

逆流することがある。毎分 100 ml では完全に亜ヒ酸を送りだすことがわかった。また毎分 300 ml 以上では生成した亜ヒ酸を完全に捕集することができず低値を示す傾向にあった。送入時間は 5~10 分間が理想的であった。

4. 捕集亜ヒ酸の溶解に必要な NaOH の液量と温度
揮発生成した亜ヒ酸は NaOH で溶解するが、液量が 30°C 以下では低値を示し、温度が高くなると高値を示す傾向にあるが 40~50°C が一番安定している。また液量が多くなるにつれて若干高値を示すが 20 ml が良好であった。

5. 呈色と加熱時間の関係

モリブデン青法によつた場合 発色に必要な加熱時間は煮沸している水浴中に浸し発色液の温度が約 70°C になつてから 2~3 分間の加熱が必要であり、冷溶液の場合は 10 分間を要するといわれているが、実験では冷溶液 (20°C) より約 5~10 分間の間で完全発色していた。それ以上加熱すると一度発色した青色は次第に褪色して行くことがわかった。

6. 呈色の安定

発色後 25 分まではなんら変化はないが、30 分においては若干褪色の傾向を示すが定量値には影響はなかつた。それ以上については未検討である。

7. CO 混入時の諸条件

カッ鉄鉱、赤鉄鉱については Ar または N₂ で良好な結果をえることができたが、焼結鉱や焙焼鉱などについては 1500°C 以上にすると定量可能であつたが、器具の損耗ははなはだしく失敗することが多い。しかし N₂ に CO を約 10% 混入するようにして熱分解を行なうときは、焼結鉱や焙焼鉱などについても同様な成績がえられる。本実験では不純 N₂ (含有 O₂ 約 5%) を木炭還元炉を通し CO としそのまま N₂ とともに送り込むようにして熱分解を行なつた。

8. 検量線の作製

ヒ素標準溶液 (1 ml = 0.05 mg As) 1~5 ml を 100 ml ビーカーにとり水で約 20 ml にして P.P. を指示薬として NaOH (10%) で中和、これに H₂SO₄ (1+10) 10 ml を加え、以下本文に準じて吸光度を測定し As 量と吸光度の関係曲線を作製して検量線とする。

IV. 分析結果

本法によつてえた実際試料の分析結果を Table 1 に示す。

V. 結 言

以上の検討結果を要約するとつぎの通りである。

1. 不活性ガスの Ar または N₂ を用いて熱分解を行なうと、カッ鉄鉱や赤鉄鉱中の As を定量することがで

きる。

2. N₂ に CO 約 10% 混入の不活性ガスを用いて熱分解を行なうと、焼結鉱および焙焼鉱中の As を定量することができる。

3. 熱分解温度は 1400°C で、不活性ガスは毎分 100 ml で約 7 分間送入すると良い。

4. 分析所要時間は約 30 分で酸分解法の 1/6 の短時間である。

5. NaOH の保存や加熱の場合の硝子容器は空実験値を変動させ不安定となるのでポリエチレン容器を用いた方がよい。

6. 本法は精度、再現性ともに遜色なく、日常作業分析はもちろん、焼結工場における As の工程管理にも充分利用できる方法である。

(124) ガスクロマトグラフによる高炉ガスおよび焼鈍雰囲気ガスの分析

(製鉄所におけるガスクロマトグラフの応用—I)

八幡製鉄所技術研究所

工博 城 博・○美浦 義明

Gas Chromatographic Analysis of Blast Furnace Gas and Annealing Atmosphere.

(Applications of gas chromatography to iron and steel works—I)

Dr. Hiroshi JOH and Yoshiaki MIURA

I. 緒 言

ガスクロマトグラフは石油化学をはじめとして、燃料化学その他広く科学、技術のあらゆる分野で活用されるようになってきた。その将来性については決して万能な機器ではないが、研究所、工場などの実験室においては天秤と同様な意味で基本操作の 1 つとなる性質のものであるともいわれている。製鉄工場においても、公表された応用例は非常に少ないが¹⁾²⁾製鉄、製鋼、圧延などの各分野で、各種の応用面が開拓され、工程管理にまた研究能率の向上は寄与していくことが期待されている。

当所においても上述の目的から、ガスクロマトグラフを設置し、各種の応用研究を実施しているが、今回は高炉ガスおよび鋼板の焼鈍雰囲気ガスの分析に応用し好結果をえたので、その概要について報告する。

II. 使用装置

島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-1A および GC-2A 型 2 台を用いた。カラムは GC-1A 型には内径 6

Table 1. Conditions for analysis of blast furnace gas.

No.	Column				Carrier gas (ml/Ar) (/mn)	Detector (Katharometer)		Components analysed	Sample taken (ml)
	Packing	Particle size(mesh)	Length (m)	Temp. (°C)		Temp. (°C)	Bridge current (mA)		
1	Active carbon	30~60	3	60	50	60	140	H ₂ , CO ₂	2
2	Molecular sieve 5A	30~60	3	60	65	60	140	O ₂ , CH ₄ , CO	10

Table 2. Conditions for analysis of annealing atmosphere.

No.	Apparatus	Column				Carrier gas (ml/He) (/mn)	Detector (Katharometer)		Components analysed	Sample taken (ml)
		Packing	Particle size (mesh)	Length (m)	Temp. (°C)		Temp. (°C)	Bridge current (mA)		
1	GC-1 A	Molecular sieve 5 A	30~60	1.5	50	70	50	180	CH ₄ , CO, (Ar+O ₂)	5 or 10
2	GC-2 A	Silica gel	50~80	2	60	30	60	170	CO ₂	5 or 10
3	GC-2 A	Molecular sieve 5 A	30~60	2	-70	60	30	180	O ₂ , Ar	5 or 10

mmのステンレス製 U 型を, また GC-2A 型には内径 4 mm の銅製スパイラル状カラムを用いた.

III. 高炉ガスの分析

分析成分は H₂, O₂, CH₄, CO, CO₂ 5 成分で N₂ は主成分であるので除外した.

(1) 分析条件

従来から一般に永久ガスの分析に使用されている充填剤としては, 活性炭, シリカゲル, 活性アルミナ, モレキュラシーブなどがある⁹⁾. しかし上記 5 成分を同時に分離できる充填剤はいまだ見いだされていない. そこで若干の予備実験の結果, モレキュラシーブ 5A および活性炭の 2 種を用いることにした. またキャリヤーガスは H₂ を分析する関係上, 一般に推奨されている He を用いると He-H₂ 2 成分系の熱伝導率の関係で定量困難となるので, Ar を用いることにした.

また温度, キャリヤーガス流速, 検出器電流などはそれぞれ Table 1 に示すような条件を選んだ.

また, これらの場合のクロマトグラムの例を Fig. 1 に示した. また Table 1 に示した 2 種カラムの使用に際しては GC-2A 型のダブルカラム方式を利用し, 交互にきりかえて使用した.

(2) 結果

上述の操作条件で各種高炉ガスを分析の結果, ヘンペル法に対し H₂, CO, CO₂ 3 成分はほぼ一致した値をえた. また O₂, CH₄ はヘンペル法の精度 (JIS による

許容差 0.5~1.5%) 以下の含有量であるが, ガスクロマトグラフによれば 0.02% の含有量まで正確に定量できる. 分析所要時間は, ヘンペル法が約 50 分を要するのにに対し本法では約 30 分である. これは装置 2 台を使い, 2 種のカラムを併列して実施すればさらに所要時間は約半減することができる.

IV. 焼鈍雰囲気ガスの分析

焼鈍雰囲気ガスは一般に N₂ を主成分とする不活性ガスに, H₂O, CO₂, CO, H₂, CH₄ などを微量あるいは少量含んでいる⁹⁾. 今回分析したのは CO, CO₂, CH₄ および O₂ 4 成分である.

(1) 分析条件

高炉ガスの場合と同様, 現状ではこれら 4 成分を同時に分離定量できる充填剤は見いだされていないので, シリカゲル, モレキュラシーブ 5A の 2 種を使用した. キャリヤーガスは定量成分が一般に微量であるので検出感度の点から He を用いた. なおクロマトグラムにおける O₂ ピークは Ar ピークが重複するので, これを分離定量するため -70°C にカラムを冷却した. これらの場合の分析条件をまとめて Table 2 へ示す.

これらの場合のクロマトグラムの例を Fig. 2 にまたモレキュラシーブ 5A を充填剤とした場合, O₂ と Ar の分離効果に対する温度の影響を Fig. 3 に示した.

なおこれらのカラムの使用に際しては, 通常は Table 2, No. 1, 2 の条件で 2 台の装置を併列して行つた.

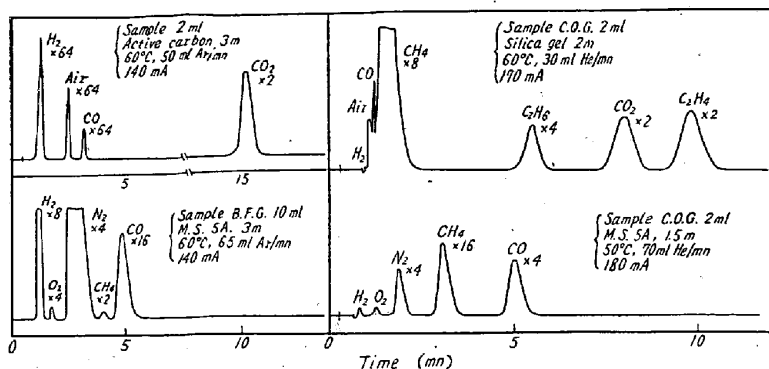


Fig. 1. Example of gas chromatogram for blast furnace gas. Fig. 2. Example of gas chromatogram for annealing gas.

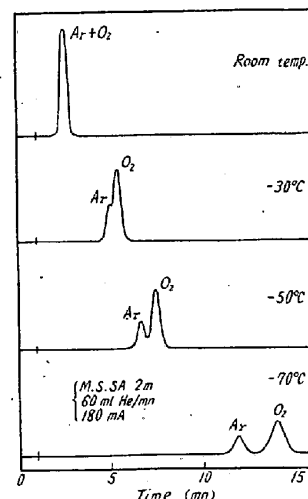


Fig. 3. Gas chromatogram illustrating separation of oxygen and argon.

No.3 の O_2 , Ar の分離定量に際してはさらにもう 1 台の装置を必要とするが、手持装置が 2 台しかなく、また実験の都合上から、別試料について GC-2A 型によりアセトンドライアイス浴でカラムのみを冷却して使用した。またモレキュラシーブ 5A による No.1 の条件でも O_2+Ar または、 O_2 が存在しない場合は Ar の定量ができる。この場合主成分である N_2 の定量的な妨害がみとめられたので、あらかじめ N_2 共存量（実用上試料採取量）に対する補正係数を求めておき定量値に対して補正を行なった。

(2) 結果

上述の操作にしたがって各種雰囲気ガスの分析を行なった結果、従来のヘンペル法では、ほとんど定量不能であった微量含有量の各成分が定量できることがわかり、工程管理分析法としてガスクロマトグラフ法は、有効な方法であることが明らかとなった。なお、これら各成分の定量最低限界は約 0.02% であり、分析所要時間は

CH_4 , CO , CO_2 3 成分に対し約 12 分, O_2 , Ar の分離定量に約 15 分, 合計 30 分以内である

文 献

- 1) Anon: Ind. Eng. Chem., 39 (13), 44-5 (1961)
- 2) 飯島, 宮津, 荒井: 第31回コークス特別会(燃料協会コークス部会)講演, 昭和 36 年 4 月 27 日, 東京
- 3) 雨宮: “ガスクロマトグラフィー”, 共立出版 (1958)
武内, 高山: “入門ガスクロマトグラフィー”, 南江堂 (1958)
日本分析化学会 “新分析化学講座, 第 1 巻”, 共立出版 (1960)
- 4) 日本鉄鋼協会編, “鋼の熱処理(基礎と作業標準) 183, 丸善 (1960)