

Table 2. Effective range of analysis curves in the intrinsic standard method, %

|             | Mo    | Nb   | Cu   | Ni   | Mn   | Cr    | V     | Ti  |
|-------------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-----|
| Lower limit | 0.015 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.005 | 0.005 | 0.3 |
| Upper limit | 1.5   | 0.6  | 0.6  | 25   | 2.5  | 25    | 3     | 2.5 |

知れた。[ $I_{NiK\alpha}/I_{FeK\beta}$ ] などを実測し、各々の検量線から  $Mo/Fe=0.0035$ ,  $Ni/Fe=0.128$ ,  $Cr/Fe=0.285$  が得られた。これはいわゆる 18-8-Mo 系であることが明瞭であるので、(1)式において  $Res=C+Si+Mn+etc=1.5\%$  または  $3\%$  とすれば、(3)式から

$Fe(1+0.0035+0.128+0.285)=0.985$  または  $0.97$  かくして得られた値と、独立に行なわれた化学分析結果を Table 1 に示す。

IV. 考 察

(1) 潜在内部標準法の限界

本方法と雖も蛍光X線分析法に他ならないのであつてそれに共通である欠点、すなわち表面現象のみを感知するに過ぎない事実から免れ得ない (Table 1)。また本方法に特有である型の検量線による値の読み取りと値の算出に導入する假定、すなわち(1)式の Res の推定、の両者に相当の誤差が含まれることは不可避である。このことのみを以てしても、上述したままの形では、本方法の分析精度が現在確立されている他の分析法のそれにおよび得ないことは明らかである。

然しながら、たとえ JIS などの規格に対してある材料を判定する如き場合には、本方法はそのままの形でも、極めて迅速かつ信頼し得る一好個分析法であるといえよう。この種の目的に対して現在得られている鉄系合金中の各元素用検量線の定量分析範囲を Table 2 に示す。これ等の検量線は、表示した範囲で凡て単一の直線または滑らかな曲線で与えられるものである。両限の存在

は、本方法自体の欠陥に基因するものではなく、むしろ今日容易に入手し得る信頼性の高い標準試料の種と数を示すものと思われる。

(2) 潜在標準法の利点

本方法の最大の利点は、いかなる形状、表面仕上状態の物質をも迅速にかつ十分な精度を以て完全非破壊的に定量分析し得る処にある。本方法によつて得られる検量線は、極めて広範囲を単一の直線ないしは滑らかな曲線で包含し (Fig. 1)、その相対位置および精度は励起条件および検出管の感度における大巾な変化に不敏感である (Fig. 2)。更には、比較的簡単な計測系と電子回路によつて潜在標準および探求元素の特性X線強度を同時に計測し、以て電源変動による誤差を完全に除去することも可能である。

V. 結 言

上述したごとく、潜在標準法は多くの可能性を秘めており、筆者等は現在鋼中微量元素および鋼滓迅速分析に本方法を適用し或る程度の成果を収めている。本方法の各論および新しい適用例は、再び機会をえて順次発表する予定である。

543, 544, 25 = 621, 785, 062

(52) ガスクロマトグラフィーの作業条件設定に関して

(ガス・クロマトグラフィーによる  
雰囲気ガスの管理について—I)

大阪大学工学部 63242

工博 足立 彰・○岩本信也・星野和夫

Establishment of Working Conditions of Gas Chromatography. 258 ~ 260  
(Control of protective gas by gas chromatography—I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Kazuo HOSHINO

I. 緒 言

鋼の浸炭・復炭・無酸化焼入・光輝焼鈍のごとき処理に際して、必要欠くべからざる雰囲気ガスの管理条件設定は、日常作業に従事するものにとつても、研究にたづさわる者にとつても、望まれる事項である。従来、主として、オルザット分析・露点分析が併用せられてきたが、これらの方法には、種々の欠陥が存在した。

最近、総ゆる所で利用せられているガスクロマトグラフィーは、前法の欠点をカバーし、簡便且つ迅速に、結果をうる事ができる所のものである。

著者らは、いかに本法が雰囲気ガス管理に対して、有

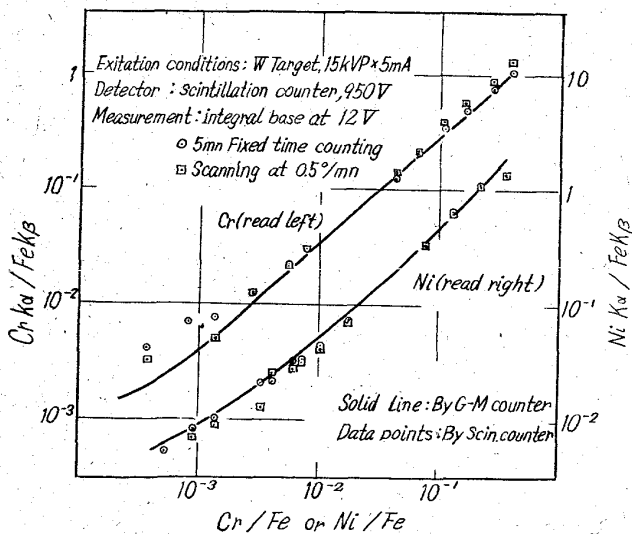


Fig. 2. Coincidence of analysis curves for Cr and Ni in the intrinsic standard method despite large differences in excitation conditions and Radiation detector.

効であるかを、取りまとめてきたので、本大会に発表することにした。

II. 管理条件設定に必要な事項

雰囲気ガス成分管理をなすに当つて、必要な事項は

- (イ) 各成分の profile が、完全に分離すること。
- (ロ) 迅速性の点から、あまりにも長い解析時間を必要としないこと、即ち、retention・time が短いことである。

しかしながら、管理条件設定に際して、種々の因子が、解析結果に対して、いかなる影響をおよぼすかを知るのには、定量分析に必須の条件と考えられる。

即ち、

- (イ) 分析供試量
- (ロ) 充填剤の種類とカラムの長さ
- (ハ) キャリヤーガスの種類と流速
- (ニ) ブリッジ電流
- (ホ) カラム温度
- (ヘ) 増巾度

が考えられねばならない。

III. 管理条件設定に関する考察

1. Profile 分離に関して

(i) 分析供試量が少なければ少ないほど、profile の分離に良い結果を与えるようである。

(ii) カラムの長さは、余り長すぎても、分析時間の浪費になるし、また短かすぎても、分離に悪い結果を与える。即ち、経験的に長さを定めねばならないものと思われる。

2. 感度に関して

ガスクロマトグラフィーによる分析は、各成分含有量を、profile・area または、profile・height を測定した上で、各成分の検量線と、照合して決定するが、profile・area または profile・height に前述の諸因子が、どのように影響を与えるかを調査した。

(i) 被検ガス成分とキャリヤーガスとの熱伝導度差が、大きければ大きいほど、好ましいのであるから、感度に対して著しい影響を有するのは当然である。

(ii) キャリヤーガスの流速が、大きい場合、試料がキャリヤーガスでもつて稀薄化を蒙り、area でもつて表示せし感度が低下する。しかしながら、height でもつて表示せし感度の場合、流速が小さいと、profile の

Table 1. Effect of bridge current on sensitivity

| Bridge current (mA) | a) Peak height (N <sub>2</sub> ) | Ratio |
|---------------------|----------------------------------|-------|
|                     | b) Peak area (CO)                |       |
| 160                 | a) 48.0                          | 0.41  |
|                     | b) 70.0                          | 0.40  |
| 190                 | a) 68.0                          | 0.59  |
|                     | b) 100.0                         | 0.57  |
| 210                 | a) 116.0                         | 1.00  |
|                     | b) 115.0                         | 1.00  |

巾は広くなり、高さは低くなる。流速が大きいと、巾の狭い、高さの大なる profile を示す。その中間の流速でもつて、感度が最大になることが、予想される。

(iii) ブリッジ電流の感度におよぼす影響は Table 1 に示すごとく、顕著であることがわかる。しかしながら、あまりブリッジ電流を高くすることは、試料の熱分解をもたらすゆえ好ましくない。

(iv) カラム温度を高くすると、retention・time が短縮されて、profile が出現する。しかしながら、これも使用充填剤の分解温度と、かみ合せて、考えねばならない。

(v) 増巾度は感度に対して、原理からみて、只単に増大また縮小するにすぎない。

IV. 採用せし設定条件

上述せし、検知ガス各成分 (RX ガスの場合—N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>成分) の profile が良好に分離され、かつ感度がよい条件をうるため、予備実験の結果、充填剤として、silica gel を採用した。silica gel 1m のカラムでもつて、都市ガスを分析した結果と同一条件下にて、silica gel 3m のカラムを用いて、都市ガスを分析した結果では、1m のカラムを使用した場合は、

(イ) air, CO, CH<sub>4</sub> ガスの分離が良好でない上、CO<sub>2</sub> とエチレンガスの分離も充分でないことが判明している。

また 3m のカラムを使用した場合は、

(イ) air, CO, CH<sub>4</sub> ガスが分離し、CO<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が分離している。(長所)

(ロ) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスは、完全に分離せしも、各成分が巾広く、高さの低い不明瞭な profile を示しているし、また分析に長時間を要する結果を示している。

さらに同一条件下で増巾度を最大にしたのが、Fig. 1 なるも、この結果からは、air と CO ガスは完全に分離を示していない。

以上の結果から、CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガス成分の分析に対して、silica gel 1.5 m のカラムを使用することにした。

同様に、molecular sieve 5A の充填剤の使用から、

(イ) 1m のものは、N<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> ガス成分の分離が不完全であるが、2m のものは、分離が良好である。

(ロ) 2m 長のもは、さらに air を O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> ガス成分に分離している。

以上の結果から、O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 各ガス成分については、molecular sieve 5A 2m を用いることにした。

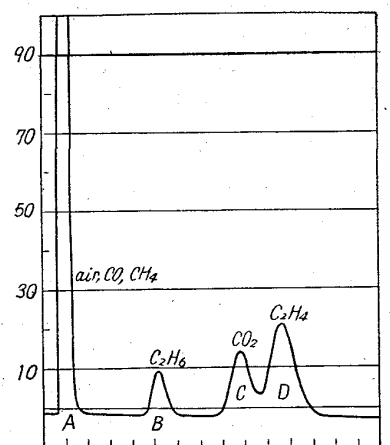


Fig. 1. Gas-chromatogram of city gas with 1.5 m silica gel in max. span.

V. 実際のRXガスのガスクロマトグラム

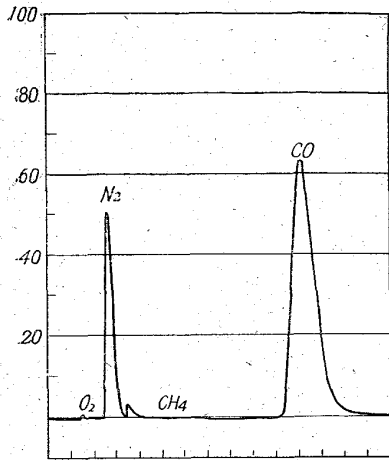


Fig. 2. Gas-chromatogram of RX gas with 2 m. Molecular sieve 5A.

上述の条件から、molecular sieve 5A 2m 長のカラムを用いて、RXガスを分析せし、ガスクロマトグラムが、Fig. 2である。

VI. 結 言

雰囲気ガスの定量分析を、ガスクロマトグラフィーで実施するに当つて、種々の因子の影響を考察せし結果、各ガス成分の profile が、分離良好且つ感度の良い条件設定として、

(i) O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>,

CO, CH<sub>4</sub> 各ガス成分の分析には、molecular sieve 5A 2m 長のカラムを、また CO<sub>2</sub> ガス成分に関しては、silica gel 1.5m 長のカラムが、分析に有効なることが判明した。

(ii) 本研究に使用せし、ダブル・カラム方式の場合取換えが不要で、設定も 30mn の短時間にて終るため、複合カラム方式は好ましいものと思われる。

543, 544, 25, 621, 785, 062.  
(53) ガスクロマトグラフィーによる  
定量精度に関する考察 63243

(ガスクロマトグラフィーによる  
雰囲気ガスの管理について-Ⅱ)

大阪大学工学部 1360~1361  
工博 足立 彰・○岩本信也・宮脇勇夫

Considerations on Quantitative Accuracy of Gas Chromatography.

(Control of protective gas by gas chromatography-Ⅱ)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Isao MIYAWAKI.

I. 緒 言

前報では、雰囲気ガスの管理条件について述べてきたが、本報では、ガスクロマトグラフィーが、はたして、満足すべき精度を有するかどうか、またそれに伴う誤差の諸要因について若干の究明をし、RXガス分析に必要とする N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> の検量線を作成することに重点をおいた。これらのガス成分の供給範囲については、RXガス 20 ml 中に含まれる諸成分の含有率にもとづいて決めた。その各々について同一設定条件で 20 回のくり返し試験 (一成分に対し 120回) を行なつた。なお供試量の定量は、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> については 20 ml 検量管を、CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> については、5 ml 検量管を使用した。

Table 1. Working conditions

|                |                    |
|----------------|--------------------|
| Sampling       | 0.5~1.0 ml         |
| Specimen       | N <sub>2</sub>     |
| Carrier gas    | H <sub>2</sub>     |
| Flow rate      | 30 ml/mn           |
| Recorder span  | 32mV               |
| Gas pressure   | 0.2 kg             |
| Column temp.   | 30°C               |
| Column packing | Molecular sieve 5A |

II. 実 験 結 果

(1) 各成分の検量線

検量線並びに精度に関する報告は、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> のみにとどめる。なおほかの成分については、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> と同様に行なつた。

(イ) 窒素検量線

Table 1 は窒素検量線作成のための試験設定条件である。carrier gas 流速 30 ml/mn の設定は後程述べるが、最も安定した流速であつた。実験の結果、試料注入量 (x) に対するピーク面積 (y) の変化を回帰直線で求めた。

$n = 120$

$\bar{x} = 0.745$

$\bar{y} = 200.89$

$\Sigma x = 89.42$

$\Sigma y = 24106$

$\Sigma x^2 = 70.1178$

$\Sigma y^2 = 5109148$

$\Sigma xy = 18841.66$

ただし n は試料数、 $\bar{x}$  は試料注入量の平均、 $\bar{y}$  はピーク面積の平均である。

上記より回帰係数 b を求めると、

$b = \frac{\Sigma(x \cdot y) - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\Sigma x^2 - n(\bar{x})^2} = 252.3$  となり、

ゆえに注入量に対するピーク面積の回帰直線式は

$y = 252.3x + 12.886$  が得られた。

(ロ) 水素検量線

前述の窒素検量線と同一方法で求めた結果、回帰直線式は、 $y = 233.18x + 46.27$  が得られた。

(2) ガスクロマトグラフィーの精度

前記データをもとに各注入量に対する、精度と精度10%維持するための必要試験回数を求めた結果を Fig. 1

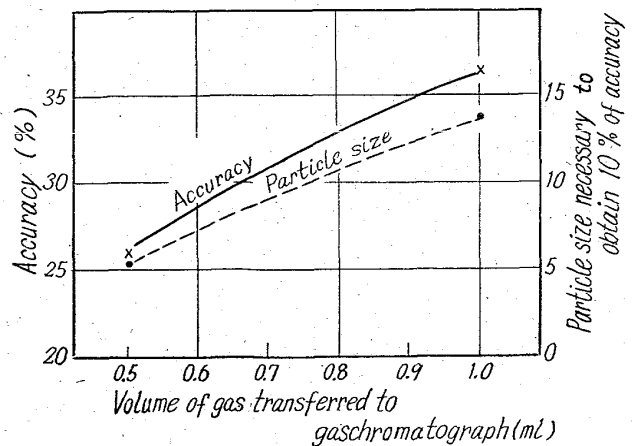


Fig. 1. Relation among accuracy, particle size and volume of gas transferred to gas chromatograph.