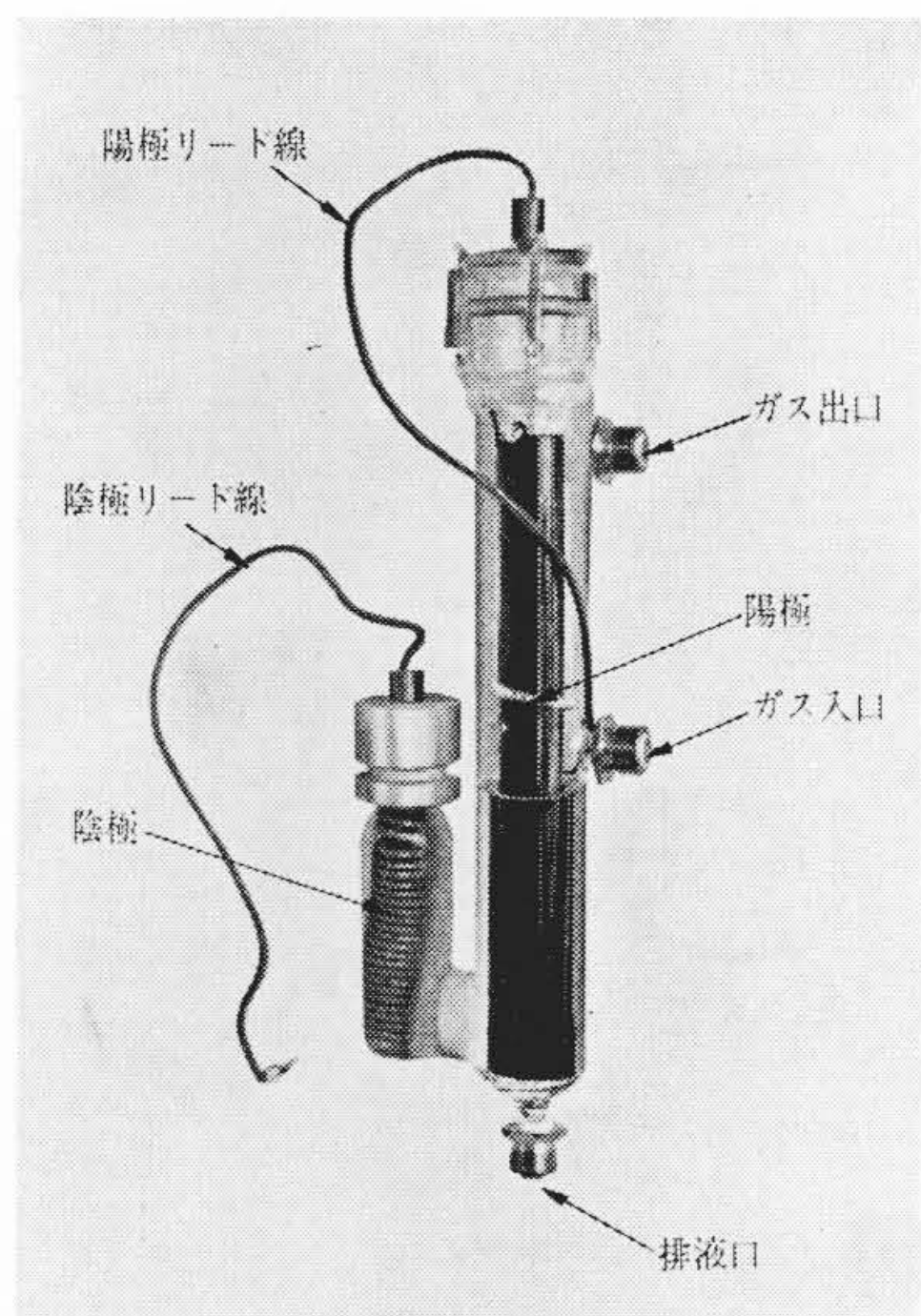


第1図 微量酸素計の系統図



第2図 微量酸素計の外観

* 株式会社堀場製作所



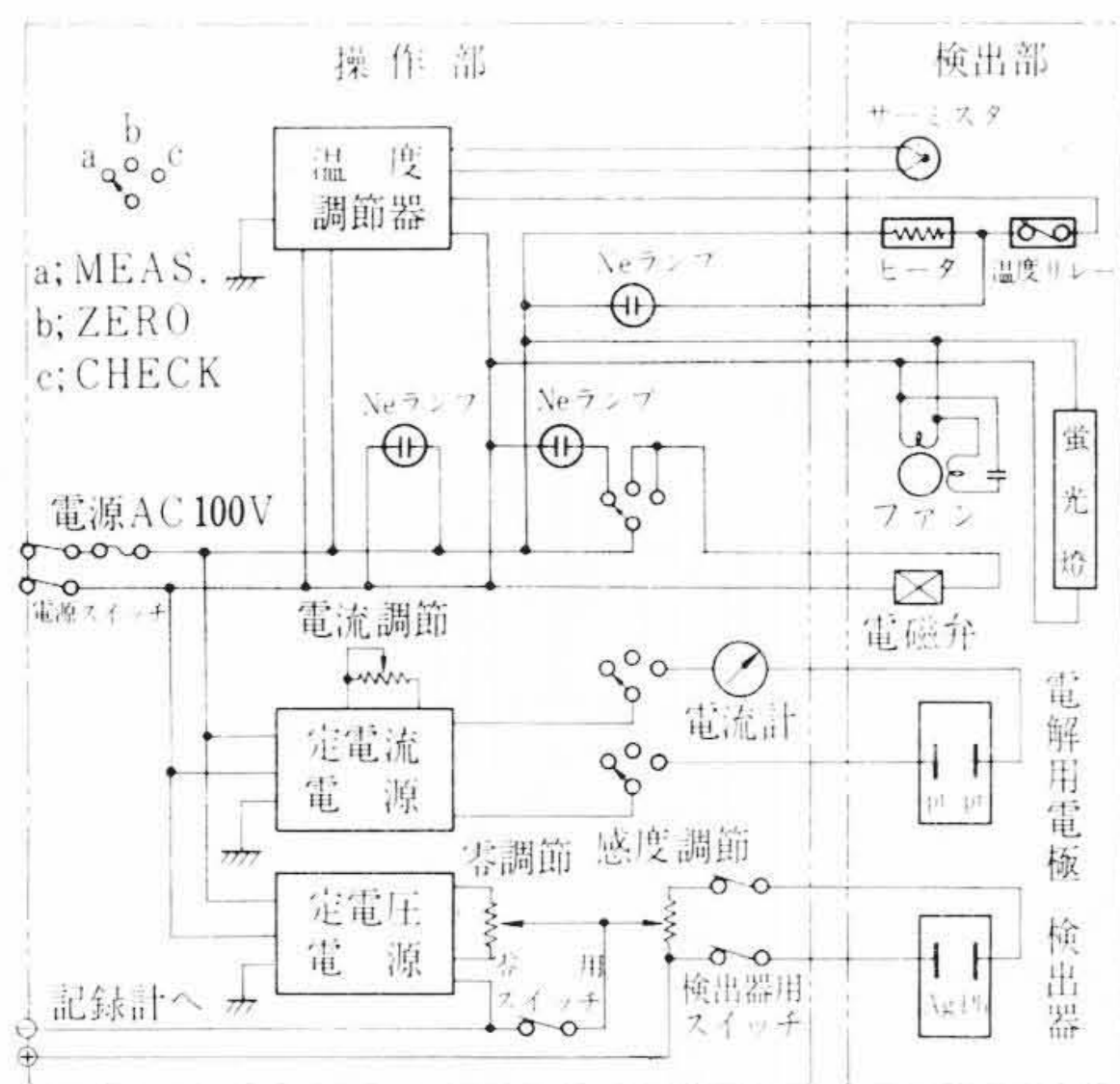
第 7 図 検出器の外観

となる鉛とはナイロン不織布によって分離している。陰極は鉛線をラセン状に巻いたもので外部から取りはずしできるようになっている。陽極はナイロン不織布の上にコイル状銀線をラセン状に巻いたものである。ナイロン不織布の下部は 24% 水酸化カリウム溶液中に浸漬されており、水酸化カリウム溶液は毛管現象によって不織布の上部まで浸透していく。したがって、陽極と陰極は水酸化カリウム溶液によって連結されている。陽極および陰極の外部リード線は一定の負荷抵抗を経て連結されている。陽極の面積および負荷抵抗は測定範囲によって適宜選択使用する⁽¹⁾。検出器の外観を第 7 図に示す。

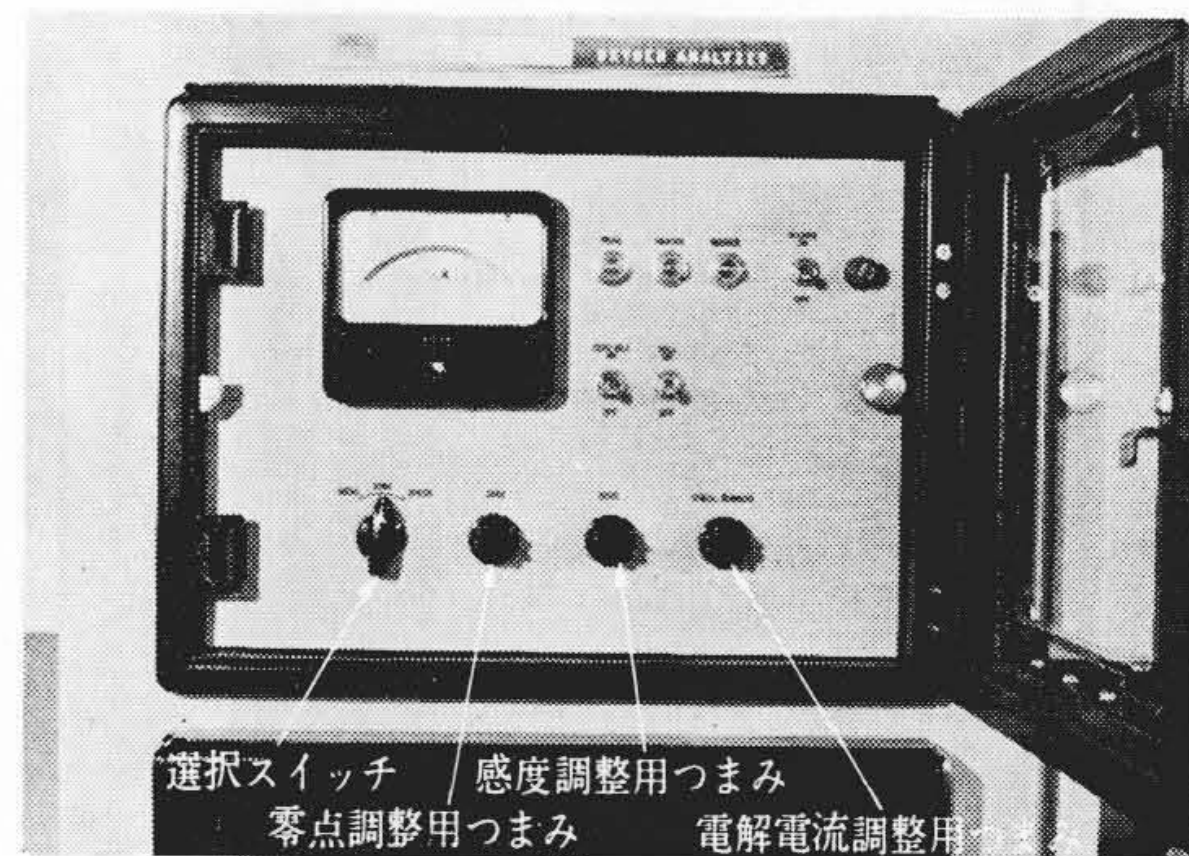
3.2 操作部

操作部は検出器からの出力電流を電圧出力に変える負荷抵抗、零点調整回路、定電流回路、温度調節回路および較正用の切換回路よりなる。微量酸素計の電気回路を第 8 図に示す。負荷抵抗は測定範囲によって適当にきめられた 10 回転ヘリポットである。ヘリポットの両端はそれぞれ検出器の陽極と陰極に接続し、陽極端子とヘリポットのしゅう動子との間の電圧を記録計への入力にしている。被検ガス中に酸素が存在しなければ、理論的には出力電流は零になるはずであるが、実際には若干の電流が流れることがある（普通 1~2 ppm 以下）。この原因は電解質溶液中の不純物による検出器そのものの暗電流と配管などからのリークによる。これだけの電流分を補償するために設けられたのが零点調整回路である。零点調整回路は一種の電位差計（5 回転ヘリポット使用、出力は ± 1 mV）で、記録計入力に直列にそう入されている。定電流回路は目盛較正時に飽和槽の白金電極に直流を流すためのものである。定電流にした理由は指示値のふらつきを防ぐためである。すなわち、白金電極から発生する酸素は不連続的な気泡となって現われるため定電圧にすると電解電流が変動し（気泡の成長に同期する）、指示値にふらつきを生ずることになる。電流値は 10 回転ヘリポットにより 0.2~1 mA（10 ppm 計のとき）、2~10 mA（100 ppm 計のとき）の範囲の任意の点に設定することができる。温度調節回路は検出部内の温度を一定（40~45°C）にするためのもので、サーミスタ検出、on-off 制御方式で動作感度は約 0.01 deg である（故障によって温度が 65°C 以上になったときには温度リレーが働いて自動的にヒータがきれる）。

操作部の正面外観図を第 9 図に示す。被検ガスの導入、目盛較正時の水素ガスの導入および電解電流の通電はすべて選択スイッチ一つによって自動的に行なわれるようになっている。すなわち、選択スイッチを MEAS. にすれば電磁弁が働いて被検ガスが検出器に導入され、ZERO にすれば水素ガスが自動的に導入され、CHECK に



第 8 図 微量酸素計の電気回路



第 9 図 操作部の外観(正面)

すれば電解電流が流れて目盛りの較正ができるようになる。

3.3 指示部

指示部には 0~5 mV の VKP₃₂ 形電子管式記録計を使用する。

4. 性能

本分析計は、検出器出力を特に増幅する必要がなく、直接取扱える点に大きな特長がある⁽¹⁾。

4.1 出力特性

陽極の面積を一定にして測定濃度範囲を変えた場合の出力特性を第 10 図に示す。第 10 図からわかるように、陽極面積を固定した状態では測定濃度範囲が大きくなるほど出力特性の直線性が悪くなって、測定濃度範囲が 30 ppm 以下ではほぼ完全な直線性が得られた。さらに、測定濃度範囲が大きい場合には、陽極面積を小さくすると若干直線性が改善されることが認められた。

4.2 温度の影響

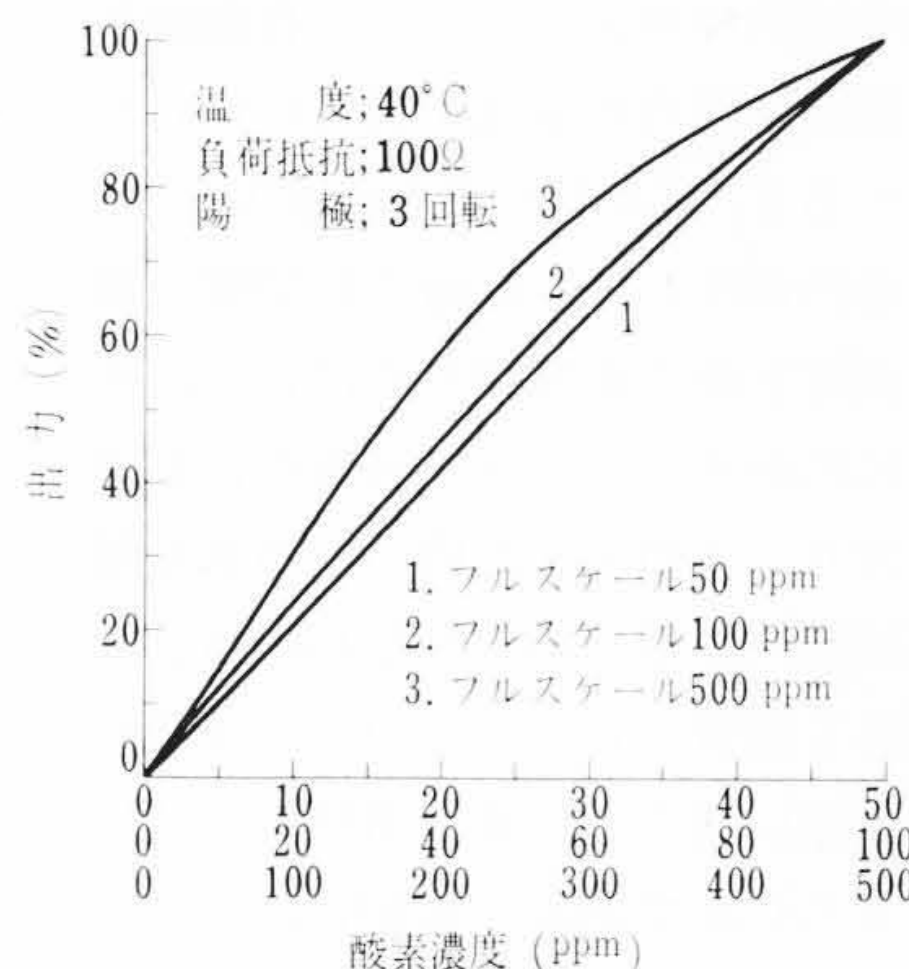
本分析計について使用上温度の影響を大きく受ける部分を列挙すると

- (1) 検出器の出力⁽¹⁾
- (2) 目盛較正時に発生させる酸素の容量
- (3) ガスの密度、粘度などの変化による流量計の浮子の位置の変化(およびこれに基づく水素ガスの流量読みの誤差)

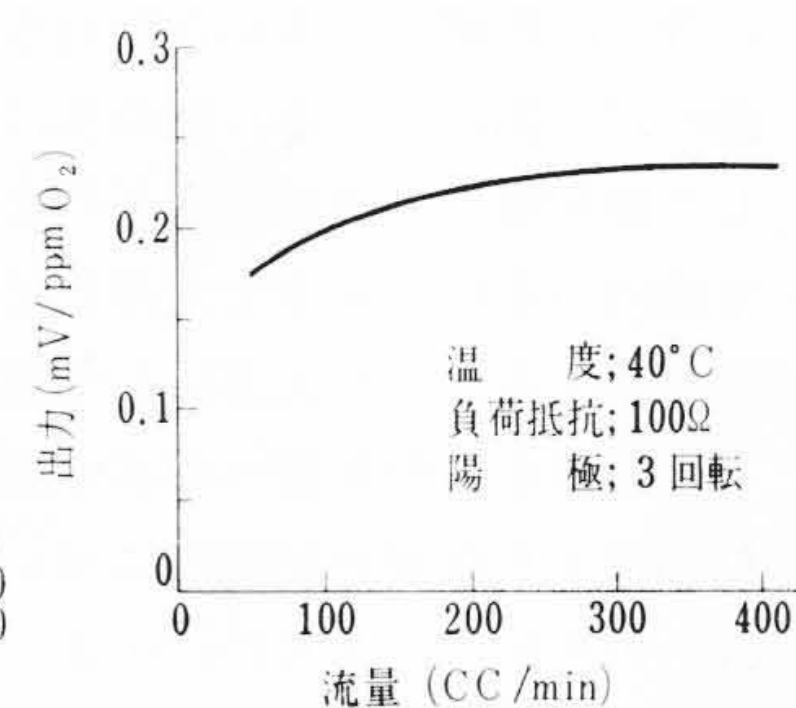
などである。これらはいずれも実用上問題になるので、本分析計では検出部全体を空気恒温槽（設定温度範囲 40~45°C）内に設置するようにしてある。

4.3 流量の影響

被検ガスの流量の影響を調べた結果を第 11 図に示す。第 11 図からわかるように、被検ガスの流量が 300 cc/min 以上になると、流量の影響がほとんど認められなくなった。すなわち本分析計



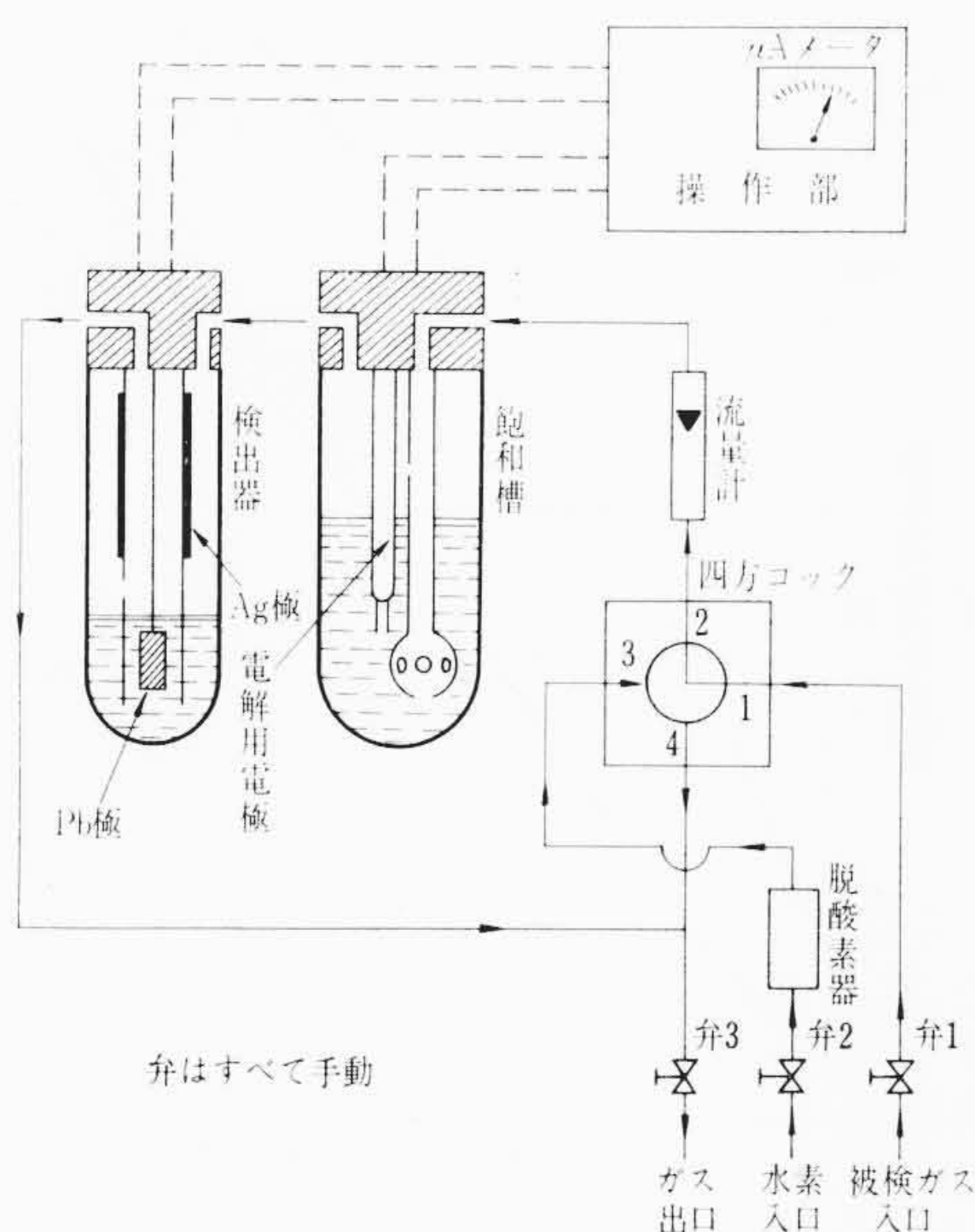
第 10 図 出力特性の一例



第 11 図 被検ガス流量の影響
(出力は 0~30 ppm の範囲で計算)



第 12 図 微量酸素測定器の外観



第 13 図 微量酸素測定器の系統図

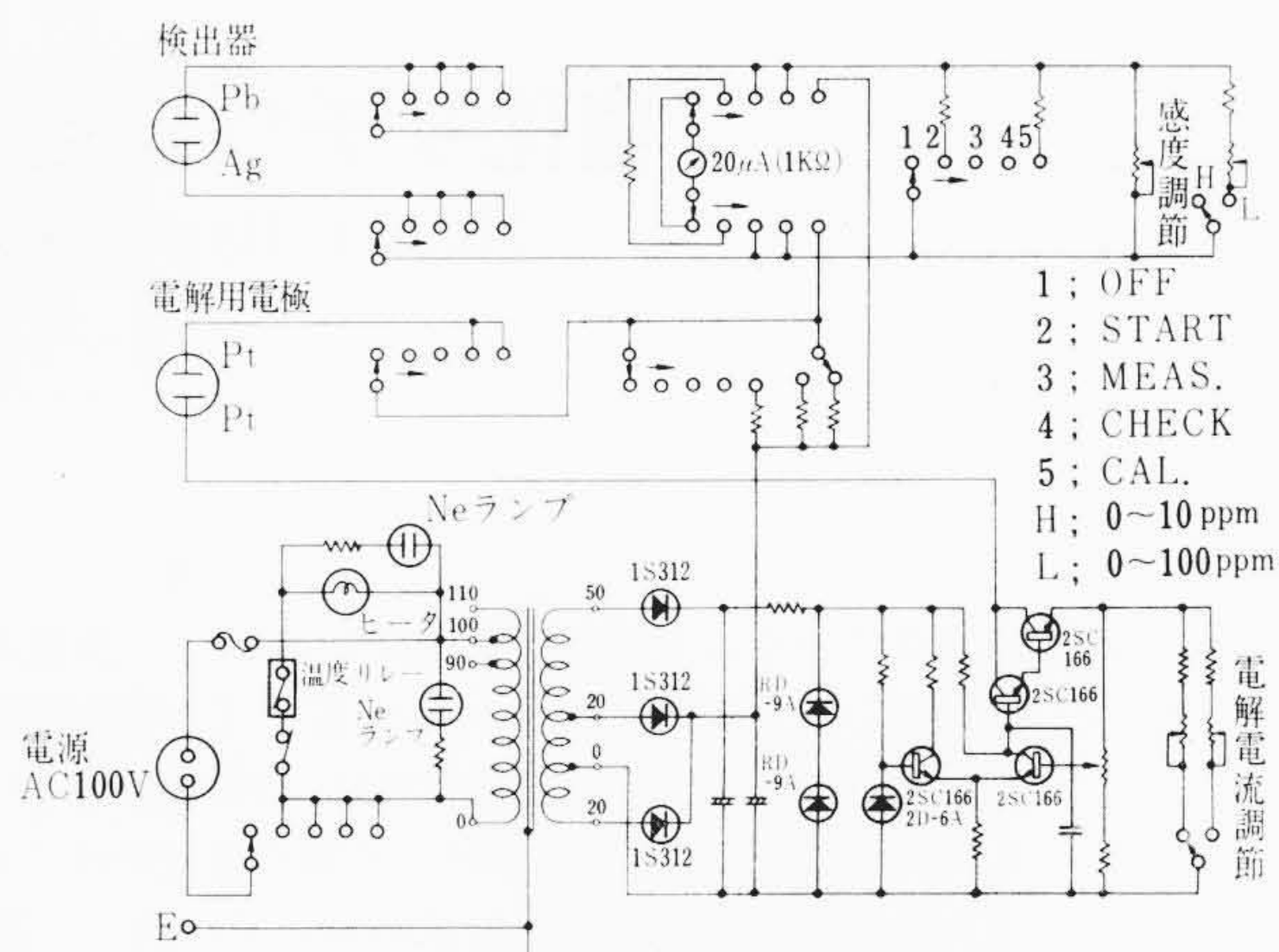
は、流量がある一定値以上になると流量の影響を受けないという大きな特長を持つわけである。これは工業分析計としてサンプリングの点からも大きな利点といえる。

4.4 応 答 速 度

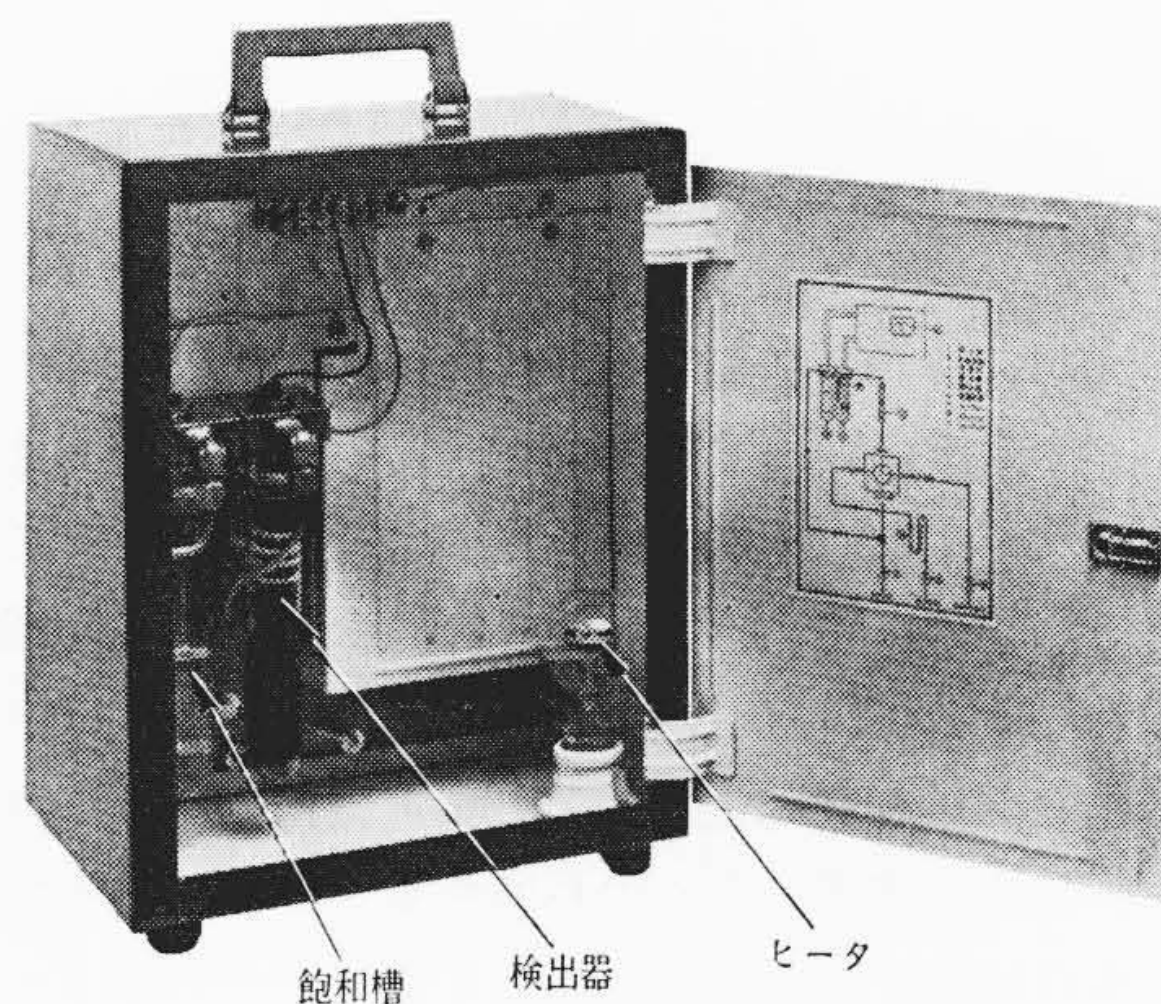
分析計本体の応答速度は 63% 応答で 0.5 min, 90% 応答で 2 min 以内である。

5. 実験室用微量酸素測定器

以上は工業用分析計として試作したものであるが、この経験に基づいて容易に携帯しうる実験室用の簡単な微量酸素測定器を試作した。原理、動作特性は前述のものと同じであるため、ここでは構造のみを紹介する。本測定器の外観図を第 12 図に、系統図を第 13 図に示す。第 13 図で目盛校正時には、四方コックを手動して 2, 3 の位置にし、水素ガスを弁 2 → 脱酸素器 → 四方コック → 流量計 → 飽和槽 → 検出器 → 弁 3 の経路で流す。測定に当たっては四方手動コックを 1, 4 の位置にし、被検ガスを弁 1 と弁 3 の間に十分流してこの通路およびサンプリング経路をバージする。次に、四方コックを 1, 2 の位置にすると被検ガスは弁 1 → 四方コック → 以下水素ガスの場合と同じ経路で流れる。測定しない場合には、まず四方コックを 2, 3 にして水素を流し、ついで四方コックを 3, 4 の位置に切り換えて流量計 → 飽和槽 → 検出器 → 四方コック → 脱酸素器 → 弁 2 の間に水素ガスが常に封入されている状態にして検出器に空気が混入



第 14 図 微量酸素測定器の電気回路



第 15 図 微量酸素測定器の内部（裏面）

しないように弁 1 ~ 3 を閉じておく。

検出器の出力電流は直接マイクロアンメータで読みとるようにし (0~10 ppm, 0~100 ppm の二目盛), またこの μA メータは目盛校正時の電解電流の測定にも併用されるようにしている (第 14 図参照)。選択スイッチを CAL にして電解電流を調節し (CHECK に切り換えて感度を校正する)。このほか、検出器付近の温度は温度リレーにより on-off 制御ができるようになっている。構造の簡易化、重量の点からこの計器の飽和槽には自動給水装置をつけていない。また、零点調整回路も省略されている。測定器裏面の内部を第 15 図に示す。

6. 結 言

測定濃度範囲が ppm 程度のガルバニ電池形微量酸素計を試作したので、この分析計の原理、構造および性能について述べた。試作した分析計は工業用 (精度はフルスケールの $\pm 5\%$ 以内) と実験室用 (精度はフルスケールの $\pm 2\%$ 以内) の二機種である。

ここで、本分析計 (工業用) の特長を列挙すると次のようである。

- (1) 本質的に酸素に対して選択的である。
- (2) ある一定流量以上では被検ガスの流量の影響を受けない。
- (3) 検出部全体が一定温度に制御されているため、温度の影響を受けにくい。
- (4) 目盛校正装置が内蔵されているため保守が便利である。
- (5) 目盛校正用の電解電流は定電流になっているため指示値のふらつきが少ない。
- (6) 湿度飽和槽に自動給水装置が付属しているため、保守が便利である。

参 考 文 献

- (1) 岸本, 松下, 弘中, 野村: 電化 30, 507 (昭 37)