



クーロメトリーを利用する微量水分計の校正

加藤 徳雄*

Calibration of Dilute Moisture Meter by Coulometry

Norio KATOH

1. 緒言

通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」は、高温ガス炉から出てくる一次冷却ヘリウムを高温熱交換器において二次ヘリウムと熱交換させて950°Cまで加熱し、二次ヘリウムで天然ガスを改質して水素を作り、その水素で鉄鉱石を直接還元しようとする研究である。この高温熱交換器システムの高純度ヘリウム中には、水分などの微量不純物が存在し、その除去と同時に連続的な測定が必要である。水分濃度は数～数百 vol ppmで、その連続測定には露点式や静電容量式などの水分計^{1,2)}が使用されている。

これらの水分計は、使用環境にもよるが、定期的な校正が必要である。水分計の校正方法は、JISに湿度発生装置を標準とする方法および湿度計を標準とする方法が定められている。どちらの方法も被校正水分計を湿度発生装置の試験槽の中に入れるか、または湿度発生装置の発生する湿潤空気を水分計に導き、それを標準と比較する方法によって²⁾。この湿度発生装置で得られる水分濃度は相対湿度10%以上であり、数～数百 vol ppmの微量水分での校正は行われていない。また、標準ガス製造用の高純度希釈ガス中の水分(2～20 vol ppm)測定には静電容量式水分計が用いられ、その校正は、拡散管式校正用ガス調整装置によって発生される5および10 vol ppmの水分によって行われている³⁾。拡散管式による水分発生法は長時間を要し、広範囲な濃度の水分は発生できない。さらに、水分計の校正をメーカーへ依頼した場合は長時間を要することが多い。

そこで、ユーザーのもとで比較的迅速に、かつ測定濃度に近い微量水分濃度での校正を行うために、校正用の微量水分発生法およびその水分濃度の正確な定量法を検討した。

水分計の校正に必要な微量水分(数～数百 vol ppm)の発生を、上述したJIS法によって行うことは困難であるので、本研究では、ガスメーカーに依頼し容器詰めした微量

水素-ヘリウム混合ガスを酸化銅(II)で加熱酸化することにより、微量水分を発生させた。

また、微量水分の標準ガスは容易に得られないので、発生した微量水分の定量法は、標準ガスを必要とする比較法よりも、水の絶対量を求めてその濃度を定める絶対法が優れている。本研究では、発生した水をナトリウムアミドと反応させて当量のアンモニアに変え、電解液に吸収させた後、電解発生させた次亜臭素酸イオンにより滴定する電量滴定法^{4,5)}により、微量の水の定量精度を検討した。

水分の定量に広く用いられている電量カールフィッシャー法^{6,7)}は本法と同じ電量滴定法であり、試料採取量が少なくてもよい点や分析精度などの点でほぼ同等と考えられるが、カールフィッシャー試薬は毒性があるので、本研究では手作りができ、比較的組み立ての容易な本法を用いた。

ヘリウム中の水素を酸化して水に換え、その水の絶対量を本法により定量し、その水分濃度を標準として水分計の校正を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

水分の定量と水分計校正用の装置の概略をFig. 1に示す。酸化銅(II)炉内の反応管は石英製、他のガラス部分はすべて硬質ガラス製とし、連結はすべてすり合わせである。ステンレス管との接続はコバル合金を使用した。ナトリウムアミドは内径9 mm、長さ120 mmあるいは160 mmのU字管に入れ、シリコンオイル油浴で80±1°Cに保った。ナトリウムアミドの充填には無水のグローブボックスを使用した。

本研究で用いた電量滴定法は吉森らの研究^{4,5)}に従った。用いたセルおよび装置をFig. 2に示す。セルのすり合わせはすべてエーテルすりとした。指示電極対は直径0.5 mm、長さ約15 mmの白金線を用い、発生極は10 mm角の白金板、

平成14年1月7日受付 平成14年2月27日受理 (Received on Jan. 7, 2002; Accepted on Feb. 27, 2002)

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所(現:宮城県石巻工業高等学校)(Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., now Miyagi Ishinomaki Technical High School, 5-1-1 Teizan Ishinomaki 986-0851)

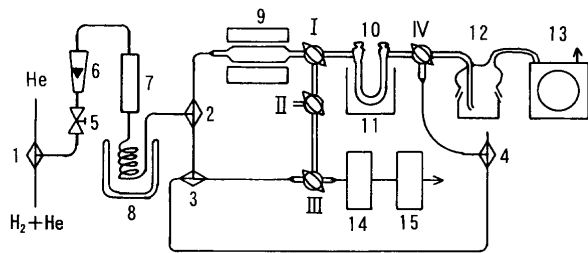


Fig. 1. Apparatus for calibration of moisture meter.
 1~4: three-way cock (stainless steel); 5: flow control valve; 6: flow meter; 7: molecular sieve; 8: liquid nitrogen; 9: copper(II) oxide furnace; 10: sodium amide; 11: oil bath; 12: titration cell; 13: wet gas meter; 14: moisture meter; 15: dew-point hygrometer; I~IV: three-way cock (glass).

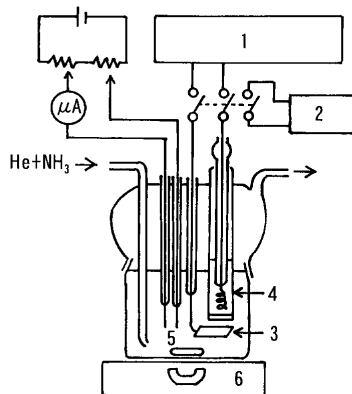


Fig. 2. Assembly for coulometric titration of ammonia.
 1: constant current source; 2: timer; 3: generator electrode; 4: auxiliary electrode; 5: indicator electrode pair; 6: magnetic stirrer.

発生対極は直径0.5 mm, 長さ約70 mmの白金線をコイル状に巻いたものである。隔膜はG4ガラスフィルター(直径約10 mm)を用いた。滴定の終点の検出はデッドストップ法によった。指示電極間の電圧はポテンショスタットにより200 mVとし、指示電流値はフルスケール3 μ Aの電流計を用いて測定した。電解時間はタイマーで0.1秒まで読み、タイマーは電解電流スイッチと連動させた。

2.2 試薬およびガス

試薬はすべて特級品を使用し、溶液は次の方法で調製した。

緩衝溶液：ほう酸ナトリウム38.1 gを1 lの水に溶解したのち、過塩素酸を加えてpH 8.5に調節した。

電解液：臭化ナトリウム溶液(5 M) 25 mlに上記緩衝溶液50 mlを混合し、水で125 mlに薄めて用いた。

水素-ヘリウム混合ガス：水素濃度が1桁異なる3本をガスメーカーに依頼し、容器詰めしたものである。水素濃度表示値は、3.6, 48, 279 vol ppmである。

水素：純度は99.99999%以上のものを用いた。

ヘリウム：純度は99.9999%以上のものを用いた。

2.3 定量操作

2.3.1 水の定量操作

はじめに液体窒素を供給し、ヘリウムを流量200 ml/minで流しながら酸化銅(II)炉を600°Cに設定する。このときガスはFig. 1のコックIIから放出する。酸化銅(II)炉が600°Cに近づいたところで油浴の温度を約110°Cとし、ヘリウムをナトリウムアミドのU字管を通した後、コックIVおよびコック4から放出する。この状態を約30分保った後、油浴の温度を約80°Cまで下げる。この操作は空試験値を早く低下させるために行った。

電解セルには電解液を入れ一定速度で攪拌し、ポテンショスタットにより200 mVの電圧を加え、指示電流値が0.4 μ Aに達するまで定電流で電解する。1分後の指示電流値を記録する。

次に、水分をアンモニアに変換した分析対象ガス(試料ガス)を電解液中に流量200または100 ml/minで吹き込む。試料ガスの吹込み終了後、ヘリウムに切り替え、滴定終了まで流し続けた。20秒間電解し、1分後の指示電流値を読む。この電解操作を繰り返し、試料ガス導入直前の指示電流値に至るまでの電解時間を作図法により求めた。空試験はヘリウムを試料ガスと同量吹込み、試料ガスと同様に操作し、電解時間を測定した。測定後、白金電極は硝酸で洗浄した。

2.3.2 試料の導入

本法の分析精度の確認を目的として、発生量が明らかな微量の水を発生させるため、塩化バリウム二水和物を、さらに一定量の水素を下記の方法で導入した。

(1) 塩化バリウム二水和物

Fig. 1の酸化銅(II)を充填した石英管を取り除き、試料投入口および磁石付きの石英管を設置した。秤量した塩化バリウム二水和物を、小さなガラス製のロートを通して空焼きした石英製ポート上に落下させた。ポートを磁石の力によって200°Cの電気炉中に導いた^{4,8)}。

(2) 水素

Fig. 1の酸化銅(II)炉を取り除き、この部分にガスクロマトグラフ用のマニュアルサンプラーを設置した。計量管は市販品では採取量が多いので、小容量の計量管を作り、その容量は容量既知の計量管との比較により求めた。

2.3.3 水分計の校正

Fig. 1において、はじめに水分を除いたヘリウムを三方コック(2→3→III)を通して流量500 ml/minで水分計に導いた。次に、水素-ヘリウム混合ガスを酸化銅(II)炉(9)で酸化し、発生した水分-ヘリウム混合ガスを三方コック(I→II→III)を通して被校正水分計に導いた。その指示値を記録計に表し、変動がなくなるまで数時間ガスを通して安定した水分濃度を求めた。また同時に認定事業者によって校正された鏡面冷却式露点計で測定した。これは湿度発生装置の発生する湿度標準の確認が露点計を介して行われるこ

Table 1. Determination of water in barium chloride dihydrate.

Sample taken (mg)	H ₂ O calcd (mg)	H ₂ O found (mg)	H ₂ O recovery (%)
0.73	0.108	0.104	96
0.67	0.099	0.105	106
1.55	0.228	0.227	100
1.39	0.205	0.199	97
2.20	0.324	0.340	105
2.45	0.361	0.368	102
3.30	0.486	0.481	99
		mean	100.7%
		RSD ^a	3.8%

^aRelative standard deviation.

Table 2. Determination of water produced by oxidizing hydrogen-helium mixed gas.

Estimated value ^a H ₂ O volppm	Coulometry			Dew-point hygrometer
	No. of detns.	H ₂ O found volppm	RSD (%)	H ₂ O found volppm
3.6	7	8.9	3.4	7.4
48	3	55	2.6	53
279	3	280	0.20	281

^aEstimated from H₂ value by producer

とが多いため実施した。濃度の異なる3点の水分を被校正水分計で測定することにより、本法による水分定量値を標準として校正した。

3. 結果と考察

3.1 塩化バリウム二水和物中の水の定量

本法の水の定量精度を確認するため、微量の水を塩化バリウム二水和物の加熱により発生させた。定量結果をTable 1に示す。

結晶の秤量値から求めた水の量に対する回収率は平均100.7%、相対標準偏差3.8%であった。

3.2 水素の定量

本法による水素の定量精度を確認するために、水素を一定量採取し、酸化銅(II)炉で酸化し、水に変換した。この水を本法で定量した結果、水素0.093 mlを測定回数6回で、回収率101%、相対標準偏差4.3%で定量可能であった。

これらの結果より水素から水、水からアンモニアの変換は化学量論的に正確であり、アンモニアの吸収・定量も完全であるとみなすことができる。したがって、標準ガスや検量線は必要としない。本法により微量の水および水素を正確に定量できることが確認できた。

3.3 水素-ヘリウム混合ガスの酸化により発生する水分の定量

ガスメーカーの水素分析値から見積もられる水分濃度、本法および鏡面冷却式露点計の水分測定値をTable 2に示す。本法と鏡面冷却式露点計による水分測定値は3点ともほぼ一致している。一方、ガスメーカーの水素分析値から見積もられる水分濃度は高濃度では他の二法とよく一致しているが、低濃度では他の二法より低い値を示している。水素分析方法はガスクロマトグラフィーによるもので詳細は不明であるが、ガスメーカーの分析方法に起因するものと考えられる。

本法の空試験値は、ヘリウム2.0 lをセルに通したとき、水分約1 volppmに相当する。日々の空試験値の変動は大きく、ヘリウム2.0 lのとき水分1.7~0.8 volppmであったので、試料ガスの測定前後に空試験を実施し、平均値を求めた。

4. 結言

本研究で検討した方法の特長は以下の通りである。

(1) JISに規定のない微量水分(数~数百 volppm)の発生は、水素濃度が異なる3点の水素-ヘリウム混ガス(容器詰めしたもの)を、流量200 ml/minで600°Cの酸化銅(II)炉で酸化することによった。このとき発生する水分を水分計の校正用ガスとすることにより、迅速な校正が可能である。

(2) 発生した微量水分は、標準ガスや検量線を必要としない絶対法である本法により、正確な定量が可能である。したがって、発生した微量の水の絶対量を本法で定量し、求めた水分濃度を標準とすることができる。本法と鏡面冷却式露点計による水分測定値はほぼ一致している。

(3) 実際に測定する微量水分濃度での校正は、市販の湿度発生装置による相対湿度10%以上での校正よりも信頼性が高いものと考えられる。

文 献

- 1) JIS Z 8806: 湿度測定方法, 日本規格協会, 東京, (2001).
- 2) JIS B 7920: 湿度計一試験方法, 日本規格協会, 東京, (2000).
- 3) JIS K 0025: 希釈ガスおよびゼロガス中の微量成分測定方法, 日本規格協会, 東京, (1990).
- 4) T.Yoshimori and S.Ishiwari: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42** (1969), 1282.
- 5) T.Yoshimori and S.Ishiwari: *Talanta*, **17** (1970), 349.
- 6) T.Tanaka: *Bunseki*, (1991), 444.
- 7) T.Tanaka: *Bunseki*, (1992), 917.
- 8) JIS K 0068: 化学製品の水分測定方法, 日本規格協会, 東京, (2001).