起電力法によるガス中の微少酸素濃度決定*

泰 松 齊** 金 児 紘 征**
上 谷 順 則*** 中 谷 文 忠**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 10 (1982), pp. 951-956

Determination of Trace Amounts of Oxygen in Gases by Electromotive Force Measurements

Hitoshi Taimatsu**, Hiroyuki Kaneko**, Yoshinori Uetani***
and Fumitada Nakatani**

Partial pressures of oxygen in commercial Ar, N₂ and CO₂ gases were measured in an oxygen concentration cell of the type: Ar, N₂ or CO₂|ZrO₂+CaO|air. The concentration of oxygen in a gas with no leakage and the leak rate of oxygen were determined by analysis of the dependence of the measured partial pressure of oxygen on the gas flow rate. The results showed that trace amounts of oxygen in Ar or N₂ gas cylinders could be easily determined by use of a compact gas-tight system in which the leak rate of oxygen was in the order of 10⁻¹² m³·s⁻¹ up to about 1100 K. Above 1100 K, the leak rate of oxygen was increased steeply with increasing temperature due to the permeation of oxygen across a solid electrolyte. The temperature dependence of the measured partial pressure of oxygen in a CO₂ gas was interpreted by considering the reaction of CO₂=CO+1/2O₂ in the cell. Therefore, the determination of trace amounts of oxygen lower than 10⁻⁴%O₂ in inert gases can be accomplished firstly by eliminating gas leakage from the surroundings and gas generation from the inner wall of the system, i.e., by using leaklight system, and secondly by reducing permeable oxygen across a solid electrolyte, e.g., by operating an oxygen concentration cell at still low temperature.

(Received May 17, 1982)

I. 結 言

安定化ジルコニアを固体電解質として用いる起電力法は、平衡ないしは非平衡ガス中の酸素分圧測定に広く利用されている。しかし、緩衝能力のない、または緩衝能力の低いガスについては測定酸素分圧のガス流速依存性が顕著であるため、これまで正確な酸素分圧の決定は困難であった。たとえば、Ullmann ら⁽¹⁾、Etsell と Flengas⁽²⁾、および岩瀬ら⁽³⁾は Ar-O₂ および N₂-O₂ 系の酸素分圧を起電力法によって測定し、測定酸素分圧はガス流速が増加するほど低下し、高流速ではほぼ一定値に近づくことから、その定常値をガス酸素分圧とみなした。特に Etsell と Flengas⁽²⁾ はそれ以上の流速では一定酸素分圧を示す限界流速を被測定ガスの酸素分圧の関数として求め、酸素分圧測定のための適正流速の目安とした。しかし、起電力のガス流速依存性は

ガス中の酸素濃度が低下するほど顕著であるため、10⁻⁴%より低い酸素濃度では一定起電力を示す流速域が得られず、結局、この方法では酸素分圧を決定することができなかった。

このような測定酸素分圧のガス流速依存性は固体電解質または他の部分からの酸素の漏れが原因であり、被測定ガスの流速に応じて酸素分圧検出部で本来の酸素分圧よりも高酸素分圧になったものと考えられる。このような観点から、Clegg⁽⁴⁾、Naito⁽⁵⁾ および Scott と Phillips⁽⁶⁾ は測定系外より流入する酸素が測定ガスによって一様に希釈されるとすれば、測定酸素分圧はガス流速に逆比例することを示した。この関係を用いれば、たとえ一定起電力を示す流速域が得られずともガス本来の酸素分圧が解析できることになり、この解析は限界流速の概念による取扱いよりも数段勝れているものと考えられる。

** 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

*** 秋田大学鉱山学部、現在：太陽工藤工事株式会社 (Mining College, Akita University, Akita. Present address: Taiyo-Kudo Construction Co. Ltd., Osaka)

* 1982年4月日本金属学会東京大会に発表

したがって、本論文ではこの解析方法を利用し、これまで低酸素分圧ゆえに測定が不十分であった市販 Ar, N₂ および CO₂ ガス中の酸素分圧の流速依存性を調べ、固体電池法によるガス中の微少酸素濃度決定法について詳しく考察する。

II. 理 論

1. 被測定ガスが Ar または N₂ の場合

固体電池を用いて酸素分圧を測定するガスが全く緩衝能力を有しない場合、外的要因による酸素分圧の変動は直接被測定ガスの酸素分圧測定値に影響する。いま、 $P_{O_2}^{\circ}$ (Pa) の酸素分圧を有する全圧 P_T (Pa) (ここでは 1.013×10^5 Pa の大気圧) の被測定ガスが流速 V ($m^3 \cdot s^{-1}$) で流れ、系外から P_T (Pa) の圧力に換算した酸素が V_{O_2} ($m^3 \cdot s^{-1}$) でガス流速に依存せず流入し、均一に希釈されるとすると、全圧 P_T (Pa) に対する測定酸素分圧 P_{O_2} (Pa) の比は次のように表わされる。

$$P_{O_2}/P_T = P_{O_2}^{\circ}/P_T + V_{O_2}/V \quad (V \gg V_{O_2}) \quad (1)$$

したがって、 P_{O_2}/P_T を $1/V$ に対して整理すると直線となり、切片は分率で表現したガス本来の酸素濃度、勾配は系外からの酸素流入速度を表わす。

2. 被測定ガスが CO₂ の場合

CO₂ ガスの場合、高温では解離反応のために酸素濃度に緩衝能力が生じるので、平衡関係を考慮する必要がある、式(1)で解析される $P_{O_2}^{\circ}/P_T$ および V_{O_2} はみかけの値である。高温での解離反応が

である時、この反応の平衡定数を K_P とすれば、平衡状態では

$$K_P = P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} / P_{CO_2} \quad (3)$$

である。全圧 P_T (Pa) の CO₂ ガスに本来含まれている酸素分圧が $P_{O_2}^{\circ}$ (Pa)、CO 分圧が P_{CO}° (Pa) で $P_{CO_2} \gg P_{CO}$, P_{O_2} であるとする。CO₂ が解離して生じた酸素分圧を $x/2$ (Pa) とすると、 $P_{CO_2} = P_T$, $P_{CO} = P_{CO}^{\circ} + x$, $P_{O_2} = P_{O_2}^{\circ} + x/2 + P_T V_{O_2}/V$ を式(3)に代入して x を消去すれば、

$$K_P = 2P_{O_2}^{1/2} (P_{O_2}/P_T - P_{O_2}^{\circ}/P_T + P_{CO}^{\circ}/2P_T - V_{O_2}/V) \quad (4)$$

が成立する。式(4)を変形すれば、

$$P_{O_2}/P_T - K_P/2P_{O_2}^{1/2} = P_{O_2}^{\circ}/P_T - P_{CO}^{\circ}/2P_T + V_{O_2}/V \quad (5)$$

である。したがって、 $P_{O_2}/P_T - K_P/2P_{O_2}^{1/2}$ を $1/V$ に対して整理すると直線になり、その切片は $P_{O_2}^{\circ}/P_T - P_{CO}^{\circ}/2P_T$, 勾配は V_{O_2} を表わす。

III. 実 験

1. 実験装置

固体電解質として市販の 11mol%CaO で安定化したジルコニア一端閉管(日本化学陶業製, $\phi 12$ mm $\times$ $\phi 10$ mm $\times$

300 mm)を用いて次のような電池を構成した。

この電池を組み込んだ酸素センサーの詳細を Fig. 1 に示す。低酸素濃度のガスでは、酸素に着目すれば真空中と同等の取扱いをしなければならないと考えられるので、電池部分をリングでシールしたステンレス継手によって透明石英管内に装着した。電池の電極部は白金黒を約 1300 K で 86.4 ks 焼成して焼付け、Pt 網を介して白金リード線と接続した。この酸素センサーは、複ら管型 SiC 発熱体を用いた電気炉の均熱部に電池部が位置するように設置し、その周囲をステンレス管でシールドし、温度は設定温度で ± 0.5 K 以内に制御した。

次に測定系の概略を Fig. 2 に示す。配管はバイレックスガラス管を用いて行い、酸素センサーとの接続部はリングで、またフローコントローラー(小島製作所 2412)との接続部は短いシリコンチューブを用い、できる限り死空間を小さくするように設計した。また、一部の実験では、管の材質の差によるガス放出量を比較するために、フローコントローラーと酸素センサー間に肉厚の真空用ゴム管を用いた。

酸素センサーに導入するガス量は、フローコントローラーによって調節し、出口部分で石けん膜流量計を用いてガス流速を測定した。また、Pt13Rh-Pt 熱電対の熱起電力測定には高精度デジタルボルトメータ(Hewlett-Packard 3465A)を用い、電池の起電力測定には高インピーダンス(>1000 M Ω)のデジタルボルトメータ(YHP 2502)を用いた。

Fig. 1 Diagram of the oxygen sensor.

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental system.

2. 実験方法

まず、酸素センサー部を約 700 K に加熱した。この状態で装置全体を回転型真空ポンプによってガイスラー管の放電が消える領域で約 7.2 ks 排気した後、ポンプから測定ガスを導入し再排気を行い、この操作を 3 回繰返した。しかる後、約 $3.3 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$ の流速で測定ガスを流し

たまた、測定温度まで昇温した。所定の温度に到達すると、測定する際の最高流速にしたまま 14.4 ks 保持し、起電力が一定になったことを確認し最高流速での測定を行った。

次に、流速を低流速に設定しなおし、一定流速に保持した時の定常起電力をつぎつぎ測定した。一定起電力に到達するのに必要な時間はガス種によって異なったが、ほぼ 1.4 ks 以内であった。このようにして最低流速まで変化させて測定した後、元の高流速に戻すと、起電力は高流速時の値に回復し極めてよく一致した。なお、標準極にはシリカゲルで乾燥した空気を $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の流速で流したが、 $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の流速では起電力変化は認められなかった。

IV. 結 果

1. 測定におよぼすガス導入管の影響

低酸素濃度の非緩衝性ガスの場合、測定系外からの微量の酸素の流入は酸素濃度測定に著しい影響を与える。特に問題となるのは、測定系の気密性不良による大気の流れ、管壁からのガス放出、および固体電解質の酸素透過である。固体電池法では固体電解質の酸素透過は避け難いが、気密性および管壁からのガス放出については測定系の改良によってかなりの程度まで克服することができる。

本研究に用いた測定系は真空装置に準じた取扱いをを行ったため、系の気密性は良好であった。ここでは、管材料の差によるガス放出量の影響を調べるため、パイレックス製のガス導入管の一部を真空ゴム管に交換し、1073 K で Ar ガス中の酸素分圧の流速依存性を検討した。起電力測定結果を Fig.3 に示す。図中の (1), (2) はパイレックス管、(3), (4) はそれぞれ 0.6 m および 1.2 m だけ真空ゴム管に交換した場合の結果である。この結果だけでは流速依存性が異なるのか、それとも Ar ガス本来の酸素分圧が異なるのかについては判定することができない。

Fig.3 Effect of flow rate on the E.M.F. measured at 1073 K for Ar gas introduced through a Pyrex glass tube (1), (2), through a rubber tube 0.6 m in length instead of a Pyrex glass tube of the same length (3) and through a rubber tube 1.2 m in length instead of a Pyrex glass tube of the same length (4).

るのかについては判定することができない。

起電力より Nernst の式を用いて酸素分圧を算出し、全圧が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときの酸素濃度 P_{O_2}/P_T を $1/V$ で整理した結果を Fig.4 に示す。いずれも極めて良好な直線性を示しており、パイレックス管の時よりも真空ゴム管を用いた時の方が流速依存性が大きい。図中の直線の傾きから解析した系外からの酸素流入速度は、パイレックス管の場合はそれぞれ 8.5×10^{-13} , $1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ であるが、0.6 m および 1.2 m の真空ゴム管の場合はそれぞれ 7.3×10^{-12} , $2.9 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。このように、真空ゴム管の場合はガス放出による酸素流入速度が著しく大きいので、 $1/V$ を 0 に外挿して得られる $P_{O_2}^0/P_T$ の測定精度が低下する。したがって、低酸素濃度のガスほどその測定に際してガス放出の少ない材料を用いる必要があり、その後の測定では測定系の配管はすべてパイレックス管を用いた。

Fig.4 Oxygen concentration P_{O_2}/P_T (P_{O_2} : oxygen partial pressure, P_T : total pressure of $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) in Ar gas calculated from the data in Fig.3 as a function of reciprocal flow rate. (Marks correspond to those in Fig.3.)

2. Ar ガス中の酸素濃度決定

Ar ガス中の酸素分圧測定におよぼすガス流速の影響を 973 K, 1073 K および 1173 K で測定した。測定酸素濃度を $1/V$ で整理した結果を Fig.5 に示す。いずれの温度においても良好な直線性を示し、外挿して得られる $P_{O_2}^0/P_T$ の解析精度もよく、 2.8×10^{-7} (973 K), 2.8×10^{-7} , 2.5×10^{-7} (1073 K) および 2.7×10^{-7} (1173 K) でよく一致した。また、系外からの酸素流入速度は $8.7 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (973 K), 1.4×10^{-12} , $8.5 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1073 K), $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1173 K) ではほぼ一定であった。

3. N₂ 中の酸素濃度決定

N₂ ガス中の酸素分圧測定におよぼすガス流速の影響を

Fig.5 Oxygen concentration in Ar gas measured at various temperatures as a function of reciprocal flow rate.

Fig.6 Oxygen concentration in N₂ gas measured at various temperatures as a function of reciprocal flow rate.

973 K, 1073 K および 1173 K で測定した。測定酸素濃度を $1/V$ で整理し、Fig.6 に示す。N₂ ガスの場合、Ar ガスと比較して流速依存性はあまり認められなかった。外挿して求められた P_{O_2}/P_T は 1.3×10^{-5} (973 K), 1.3×10^{-5} (1073 K), 1.2×10^{-5} (1173 K) となり、非常によく一致した。また、酸素流入速度を求めると、 $7.5 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (973 K), $9.7 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1073 K), $1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1173 K) となり、前述の Ar ガスの場合とほぼ同様であったが、温度の上昇とともにわずかに増加する傾向があった。

4. CO₂ ガス中の酸素濃度決定

CO₂ ガス中の測定酸素分圧のガス流速依存性を 1173 K, 1223 K, 1273 K, 1323 K, 1373 K および 1423 K で測定した。測定酸素濃度を $1/V$ に対して整理した結果を Fig.7 に示す。この場合も良好な直線性を示し、外挿して得られるみかけの P_{O_2}/P_T はそれぞれ 5.3×10^{-7} (1173 K), 2.6×10^{-6} (1223 K), 9.7×10^{-6} (1273 K), 2.4×10^{-5} (1323 K), 4.7

Fig.7 Oxygen concentration in CO₂ gas measured at various temperatures as a function of reciprocal flow rate.

$\times 10^{-5}$ (1373 K) および 8.6×10^{-5} (1423 K) であった。このみかけの P_{O_2}/P_T は系外からの酸素流入がない場合のその温度における真の測定酸素濃度を意味しているが、このように値が異なるのは CO₂ の解離の程度が温度によって異なるためである。また、平衡関係を考慮した場合の酸素流入速度は式(5)の直線の勾配より求められ、それぞれ $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1173 K), $3.4 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1223 K), $3.6 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1273 K), $4.9 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1323 K), $6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1373 K) および $8.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1423 K) であり、温度の上昇とともに著しく増加する傾向があった。

V. 考 察

1. Ar および N₂ 中の酸素濃度決定に関する検討

Ullmann ら⁽¹⁾, Etsell と Flengas⁽²⁾ および岩瀬ら⁽³⁾ により報告されたグラフより測定値を読みとり P_{O_2}/P_T を $1/V$ で整理すると、いずれの場合もほぼ直線となり、系外からの酸素流入速度は Ullmann ら⁽¹⁾ のデータでは約 $1 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1073 K), Etsell と Flengas ら⁽²⁾ のデータでは約 $3 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1273 K), 岩瀬ら⁽³⁾ のデータでは約 $2 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (1073 K) となる。仮に、 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($11 \cdot \text{min}^{-1}$) の流速で酸素濃度を測定した場合、系外からの酸素流入のために本来の酸素濃度の 2 倍の測定値になる時を酸素濃度測定限界であるとする、 P_{O_2}/P_T にして Ullmann ら⁽¹⁾ のデータでは 6×10^{-7} , Etsell と Flengas ら⁽²⁾ のデータでは 1.8×10^{-6} , 岩瀬ら⁽³⁾ のデータでは 1.2×10^{-5} までの酸素濃度を有するガスしか測定できないことになる。本実験の場合、1073 K では系外からの酸素流入

速度は約 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ であるので 6×10^{-8} の低酸素濃度まで測定できることになる。

一般に市販の N_2 ガスボンベでは $10^{-5} \sim 10^{-6}$, Ar ガスボンベでは $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の酸素濃度の酸素を含有しているため, 少なくとも測定系外からの酸素流入速度を本実験の程度以下にしなければボンベ中の酸素濃度を正確に決定することはできないものと思われる。したがって, このような緩衝能力のない低酸素濃度のガス中の酸素濃度測定では, 極力, 系外からの流入酸素を減少させることが必要である。

2. CO_2 ガス中の酸素濃度決定に関する検討

CO_2 -CO 系ではその解離平衡による緩衝性のために, たとえ系外からの酸素流入があってもガス流速依存性は極めて小さく, 一定酸素分圧を保持できることが知られている。そして, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=1$ の時に最大緩衝能力を有し, 流速依存性もほとんどなく酸素分圧を測定することができる⁽⁷⁾。しかし, Etsell と Flengas⁽²⁾によれば, CO_2 中の CO 含有量が小さくなるにしたがい流速依存性が著しくなるので, 純 CO_2 では顕著な流速依存性を示すことが予想される。実際, 本実験の純 CO_2 の場合にはかなり顕著な流速依存性が認められた。

CO_2 の場合には, 式(1)を用いて外挿して得られたみかけの $P_{\text{O}_2}^{\circ}/P_{\text{T}}$ は Ar や N_2 の場合とは異なり, その温度における酸素流入のない場合の酸素濃度を表わしている。そこで, みかけの $P_{\text{O}_2}^{\circ}/P_{\text{T}}$ を温度に対して整理すると Fig.8 のようになる。図中の破線は $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ の反応の自由エネルギー変化 $\Delta G^{\circ}/\text{J} = 282400 - 86.82T^{\circ}$ ⁽⁸⁾ を用いた $P_{\text{CO}}^{\circ}/P_{\text{T}}=0$ の場合の計算結果である。また, 実線は $P_{\text{CO}}^{\circ}/P_{\text{T}}=1.2 \times 10^{-5}$ の場合の計算結果であり, 測定結果と良好な一致を示す。したがって, CO_2 ガスを CO_2 -CO- O_2 系として取扱えば, 本実験に用いた CO_2 ガスには CO が 1.2×10^{-5} 程度含まれていたものと推定される。ただし, 詳細に検討すれば, 高温側の測定値に一致するように CO

Fig.8 Oxygen concentration with no leakage in CO_2 gas (intercept for the straight-line in Fig.7) as a function of temperature.

濃度を選ぶと低温側では少しずつ測定酸素濃度が計算値よりも小さくなる傾向があり, 低温になるほど CO_2 の解離反応速度が低下し必ずしも解離平衡が十分に達成されないことも考慮する必要があるものと考えられる。

3. 系外からの酸素流入に関する検討

系外からの酸素流入はすでに述べたように, 測定系への大気の漏れ, 管壁からのガス放出, および固体電解質の酸素透過が原因と考えられる。これらの原因のうち, これまで固体電解質の酸素透過が最も重要視されてきた。そこで, これらの原因を検討するために, Ar および N_2 ガスでの測定結果より式(1)を用いて算出した系外からの酸素流入速度 V_{O_2} および CO_2 ガスでの測定結果より式(5)を用いて算出した V_{O_2} を温度に対して整理し, Fig.9 に示す。系外からの酸素流入速度は低温側ではほぼ一定であるが, 1100 K 付近を境にして急激に増大する。測定系への大気の漏れおよび管壁からのガス放出は電池系の作動温度に依存しないと考えられる。これに対して, 固体電解質の酸素透過はその電子電導性によるものであり, 電池系の作動温度が低いときは非常に小さいが, 作動温度の上昇とともに急激に増大する。したがって, 1100 K 以下で酸素流入速度がほぼ一定であるのはこの酸素流入が主として測定系への大気の漏れおよび管壁からのガス放出に起因するものであり, 1100 K 以上での流入酸素の急激な増加は固体電解質の酸素透過が原因であると考えられる。このような固体電解質の酸素透過は高温では避け難いものであるが, できるだけ低温で固体電池を作動させるようにすれば, 一般には気密性の不良による大気の漏れおよび管壁からのガス放出と比べ, ほとんど無視できるほど小さくすることができる。

したがって, 低酸素濃度の測定には真空装置で用いられるようなガス放出の少ない材料を用い, 気密性を良くして単純な大気の漏れを極力押えるようにして測定系を構成

Fig.9 Effect of temperature on the oxygen leak rate. (Broken line shows the oxygen leak rate independent of oxygen permeation through the solid electrolyte)

し、できるだけ低温で固体電池を作動させねばならない。そして、測定酸素分圧の流速依存性から装置に固有の酸素流入速度を求め、はたして被測定ガスの酸素濃度に応じた妥当な測定系になっているかどうかを検討することが重要である。

VI. 総 括

市販の Ar, N₂ および CO₂ ガス中の酸素分圧を Ar, N₂ または CO₂/ZrO₂+CaO/空気, の酸素濃度電池を用いて測定した。測定酸素分圧の流速依存性を解析することによって、漏れがない場合のガス中の酸素濃度および測定系への酸素流入速度を決定した。その結果、約 1100 K までは酸素流入速度が 10⁻¹² m³·s⁻¹ 程度のガス漏れのないできるだけ簡潔な装置を製作することにより、Ar または N₂ ボンベ中の微少酸素濃度を温度依存性もなく容易に測定できることが明らかになった。1100 K 以上では固体電解質の酸素透過のために、温度の増加にしたがって酸素流入速度は急激に増加した。CO₂ ガス中の測定酸素濃度は顕著な温度依存性を示したが、これは電池内で CO₂=CO+1/2O₂ の反応を考慮することにより解釈することができた。

したがって、Ar, N₂ のような不活性ガスおよび CO₂ の

ような緩衝能力の低いガス中の 10⁻⁴%O₂ より低い微少酸素濃度の決定は第一に測定系外からのガス漏れおよび装置内壁からのガス放出を除去することによって、第二に固体電解質の酸素透過を減少させることによって可能となる。そのためには極力漏れの少ない装置を製作し、できるだけ低温で酸素濃度電池を作動させることが推奨される。

文 献

- (1) H.Ullmann, D.Naumann and W.Burk : Z.Phys. Chem., **237** (1968), 337.
- (2) T.H.Etcell and S.N.Flengas : Met. Trans., **3** (1972), 27.
- (3) 岩瀬正則, 藤村侯夫, 盛 利貞 : 日本金属学会誌, **39** (1975), 952.
- (4) J.B.Clegg : J.Chromatogr., **52** (1970), 367.
- (5) K.Naito, T.Tsuji, T.Matsui and K.Une : J.Nucl. Sci. Tech., **11** (1974), 22.
- (6) K.F.Scott and C.S.G.Phillips : Sci. Inst., **13** (1980), 1316.
- (7) 武津典彦, 臼杵 哲, 幸塚善作 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 1262.
N.Fukatsu, I.Osawa and Z.Kozuka : Trans.JIM, **19** (1978), 25.
- (8) O.Kubaschewski and C.B.Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, London, (1979), 378.