

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2017-9342
(P2017-9342A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.
GO 1 N 27/28 (2006.01)
GO 1 N 27/46 (2006.01)

F I
GO 1 N 27/28 N
GO 1 N 27/46 3 1 1 H

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-122854 (P2015-122854)	(71) 出願人	505390211 株式会社ピュアロンジャパン 福島県いわき市好間工業団地 1 - 3 7
(22) 出願日	平成27年6月18日 (2015. 6. 18)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
(11) 特許番号	特許第5859159号 (P5859159)	(72) 発明者	中島 秀敏 福島県いわき市好間工業団地 1 番 3 7 株 式会社ピュアロンジャパン内
(45) 特許公報発行日	平成28年2月10日 (2016. 2. 10)	(72) 発明者	田口 廣治 福島県いわき市内郷高坂町四方木田 1 4 5 番地 1 株式会社ピュアロンジャパン 環 境・開発 中央研究所内

(54) 【発明の名称】 水素ガス濃度の連続測定方法及びそれに用いる水素ガス濃度測定装置

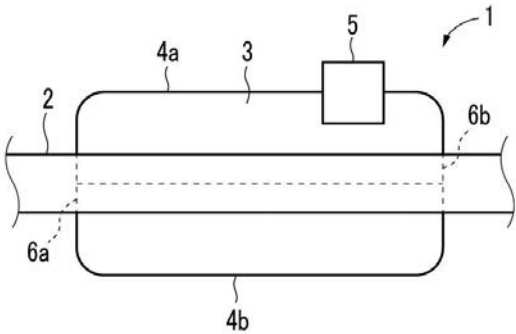
(57) 【要約】

【課題】 pHセンサを用いずに、被測定液の溶存水素ガス濃度を直接的に測定できる水素ガス濃度の連続測定方法及びそれに用いる水素ガス濃度測定装置を提供する。

【解決手段】 配管 2 を、水素水に接するように配置し、水素水から、配管 2 を透過する水素ガスを中空部 3 内に導入する。給気ポンプ 1 4 a により第 1 の気体を中空部 3 内に導入し、排気ポンプ 1 5 a により中空部 3 内から第 2 の気体を抜き出し排気する。循環ポンプ 1 6 a により、水素水から配管 2 を透過して中空部 3 に導入された水素ガスを中空部 3 及び給気導管 1 4 内に循環させる。水素水に含まれる水素ガス濃度と、中空部 3 内の水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、中空部 3 内の水素ガス濃度を測定する。水素水に含まれる水素ガス濃度と、中空部 3 内の水素ガス濃度との関係を予め求めておき、該関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から水素水に含まれる水素ガス濃度を算出する。

【選択図】 図 1

FIG.1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含む液体に接するように配置し、該液体から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、

該液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、

該液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との関係を予め求めておき、該関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該液体に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含むことを特徴とする水素ガスの測定方法。

【請求項 2】

10

請求項 1 記載の水素ガスの測定方法において、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該第 2 の気体に含まれる水素ガス濃度を該中空部内の水素ガス濃度として測定することを特徴とする水素ガスの測定方法。

【請求項 3】

液体中に含有される水素ガス濃度を測定する水素ガス濃度測定装置であって、

水素ガスを含む液体に接するように配置された水素ガスが透過可能な材料と、該液体から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを貯留する中空部を形成する部材と、該中空部内の水素ガス濃度を検出する水素ガス濃度検出手段とを備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

20

【請求項 4】

請求項 3 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり内部に水素ガスを含む液体が流通される配管と、該配管の外周面を所定の長さに亘って被覆して前記中空部を形成する外套部材とを備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 5】

請求項 4 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段は、前記外套部材に設けられることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 6】

30

請求項 4 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記外套部材は、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を前記中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出す気体排出手段とを備え、前記水素ガス濃度検出手段は、該気体排出手段に設けられることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 7】

請求項 6 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段の下流側の前記気体排出手段と前記気体導入手段とを接続し、前記中空部内から抜き出された前記第 2 の気体を該気体導入手段に循環させる気体循環手段を備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

40

【請求項 8】

請求項 3 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素ガスを含む液体が貯留される貯留槽の側壁の一部を形成する側壁部材と、該側壁部材の外周面を被覆して中空部を形成する外套部材とを備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 9】

請求項 8 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段は、前記外套部材に設けられることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 10】

請求項 8 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記外套部材は、実質的に水素に対し

50

て不活性な第 1 の気体を前記中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出す気体排出手段とを備え、前記水素ガス濃度検出手段は、該気体排出手段に設けられることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段の下流側の前記気体排出手段と前記気体導入手段とを接続し、前記中空部内から抜き出された前記第 2 の気体を該気体導入手段に循環させる気体循環手段を備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 1 2】

請求項 3 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素ガスを含有する液体中に浸漬される前記中空部を形成する部材と、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を該中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出す気体排出手段とを備え、前記水素ガス濃度検出手段は、該気体排出手段に設けられることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 記載の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段の下流側の前記気体排出手段と前記気体導入手段とを接続し、前記中空部内から抜き出された前記第 2 の気体を該気体導入手段に循環させる気体循環手段を備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、水素ガス濃度測定方法及びそれに用いる水素ガス濃度測定装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、水素ガスが溶解している水（以下、水素水と略記する）等に含有される水素ガス（溶存水素ガス）の濃度を測定する方法として、例えば、水素イオン濃度（pH）を測定する方法が知られている。前記方法に用いる装置として、例えば、参照極と作用極とを備え、該参照極と該作用極とを被測定液に浸漬し、両極の出力に基づいて pH を測定する装置が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 1 6 3 5 3 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

しかしながら、前記水素イオン濃度（pH）を測定する方法は、本質的には被測定液の水素イオンの電位を測定するものであり、分子状水素である水素ガス濃度を直接的に測定するものではないので、水素ガス濃度を確実に測定できないという不都合がある。

【0 0 0 5】

そこで、本発明はかかる不都合を解消して、被測定液に含まれる分子状水素としての水素ガス濃度を確実に測定することができる水素ガス濃度測定方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

また、本発明の目的は、前記水素ガス濃度測定方法に用いる水素ガス濃度測定装置を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

かかる目的を達成するために、本発明の水素ガス濃度測定方法は、水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含む液体に接するように配置し、該液体から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、該液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、該液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との対応関係を予め求めておき、該対応関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該液体に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の水素ガス濃度測定方法では、まず、水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含む液体に接するように配置する。そして、前記液体に含まれる水素ガスを、前記水素ガスが透過可能な材料を介して中空部内に透過させることにより、該中空部内に導入する。

【 0 0 0 9 】

このようにすると、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、やがて前記水素ガスが透過可能な材料の水素ガス透過率に従って所定の平衡状態に達する。そこで、前記平衡状態に達したときに、前記中空部内の水素ガス濃度を測定する。

【 0 0 1 0 】

このとき、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、等しいとは限らないものの前記水素ガスが透過可能な材料の水素ガス透過率に従って、所定の対応関係がある。従って、前記対応関係を予め求めておくことにより、該対応関係に基づいて測定された水素ガス濃度から前記液体に含まれる水素ガス濃度を算出することができる。

【 0 0 1 1 】

ところで、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達するには長時間を要することがある。また、前記液体に含まれる水素ガス濃度の経時的変化を追跡しようとする場合、該水素ガス濃度が低濃度から高濃度に変化するときにはその変化に比較的追従しやすいが、高濃度から低濃度に変化するときにはその変化に追従しにくくなることがある。

【 0 0 1 2 】

そこで、本発明の水素ガス濃度の測定方法においては、実質的に水素に対して不活性な第1の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から水素ガスを含む第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出し、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該第2の気体に含まれる水素ガス濃度を該中空部内の水素ガス濃度として測定することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の水素ガス濃度の測定方法では、前記第1の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から前記第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出すことにより、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記液体に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにもその変化に容易に追従することができる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の水素ガス濃度測定装置は、液体中に含有される水素ガス濃度を測定する水素ガス濃度測定装置であって、水素ガスを含む液体に接するように配置された水素ガスが透過可能な材料と、該液体から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを貯留する中空部を形成する部材と、該中空部内の水素ガス濃度を検出する水素ガス濃度検出手段とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明の水素ガス濃度測定装置によれば、前記水素ガスを含有する液体から、前記水素ガスが透過可能な材料を介して、前記部材により構成される中空部内に水素ガスを透過させる。そして、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡に達したならば、該中空部内の水素ガス濃度を前記水素ガス濃度検出手段により検出することができる。

【0016】

本発明の水素ガス濃度測定装置の第1の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり内部に水素ガスを含有する液体が流通される配管と、該配管の外周面を所定の長さに亘って被覆して前記中空部を形成する外套部材とを備えるものとしてすることができる。

【0017】

前記第1の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、前記配管に流通される液体に含まれる水素ガスを、該配管を介して前記中空部に透過させる。前記配管を透過した水素ガスは、該配管の水素ガス透過量と、該外套部材の水素ガス透過量との差分により、次第に該中空部内に貯留される。そして、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡に達したならば、該中空部内の水素ガス濃度を前記水素ガス濃度検出手段により検出することができる。

【0018】

また、本発明の水素ガス濃度測定装置の第2の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素ガスを含有する液体が貯留される貯留槽の側壁の一部を形成する側壁部材と、該側壁部材の外周面を被覆して中空部を形成する外套部材とを備えるものとしてすることができる。

【0019】

前記第2の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、水素ガスを含有する液体が貯留される貯留槽の側壁の一部を水素ガスが透過可能な材料とすることにより、該貯留槽に貯留される液体に含まれる水素ガスを、該水素ガスが透過可能な材料を介して前記中空部に透過させる。前記側壁部材を透過した水素ガスは、該側壁部材の水素ガス透過量と、該外套部材の水素ガス透過量との差分により、次第に該中空部内に貯留される。そして、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡に達したならば、該中空部内の水素ガス濃度を前記水素ガス濃度検出手段により検出することができる。

【0020】

前記第1又は第2の態様の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段は、前記外套部材に設けることができる。

【0021】

また、前記第1又は第2の態様の水素ガス濃度測定装置において、前記外套部材は、実質的に水素に対して不活性な第1の気体を前記中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出す気体排出手段とを備え、前記水素ガス濃度検出手段は、該気体排出手段に設けられることが好ましい。

【0022】

前記第1又は第2の態様の水素ガス濃度測定装置は、前記気体導入手段により前記第1の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から前記気体排出手段により前記第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出すことにより、該中空部内の水素ガスを希釈することができる、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記液体に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにもその変化に容易に従従することができる。

【0023】

このとき、前記水素ガス濃度検出手段は、前記気体排出手段に設けられることにより、前記気体導入手段により導入される前記第1の気体の影響を低減して、前記中空部内の水素ガス濃度を確実に測定することができる。

【0024】

さらに、本発明の水素ガス濃度測定装置の第 3 の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素ガスを含有する液体中に浸漬される前記中空部を形成する部材と、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を該中空部に導入する気体導入手段と、該中空部から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出す気体排出手段とを備え、前記水素ガス濃度検出手段は、該気体排出手段に設けられるものとすることができる。

【 0 0 2 5 】

前記第 3 の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、前記中空部を形成する部材が、水素ガスを含有する液体中に浸漬された状態で該液体中の水素ガス濃度の測定を行う。ここで、前記中空部を形成する部材は、水素ガスが透過可能な材料により形成されているので、前記液体中に含まれる水素ガスを、該水素ガスが透過可能な材料を介して前記中空部に透過させることができる。

10

【 0 0 2 6 】

このとき、前記第 3 の態様の水素ガス濃度測定装置は、前記気体導入手段により前記第 1 の気体を前記中空部に導入する一方、該中空部内から前記気体排出手段により前記第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出すことにより、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記液体に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにもその変化に容易に追従することができる。

【 0 0 2 7 】

ここで、前記水素ガス濃度検出手段は、前記気体排出手段に設けられることにより、前記液体の外部で前記中空部内の水素ガス濃度を測定することができる。また、前記水素ガス濃度検出手段は、前記気体排出手段に設けられることにより、前記気体導入手段により導入される前記第 1 の気体の影響を低減して、前記中空部内の水素ガス濃度を確実に測定することができる。

20

【 0 0 2 8 】

また、前記第 1 ～ 3 の各態様の水素ガス濃度測定装置において、前記水素ガス濃度検出手段の下流側の前記気体排出手段と前記気体導入手段とを接続し、前記中空部内から抜き出された前記第 2 の気体を該気体導入手段に循環させる気体循環手段を備えることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記各態様の水素ガス濃度測定装置は、前記気体循環手段を備えることにより、前記第 1 の気体を前記中空部に循環させることができ、該中空部内の水素ガス濃度を均一化することができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 0 】

【 図 1 】 本発明の水素ガス濃度測定装置の第 1 の態様を示す模式的断面図。

【 図 2 】 本発明の水素ガス濃度測定装置の第 1 の態様の変形例を示す模式的断面図。

【 図 3 】 A は本発明の水素ガス濃度測定装置と、標準となる溶存水素濃度測定装置とで測定された水素ガス濃度の経時変化を示すグラフであり、B は A における時間差を補正したグラフ。

40

【 図 4 】 図 3 B で示した本発明の水素ガス濃度測定装置の測定値と、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値との関係を示すグラフ。

【 図 5 】 本発明の水素ガス濃度測定装置の第 2 の態様を示す模式的断面図。

【 図 6 】 本発明の水素ガス濃度測定装置の第 3 の態様を示す模式的断面図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 1 】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【 0 0 3 2 】

本実施形態の水素ガス濃度測定方法は、水素ガスが透過可能な材料（以下、水素ガス透過性材と略記する）を、水素ガスを含む水等の液体（以下、水素水と略記する）に接する

50

ように配置し、該水素水から、該水素ガス透過性材を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、該液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との対応関係を予め求めておき、該対応関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該液体に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含む。

【0033】

前記水素ガス透過性材としては、例えば、シリコンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン等を挙げることができる。前記水素ガス透過性材を水素水に接するように配置する手段としては、水素水が流通される配管を該水素ガス透過性材により形成する方法、水素水が貯留されている貯留槽の側壁の一部を該水素ガス透過性材により形成する方法、該水素ガス透過性材により前記中空部を有する中空体を形成し、該中空体を水素水に浸漬する方法等を挙げることができる。

10

【0034】

本実施形態の水素ガス濃度測定方法は、まず、前記水素ガス透過性材を、水素水に接するように配置し、水素水に含まれる水素ガスを、該水素ガス透過性材を透過させることにより、該中空部内に導入する。

【0035】

このようにすると、前記中空部は、該水素ガス透過性材の水素ガス透過量と、該中空部を形成する材料の水素ガス透過量との差分により、次第に該中空部内の水素ガス濃度が高くなる。そして、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、やがて前記水素ガス透過性材料の水素ガス透過率に従って所定の平衡状態に達する。

20

【0036】

そこで、前記平衡状態に達したときに、前記中空部内の水素ガス濃度を測定する。前記水素ガス濃度の測定は、例えば、接触燃焼式水素センサ等の公知の水素センサにより行うことができる。前記水素センサは、前記中空部を有する中空体に設けてもよく、該中空部内の気体を取り出す配管を設け、該配管の途中に設けるようにしてもよい。

【0037】

前記平衡状態に達したとき、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、等しいとは限らないものの、前記水素ガス透過性材の水素ガス透過率に従って、所定の対応関係がある。従って、前記対応関係を予め求めておくことにより、該対応関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から水素水に含まれる水素ガス濃度を算出することができる。

30

【0038】

ところで、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達するには長時間を要することがある。

【0039】

一旦該中空部に貯留された水素ガスは、前記中空部を形成している部材より透過していくとは言え、速やかには外部に排出されにくい。このため、水素水に含まれる水素ガス濃度の経時的変化を追跡しようとする場合、該水素ガス濃度が低濃度から高濃度に変化するときにはその変化に比較的追従しやすいが、高濃度から低濃度に変化するときにはその変化に追従しにくくなることがある。

40

【0040】

そこで、本実施形態の水素ガス濃度の測定方法においては、実質的に水素に対して不活性な第1の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から水素ガスを含む第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出し、前記液体に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該第2の気体に含まれる水素ガス濃度を該中空部内の水素ガス濃度として測定することができる。

【0041】

50

前記第 1 の気体は、実質的に水素と反応しない気体であればよく、例えば空気を用いることができる。この場合、前記第 2 の気体は、空気と水素ガスとの混合気となる。

【 0 0 4 2 】

前述のように、前記第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から前記第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出すと、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記液体に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにその変化に容易に追従することができる。

【 0 0 4 3 】

本実施形態の水素ガス濃度の測定方法は、例えば、次のような水素ガス測定装置を用いて実施することができる。

【 0 0 4 4 】

まず、図 1 を参照して、本実施形態の第 1 の態様の水素ガス濃度測定装置 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 1 は、前記水素ガス透過性材からなり、水素水が流通される配管 2 と、配管 2 の外周面の全周を所定の長さに亘って被覆して中空部 3 を形成する外套部材 4 a , 4 b と、外套部材 4 a に配設された水素ガスセンサ 5 とを備える。

【 0 0 4 5 】

水素ガス濃度測定装置 1 では、前記水素ガス透過性材により配管 2 を形成することにより、該水素ガス透過性材が水素水に接するように配置されている。配管 2 としては、例えば、各種プラント、原子力発電所、血液透析装置等で用いられる配管を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

外套部材 4 a , 4 b は、配管 2 を上下から挟むことにより中空部 3 を形成する。また、外套部材 4 a , 4 b は、中空部 3 を形成したときにその両端部に配管 2 が挿通される挿通口 6 a , 6 b を形成する。尚、配管 2 を中空部 3 に挿入できる場合には、外套部材 4 a , 4 b を一体化させてもよい。

【 0 0 4 7 】

水素ガスセンサ 5 としては、接触燃焼式水素センサ等の公知の水素センサを用いることができる。

【 0 0 4 8 】

図 1 に示す水素ガス濃度測定装置 1 を使用する際には、まず、外套部材 4 a , 4 b により配管 2 を挟み、配管 2 の外周面の全周を所定の長さに亘って被覆することにより、中空部 3 を形成する。このとき、配管 2 は水素ガスが透過可能な材料からなるので、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガスが配管 2 を透過して中空部 3 に流入する。

【 0 0 4 9 】

中空部 3 に流入した水素ガスは、配管 2 の水素ガス透過量と、外套部材 4 a , 4 b の水素ガス透過量との差分に対応する量ずつ中空部 3 内に貯留されることとなり、その濃度はやがて配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と平衡に達する。前記平衡に達する時期は、例えば、水素ガスセンサ 5 により中空部 3 内の水素ガス濃度を経時的に検知し、検知される水素ガス濃度が所定時間一定になることにより知ることができる。

【 0 0 5 0 】

そこで、中空部 3 内の水素ガス濃度が前記水素水に含有される水素ガス濃度と平衡に達したならば、水素ガスセンサ 5 により中空部 3 内の水素ガス濃度を検知する。前記平衡に達したとき、中空部 3 内の水素ガス濃度は、配管 2 の水素ガス透過率と、外套部材 4 a , 4 b の水素ガス透過率とにより定まる所定の濃度となっており、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と一定の対応関係にある。

【 0 0 5 1 】

従って、予め配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と、中空部 3 内の水素ガス濃度との対応関係を求めておくことにより、水素ガスセンサ 5 により検知された中空部 3 内の水素ガス濃度から水素水に含有される水素ガス濃度を間接的に知ることができ

10

20

30

40

50

る。

【0052】

水素ガス濃度測定装置1は、前述のように各種プラント、原子力発電所、血液透析装置等で用いられる配管2に流通される水素水等の流体に含まれる水素ガス濃度を測定することができる。

【0053】

各種プラントでは、配管2に流通される水素水等の流体をサンプリングして水素ガス濃度を測定することも考えられるが、この場合には連続的に測定することができず、またサンプリングされた流体は廃棄されて無駄になるという問題がある。また、原子力発電所の配管2に流通される水素水に含有される水素ガス濃度を測定する場合等のように、前記水素水等の流体をサンプリングすること自体が難しい場合がある。

10

【0054】

一方、配管2内に水素センサを配設したり、水素センサのプローブを挿入したりすれば、前記水素水等の流体をサンプリングすることなく、水素ガス濃度を測定することができる。しかし、血液透析の透析液等の場合には、前記水素センサやそのプローブと接触することにより透析液が汚染されるという問題もある。

【0055】

しかし、本実施形態の水素ガス濃度測定装置1によれば、配管2内に流通される水素水等の流体に含有される水素ガス濃度を、該流体をサンプリングしたり、該流体に接触したりすることなく、非接触で測定することができ、有利である。

20

【0056】

次に、図2を参照して、図1に示す水素ガス濃度測定装置1の変形例としての水素ガス濃度測定装置11について説明する。水素ガス濃度測定装置11は、水素ガス濃度測定装置1の変形例であるので、同一の構成には同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0057】

図1に示す水素ガス濃度測定装置1では、前記平衡に達するまでに長時間を要することがある。また、配管2に流通される水素水等の流体に含まれる水素ガス濃度の経時的変化を追跡しようとするときには、水素ガスが高濃度から低濃度に変化する場合等に該変化に追従することが難しくなることがある。

【0058】

30

そこで、水素ガス濃度測定装置11は、外套部材4bに配設された給気口12と排気口13とを備える。給気口12には、給気導管14が接続されており、給気導管14の途中には給気ポンプ14aが配設されている。一方、排気口13には、排気導管15が接続されており、排気導管15の途中には排気ポンプ15aが配設され、排気ポンプ15aの上流側には水素ガスセンサ5が配設されている。

【0059】

また、排気導管15は、排気ポンプ15aと水素ガスセンサ5との間から循環導管16を分岐しており、循環導管16は給気ポンプ14aの下流側で給気導管14に接続されている。循環導管16の途中には循環ポンプ16aが配設されている。

【0060】

40

図2に示す水素ガス濃度測定装置11を使用する際には、水素ガス濃度測定装置1の場合と同様に、まず、外套部材4a、4bにより配管2を挟み、配管2の外周面の全周を所定の長さに亘って被覆することにより、中空部3を形成する。

【0061】

この結果、水素ガス濃度測定装置11では、水素ガス濃度測定装置1の場合と同様にして、配管2に流通される水素水に含有される水素ガスが配管2を透過して中空部3に流入する。このとき、水素ガス濃度測定装置11では、給気ポンプ14aを作動させ、給気導管14から実質的に水素に対して不活性な気体、例えば空気を中空部3に供給する一方、排気ポンプ15aを作動させ、給気ポンプ14aが供給する空気と同量の気体を中空部3から排出する。排気ポンプ15aにより排出される気体は、水素ガスと空気との混合気で

50

ある。

【 0 0 6 2 】

このようにすると、給気ポンプ 1 4 a から供給される空気により、中空部 3 から排出される水素ガスの量が増加することとなり、中空部 3 に導入された水素ガス濃度が、配管 2 に流通される水素水等の流体に含有される水素ガス濃度と、平衡に達する時間を短縮することができる。また、中空部 3 から排出される水素ガスの量が増加するので、配管 2 に流通される水素水等の流体に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化する場合にも、該変化に容易に追従することができる。

【 0 0 6 3 】

給気ポンプ 1 4 a と排気ポンプ 1 5 a とは常時作動させてもよいが、間欠的に作動させてもよく、間欠的に作動させることにより中空部 3 に対する給気量と排気量との微調整を容易に行うことができる。

【 0 0 6 4 】

また、給気ポンプ 1 4 a と排気ポンプ 1 5 a とを間欠的に作動させるときには、給気ポンプ 1 4 a と排気ポンプ 1 5 a とが停止している間に循環ポンプ 1 6 a を作動させてもよい。循環ポンプ 1 6 a を作動させると、中空部 3 内の気体が排気導管 1 5、循環導管 1 6、給気導管 1 4 を介して循環することにより、中空部 3 に導入された水素ガスが攪拌されて、その濃度が均一になるので、中空部 3 内の水素ガス濃度をより正確に検知することができる。

【 0 0 6 5 】

次に、外径 1 2 mm、内径 6 mm のシリコンゴム製配管 2 に水素水を流通させて、該水素水に含有される水素ガスの濃度を水素ガス濃度測定装置 1 1 と、標準となる溶存水素濃度測定装置（東亜ディーケーケー株式会社製、商品名：D H - 3 5 K）とで測定した。各装置で測定された水素ガス濃度の経時変化を図 3 A に示す。尚、標準となる溶存水素濃度測定装置は、隔膜型ポーラログラフ法により、前記水素水に含有される水素ガスの濃度を直接的に測定している。

【 0 0 6 6 】

図 3 A から、水素ガス濃度測定装置 1 1 の測定値は、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値に対して、1 0 分程度の時間差はあるものの、同一の変化傾向を示しており、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度の変化に良く追従していることがわかる。

【 0 0 6 7 】

次に、図 3 A における時間差を補正した結果を図 3 B に示す。図 3 B から、時間差を考慮すれば、水素ガス濃度測定装置 1 1 の測定値は、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値とよく一致していることがわかる。

【 0 0 6 8 】

次に、水素ガス濃度測定装置 1 1 の測定値と、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値との、時間差を考慮した場合の関係を図 4 に示す。図 4 から、水素ガス濃度測定装置 1 1 の測定値を y 、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値を x とすると、両者の間には次式の関係があることがわかる。

【 0 0 6 9 】

$$y = 0.9355x - 3.7854$$

$$\text{相関係数 } R^2 = 0.9788$$

本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 1 によれば、図 4 に示す対応関係に基づいて、水素ガスセンサ 5 により検知された中空部 3 内の水素ガス濃度から、配管 2 内に流通される水素水等の流体に含有される水素ガス濃度を算出することができる。従って、本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 1 によれば、配管 2 内に流通される水素水等の流体をサンプリングしたり、該流体に接触したりすることなく、非接触で測定することができることが明らかである。

【 0 0 7 0 】

次に、図 5 を参照して、本実施形態の第 2 の態様の水素ガス濃度測定装置 2 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 2 1 は、貯留槽 2 2 に貯留される水素水等の液体 2 3 に対し、貯留槽 2 2 の側壁の一部を前記水素ガス透過性材からなる側壁部材 2 4 とすることにより、該水素ガス透過性材が水素水に接するように配置されている。

【 0 0 7 1 】

水素ガス濃度測定装置 2 1 は、側壁部材 2 4 を被覆して中空部 3 を形成する外套部材 4 c と、外套部材 4 c に配設された給気口 1 2 と排気口 1 3 とを備える。給気口 1 2 には、給気導管 1 4 が接続されており、給気導管 1 4 の途中には給気ポンプ 1 4 a が配設されている。一方、排気口 1 3 には、排気導管 1 5 が接続されており、排気導管 1 5 の途中には排気ポンプ 1 5 a が配設され、排気ポンプ 1 5 a の上流側には水素ガスセンサ 5 が配設されている。

10

【 0 0 7 2 】

また、排気導管 1 5 は、排気ポンプ 1 5 a と水素ガスセンサ 5 との間から循環導管 1 6 を分岐しており、循環導管 1 6 は給気ポンプ 1 4 a の下流側で給気導管 1 4 に接続されている。循環導管 1 6 の途中には循環ポンプ 1 6 a が配設されている。

【 0 0 7 3 】

図 5 に示す水素ガス濃度測定装置 2 1 は、貯留槽 2 2 に貯留された水素水等の液体 2 3 に含有される水素ガスが、側壁部材 2 4 を透過して中空部 3 に導入されることを除いて、図 2 に示す水素ガス濃度測定装置 1 1 と全く同一にして、前記水素ガスの濃度を測定することができる。貯留槽 2 2 としては、例えば、足湯等に用いる湯を貯留するタンク等を挙げることができる。

20

【 0 0 7 4 】

尚、図 5 に示す水素ガス濃度測定装置 2 1 では、給気口 1 2 及び排気口 1 3 を備え、排気導管 1 5 の途中に水素ガスセンサ 5 を配設するようにしているが、給気口 1 2 及び排気口 1 3 を設けず、外套部材 4 c に直接水素ガスセンサ 5 を配設するようにしてもよい。

【 0 0 7 5 】

次に、図 6 を参照して、本実施形態の第 3 の態様の水素ガス濃度測定装置 3 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 3 1 は、貯留槽 3 2 に貯留される水素水等の液体 3 3 に対し、前記水素ガス透過性材からなる中空体 4 d を浸漬することにより、該水素ガス透過性材が水素水に接するように配置されている。

30

【 0 0 7 6 】

水素ガス濃度測定装置 3 1 は、内部に中空部 3 を形成する中空体 4 d と、中空体 4 d に配設された給気口 1 2 と排気口 1 3 とを備える。給気口 1 2 には、給気導管 1 4 が接続されており、給気導管 1 4 の途中には給気ポンプ 1 4 a が配設されている。一方、排気口 1 3 には、排気導管 1 5 が接続されており、排気導管 1 5 の途中には排気ポンプ 1 5 a が配設され、排気ポンプ 1 5 a の上流側には水素ガスセンサ 5 が配設されている。

【 0 0 7 7 】

また、排気導管 1 5 は、排気ポンプ 1 5 a と水素ガスセンサ 5 との間から循環導管 1 6 を分岐しており、循環導管 1 6 は給気ポンプ 1 4 a の下流側で給気導管 1 4 に接続されている。循環導管 1 6 の途中には循環ポンプ 1 6 a が配設されている。

40

【 0 0 7 8 】

図 6 に示す水素ガス濃度測定装置 3 1 は、貯留槽 3 2 に貯留された水素水等の液体 3 3 に含有される水素ガスが、中空体 4 d を透過して中空部 3 に導入されることを除いて、図 2 に示す水素ガス濃度測定装置 1 1 と全く同一にして、前記水素ガスの濃度を測定することができる。貯留槽 3 2 としては、例えば、足湯等に用いる浴槽（バスタブ）等を挙げることができる。

【 0 0 7 9 】

尚、図 6 に示す水素ガス濃度測定装置 3 1 では、給気口 1 2 及び排気口 1 3 を備え、排気導管 1 5 の途中に水素ガスセンサ 5 を配設するようにしているが、給気口 1 2 及び排気口 1 3 を設けず、中空体 4 d に直接水素ガスセンサ 5 を配設するようにしてもよい。ただ

50

し、この場合には、水素ガスセンサ 5 も水素水等の液体 3 3 に浸漬されることになるので、導線等により水素ガスセンサ 5 の信号を外部に取り出す必要がある。

【 0 0 8 0 】

尚、前記実施形態では水素ガス濃度を測定する場合についてのみ説明しているが、本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1, 11, 21, 31 は水素ガス以外のガスであっても、接触燃焼式センサにより検知できるガスであれば、前記水素ガス透過性材に代えて、測定対象のガスが透過可能な材料を用いることにより、そのガスの濃度を測定することができる。このような水素以外のガスとして、例えば、酸素、二酸化炭素等のガスを挙げることができる。

【 符号の説明 】

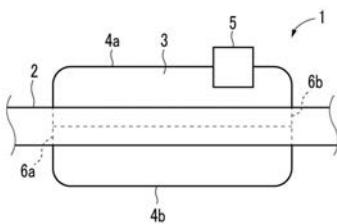
【 0 0 8 1 】

1, 11, 21, 31 ... 水素ガス濃度測定装置、 2 ... 配管、 3 ... 中空部、 4a, 4b, 4c ... 外套部材、 4d ... 中空体、 5 ... 水素ガスセンサ、 12 ... 給気口、 13 ... 排気口、 14 ... 給気導管、 14a ... 給気ポンプ、 15 ... 排気導管、 15a ... 排気ポンプ、 16 ... 循環導管、 16a ... 循環ポンプ。

10

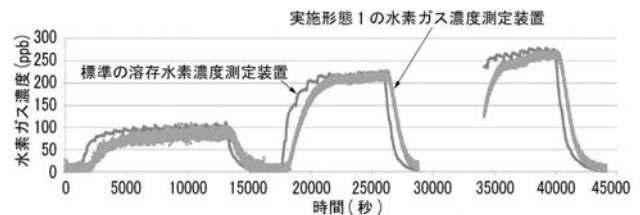
【 図 1 】

FIG.1



【 図 3 】

FIG.3A



【 図 2 】

FIG.2

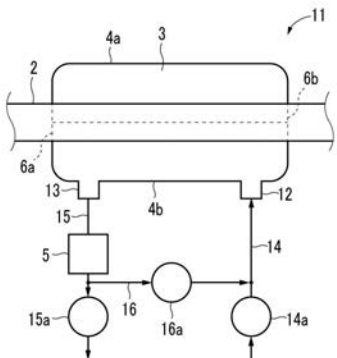
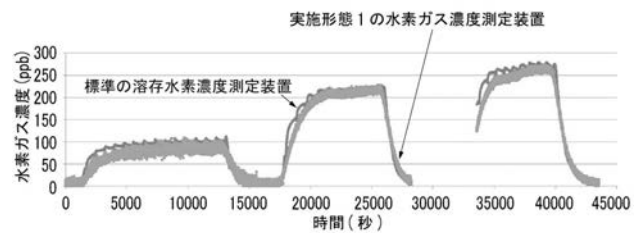
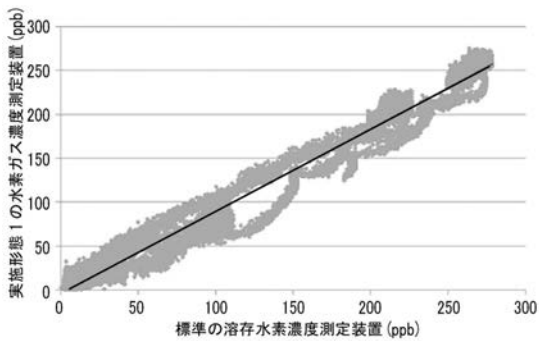


FIG.3B



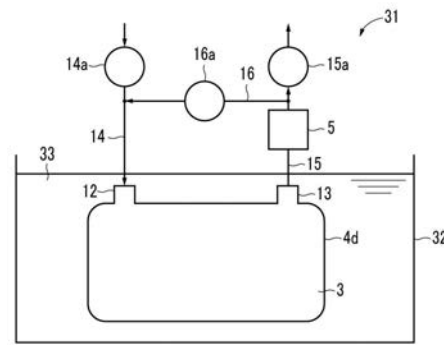
【 図 4 】

FIG.4



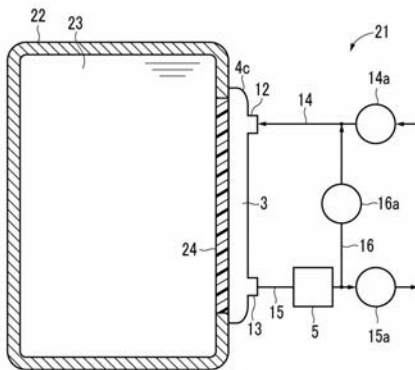
【 図 6 】

FIG.6



【 図 5 】

FIG.5



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成27年11月9日 (2015.11.9)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含み流通する水素水に接するように配置し、該水素水から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、

該中空部に接続された給気導管に配設された給気ポンプを介して実質的に水素に対して不活性な第1の気体を該中空部内に導入する一方、該中空部に接続された排気導管に配設された排気ポンプを介して該中空部内から水素ガスを含む第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出し排気する工程と、

該排気導管から分岐し該給気導管に接続される循環導管に配設された循環ポンプにより、該水素水から該水素ガスが透過可能な材料を透過して中空部に導入された水素ガスを該中空部及び給気導管内に循環させる工程と、

該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、

該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との関係を予め求めておき、該関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該水素水に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含むことを特徴とする水素ガス濃度の連続測定方法。

【 請求項 2 】

流通する水素水中に含有される水素ガス濃度を連続的に測定する水素ガス濃度測定装置であって、

水素ガスを含む水素水に接するように配置された水素ガスが透過可能な材料と、該水素水から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを貯留する中空部を形成する部材と、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を該中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し排気する気体排出手段と、該気体排出手段に設けられ該中空部内の水素ガス濃度を検出する水素ガス濃度検出手段と、該水素ガス濃度検出手段の下流側で該気体排出手段を該気体導入手段に接続し、該中空部内から抜き出された、該水素水から該水素ガスが透過可能な材料を透過して中空部に導入された水素ガスを該気体導入手段に循環させる気体循環手段とを備え、

該気体導入手段は、該中空部に接続された給気導管と、該給気導管の途中に配設された給気ポンプとからなり、

該気体排出手段は、該中空部に接続された排気導管と、該排気導管の途中に配設された排気ポンプとからなり、

該水素ガス濃度検出手段は、該排気導管の該排気ポンプより上流側に配設され、

該循環手段は、該排気ポンプと該水素ガス濃度検出手段との間で該排気導管から分岐し該給気ポンプの下流側で該給気導管に接続される循環導管と、該循環導管の途中に配設された循環ポンプとからなることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 3】

請求項 2 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり内部に水素水が流通される配管と、該配管の外周面を所定の長さに亘って被覆して前記中空部を形成する外套部材とを備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 4】

請求項 2 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素水が貯留される貯留槽の側壁の一部を形成する側壁部材と、該側壁部材の外周面を被覆して中空部を形成する外套部材とを備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【請求項 5】

請求項 2 記載の水素ガス濃度測定装置において、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素水中に浸漬される前記中空部を形成する部材を備えることを特徴とする水素ガス濃度測定装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素ガス濃度の連続測定方法及びそれに用いる水素ガス濃度測定装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、水素ガスが溶解している水（以下、水素水と略記する）等に含有される水素ガス（溶存水素ガス）の濃度を測定する方法として、例えば、水素イオン濃度（pH）を測定する方法が知られている。前記方法に用いる装置として、例えば、参照極と作用極とを備え、該参照極と該作用極とを被測定液に浸漬し、両極の出力に基づいて pH を測定する装置が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 1 6 3 5 3 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、前記水素イオン濃度 (p H) を測定する方法は、本質的には被測定液の水素イオンの電位を測定するものであり、分子状水素である水素ガス濃度を直接的に測定するものではないので、水素ガス濃度を確実に測定できないという不都合がある。

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明はかかる不都合を解消して、被測定液に含まれる分子状水素としての水素ガス濃度を確実に測定することができる水素ガス濃度の連続測定方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

また、本発明の目的は、前記水素ガス濃度の連続測定方法に用いる水素ガス濃度測定装置を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

かかる目的を達成するために、本発明の水素ガス濃度の連続測定方法は、水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含み流通する水素水に接するように配置し、該水素水から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、該中空部に接続された給気導管に配設された給気ポンプを介して実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を該中空部内に導入する一方、該中空部に接続された排気導管に配設された排気ポンプを介して該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し排気する工程と、該排気導管から分岐し該給気導管に接続される循環導管に配設された循環ポンプにより、該水素水から該水素ガスが透過可能な材料を透過して該中空部に導入された水素ガスを該中空部及び給気導管内に循環させる工程と、該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との関係を予め求めておき、該関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該水素水に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の水素ガス濃度の連続測定方法では、まず、水素ガスが透過可能な材料を、水素ガスを含む水素水に接するように配置する。そして、前記水素水に含まれる水素ガスを、前記水素ガスが透過可能な材料を介して中空部内に透過させることにより、該中空部内に導入する。

【 0 0 0 9 】

このようにすると、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、やがて前記水素ガスが透過可能な材料の水素ガス透過率に従って所定の平衡状態に達する。

【 0 0 1 0 】

ところで、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達するには長時間を要することがある。また、前記水素水に含まれる水素ガス濃度の経時的变化を追跡しようとする場合、該水素ガス濃度が低濃度から高濃度に変化するときにはその変化に比較的追従しやすいが、高濃度から低濃度に変化するときにはその変化に追従しにくくなることがある。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の水素ガス濃度の連続測定方法においては、次に、前記中空部に接続された給気導管に配設された給気ポンプを介して実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部に接続された排気導管に配設された排気ポンプ

を介して該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し排気する。

【 0 0 1 2 】

本発明の水素ガス濃度の連続測定方法では、前記給気ポンプにより前記第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、前記排気ポンプにより該中空部内から前記第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し、排気することにより、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記水素水に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにもその変化に容易に追従することができる。

【 0 0 1 3 】

次に、本発明の水素ガス濃度の測定方法では、前記循環導管に配設された循環ポンプにより、前記水素水から前記水素ガスが透過可能な材料を透過して中空部に導入された水素ガスを該中空部及び給気導管内に循環させる。このようにすることにより、前記水素水から前記水素ガスが透過可能な材料を透過して中空部に導入された水素ガスを該中空部内に循環させることができ、該中空部内の水素ガス濃度を均一化することができる。

【 0 0 1 4 】

そこで、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが前記平衡状態に達したときに、前記中空部内の水素ガス濃度を測定する。

【 0 0 1 5 】

このとき、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、等しいとは限らないものの前記水素ガスが透過可能な材料の水素ガス透過率に従って、所定の対応関係がある。従って、前記対応関係を予め求めておくことにより、該対応関係に基づいて測定された水素ガス濃度から前記水素水に含まれる水素ガス濃度を算出することができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の水素ガス濃度測定装置は、流通する水素水中に含有される水素ガス濃度を連続的に測定する水素ガス濃度測定装置であって、水素ガスを含む水素水に接するように配置された水素ガスが透過可能な材料と、該水素水から、該水素ガスが透過可能な材料を透過する水素ガスを貯留する中空部を形成する部材と、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を該中空部内に導入する気体導入手段と、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出し排気する気体排出手段と、該気体排出手段に設けられ該中空部内の水素ガス濃度を検出する水素ガス濃度検出手段と、該水素ガス濃度検出手段の下流側で該気体排出手段を該気体導入手段に接続し、該中空部内から抜き出された、該水素水から該水素ガスが透過可能な材料を透過して中空部に導入された水素ガスを該気体導入手段に循環させる気体循環手段とを備え、該気体導入手段は、該中空部に接続された給気導管と、該給気導管の途中に配設された給気ポンプとからなり、該気体排出手段は、該中空部に接続された排気導管と、該排気導管の途中に配設された排気ポンプとからなり、該水素ガス濃度検出手段は、該排気導管の該排気ポンプより上流側に配設され、該循環手段は、該排気ポンプと該水素ガス濃度検出手段との間で該排気導管から分岐し該給気ポンプの下流側で該給気導管に接続される循環導管と、該循環導管の途中に配設された循環ポンプとからなることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明の水素ガス濃度測定装置によれば、前記水素水から、前記水素ガスが透過可能な材料を介して、前記部材により構成される中空部内に水素ガスを透過させる。そして、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡に達したならば、該中空部内の水素ガス濃度を前記水素ガス濃度検出手段により検出することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の水素ガス濃度測定装置は、前記気体導入手段により前記第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から前記気体排出手段により前記第 2 の気体を該第 1 の

気体と同一の量で抜き出し排気することにより、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記水素水に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにその変化に容易に追従することができる。

【0019】

また、本発明の水素ガス濃度測定装置は、前記気体循環手段を備えることにより、前記水素水から前記水素ガスが透過可能な材料を透過して前記中空部に導入された水素ガスを該中空部及び給気導管内に循環させることができ、該中空部内の水素ガス濃度を均一化することができる。

【0020】

このとき、前記水素ガス濃度検出手段は、前記気体排出手段に設けられることにより、前記気体導入手段により導入される前記第1の気体の影響を低減して、前記中空部内の水素ガス濃度を確実に測定することができる。

【0021】

本発明の水素ガス濃度測定装置の第1の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり内部に水素水が流通される配管と、該配管の外周面を所定の長さに亘って被覆して前記中空部を形成する外套部材とを備えるものとすることができる。

【0022】

前記第1の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、前記配管に流通される水素水に含まれる水素ガスを、該配管を介して前記中空部に透過させることができる。

【0023】

また、本発明の水素ガス濃度測定装置の第2の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素水が貯留される貯留槽の側壁の一部を形成する側壁部材と、該側壁部材の外面を被覆して中空部を形成する外套部材とを備えるものとすることができる。

【0024】

前記第2の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、水素水が貯留される貯留槽の側壁の一部を水素ガスが透過可能な材料とすることにより、該貯留槽に貯留される水素水に含まれる水素ガスを、該水素ガスが透過可能な材料を介して前記中空部に透過させることができる。

【0025】

さらに、本発明の水素ガス濃度測定装置の第3の態様は、水素ガスが透過可能な材料からなり、水素水中に浸漬される前記中空部を形成する部材を備えるものとすることができる。

【0026】

前記第3の態様の水素ガス濃度測定装置によれば、前記中空部を形成する部材が、水素水中に浸漬された状態で該水素水中の水素ガス濃度の測定を行う。ここで、前記中空部を形成する部材は、水素ガスが透過可能な材料により形成されているので、前記水素水中に含まれる水素ガスを、該水素ガスが透過可能な材料を介して前記中空部に透過させることができる。前記水素ガス濃度検出手段は、前記気体排出手段に設けられることにより、前記水素水の外部で前記中空部内の水素ガス濃度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の水素ガス濃度測定装置の第1の態様を示す模式的断面図。

【図2】Aは本発明の水素ガス濃度測定装置と、標準となる溶存水素濃度測定装置とで測定された水素ガス濃度の経時変化を示すグラフであり、BはAにおける時間差を補正したグラフ。

【図3】図2Bで示した本発明の水素ガス濃度測定装置の測定値と、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値との関係を示すグラフ。

【図4】本発明の水素ガス濃度測定装置の第2の態様を示す模式的断面図。

【図5】本発明の水素ガス濃度測定装置の第3の態様を示す模式的断面図。

【発明を実施するための形態】**【0028】**

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0029】

本実施形態の水素ガス濃度の連続測定方法は、水素ガスが透過可能な材料（以下、水素ガス透過性材と略記する）を、水素ガスを含み流通する水素水に接するように配置し、該水素水から、該水素ガス透過性材を透過する水素ガスを中空部内に導入する工程と、該中空部に接続された給気導管に配設された給気ポンプを介して実質的に水素に対して不活性な第1の気体を該中空部内に導入する一方、該中空部に接続された排気導管に配設された排気ポンプを介して該中空部内から水素ガスを含む第2の気体を該第1の気体と同一の量で抜き出し排気する工程と、該排気導管から分岐し該給気導管に接続される循環導管に配設された循環ポンプにより、該水素水から該水素ガスが透過可能な材料を透過して該中空部に導入された水素ガスを該中空部及び給気導管内に循環させる工程と、該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該中空部内の水素ガス濃度を測定する工程と、該水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度との対応関係を予め求めておき、該対応関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から該水素水に含まれる水素ガス濃度を算出する工程とを含む。

【0030】

前記水素ガス透過性材としては、例えば、シリコンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン等を挙げることができる。前記水素ガス透過性材を水素水に接するように配置する手段としては、水素水が流通される配管を該水素ガス透過性材により形成する方法、水素水が貯留されている貯留槽の側壁の一部を該水素ガス透過性材により形成する方法、該水素ガス透過性材により前記中空部を有する中空体を形成し、該中空体を水素水に浸漬する方法等を挙げることができる。

【0031】

本実施形態の水素ガス濃度測定方法は、まず、前記水素ガス透過性材を、水素水に接するように配置し、水素水に含まれる水素ガスを、該水素ガス透過性材を透過させることにより、該中空部内に導入する。

【0032】

このようにすると、前記中空部は、該水素ガス透過性材の水素ガス透過量と、該中空部を形成する材料の水素ガス透過量との差分により、次第に該中空部内の水素ガス濃度が高くなる。そして、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、やがて前記水素ガス透過性材料の水素ガス透過率に従って所定の平衡状態に達する。

【0033】

そこで、前記平衡状態に達したときに、前記中空部内の水素ガス濃度を測定する。前記水素ガス濃度の測定は、例えば、接触燃焼式水素センサ等の公知の水素センサにより行うことができる。

【0034】

前記平衡状態に達したとき、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とは、等しいとは限らないものの、前記水素ガス透過性材の水素ガス透過率に従って、所定の対応関係がある。従って、前記対応関係を予め求めておくことにより、該対応関係に基づいて、測定された水素ガス濃度から水素水に含まれる水素ガス濃度を算出することができる。

【0035】

ところで、水素水に含まれる水素ガス濃度と、前記中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達するには長時間を要することがある。

【0036】

一旦前記中空部に貯留された水素ガスは、該中空部を形成している部材より透過してい

くとは言え、速やかには外部に排出されにくい。このため、水素水に含まれる水素ガス濃度の経時的变化を追跡しようとする場合、該水素ガス濃度が低濃度から高濃度に変化するときにはその変化に比較的追従しやすいが、高濃度から低濃度に変化するときにはその変化に追従しにくくなることがある。

【 0 0 3 7 】

そこで、本実施形態の水素ガス濃度の測定方法においては、実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から水素ガスを含む第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出して排気し、さらに前記水素水から前記水素ガスが透過可能な材料を透過して該中空部に導入された水素ガスを該中空部内に循環し、前記水素水に含まれる水素ガス濃度と、該中空部内に導入された水素ガス濃度とが平衡状態に達したときに、該水素水から前記水素ガスが透過可能な材料を透過して該中空部に導入された水素ガス濃度を測定することができる。

【 0 0 3 8 】

前記第 1 の気体は、実質的に水素と反応しない気体であればよく、例えば空気を用いることができる。この場合、前記第 2 の気体は、空気と水素ガスとの混合気となる。

【 0 0 3 9 】

前述のように、前記第 1 の気体を前記中空部内に導入する一方、該中空部内から前記第 2 の気体を該第 1 の気体と同一の量で抜き出して排気すると、該中空部内の水素ガスを希釈することができ、より低濃度で平衡状態に達するようにすることができる。また、前記中空部内の水素ガスを希釈することにより、前記水素水に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化するときにその変化に容易に追従することができる。

【 0 0 4 0 】

本実施形態の水素ガス濃度の測定方法は、例えば、次のような水素ガス測定装置を用いて実施することができる。

【 0 0 4 1 】

まず、図 1 を参照して、本実施形態の第 1 の態様の水素ガス濃度測定装置 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 1 は、前記水素ガス透過性材からなり、水素水が流通される配管 2 と、配管 2 の外周面の全周を所定の長さ亘って被覆して中空部 3 を形成する外套部材 4 a , 4 b と、水素ガスセンサ 5 とを備える。

【 0 0 4 2 】

水素ガス濃度測定装置 1 は、外套部材 4 b に配設された給気口 1 2 と排気口 1 3 とを備える。給気口 1 2 には、給気導管 1 4 が接続されており、給気導管 1 4 の途中には給気ポンプ 1 4 a が配設されている。一方、排気口 1 3 には、排気導管 1 5 が接続されており、排気導管 1 5 の途中には排気ポンプ 1 5 a が配設され、排気ポンプ 1 5 a の上流側に水素ガスセンサ 5 が配設されている。

【 0 0 4 3 】

また、排気導管 1 5 は、排気ポンプ 1 5 a と水素ガスセンサ 5 との間から循環導管 1 6 を分岐しており、循環導管 1 6 は給気ポンプ 1 4 a の下流側で給気導管 1 4 に接続されている。循環導管 1 6 の途中には循環ポンプ 1 6 a が配設されている。

【 0 0 4 4 】

水素ガス濃度測定装置 1 では、前記水素ガス透過性材により配管 2 を形成することにより、該水素ガス透過性材が水素水に接するように配置されている。配管 2 としては、例えば、各種プラント、原子力発電所、血液透析装置等で用いられる配管を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

外套部材 4 a , 4 b は、配管 2 を上下から挟むことにより中空部 3 を形成する。また、外套部材 4 a , 4 b は、中空部 3 を形成したときにその両端部に配管 2 が挿通される挿通口 6 a , 6 b を形成する。尚、配管 2 を中空部 3 に挿入できる場合には、外套部材 4 a , 4 b を一体化させてもよい。

【 0 0 4 6 】

水素ガスセンサ 5 としては、接触燃焼式水素センサ等の公知の水素センサを用いることができる。

【 0 0 4 7 】

図 1 に示す水素ガス濃度測定装置 1 を使用する際には、まず、外套部材 4 a , 4 b により配管 2 を挟み、配管 2 の外周面の全周を所定の長さに亘って被覆することにより、中空部 3 を形成する。このとき、配管 2 は水素ガスが透過可能な材料からなるので、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガスが配管 2 を透過して中空部 3 に流入する。

【 0 0 4 8 】

このとき、水素ガス濃度測定装置 1 1 では、給気ポンプ 1 4 a を作動させ、給気導管 1 4 から実質的に水素に対して不活性な第 1 の気体、例えば空気を中空部 3 に供給する一方、排気ポンプ 1 5 a を作動させ、給気ポンプ 1 4 a が供給する空気と同量の第 2 の気体を中空部 3 から排出する。排気ポンプ 1 5 a により排出される第 2 の気体は、水素ガスと空気との混合気である。

【 0 0 4 9 】

このようにすると、給気ポンプ 1 4 a から供給される空気により、中空部 3 から排出される水素ガスの量が増加することとなり、中空部 3 に導入された水素ガス濃度が、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と、平衡に達する時間を短縮することができる。また、中空部 3 から排出される水素ガスの量が増加するので、配管 2 に流通される水素水に含まれる水素ガス濃度が高濃度から低濃度に変化する場合にも、該変化に容易に追従することができる。

【 0 0 5 0 】

また、給気ポンプ 1 4 a と排気ポンプ 1 5 a とが停止している間に循環ポンプ 1 6 a を作動させると、前記水素水から配管 2 を透過して中空部 3 に導入された水素ガスが排気導管 1 5、循環導管 1 6、給気導管 1 4 を介して循環することにより、中空部 3 に導入された水素ガスが攪拌されて、その濃度が均一になるので、中空部 3 内の水素ガス濃度をより正確に検知することができる。

【 0 0 5 1 】

中空部 3 に流入した水素ガスの濃度はやがて配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と平衡に達する。前記平衡に達する時期は、例えば、水素ガスセンサ 5 により中空部 3 内の水素ガス濃度を経時的に検知し、検知される水素ガス濃度が所定時間一定になることにより知ることができる。

【 0 0 5 2 】

そこで、中空部 3 内の水素ガス濃度が前記水素水に含有される水素ガス濃度と平衡に達したならば、水素ガスセンサ 5 により中空部 3 内の水素ガス濃度を検知する。前記平衡に達したとき、中空部 3 内の水素ガス濃度は、配管 2 の水素ガス透過率により定まる所定の濃度となっており、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と一定の対応関係にある。

【 0 0 5 3 】

従って、予め配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度と、中空部 3 内の水素ガス濃度との対応関係を求めておくことにより、水素ガスセンサ 5 により検知された中空部 3 内の水素ガス濃度から水素水に含有される水素ガス濃度を間接的に知ることができる。

【 0 0 5 4 】

水素ガス濃度測定装置 1 は、前述のように各種プラント、原子力発電所、血液透析装置等で用いられる配管 2 に流通される水素水に含まれる水素ガス濃度を測定することができる。

【 0 0 5 5 】

各種プラントでは、配管 2 に流通される水素水をサンプリングして水素ガス濃度を測定することも考えられるが、この場合には連続的に測定することができず、またサンプリングされた水素水は廃棄されて無駄になるという問題がある。また、原子力発電所の配管 2

に流通される水素水に含有される水素ガス濃度を測定する場合等のように、前記水素水をサンプリングすること自体が難しい場合がある。

【 0 0 5 6 】

一方、配管 2 内に水素センサを配設したり、水素センサのプロープを挿入したりすれば、前記水素水をサンプリングすることなく、水素ガス濃度を測定することができる。しかし、血液透析の透析液等の場合には、前記水素センサやそのプロープと接触することにより透析液が汚染されるという問題もある。

【 0 0 5 7 】

しかし、本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 によれば、配管 2 内に流通される水素水に含有される水素ガス濃度を、該水素水をサンプリングしたり、該水素水に接触したりすることなく、非接触で測定することができ、有利である。

【 0 0 5 8 】

次に、外径 12 mm、内径 6 mm のシリコンゴム製配管 2 に水素水を流通させて、該水素水に含有される水素ガスの濃度を水素ガス濃度測定装置 1 と、標準となる溶存水素濃度測定装置（東亜ディーケーケー株式会社製、商品名：DH-35K）とで測定した。各装置で測定された水素ガス濃度の経時変化を図 2 A に示す。尚、標準となる溶存水素濃度測定装置は、隔膜型ポーラログラフ法により、前記水素水に含有される水素ガスの濃度を直接的に測定している。

【 0 0 5 9 】

図 2 A から、水素ガス濃度測定装置 1 の測定値は、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値に対して、10 分程度の時間差はあるものの、同一の変化傾向を示しており、配管 2 に流通される水素水に含有される水素ガス濃度の変化に良く追従していることがわかる。

【 0 0 6 0 】

次に、図 2 A における時間差を補正した結果を図 2 B に示す。図 2 B から、時間差を考慮すれば、水素ガス濃度測定装置 1 の測定値は、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値とよく一致していることがわかる。

【 0 0 6 1 】

次に、水素ガス濃度測定装置 1 の測定値と、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値との、時間差を考慮した場合の関係を図 3 に示す。図 3 から、水素ガス濃度測定装置 1 の測定値を y 、標準となる溶存水素濃度測定装置の測定値を x とすると、両者の間には次式の関係があることがわかる。

【 0 0 6 2 】

$$y = 0.9355x - 3.7854$$

$$\text{相関係数 } R^2 = 0.9788$$

本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 によれば、図 3 に示す対応関係に基づいて、水素ガスセンサ 5 により検知された中空部 3 内の水素ガス濃度から、配管 2 内に流通される水素水に含有される水素ガス濃度を算出することができる。従って、本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 によれば、配管 2 内に流通される水素水をサンプリングしたり、該水素水に接触したりすることなく、非接触で測定することができることが明らかである。

【 0 0 6 3 】

次に、図 4 を参照して、本実施形態の第 2 の態様の水素ガス濃度測定装置 2 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 2 1 は、貯留槽 2 2 に貯留される水素水 2 3 に対し、貯留槽 2 2 の側壁の一部を前記水素ガス透過性材からなる側壁部材 2 4 とすることにより、該水素ガス透過性材が水素水 2 3 に接するように配置されている。

【 0 0 6 4 】

水素ガス濃度測定装置 2 1 は、側壁部材 2 4 を被覆して中空部 3 を形成する外套部材 4 c と、外套部材 4 c に配設された給気口 1 2 と排気口 1 3 とを備える。給気口 1 2 には、給気導管 1 4 が接続されており、給気導管 1 4 の途中には給気ポンプ 1 4 a が配設されている。一方、排気口 1 3 には、排気導管 1 5 が接続されており、排気導管 1 5 の途中には

排気ポンプ 1 5 a が配設され、排気ポンプ 1 4 a の上流側には水素ガスセンサ 5 が配設されている。

【 0 0 6 5 】

また、排気導管 1 5 は、排気ポンプ 1 5 a と水素ガスセンサ 5 との間から循環導管 1 6 を分岐しており、循環導管 1 6 は給気ポンプ 1 4 a の下流側で給気導管 1 4 に接続されている。循環導管 1 6 の途中には循環ポンプ 1 6 a が配設されている。

【 0 0 6 6 】

図 4 に示す水素ガス濃度測定装置 2 1 は、貯留槽 2 2 に貯留された水素水 2 3 に含有される水素ガスが、側壁部材 2 4 を透過して中空部 3 に導入されることを除いて、図 1 に示す水素ガス濃度測定装置 1 と全く同一にして、前記水素ガスの濃度を測定することができる。貯留槽 2 2 としては、例えば、足湯等に用いる湯を貯留するタンク等を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

次に、図 5 を参照して、本実施形態の第 3 の態様の水素ガス濃度測定装置 3 1 について説明する。水素ガス濃度測定装置 3 1 は、貯留槽 3 2 に貯留される水素水 3 3 に対し、前記水素ガス透過性材からなる中空体 4 d を浸漬することにより、該水素ガス透過性材が水素水 3 3 に接するように配置されている。

【 0 0 6 8 】

水素ガス濃度測定装置 3 1 は、内部に中空部 3 を形成する中空体 4 d と、中空体 4 d に配設された給気口 1 2 と排気口 1 3 とを備える。給気口 1 2 には、給気導管 1 4 が接続されており、給気導管 1 4 の途中には給気ポンプ 1 4 a が配設されている。一方、排気口 1 3 には、排気導管 1 5 が接続されており、排気導管 1 5 の途中には排気ポンプ 1 5 a が配設され、排気ポンプ 1 5 a の上流側には水素ガスセンサ 5 が配設されている。

【 0 0 6 9 】

また、排気導管 1 5 は、排気ポンプ 1 5 a と水素ガスセンサ 5 との間から循環導管 1 6 を分岐しており、循環導管 1 6 は給気ポンプ 1 4 a の下流側で給気導管 1 4 に接続されている。循環導管 1 6 の途中には循環ポンプ 1 6 a が配設されている。

【 0 0 7 0 】

図 5 に示す水素ガス濃度測定装置 3 1 は、貯留槽 3 2 に貯留された水素水 3 3 に含有される水素ガスが、中空体 4 d を透過して中空部 3 に導入されることを除いて、図 1 に示す水素ガス濃度測定装置 1 と全く同一にして、前記水素ガスの濃度を測定することができる。貯留槽 3 2 としては、例えば、足湯等に用いる浴槽（バスタブ）等を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

尚、前記実施形態では水素ガス濃度を測定する場合についてのみ説明しているが、本実施形態の水素ガス濃度測定装置 1 , 2 1 , 3 1 は水素ガス以外のガスであっても、接触燃焼式センサにより検知できるガスであれば、前記水素ガス透過性材に代えて、測定対象のガスが透過可能な材料を用いることにより、そのガスの濃度を測定することができる。このような水素以外のガスとして、例えば、酸素、二酸化炭素等のガスを挙げることができる。

【符号の説明】

【 0 0 7 2 】

1 , 2 1 , 3 1 ... 水素ガス濃度測定装置、 2 ... 配管、 3 ... 中空部、 4 a , 4 b , 4 c ... 外套部材、 4 d ... 中空体、 5 ... 水素ガスセンサ、 1 2 ... 給気口、 1 3 ... 排気口、 1 4 ... 給気導管、 1 4 a ... 給気ポンプ、 1 5 ... 排気導管、 1 5 a ... 排気ポンプ、 1 6 ... 循環導管、 1 6 a ... 循環ポンプ。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】図面

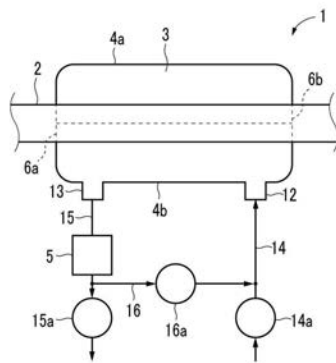
【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1】

FIG.1



【図 2】

FIG.2A

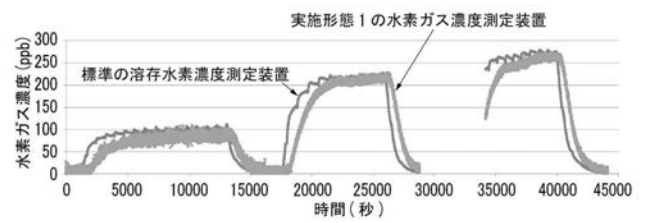
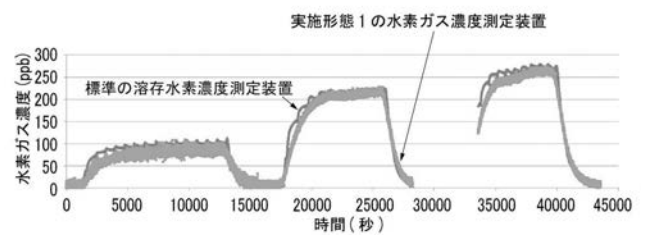
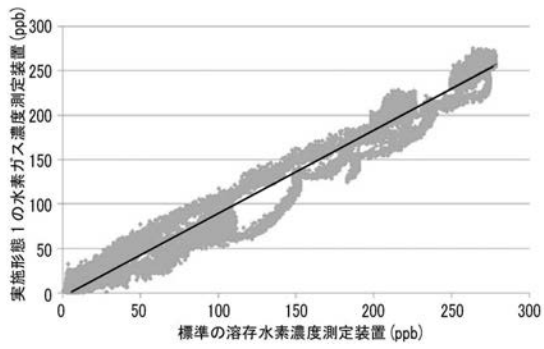


FIG.2B



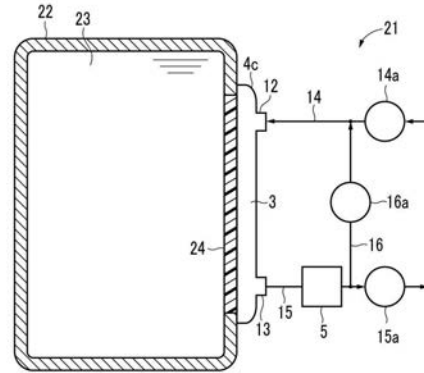
【 図 3 】

FIG.3



【 図 4 】

FIG.4



【 図 5 】

FIG.5

