

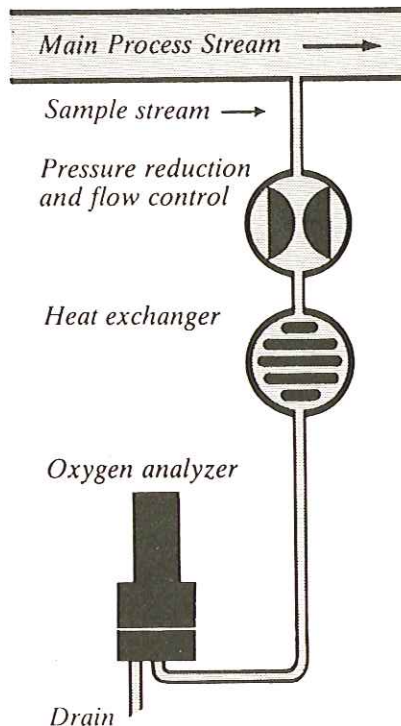
technical notes

J. M. Hale

酸素測定での実用的，理論的見解

●前 述

メインラインからバイパスラインを通して，サンプルを吹きださせて超微量酸素を測定する場合，接続部分とかチューブの壁を通して空気が浸入して来る可能性が有ります。本稿ではリークを数種類の数式で表示すると同時にリークが顕著になり始める臨界を材質とシステムについて説明してみます。



●リークの検出

まず，どのようにしてリークの有無を判定したら良いでしょうか？ 最も簡単な判定方法はバイパスから流れ出る液体の流速を色々変えて酸素濃度を測定することです。もし流速を上げた時に濃度が低下すればリークの兆候です。これは酸素濃度がほとんど零のサンプルへ，サンプルの流速に関係なく毎秒一定量の酸素が浸入する，いわゆる静的リークのメカニズム全ての特徴です。この場合，測定した酸素濃度値Cと変化させたサン

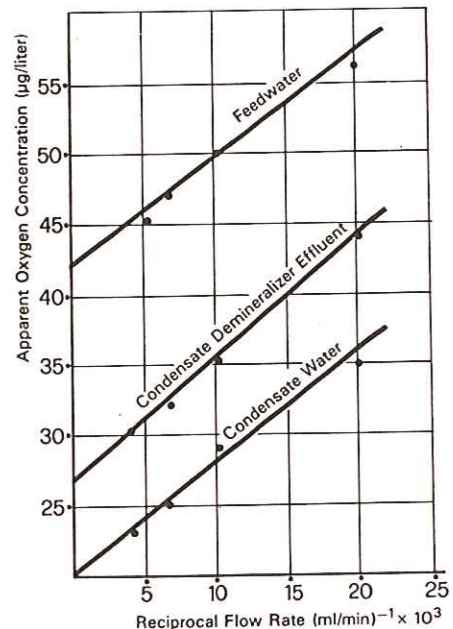
プルの流量Vとの間には直線的な関係があることがわかります。

$$C = C_0 + F/V$$

ここで C_0 はライン中での真の酸素濃度，Fはリークして浸入して来る酸素量(束)。サンプルが液体で測定濃度がppb= $\mu g/kg$ の単位であれば，FとVの単位はそれぞれ $\mu g/min$ と kg/min です。測定濃度の単位がppmv= $\mu l/l$ の気相であれば $\mu l/min$ と l/min となります。

図1はこの方法を応用してポータブル式オービスフェアーモデル2713 超高感度溶存酸素計で原子力発電所の異なる3つの場所から取り出した水を実際に測定したものです。図は明らかに直線となっており，酸素測定値が流量に左右されているのでリークに因りサンプリングラインへ空気が浸入していることが確認出来ます。さらに3本とも平行な線であるのは，3ヶ所でのリークの量が同一，つまり $0.775 \mu g/l$ であることを示しており，これはリークがサンプリングポイントと検出器の間に存在している事を示唆しています。

図1：サンプリングラインへ空気が漏れ込んでいる時のモデルに従った原子力発電所の異なる3ヶ所での溶存酸素値のサンプル流量による影響の分析



●パイプ壁からの酸素のリーク

プラスチックチューブ中を流れているサンプルはチューブの壁との相互関係によってその酸素濃度が変化する事があります。これはプラスチックへ酸素が簡単に溶け込み、さらにかんがりの程度拡散するからです。よってチューブは酸素の貯蔵器として作用しゆっくりとその内容物とサンプルとを交換します。プラスチックへのガスの溶解度に関するデータはあまり有りませんが、殆どのプラスチック材の酸素溶解度は0.1～0.2 Vol/Vol. atm という狭いレンジ内に入っています。これは1 cm³の材料へ純粋の酸素ガス約0.1 cm³ (温度0℃, 全圧1気圧で求めたもの) が溶け込んだこととなります。しかし酸素の拡散性については種類に依って大きく変わっています。いわゆるバリアーと呼ばれる材質は拡散を強く阻止しますが、一方天然又は合成ゴムのある種類のものゝは容易にガスの透過を許します。

表1は一般的な材質とその酸素の透過性P_m (つまり酸素の溶解性と拡散性の合成されたもの) をリストしたものです。

流ているサンプルとプラスチック壁との相互作用に因る酸素測定を妨害する現象には2つの見方があります。まず外界からチューブ壁を通し、内側の実質的には無酸素のサンプル中へ溶

け込んで来る安定した酸素のリークを考えてみましょう。壁を透過する酸素量(束) F_∞ は次の式(例えば J. Crank 著 "The Mathematics of Diffusion" Oxford Univ. Press. London 1956, P62参照) で与られます。

$$F_{\infty} = 2\pi l P_m P_o / \ln(b/a)$$

ここで l はチューブの長さ, a は内径, b は外径; P_m は材質の酸素透過性(表1を参照), P_o は空気中の酸素分圧(0.2気圧)です。表1で使われている透過性の単位は米国の製造会社がその品質表示に最も良く使用しているものです。チューブの長さ l を cm, 酸素分圧 P_o を気圧とする時の酸素束 F_∞ を μg/min の単位で計算するにはこの表の透過性 P_m に変換係数である

$$\frac{32(\text{g/mole}) \times 25.4 \cdot 10^{-2}(\text{cm/mil}) 10^6(\mu\text{g/g}) 60(\text{s/min})}{86400(\text{s/day}) 22400(\text{cm}^3/\text{mole}) 645(\text{cm}^3/100 \text{ in}^2)}$$

$$= 3.9 \times 10^{-6}$$

を乗さなければなりません。

同様に F_∞ を μl/min で求める時の係数は 2.73 × 10⁻⁶ となります。例えば長さ 100cm で内径 3/8", 外径 1/2" のシリコンゴムチューブを透過する安定した酸素量(束)は 170 μg/

表 1

Material	Permeability P _m cm ³ mil 100 in ² d. atm.	O ₂ pickup in gas ppm/meter	O ₂ pickup in water ppb/meter	Flushing Time t (days)	Reading at 10 min. ppb
Polyvinylidene chloride (Saran)	1	0.01	0.02	360	2.7
Nylon	2	0.02	0.03	180	3.8
Polychloro trifluoro ethylene (Kel. F)	3	0.04	0.05	120	4.6
Polyvinyl fluoride (Tedlar)	3.2	0.04	0.05	112	4.7
Polyvinylidene fluoride (Kynar)	6	0.07	0.1	60	6.7
Polyethylene terephthalate (Mylar)	7	0.08	0.12	51	6.9
Polyvinyl chloride (non plasticised)	8	0.1	0.14	45	7.6
Polyacetal (Delrin)	12	0.14	0.20	30	7.8
Ethelene/Monochlorotrifluoroethylene copolymer (Halar)	25	0.30	0.43	15	13.6
Ethylene/Tetra fluoroethylene copolymer (Tefzel)	100	1.19	1.70	3.6	27
High density polyethylene (opaque)	120	1.43	2.04	3	30
Polypropylene	187	2.2	3.2	1.9	38
High density polyethylene (clear)	226	2.7	3.9	1.6	42
Polycarbonate (Lexan)	300	3.6	5.1	1.2	46
Polystyrene	310	3.7	5.3	1.1	48
Low density polyethylene	500	6.0	8.5	0.72	60
Fluorinated ethylene/propylene (FEP)	750	9.0	13	0.48	77
Tetrafluoroethylene (PTFE)	1100	13	19	0.33	94
Natural Rubber (Latex)	3500	42	60	0.11	150
Silicone rubber (Silastic)	100 000	1200	1700	0.003	1700

min 又は 119 μ l/min となります。

表 1 には上記の式より求められた 2 つの数値が表示されています。(1)第 3 欄にあるもので、大気圧でチューブ中を流れているガスへ浸入して来る酸素増加濃度を ppmv で表示 (2)第 4 欄には水の流れへ加わる酸素増加濃度 (μ g/kg = ppb) です。流量はガスで 0.1 l/min, 水は 0.1 kg/min とし、チューブの寸法は長さ 100 cm で $b/a = OD/ID = 4/3$ としています。増加量はチューブの長さ に 正比例し、サンプルの流量に 逆比例します。

オービスフェアーの分析装置の現実的な測定限界はガスに対してはモデル 2717 では 0.1 ppm であり、水に対してはモデル 2713 で 0.1 ppb です。与えられたパラメーターと寸法でこの限界値を酸素量 (束) に変換すると 10^{-2} μ l/min 又は 10^{-2} μ g/min となり従ってそれと同等又はそれ以下の透過性の材質で作られたチューブを使用しなければなりません。ここでは非可塑性の塩化ビニールつまり 8 $\text{cm}^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$ 以下の透過性の物である必要があります。もっと一般的には次の不等式に従う透過性の材質と言えます。

$$Pm \leq 8 \times 1 (\text{cm}) / V (l / \text{min})$$

$$\text{cm}^3 \text{ mil} / (100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$$

コンタミによる誤差の 2 番目の観点は、空気 で 充満しているチューブをサンプルの流れでパージし切るまでの過渡現象です。十分長い間空気を満たしたチューブには一様に空気が飽和の状態 で 溶け込んでいると考えられます。このチューブの外側は空気のままだにしておいて、チューブの内壁には無酸素のサンプルを流し始めます。その結果としてチューブの内壁からは無酸素サンプル中へ酸素がしみ出し始めサンプルを汚しますが最後には前述の安定した透過率に落ち着きます。安定までの間チューブから出て来る酸素量 (束) Ft は安定した透過酸素量 (束) $F\infty$ より上回った量です。これはチューブの肉内の酸素飽和の区域からサンプルまで酸素が透過する距離は、安定時より短か

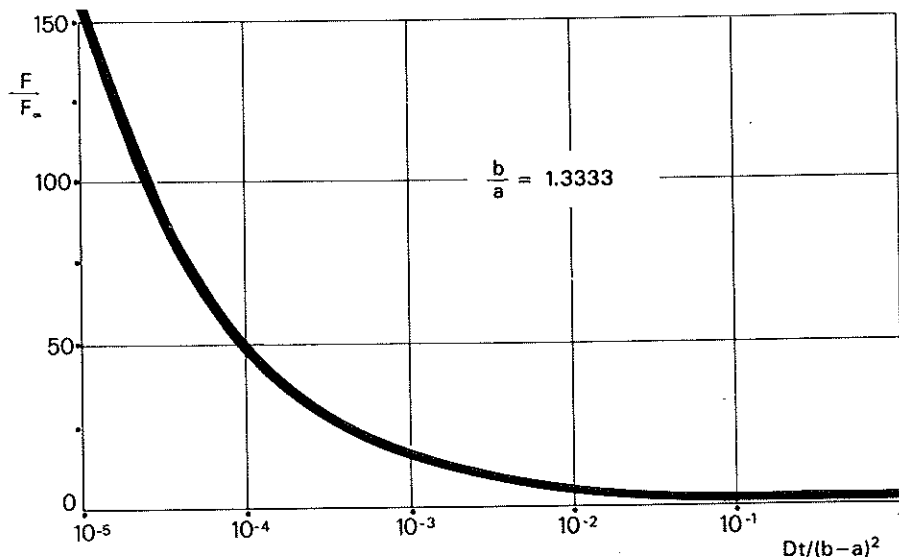
いからです。図 2 は前述の本の 78 ページに Crank が提唱した数式より求められた単位の無い時間パラメーター $\pi = Dt / (b-a)^2$ に対する $Ft / F\infty$ を示したものです。

図 2 では最初コンタミの比率が高く、 $t\infty = 0.5 (b-a)^2 / D$ のオーダーの時間後には最終安定状態へと減衰して行くのが見られます。

表 1 の第 5 欄には全ての材質について溶解パラメーターを常に 0.1 $\text{cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ atm}$ とし、チューブの内、外径をそれぞれ 3/8", 1/2" として計算したおおよそのフラッシング時間を日数の単位でリストしてあります。拡散係数 D が大きく異なるため材質によって $t\infty$ は 10 万倍も異なっているものもあります。最も透過性の悪い物はパージ完了までに 1 年間かかりますが、一方シリコンゴムの場合は 5 分で十分です。パージ時間の大きな違いから言える事は、パージ開始からある時間例えば $t = 10$ 分後の無単位のパラメーター $\pi = t / 2t\infty$ は透過性の良い材質よりも悪い材質の方がより小さな値となります。図 2 からもある時間に於けるサンプル中への酸素の浸入量は材質が変わっても大きく変化しませんが、安定状態では材質によって大きく違うのがわかります。この点については表 1 の第 6 欄の数値でも確認できます。この数値は上記と同じ内径、外径の長さ 1 メートルのチューブ (最初は空気 で 飽和されているもの) について、パージ開始より 10 分後水へ溶け込む酸素量を記したものです。ですから第 6 欄の数値を第 4 欄の安定値と直接比較することができます。

ある与えられた一連の条件下では全ての材質に於いてパージによって判別可能な変化が測定濃度に生じる事が明らかです。透過性の低い材質のチューブではコンタミが少ないという物理的理由は単に透過性の高い材質に比べ、材質内の酸素放出区の単位時間当りの移動が少ないということです。ですから内壁まで到達するのに酸素は短い距離を移動し拡散速度が遅いことをある程度補います。

図 2 : チューブ内を通しての酸素量の安定化



●ヒビ、ピンホール、接合部よりのリーク

この章ではパイプ等の壁にある微小の穴を通過して、空気中からサンプル中へ酸素が浸入する量について考察してみます。このような穴は例えばパイプを曲げた為に生じた髪の毛程のヒビ、締め付けの不十分なジョイント、さらに熔接ヶ所のピンホールと考えることができます。

ガスの運動理論に従えば、Aという断面を持つ穴に到達する浸入者としての酸素分子の量は次の式で与えられます。

$$\text{Flux} = F = P_o \cdot A \cdot M / 2 \pi RT$$

ここで P_o は分圧 ($0.2 \text{ atm} = 2 \cdot 10^5 \text{ g/cm s}^2$), M は酸素の分子量 (32 g/mole) 従って

$$F = 2.87 A \text{ g/s}$$

しかしながら、チューブ内への酸素量(束)は、チューブ壁の狭い道を通る為に生ずる粘性ある流れへの抵抗の為に上記の値より低くなります。この狭い通路が円形の断面を持ってい

ると仮定すれば浸入量の概算値は

$$F = A^2 P_o \rho / 8 \pi \mu (b-a) = 3.1 \times 10^5 A^2 \text{ g/s}$$

ここで μ は粘度 (25°C で $1.85 \times 10^{-4} \text{ g/cm s}$), ρ は空気の密度 (25°C で $1.162 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) (この式は $A \ll 10^{-5} \text{ cm}^2$ という非常に小さい時にのみ有効です)

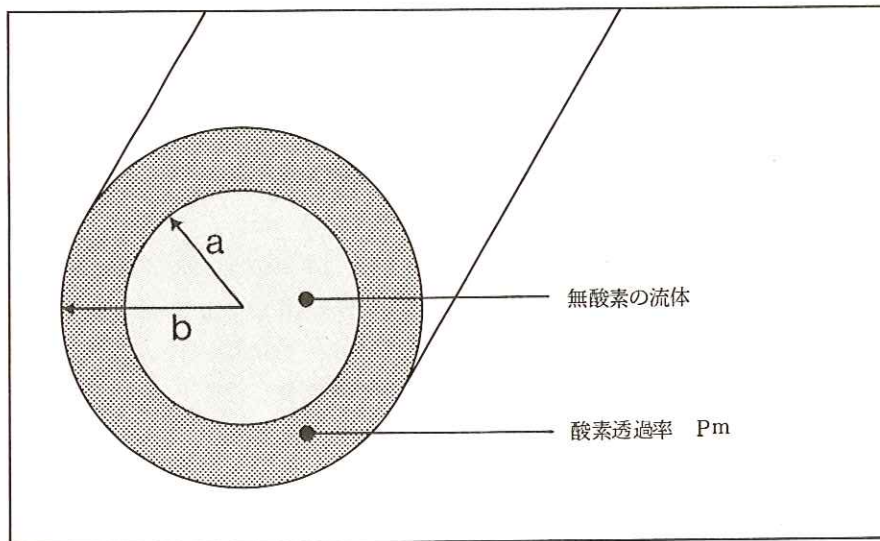
与えられた一連のパラメーターの下ではリーク浸入酸素量が約 $10^{-2} \mu\text{g/min}$ であればオービスフェアの超微量酸素計で測定可能なことは前述のとおりです。この測定可能限界点に相当するAの断面積は

$$A = 10^{-8} / 3.1 \times 10^5 \times 60 = 2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$$

又は直径 $1 \mu\text{m}$ (0.03 mil) の円となります。

この限界断面積の寸法を見れば装置の製造時とか、サンプルライン設置時、メーカーの説明書に従って全てのジョイントを締め付けたり、銅とか曲げる時にヒビが生じる可能性のある材質の使用を避けること、さらに全ての熔接点にピンホールが無いかどうかの確認などの細心の注意が必要です。

パイプ又はチューブの断面



© Copyright 1985 Orbisphere Laboratories



オービスフェア ラボラトリーズ ジャパン

〒171 東京都豊島区池袋2丁目1028番地 TKビル

TEL 03-590-5601 FAX 03-590-5603