酸素の簡易迅速分析

——干渉計による——

駒宮功額

まえがき

酸素は化学薬品の合成，酸素製鋼，酸素・アセチレン溶切断などの工業面ばかりでなく，ロケットの助燃剤から病人用の酸素吸入にいたるまで，身近なガスの一つとして盛んに使用されている．この酸素は空気や水から圧縮酸素，液体酸素の型で多量に作り出され，手軽に消費されている．しかも生理上大切なガスで，その欠乏は生命の危機をまねくが，増加酸素は高純度でないかぎり有益なもので，酸素吸入への応用は広く知られており，われわれになじみ深いガスといえよう．

ところが酸素の応用の多くは，燃焼速度や燃焼温度を高めるためのものであるが，このことはあまり知られていない．またその性質に基いて生ずる，数々の危険性に対する認識も低かつたので，一昨年を中心に造船所において漏洩酸素のため，作業衣の急激な燃焼による火傷事故が頻発した．このため筆者は酸素中での燃焼現象について研究した結果，漏洩酸素は非常に危険であることを知り，これについてしばしば警告してきた．このため酸素の危険性が次第に認識されはじめ，漏洩防止策も確立実施されるようになつた．しかし漏洩酸素の分析については，造船所のような数々の悪条件をもつているところに適した方法がないため，現在ほとんど実施されていないようである．さきに酸素中での燃焼現象の研究の際，新しい酸素分析方法をみいだしたが，この方法は狭隘場所の多い造船所にも適しているので本法を紹介し，酸素分析に活用されることを希望する．

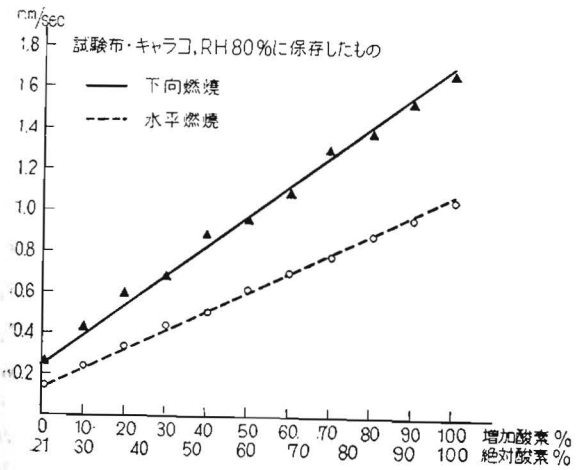

図 1 酸素濃度と燃焼速度

酸素の危険性

事故防止上の酸素分析には，多くの爆発性ガスの下限界と同じように，酸素増加による急激な燃焼を開始する下限界が必要である．

さきの実験によれば，作業服地の燃焼速度は**図 1** のように，下向，水平燃焼の場合酸素濃度に比例したので，爆発下限界のごとき一定濃度を定めることは不可能なことを知つた．このため危険物質として知られているフィルムを比較の対象とし，作業服地のうち最も燃焼速度の速いキャラコが，これとほぼ同じ速度を示す酸素濃度 10 %（空気に対し増加した%で，絶対酸素は約 29 %）を仮の危険下限界とした．燃焼速度の逆数である燃焼時間をみれば，やはりこの付近が適当なものと判断される．

次に酸素は比重が大きいため，高濃度酸素が低い場所に長時間にわたり停溜する傾向が大である．すなわち最も低いところには 100 %に近い酸素が存在し，高さを増すにしたがい濃度を減じ，遂には空気のみが存在するような濃度勾配を示すのである．

したがつて酸素の分析には 0 %（空気）より 100 %（工業用酸素は 99.6 %以上である）までの測定範囲と，少くともフルスケールに対し 1 %以下の精度が要求される．この他，船内狭隘区劃に入るため取扱いが多少粗暴であつても精度に影響を及ぼさないこと，測定方法が簡便で結果を迅速に得られること，混在ガスとしてアセチレンやガソリンなどが予想されるので防爆性を持つていることなど考慮されなければいけない．

従来の分析法

化学的方法

酸素を含んだ一定量の混合ガスを適当な酸素吸収剤に吸収させ，その体積減少から酸素量を知るものである．吸収剤の特性として吸収が完全で迅速なこと，吸収剤と酸素の反応により他のガスを発生しないこと，保存性の良好なこと，吸収作用が他ガスの混在によつても影響を受けないことなどの諸性質が要求される．しかし現在までこれ等の性質を満してくれる吸収剤はみつけられていない．したがつて酸素の濃度や，混在ガスの種類，気温などにより次のものが主として選択採用されている．

a） ピロガロールのアルカリ溶液

造船所においても用意されているもので，一般に広く使用されている．この溶液の組成には多くの研究報告があり，次のような組成がよい結果を得るものといわれている．

ピロガロール 20 %，苛性カリ 20 %，水 60 %

この液は無色であるが，酸素を吸収すると直ちに着色するため定性反応にも応用されている．吸収特性として温度のため吸収能が大きな影響を受けること，酸素濃度が高いと一酸化炭素を多く発生することなどである．したがつて絶対酸素 20 %以上のときは，稀釈して使用することになつている．しかし表1のごとく事故防止の目的にはほぼ満足できる実験結果を得た．

表 1 ピロガロール液と干渉計の比較実験

干　渉　計	0	7	8	9	13	17
ピロガロール液	0	7.2	8.6	9.4	12.7	17.5

但し　干渉計：理研 10 L型ガソリン2%用
ピロガロール液：ピロガロール 20 %，苛性カリ 20 %，水 60 %，オルザット分析装置
数　字：空気中に増加した酸素%

b） 黄　燐

オルザット装置に常用されている．保存性も良好で，長期間そのまま使用に耐えるといわれている．絶対酸素 60 %以上では吸収されない．影響ガスとしては不飽和炭化水素，アルコール，アンモニア，硫化水素などの少量の存在で著しく吸収能が低下する．

c） アンモニア銅

酸素純度を測定するのに酸素工場で利用されている．炭酸アンモニウムの飽和溶液にアンモニア水を同量混合し，径 2 mm以下の銅線を入れた吸収器に注入するもので，簡便，有効な吸収液として知られている．影響ガスは一酸化炭素，エチレン，アセチレンであるが黄燐と異り吸収を妨げるのではなく，酸素とともに吸収されてしまうものである．

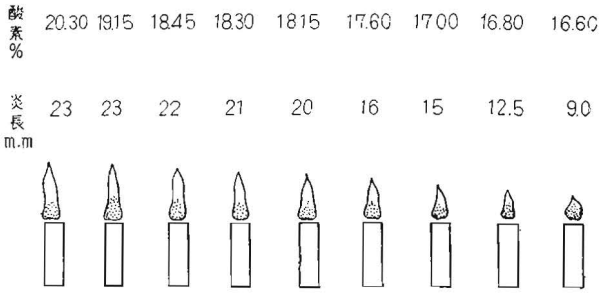

図 2 酸素の影響による安全灯炎の変化

以上の他にも二，三の吸収剤があるが，あまり一般的なものでないから省略し，今までのものについて検討してみよう．まずピロガロールのアルカリ溶液は酸素の危険下限界をそのまま測定できるが，高濃度では精度が保てない．黄燐は混在ガスの影響が大きい．アンモニア銅は混在する他ガスが微量なら，直接分析できる．したがつて事故予防の分析にはアンモニア銅が適したものである．ただすべての化学的方法はその装置がガラス製なので，狭い船内に持込んで分析することは困難であるから，現場より実験室まで分析試料を持つてゆくので，分析結果を容易に知ることができない欠点をもつている．

物理的方法

酸素の物理的性質をとらえ，これにより濃度を知るもので，酸素を対象にしたものについて説明してみる．

a） 安 全 灯

炭鉱内での安全な燈火として，ディビーがファラデーとともに発明したもので，現在はキャップランプが照明の主役となつているが，この炎長さの変化によりメタンばかりか欠乏酸素をも知る装置として改善され，今なお使用されている．アメリカでは炭鉱以外でも爆発計と安全灯とを組合せ，現場のガス分析に利用している．

装置は揮発油ランプの周囲をこまかい金網で二重におおつたもので，試料ガスをゴム球で灯内に送入し，変化した炎の長さを標準炎と比較し，濃度を知るものである．

酸素の減少により図2のように炎が短くなる．反対に酸素が増加すると炎温度上昇のため，揮発油の消費が盛んになり炎長さを増すものと考えられる．アリルアルコールやベンジンの研究例からも推定できる．なお可燃性

ガスが混在すると炎は長くなり，同じ濃度の酸素中でも気温が低いと炎は短くなる．

b) 熱伝導度法

ガスの熱伝導度を利用する分析法は，標準ガス室（例えば空気）と試料ガス室の熱伝導度差を，両室に設置されている熱線の抵抗変化をばホィートストン・ブリッジにより測定するものである．しかしこの方法は，酸素の熱伝導度が空気に近くその差が小さいため，そのまま測定することが困難である．したがつて試料ガスに水素を一定割合混合し，この気体を燃焼炉内で化合させ未反応の水素を測定することにより間接的に知るものである．

c) 湿度法

これも熱伝導度法と同じく試料に過剰の水素をまぜ，燃焼させて生じた水分を湿度計や露点測定器により計測するものである．毛髪湿度計は精度悪く，再生能にも乏しいのであまり良い方法とはいえない．この他外面を磨いたニッケル筒に露を結ばせて水分を算定した例もある．

d) 炎温度法

炎温度は酸素濃度に比例して上昇することが知られている．したがつて可燃性ガスを含まぬ場合の酸素分析，a，b，c 法と同じく可燃性ガスを混入し，はじめに定めた規定炎ができるよう試料ガスを送入し，その炎温度を

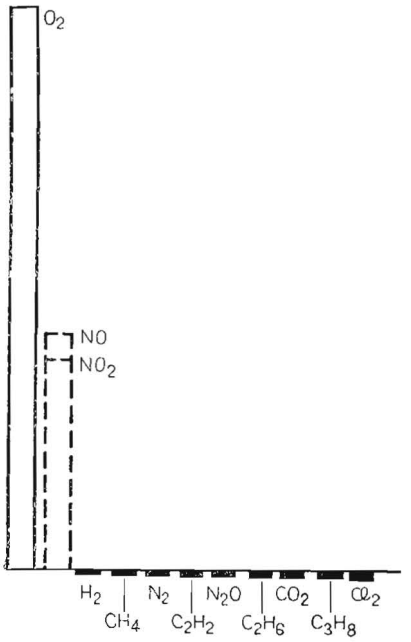

図 3　ガスの帯磁率表

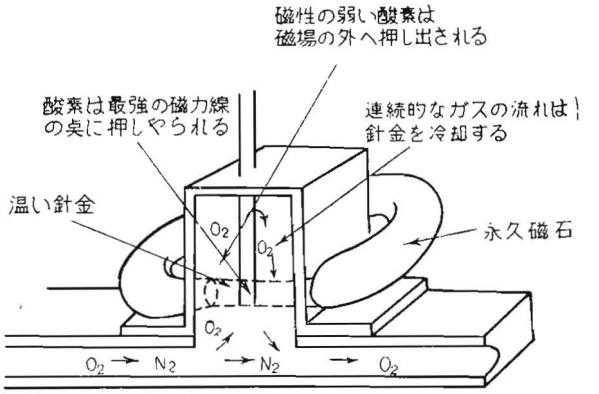

図 4　磁気分析計測定部作用の図解

測定する．これと酸素既知のガスについて同じように行つたときの炎温度及びガス流速とを比較し酸素濃度を知るものである．

e) 粘度法

熱伝導度法のごとく標準ガス（通常空気）と試料ガスとの密度，粘度に関係した数値の差を，粘度流出ブリッジの油圧力計から読むものである．酸素と窒素のごとく物理的性質の似た場合でも，酸素含有量1％の変化は圧力計で 2mmを示すといわれている．

f) 磁気分析計

安全灯の発明者ディビーの弟子ファラデーは，酸素が磁石に引かれ，窒素が磁石に反撥されることを実験からみいだした．この原理を応用したのが本法で，非常にユニークな方法であるため近年盛んに使用されている．図3のように酸素を除けば多くのガスは微弱な反磁性をもつているため，他ガスの影響の受けることなく酸素を測定できる．

装置は強い磁場勾配を作るための永久磁石と，その磁場の最も強い所に電流で加熱した熱線を備えているもので，酸素は磁場に吸収され温められる．温度が高いと磁性が弱まるので，酸素は磁場から押出され冷い酸素が流入してくる．このように熱線の周囲に対流が生じ，熱線は冷却されるため抵抗を減じてくる．ホィートストンブリッジにより，測定部の抵抗変化と，これに並んだ磁場をもたない比較部の抵抗変化を検流計により求め，酸素濃度を知るものである． Beckman, Magnos などが酸素分析計として知られており携帯用（測定範囲 0～25％，精度0.5％）のものも作られている．

以上が酸素分析に応用されている物理的方法の概説であるが，化学的方法と同じく個々のものについて検討してみよう．

最も優秀なものは磁気分析計で，他ガスの影響もな

く，防爆性能も熱線温度の低下により確保できるなどの長所をもつているが，かなり高価な外国製品であり，また検流計を内蔵している点が欠点といえよう．安全灯は安価で視覚にうつたえることができるが，他ガス，特に造船所で心配されるアセチレンが混在していると，爆発の点火源となる恐れがある．粘度法，熱伝導度法，湿度法，炎温度法は携帯性に乏しいし，他ガスを混入するなどの手数がめだち，あまり適当なものとは思えない．

このように今まで知られている化学的，物理的の酸素分析は，狭隘区劃の多い造船所での要求を満してくれない．磁気分析計のみが最も期待されるが，これも価格と入手期間の点などで急速な普及は望みえないと思われる．

干渉計による分析

以上の結果から，これ等の方法や文献にこだわらず，造船所に適した酸素分析法を求めるために造船所でタンカーの爆発防止上ガソリンなどの分析に，炭鉱ではメタンの検出のために多数使用されている携帯用の干渉計について，酸素分析の可否を調べてみた．この計器はわが国のみが多数使用しているもので，理研計器などで作られている．原理は光学的なものであるから，検流計のように敏感なものや，熱線などの点火源となるものは内蔵していないため，多少の衝撃に耐えることと，どんな爆発性ガスでも安全に測定できることなど他の計器にみられない大きな特長で，これが酸素に使えれば造船所で最も適したものとなる．ただ使用目的が爆発性ガスの下限界の微量（例えばガソリン濃度0～2％，精度 0.01％）を分析するもので，酸素事故予防のごとき濃度 0～100％，精度1％以下の条件への応用例はなく，実用は困難かと思われた．しかし酸素の屈折率を調べたところ，ガソリン分析に使用している干渉計が僅かの転用で，造船所の要求条件のほとんどを満してくれることを知つた．以下その内容について説明してみる．

原　　理

ガスの屈折率は図5のごとく極めて接近しているため，物理的分析法でしばしば用いられている標準ガス（通常空気）と試料ガスの差も極めて小さい．しかし干渉計を利用すれば僅かの屈折率差も測定でき，例えばガソリン 0.02％ を分析するときの屈折率差は，僅か 0.0000032 を変えるだけのもので，非常に高い感度をもつている．図6は本計器の原理を示したもので，光源から出た光はレンズで平行光線となり，スリットを通つて平行平面鏡にあたる．ここで光は二つに別れ，一つは実線

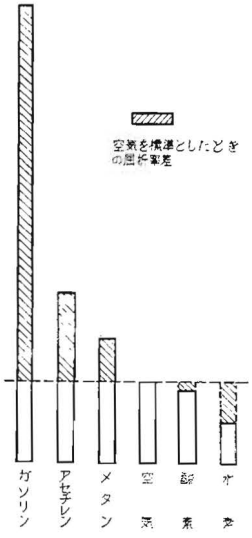

図 5　ガス屈折率表 $(n-1)10^6$

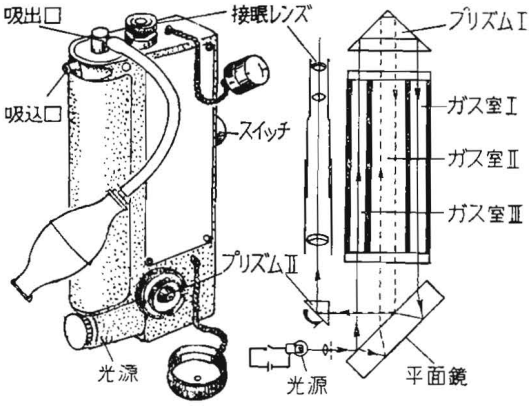

図 6　理研干渉計の原理図

のように鏡の表面で反射しガス室3を通り，プリズム1によりガス室1をも通過して，平行平面鏡裏面で反射し望遠鏡に達する．もう一つの点線は平行平面鏡裏面からガス室2を往復して，平行平面鏡の表面で反射して実線の光と重なり望遠鏡に入る．このとき電磁波である光は干渉を生じ，光波の山と山，谷と谷とが重なる位置では光度大となり，山と谷との重なる位置では光度が弱まり明暗の干渉縞が交互に現われる．

ガスを分析するにはガス室を適当に連結し，試料ガス室，標準ガス室（通常空気）とを定める．※　まず両ガス室に純粋な空気を満たし，プリズム2の傾きをかえて

※ガス室の長さが l であつても，室の組合せで $2l$ と l の二通りに使用できる

干渉縞の黒線のいずれか1本を基線又は目盛の零線に一致させ零点を調整する．次に試料ガス室内に試料ガスを送入すると，空気と試料ガスの屈折率差に比例して干渉縞が基線や零線から移動する．今，移動量：z，試料ガスの屈折率：n_g，空気の屈折率：n_a，ガス室の有効長さ：l 光の波長：λ とすれば

$$z = l\,(|n_g - n_a|)/\lambda \qquad (1)$$

次に試料ガスは空気と分析対象ガスの混合物であるから，対象ガスの屈折率：ng，試料ガス濃度：x％とすれば

$$|n_g - n_a| = x(|ng - n_a|)/_{100} \qquad (2)$$

であるから両式より

$$z\lambda = xl(|ng - n_a|)/_{100} \qquad (3)$$

したがつて λ，l，$|ng - n_a|$ はそれぞれ一定であり

$$z = kx \qquad (4)$$

となる．このためzを目盛で読んだり，干渉縞をもとの位置に戻すため微動ネジでプリズム2を回転させ，ダイヤルに刻んだ目盛から直ちにガス量を知るものである．

酸素分析への応用の検討

今までのべた原理によれば，いかなる二成分ガスも分析可能であることがわかつた．

次に(4)式と(1)式を組合せると

$$x = kl\,(|n_g - n_a|)\,/\lambda \qquad (5)$$

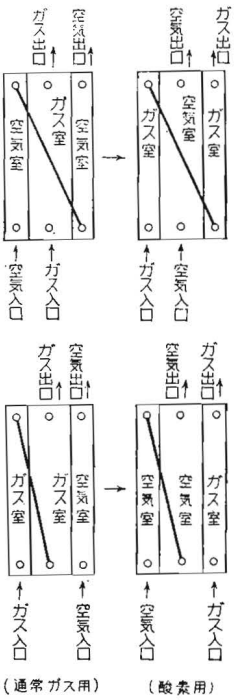

図 7　ガス室の入替の例

したがつて酸素100％ならば $n_g = ng$ であるから，ガス室の有効長さの適当なものを選べばよいことがわかる．またガス室が一定なら，ガス濃度と屈折率差の積も一定になる．酸素分析は 0～100 ％の幅であるため屈折率差が小さくても，ガソリンの濃度と屈折率差の積に近くなるものと思われ，屈折率表と(2)式より酸素分析の可能であることをみいだした．

$$(270 - 293|)100/(|1{,}635.6 - 293|) = 1.713$$

すなわちガソリン 1.71 ％が酸素100％に等しい（ただし0°C，760 mmHg）わけで，ガソリン目盛に 58.48 を掛ければ酸素濃度を知ることができる．例えば理研計器で市販されているガソリン計の1.2％，2％が多くの造船所で使用されているが，筆者も2％用のものをもちい簡便に酸素分析を実施した．もちろん1.2％でもよく，高い濃度を測定できないが，かえつて精度はよくなる．なお高濃度の酸素を測定しても別に計器がこわれるような心配はない．

ここで注意したい点は，ガソリンばかりでなく多くのガスは屈折率差が空気より正であるため，酸素のように負のもののガスを送入すると干渉縞が逆の方向に移動し，濃度の測定ができなくなることである．このため望遠鏡内に目盛があるものは零調節を反対側の最高濃度線にあわせ逆算する．微動ネジ式は現在のガス室を空気室に，空気室をガス室に入替えればそのまま分析できる．

※目盛式もこのようにすれば，やはりそのまま分析してよい．図7はその1例である．この場合ガス室は新しい空気で，充分置換えておかないと精度に影響する．また室の交換後はねんのためゴム球を用い気密試験を実施す

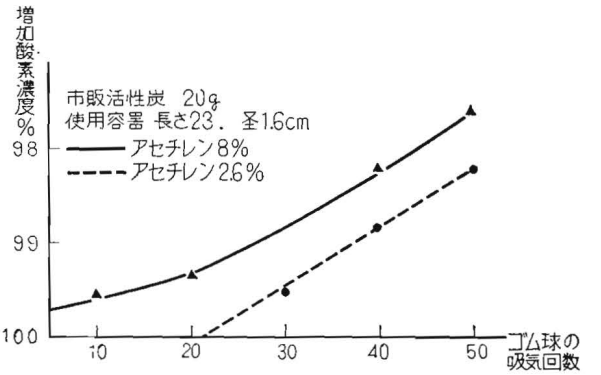

図 8　活性炭によるアセチレン吸着能

※実験室ではこの方法でよいが，最近では理研計器で増加酸素専用のものが市販されている．しばしば酸素を検知する現場では，この計器の使用が検知員にとつて便利であるし，測定の誤りも生じない．

る．ガソリン計2％のものは100％酸素を送入し，1.71％（0°C，760 mmHg なのでそのときの温度と気圧の補正をする）に相当するかどうを試験してみる．

他ガスの影響

干渉計は他の多くの物理的方法（磁気分析計を除く）と同じく，単純ガスでないと精度が保てない．特に酸素は他の混在ガスと異り，負の屈折率差をもつているため，正の屈折率差の大きいガソリンやアセチレンなどの混入により，分析結果は全く信頼できなくなる．このことは通常の実験では生じないが，造船所では予想されることであるから，ガソリンやアセチレンを除去できないと実用化が不可能となる．

このため二，三の吸着剤について調べてみた．**図8**は活性炭の実験図で，造船所で最も混在を予想されるアセチレンを酸素中にまぜ，その吸着能力と酸素濃度を調べたものである．アセチレンが薄ければ，活性炭は十分目的をはたしてくれるが，あまり濃いと吸着能が直ちに低下し精度に多少影響する．この時活性炭は発熱するのでアセチレンなどの存在をある程度これから知ることも可能であろう．この結果実用上あまり心配ないことがわかつた．吸着剤にはこの他シリカゲル，モレキュラー・シーブなども適したものと思われ，文献によればモレキュラー・シーブの吸着能は活性炭やシリカゲルより優秀であつた．

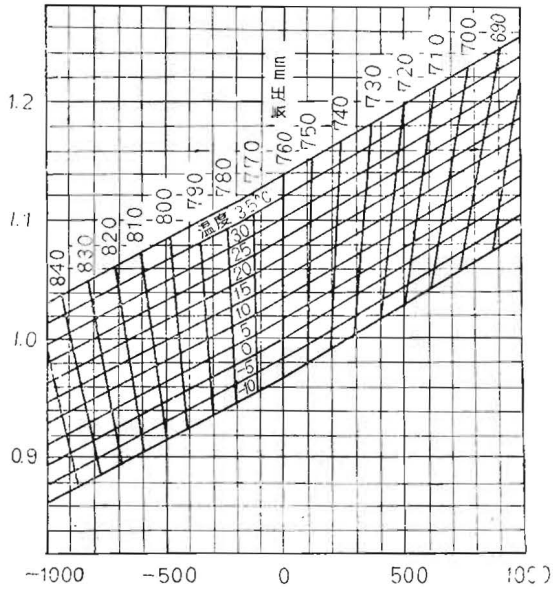

図 9 温度，気圧，標高補正表

その他の注意事項

ガスの屈折率は温度，気圧，湿度などの影響を受けるので注意しなければいけない．次式によれば気圧や温度補正の必要がわかる．

$$n_t^p - 1 = (n_0 - 1)\ p/760 \cdot 1/1 + t/273$$

ただし n_t^p : p atm t°C の屈折率

n_0 : N.T.P の屈折率

分析値の補正は**図9**の表やノモグラフを使えば，直ちに正確な係数を知ることができて便利である．またこの表により気温補正は欠くことのできないものであるが，気圧補正は台風のときとか高地や海面下の炭鉱など特殊な条件下でなければ，あまり重要でないことがわかる．

精度の検定は，さきに述べたようにガソリン2％用では100％の酸素を送入し，標準状態で1.71％か否かで判断できる．これ以外のものは酸素で検定したものと比較するか，またはガス室を新鮮な空気で置換し，これに圧力を加えその圧力と目盛の変化を比較する方法がある．

湿度は酸素の分析値を大きくするから，吸湿剤は適時交換し正常な機能を保つよう注意する．

む す び

以上造船所のように多くの悪条件をそなていえる場所でも使用できる，干渉計による酸素分析法を述べたが，この方法は優秀な性能を持つ磁気分析計以上の精度，防爆性，耐衝撃性などをそなえ，かつ安価な国産品であるためこの普及は容易である．したがつて造船所ばかりでなく，酸素工場などでも干渉計の原理をよく理解し，酸素分析のため活用されて，酸素事故防止に少しでも役立つことができれば幸いである．

参 考 文 献

1. 松井明夫〃ガス分析法〃丸善（1946）
2. 日本分析化学会〃機器による化学分析〃丸善(1956)
3. 辻，大島，難波〃干渉計型ガス分析計〃工業物理学講座　日刊工業新聞社
4. 無機化学全書〃酸素〃丸善（1954）
5. 大草宽，多田治〃環境の有害物測定法〃労働科学研究所出版部（1957）
6. 九州鉱山学会〃防爆対策全書〃白亜書房（1953）
7. 有井癸巳雄〃固体による気体の吸着〃内田老鶴圃（1940）
8. **JIS M 7602** 干渉屈折計形精密可燃性ガス検定器
9. カタログ（理研計器社，Zeiss 社—干渉計，Hartmann & Braun 社—磁気分析計，Linde 社—モレキュラ・シーブ）