以上のように、先に別々に求めた生成モデルと温度モデルとを用いてシグナルのピークでの温度、時間及びその吸光度を求めた結果、実験値と良く一致した。この結果より二つのモデル式の妥当性が重ねて実証されたこととシグナルのピークでの温度、時間及び吸光度の特性が理解された。従って、あらかじめ測定温度と炉の昇温条件を設定すれば、シグナルのピークでの特性が予測できることが分かった。

文 献

- 1) S. Nakamura: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 227 (1986).
- 2) S. Nakamura, Y. Kobayashi, M. Kubota: *Spectrochim. Acta*, in press.

☆

Characteristics of absorbance signal in electrothermal AAS; Temperature, time and absorbance at the peak. Susumu NAKAMURA, Yoshinori KOBAYASHI and Masaaki KUBOTA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

Temperature, time and absorbance at the peak of an absorbance signal in electrothermal AAS were calculated for Cu using mathematical models of atom formation mechanism and temperature-time relationship reported previously. Values calculated agreed well with those obtained by experiments within experimental error. The models enable us to predict temperature, time and absorbance at the signal peak for an analyte under a selected heating rate.

Keyword phrases

characteristics of absorbance signal; electrothermal AAS.

硫化銀を用いた水素連続測定用検出素子の試作

長島 珍男[®], 鈴木 繁喬*

(1986 年 2 月 18 日受理)

1 緒 言

水素の分析には、熱伝導度検出器付き GC が最も感度が良く (検出下限は約 50 ppm)、選択性、応答時間 (約

1 分) の点からみても最も優れた方法といえる。しかしより広域で、更に多地点で測定する場合には、安価で、可搬性小型化したセンサーが必要である。これを目的とした水素センサーについての最近の報告の中では、プロトン導電体を用いた常温作動型センサー¹⁾がある。このセンサーの水素に対する検出下限は 500 ppm であり、一酸化炭素にも同様な応答がある。又、圧電結晶を用いたセンサー²⁾もあるが、その検出下限は 2000 ppm と感度はあまり良いとはいえない。

本実験で試作したセルは硫化銀固体電解質を用いた直径 13 mm、厚さ 2.1 mm のペレット状であり、Pt/Ag₂S/Ag₂S + AgI/AgI/Ag として表すことができる。硫化銀の水素による還元反応については Wagner^{3,4)}により既に報告されているが、本報ではこの反応の応用として、水素の連続測定用検出素子を試作し、その特性を調べた。

2 実 験

2.1 セルの作製

セルは IR 用錠剤成型器を用いて成型した。まず銀粉 0.2 g を内径 13 mm の型の底に平らに敷き 20 kg cm⁻² の圧力で成型後、ヨウ化銀粉 0.4 g をその上に平らに敷き 20 kg cm⁻² の圧力を加えた。次いでヨウ化銀と硫化銀の (1+1) 混合物 0.1 g をその上に平らに敷き 20 kg cm⁻² の圧を加え、後その上に更に硫化銀 0.3 g を敷き 20 kg cm⁻² の圧を加えた。最後に 55 メッシュの白金網 (8 mm×8 mm) を硫化銀の上に置き、600 kg cm⁻²、25 分間加圧し、各層を圧着させた。水素との反応物質として硫化銀を、銀イオンのみを通すためにヨウ化銀を用いた。硫化銀とヨウ化銀の混合物の層は両者の層の物理的接着効果⁵⁾を高めるために使用した。作用極へのリード線は 0.5 mm の白金線を、対極へのリード線は 0.5 mm の銀線を使用した。試作したセルは 350°C 一定温度の空気浴中に設置したセルホルダー中に格納した。試作したセルの構造を Fig. 1 に示す。

2.2 ガス流路並びに測定回路

水素の標準ガス (10~1000 ppm、窒素バランス) は 100% の水素と窒素を用いて標準ガス発生器 (スタンダードテクノロジー製 SGGU-72AC₃) により連続的に発生させた。発生した水素の濃度は、真空瓶を用いて静的に調製した水素標準ガスにより検定した熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフを用いて決定した。四方コックの切り替えにより、H₂/N₂ の試料ガス又は純窒素を 50 ml min⁻¹ の流量でセルの作用極に吹きつけた。試料ガ

* 東京都立大学工学部: 158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

Fig. 1 Schematic diagram of flow system and cell assembly

W : waste; C : 4-way cock; F : flow meter; N : needle valve; V : volt meter; R : recorder

ス中の水素と硫化銀との反応により発生した電流は、外部回路に設けた固定抵抗 (5 k Ω) の両端に生じた電圧降下を電圧計 (東亜電波工業製 PM-18 N) で測定し記録計に記録した。窒素から試料ガスに切り換えてから 1 分後に応答が現れ、その 13 分後に一定応答値の 95% に達した。水素を含まない窒素のみを吹きつけてもセルには約 0.6 nA のバックグラウンド電流が流れていた。応答値はそのバックグラウンド電流と一定応答を示した電流との差を示したものである。

3 実験結果

3.1 セルの温度特性

セルの温度と応答及びセルの抵抗の関係を Fig. 2 に示す。セルの抵抗は 1000 Hz の交流ブリッジを用いて測定した。Fig. 2 から明らかなように、ヨウ化銀の β 型 $\rightarrow$ α 型転移点 (148°C) を境に抵抗が急激に小さくなり感度が上昇していった。硫化銀の転移点 (180°C) 以上の 300~450°C の範囲で一定の応答を示していたのでセルの温度を 350°C 一定に保った。セルの電圧印加には、自作の定電圧装置を用いた。セルの内部抵抗が 0.6 Ω と極めて小さいため、小さな印加電圧でも、その効果が現れた。印加電圧が 0 V の場合、水素に対するセルの応答は見られず、2 μ V、3.5 μ V の印加電圧を加えることにより、水素濃度に比例した応答が得られた。

Fig. 2 Temperature dependence of the cell resistance and the response current

The concentration of H₂ examined was 400 ppm.

3.2 応答値と水素濃度の関係

水素濃度 200, 800 ppm における応答値の相対標準偏差はそれぞれ 4.9, 3.2% であった。本セルの水素濃度 100 ppm における S/N 比は 3 であり、100~1000 ppm の範囲で、濃度と応答値との間に、原点を通る直線関係がみられた (Fig. 3)。作製した直後の応答値の 80% に応答が下がるまでの時間を寿命とするならば、本セルの寿命は、500 ppm 水素を用いた場合で約 200 時間であった。使用後のセルを分解してみると、作用極側表面には銀の析出が確認された。反応により生成した銀イオン

Fig. 3 Calibration curves for hydrogen

Applied voltage : ● 3.5 μ V, ▲ 2.0 μ V;
Temperature of cell : 350°C

の大部分は作用極上で電子と再結合して析出が起こるものと考えられた。試料ガス中の水素の毎秒の供給量と応答値(電流値)をファラデー則($n=2$)を用いて、本セルの試料ガスに対する電流効率を算出した。その結果、ガス流量 50 ml min^{-1} のときの本セルの電流効率は、1.7%であった。

4 結 語

本セルは水素に対し 100~1000 ppm の範囲で直線関係のある応答が得られたが、現状の段階では、本セルが実用分析に適用できうる対象は非常に少ないと考えられる。今後は、本実験の結果を基にして、種々の改良を行い、より実用的センサーを期待するものである。

以下に本セルの短所を幾つか挙げその解決法について考察してみた。a) 応答時間の短縮化：近年開発の目覚ましい薄膜作製技術⁶⁾を、本セルの作製にも応用すれば、特に Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgI}$, AgI の3種類の層を薄膜化することにより、層内での濃度平衡が速やかとなる。その結果として、応答時間は大幅に短縮するものと期待できる。b) 水素に対するセルの高感度化：本セルの検出下限は 50 ppm と高いが、固体電解質層の薄膜化、固体電解質の改質(例えば AgI の代わりに Ag_3SI)、機能性作用極(例えばパラジウム-Nafion 膜)などの使用により電流効率(現状では 1.7%)を高める。c) セルの長寿命化：本セルの水素に対する感度が悪いのでb)で述べたように改良することによって、より高感度セルとなりうる。低濃度ほど、作用極上での反応生成物の蓄積が減量するためセルの長寿命化が期待できる。

上記3点が実現されれば、本セルは高感度、簡便な水素センサーとして多方面に利用されると思われる。

文 献

- 1) N. Miura, H. Kato, V. Ozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama : *Chem. Lett.*, **1984**, 1905.
- 2) T. Hosoya, S. Abe, T. Yoshida : *Chem. Lett.*, **1984**, 385.

- 3) H. Kobayashi, C. Wagner : *J. Chem. Phys.*, **26**, 1609 (1957).
- 4) H. Schmalzried, C. Wagner : *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227**, 539 (1963).
- 5) B. B. Owens, G. A. Argure : *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 898 (1970).
- 6) 金原 繁：“物理工学実験 5 薄膜の基本技術”，p. 40 (1984)，(東京大学出版会)。

☆

A solid-state sensor for continuous monitoring of hydrogen using silver sulfide. Kunio NAGASHIMA and Shigetaka SUZUKI (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fuku-sawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

A new sensor for continuous monitoring of hydrogen was developed by using a silver sulfide and silver iodide solid electrolyte. The sensor is expressed as $\text{Pt/Ag}_2\text{S/Ag}_2\text{S}+\text{AgI/AgI/Ag}$, and can be formed easily into a form of small disk with a die and press. Silver powder, silver iodide, mixture of silver sulfide and silver iodide, silver sulfide and a platinum gauze were placed in layers in the die, and 600 kg/cm^2 of pressure was applied. The diameter and thickness of the disk were 13 mm and 2.1 mm, respectively. The cell was then transferred in a heating air bath held at 350°C , and a constant voltage of $3 \mu\text{V}$ was applied. When the sample gas containing hydrogen was impinged on the platinum anode of the sensor, an electrolytic current flowed through the external circuit of the sensor. The current was proportional to the concentration of hydrogen at a constant bath temperature and constant flow rate of the gas. The calibration curve for hydrogen was rectilinear between 100~1000 ppm, and the relative standard deviation in this range was within 5.0%. The detection limits of hydrogen at the flow rate of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ was 50 ppm, and the response time was about 13 min for 500 ppm hydrogen. When hydrogen (500 ppm H_2/N_2) was impinged on the sensor for about 6 h/d, the sensitivity after 33 days exposure decreased to about 80% of the original value.

(Received February 18, 1986)

Keyword phrases

solid electrolyte; continuous monitor for hydrogen; hydrogen-silver sulfide reaction; electrochemical gas sensor; solid silver ion conductor.