二成分濃度測定法における温度・湿度の影響*

鈴木 淳^{*1}・黒河 明^{*1}・野中 秀彦^{*1}・一村 信吾^{*1}

Influence of Temperature and Humidity on Partial Pressure Measurement using Dual Pressure Gauges

Atsushi SUZUKI, Akira KUROKAWA, Hidehiko NONAKA and Shingo ICHIMURA

Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono Tsukuba 305-8568, Japan

(Received October 29, 2004, Accepted January 8, 2005)

Taking into account the utilization of partial pressure measurement under various temperatures and humidity, their influence on this measurement with a capacitance manometer and a quartz friction pressure gauge (Q-gauge) is studied. With increasing humidity, a Q-gauge pressure reading, calibrated by air gas, decreases as well as when the hydrogen leakage is detected. To avoid this error by humidity for the hydrogen sensing, we tried to compensate influence of humidity using a humidity coefficient which is calculated from the humidity dependence of the Q-gauge pressure reading at constant temperature, and suppressed to one-fifth of the fluctuation of the Q-gauge pressure reading background due to humidity change. Regarding to influence of temperature on the Q-gauge pressure reading, it is calibrated by the temperature dependence at low humidity. Finally, influences of temperature and humidity on the hydrogen sensing can be reduced by the calculation below the reading by 0.6 at.% of hydrogen gas.

1. はじめに

当グループで開発した二成分濃度測定法は隔膜圧力計と水晶振動子型圧力計 (Q ゲージ) を用いて二成分混合気体を構成する各気体のそれぞれの分圧を測定する方法である¹⁾。さらに我々はこの測定法を応用し、大気中に水素が漏洩した場合にこの水素を検知する水素漏洩検知法を開発した。この圧力計式水素漏洩検知法は圧力測定により水素漏洩を検知する測定法であるため、従来の触媒反応等による検知法で必須である熱や、光といった熱源を使用せず、極めて安全性の高い検知法である。また、水晶振動子圧力計の大きさは現在でも1センチ程度であるため、漏洩検知器として小型化できる。これまでにこの方法により水素漏洩検知に必要な検知下限である大気中での1%水素濃度の漏洩を1秒以内に検知できることを示してきた。すなわちこの方法は水素漏洩検知法として十分に実用的な方法であるが²⁾、さらに水素漏洩検知器としての実用性を高めるためにその使用形態による影響を考慮することとした。

水素漏洩検知器の使用形態として考えられる水素スタンド等の屋外使用においては、温度や湿度といった使用環境が変化する。この測定法を構成する2つの圧力計のうち、隔膜圧力計への温湿度の影響は小さいが、Qゲージを構成する水晶については温度変化により水晶の格子定数等が変化することが考えられる。また湿度の変化を大気中での水 (H₂O) の量の変化と考えると、空気の主構成ガスである窒素及び酸素と比較して H₂O の質量及び粘性は小さいため、大気中の水分量の変化は混合気体全体としての質量及び粘性を変化させ、この検知法のバックグラウンドの変動要因となることが予想される。

以上の背景に基づき本報告では二成分濃度測定法における温度・湿度依存性を調べることで得られた温度・湿度の影響とその補正結果について述べる。

2. 実験手順

湿度の効果を調べるため Fig. 1(a) に示すように恒温恒湿環境試験器中に隔膜圧力計と Q ゲージを設置して測定を行った。予備実験を行ったところ、高湿度が隔膜圧力計のヘッド内回路に影響しその指示値が異常上昇したため、隔膜圧力計のヘッド部分は試験器外に出した状態で測定した。Qゲージの指示圧力値は空気で校正した値を用い、さらに各測定開始前に大気圧で校正した。

一方温度の影響について調べるため低湿度の条件で温度のみを変化させて同様に測定を行った。より低湿度の条件で測定を行うため、Fig. 1(b) のように配管に空気ガスを導入する方法を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 湿度依存性

Fig. 1(a) の装置を用いて温度を1℃以内で一定に保ち、湿度を変えて2つの圧力測定子で試験器内の圧力である大気圧バックグラウンドを測定した。結果を Fig. 2 に示す。温度32.5℃で湿度を25%から100%まで上昇させた後、逆に下降させた時の2つの圧力測定子の表示圧力値を時間に対してプロットすると、湿度が変化しても Fig. 2(a) のように隔膜真空計の指示値は大きく変化しないが、Qゲージの圧力指示値は Fig. 2(b) のように湿度が上昇すると低下し、逆に下降すると上昇した。このような湿度の変化に対する Qゲージ圧力指示値の変化の傾向は測定した温度20~40℃の範囲で同様であった。

この湿度変化時の Qゲージ指示値の変化は、隔膜圧力計の結果からわかるように絶対圧力が変化したことによるもの

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第2)

Fig. 1 Schematic view of experimental setup used for measurements on humidity (a) and temperature (b) dependences.

Fig. 2 Humidity dependence. (a) Capacitance manometer pressure reading (thick line). (b) Row pressure reading by a Q-gauge (dotted line). (c) Calibrated pressure by a Q-gauge (dots and line). (d) Humidity (thin line).

Fig. 3 Humidity dependence of a quartz friction over a capacitance manometer pressure gauge reading.

ではなく、被測定対象の気体の物性値が変化したことによるものである。すなわち水分 H_2O の分子量及び粘性 (18.0 g/mole , $12.6 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$) が空気 (29.0 g/mole , $17.1 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$) に比べて小さいために、大気中への H_2O 混入で試験器内の空気の平均分子量及び粘性が低下したものと結論できる。

この湿度効果による Q ゲージ指示値の変化は水素混入時の変化と同じ方向の変化であるため、水素漏洩がなくても湿度の増加により水素漏洩と同じ方向の Q ゲージ圧力指示値の変化が起こることにより水素漏洩の誤報を生じる可能性がある。実際 Fig. 2(b) の湿度 25→100% の変化時の Q ゲージ指示値の差は空気中水素圧力濃度約 1.3% に相当するが、この水素分圧は水素漏洩検知器の必要検知下限である水素分圧 1% が引き起こす変化よりも大きいので、この場合水素の漏洩がなくてもこの湿度変化だけで水素漏洩の誤報となってしまう。

そこでこのような湿度変化による水素漏洩の誤報を防止するため、Q ゲージ指示値のバックグラウンドに対する湿度の影響の補正を試みた。Fig. 3 は隔膜圧力計の圧力値に対する Q ゲージ圧力指示値の比の値を絶対湿度 (乾き空気 1 kg 中の水分質量) に対してプロットしたものである。この図に示されるように Q ゲージ圧力指示値は絶対圧力の効果を相殺すれば絶対湿度に対して直線関係にあることがわかる。したがってこの関係を用いれば温度一定下における湿度効果を補正することができ、Fig. 2(c) に示すように湿度 25→100%

の変化時の Q ゲージ指示値誤差を必要検知下限である水素分圧 1% 以下である 0.3% 以下にまで抑制することができた。

なお、Fig. 3 の関係を湿度の単位としてよく用いられる相対湿度に対してプロットすると、湿度効果の傾き (湿度係数) が温度によって異なり、湿度依存性が温度によって異なるように見えるが、絶対湿度に対してプロットすると、湿度係数が温度によらず一定となった。したがって本方法での湿度測定は空気中への水の分圧、すなわち水分の絶対量と直接相関しており、絶対湿度を直接表示する方法であることがわかる。

3.2 温度依存性

湿度の場合と同様に、温度の影響について調べるために低湿度の条件で温度のみを変化させて同様に測定を行った。Fig. 1(b) の装置を用いて温度を 25°C から 35°C へ上昇させ、さらにそこから下降させたところ、Fig. 4 に示すように温度上昇とともに Q ゲージの圧力指示値は上昇した。なおこの間湿度の変化は 0~7% 相対湿度、 0.0001 kg/kgDA 以下である。Q ゲージ圧力指示値の温度変化率を湿度に対してプロットしたものが Fig. 5 であるが、隔膜圧力計の圧力値に対する Q ゲージの圧力指示値の比の値は絶対湿度に対して比例している。したがってこの Fig. 5 の関係を用いて Fig. 4(a) への補正を行うと、Fig. 4(b) のように Q ゲージへの温度効果を 2.0 kPa から 0.6 kPa (水素濃度 0.4 at.%) 以下にまで補正することができた。なお、Fig. 5 における温度変化率

Fig. 4 Temperature dependence. (a) Row pressure reading by a Q-gauge (dotted line). (b) Calibrated pressure by a Q-gauge (dots and line). (c) Temperature (line).

Fig. 5 Temperature dependence of a quartz friction over a capacitance manometer pressure gauge reading.

は空気の粘性の温度変化率にほぼ等しい値を示している。

3.3 温湿度補正

以上の湿度依存性及び温度依存性の結果を用いて温度及び湿度が異なる変化に対してQゲージ圧力計指示値を補正した結果をFig. 6に示す。補正の結果、バックグラウンド変動の1.5 kPa（水素濃度1.0%相当）を0.5 kPa（水素濃度0.3

Fig. 6 Results of calibration both by temperature and humidity. (a) Temperature (dotted line). (b) Row pressure reading by a Q-gauge (dotted line). (c) Calibrated pressure by a Q-gauge (thick dotted line). (d) Humidity (dots and line).

%相当) 以下に抑えることができた。

4. ま と め

以上のように湿度・温度依存性を調べることでQゲージ圧力計指示値のバックグラウンドに対する湿度・温度効果を補正し、屋外のような湿度・温度が変化するような環境においてもそれらの影響による変動誤差を補正することにより屋外環境での測定が可能であることが示された。今後はQゲージ中の水晶振動子の周波数計測を行うことによりさらに温度補正の精度を高めていく。

〔文 献〕

- 1) 黒河 明, 野中秀彦, 一村信吾, 北條久男: 第41回真空に関する連合講演会講演予稿集, 2000, p. 95.
- 2) 鈴木 淳, 黒河 明, 野中秀彦, 一村信吾: 第51回応用物理学関係連合講演会講演要旨集, p. 584.