

V. 実際のRXガスのガスクロマトグラム

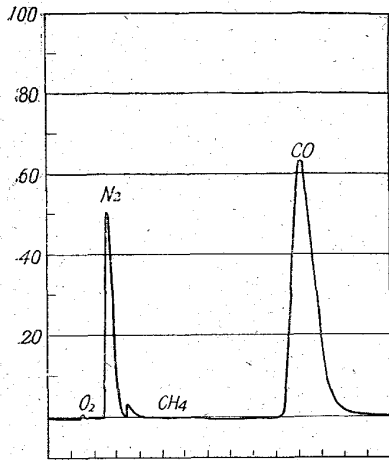


Fig. 2. Gas-chromatogram of RX gas with 2 m. Molecular sieve 5A.

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

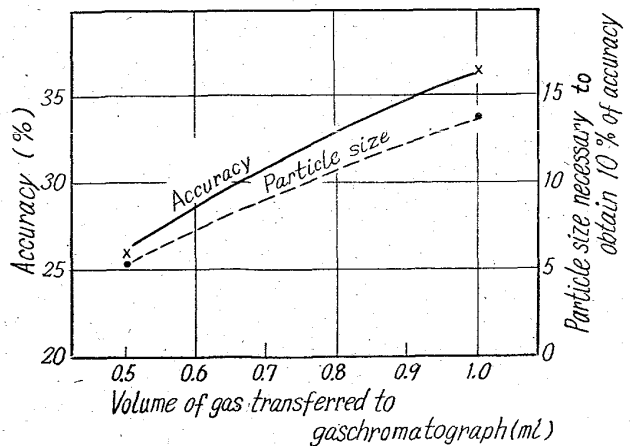


Fig. 1. Relation among accuracy, particle size and volume of gas transferred to gas chromatograph.

に示す。このデータを分析して見ると、本実験に使用したガスクロマトグラフィーの精度は (30~35%) 極めて悪く、たとえ、供給ガスの流入時における、注入誤差 (5%弱)があつたとしても、おおき過ぎるようである。また過去種々の文献でもいわれているごとく、精度10%維持させ得るための、必要試験回数も供給ガス量を増すにしたがい、増加させなければならない。すなわち、試料供給量の増加は、ガスクロマトグラフィーの感度の低下 (分離能の低下による) をきたすことが、わかつた。次にこれら感度低下の直接的原因としての諸因子について実験を試みた。

1) フィラメントブリッジにおける buttery 電圧の低下に基づく誤差

2) 試料溜めよりの試料注入動作誤差

3) Carrier gas 流速の変化による誤差

これらの誤差は、全部が偶発的誤差であるため、この調査は、非常な困難を要した。いずれも満足させ得る実験数が得られなかつたが、一応、今後の指針となるものが得られたのでここに報告する。

(i) フィラメントブリッジにおける buttery 電圧の低下に基づく誤差

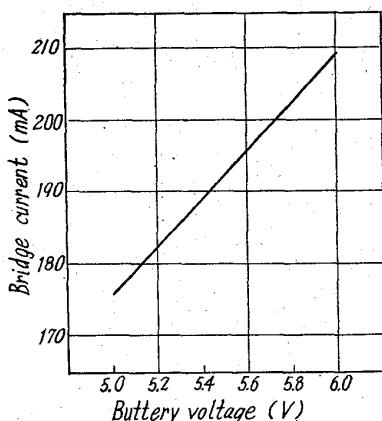


Fig. 2. Variation of bridge current with voltage drop of buttery.

Buttery の電圧降下は、レコーダーのピーク指示範囲におおきな影響を与えることがわかつた。これはまた、試験器の再現性にも悪い影響を与えるに違いない。Fig.2 は buttery の微小電圧降下による。レコーダの指示電位の変化を示したものである。この buttery の電圧降下によつて、profile に大きな影響をもたらすことが

うなずける。

(ii) 試料溜めよりの試料注入動作の誤差

試料注入動作を遅くしても、あまりピーク面積の変化はきたさない。即ち、普通 4~5s の動作で試料を carrier gas 中に送り出しているため、遅くとも 6~7s 程度で、8s 以上となることは、まずありえない。そのためこの誤差は無視しても良いのではないか。ただしこれは、水素、窒素、成分ガスについてのみいえることで、他の成分の場合、どうなるかは実験をやつていないため、本報には報告できない。

(iii) Carrier gas の流速の変化による誤差

一般にピーク面積の測定には“半値巾×ピーク高さ”が用いられている。しかしながら、Fig.3 でもわかるとおり、carrier gas の流速が、あまり遅いと、ピーク高さとピーク半値巾はあまり変化しないが、retention time と底辺巾は大きな変化を示す。このため carrier gas の流速は、25~30 ml/mn に設定すべきである。ま

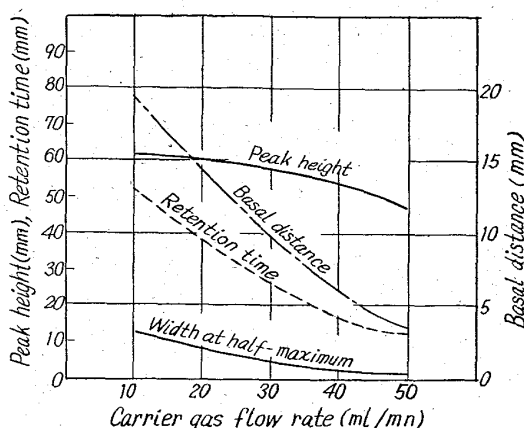


Fig. 3. Effect of carrier gas flow rate on profile.

たこの条件は誤差に対しても低い傾向を示すようである。

### III. 結 言

確かにガスクロマトグラフィーは簡便にして迅速なる分析結果をうることができる。しかしながら、本実験においては、精度の面で、あまりかばしくない結果を示している。この欠点をカバーする意味から、日常作業に従事する場合、十分なる管理条件が設定されていることが望ましいことである。なお、その諸対策としては、

(i) 標準となる gas sample を設け、長期間にわたつてチェックし満足すべき精度を維持できるような体制にする。

(ii) ガスクロマトグラフィーの誤差の諸因子を明確付ける。

(iii) 試験器の精度を高める意味から、上記2項目が、設定されるまでは、試験回数を増加させなければならぬ。われわれが行なつた試験結果では、精度 10% 維持するために必要な最低繰り返し試験回数は、供給ガス量にもよるが、10~15回行なえばよいようである。

543, 544, 250621, 785, 062

### (54) メタン内部標準法による炉内雰囲気ガスのガスクロマトグラフ分析

関東特殊製鋼

63244  
工博 岡 友美・根本 弘

○細井 朝次・坂井 庸匡

Gas Chromatographic Analysis of Furnace Atmosphere by CH<sub>4</sub> Internal Standard Method.

1361~1363  
Dr. Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO,

Asaji Hosoi and Kanemasa SAKAI.

### I. 緒 言

炉内ガスのガスクロマトグラフによる分析に関する報告は、いろいろとなされてきている。ここでは、燃焼中の鉄鋼加熱用の各種炉から、吸引によつて直接雰囲気ガスを採取し、メタンを用いる内部標準法にて定量することを試み、ある程度の成果を挙げ得たので、報告する。