

543, 544, 25)

(190) ガスクロマトグラフィーによる  
炉気成分の定量精度と再現性

大同製鋼研究所 ○保田正文

Accuracy and Reproducibility of Results  
of Components Determination in the Furnace  
Atmosphere by Gas Chromatography.

Masabumi YASUDA.

I. 緒言

言 63190

分離, 検出, 同定あるいは定量などガスクロマトグラフィーが持つ広汎な可能性について, あらためて言及する必要はないくらいである. しかし良好な精度と安定した再現性のある定量分析を日常実施するには分析条件, 操作, 管理のいずれにもかなり慎重な配慮が必要である. 各種の調整雰囲気的主要構成成分である CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> の定量に本法を採用し, 条件, 検量線図, 操作および工程が確立されて以来, 過去約 2 カ年間に 1 名の担当者で少なくとも 1200 回以上の分析を行なった. その間途中から, 種々検討の結果, CO, と O<sub>2</sub> とは本法で分析していないが, このため 1 回の所要分析時間は一層短縮され, これまでの最高回数は 1 h に 26 回を経験し, 手軽さと速さについて遺憾なく真価を發揮し得た. したがって分析に要する経費は設備の償却を入れても決して高価にはならない. ただ精度とその再現性については関連因子が多く, これらによつて敏感に影響を受けるので油断は許されない. ガスクロマトグラフィーにより, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub> をできるだけ合理的な精度と安定した再現性の下に, 日常の分析を行うにあたって種々検討した事項のうち, 重要なものを報告して参考に供したい.

II. 装置, 分析条件および定量方法

装置には日立製 KGL-2 型を使っている. Table 1 は

Table 1. Operating conditions for separation and analysis of prepared furnace atmosphere.

Apparatus	—	HITACHI KGL-Z
Column	Packing Length Temperature Pressure at inlet	Activated carbon 5m 70°C 0.5 kg/cm <sup>2</sup>
Carrier	Gas Flow rate	Ar 20 ml/mn
Detector	Type Temperature Bridge current	Thermal conductivity 70°C 100mA
Recorder	Chart speed Sensitivity	20mm/mn
	H <sub>2</sub>	32
	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	8
	CO	2
	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	1
Sampling		20 ml by sampler

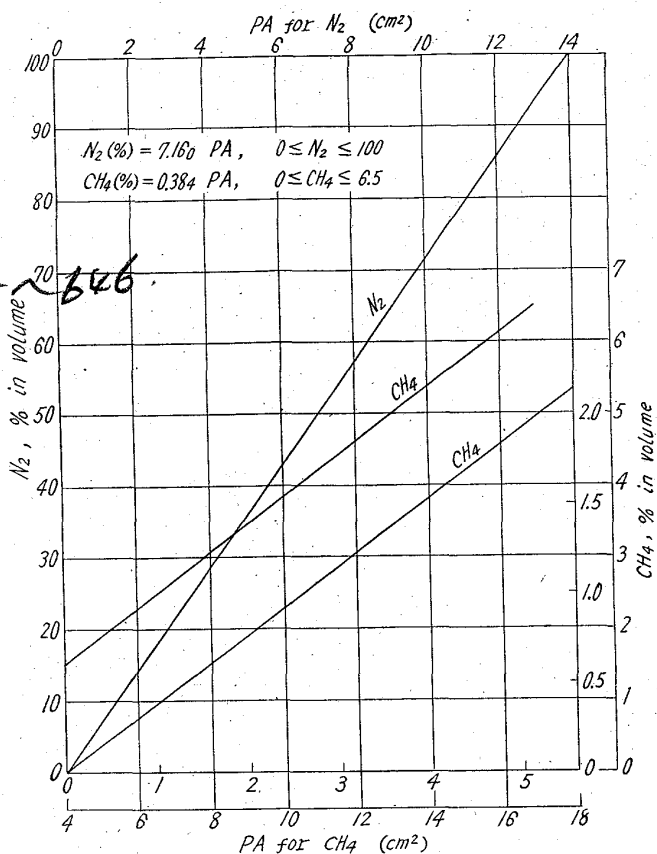


Fig. 1. Calibration chart for N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

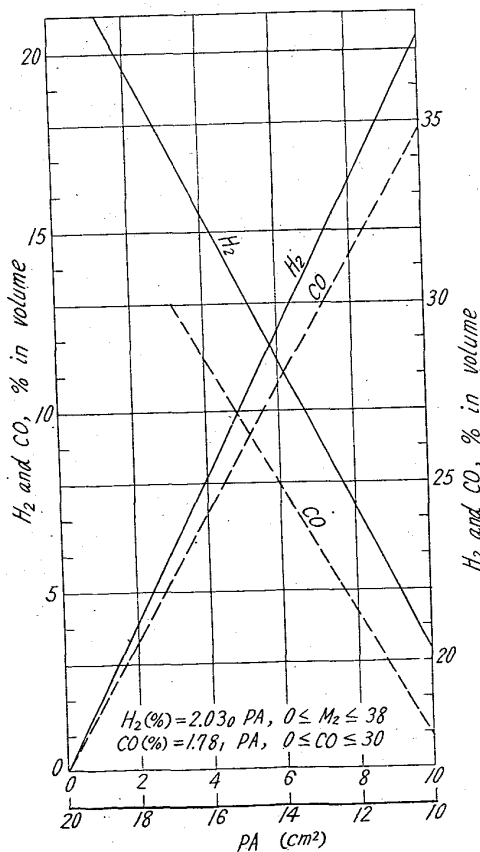


Fig. 2. Calibration chart for H<sub>2</sub> and CO.

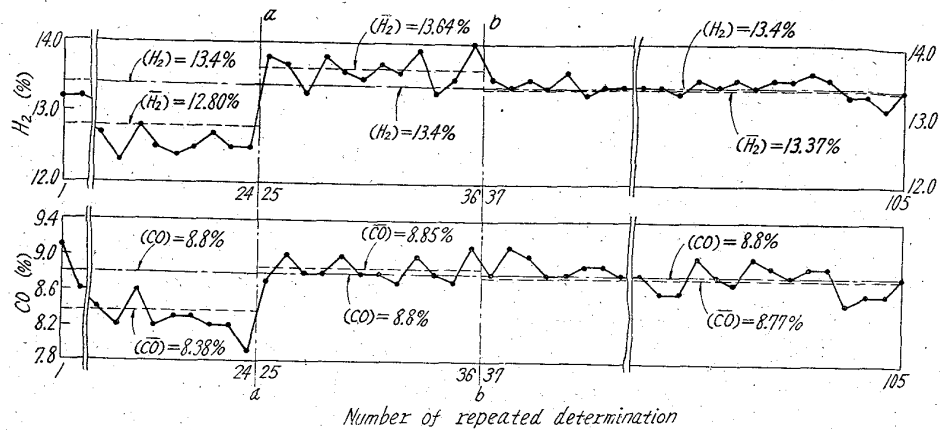
種々検討の結果、現在採用している分析条件である。同じく Fig. 1 および 2 に定量用の検量線図を示す。分析条件そのものは前記の成分程度のことであるので、とくにむづかしい特殊なものではなく相互の成分分離も良好である。ただし、どの成分についても、どの含有量の場合でも一様に定量精度が最適であるわけではない。個々の成分を対象にそれぞれ最高の精度が得られるように、あるいはとくに微量域で充分正確に定量できるように条件や操作を設定するには、多くの種類の炉気を日常分析として手軽迅速に実施する見地からすれば、難点が出てくるため、どの成分のどの量に対しても共通な画一的な条件の設定とならざるを得ないのである。

各成分ガスについて、それぞれ可能な限りの純試料を作り、ヘンペルのサンプリング管をとくに改造したものによって、正確に等温等圧混合させた標準ガスを用意して装置にかけ絶対検量線図を求めた。記録されたクロマトグラムと底辺長さおよびピーク高さを測つてピーク面積を算出した。ピーク高さのみによる検量線図は直線性に乏しくわれわれの場合には採用し得なかつた。なお検量線図は2年間に2回全面的に再チェックしたが、この2回の結果で見るとほとんど改定を必要としない位よく一致した。

約1年位前から  $\text{CO}_2$  と  $\text{O}_2$  とはガスクロ法で定量していない。 $\text{CO}_2$  はリテンションタイムが長いこと、浄化乾燥しない発熱型雰囲気では量が多いので問題はないが、その他は一般に微量である上に、この場合には露点測定と同く微量を正しく定量する必要がある場合が多いこと、クロマトグラムにいわれるテーリング現象を起し易いことなど、また  $\text{O}_2$  については  $\text{N}_2$  のクロマトグラムとの分離性が、特に少量の  $\text{O}_2$  の場合に良好でないことなどがガスクロ法によらない主な理由である。幸いに両成分はほかの方法で比較的容量に分析できる。従つて一般にガスクロにかけるときはヘンペル装置によつて採取ガスを洗うか、あるいは両成分を定量している。

ガス中の水分については、 $15\sim 20^\circ\text{C}$  で飽和の露点の状態で作つたので、各成分の定量値にはこの露点に相当する水分が既に見込まれていることになる。

日常分析としては常に定量結果の正しさをチェックする必要がある。このため専門家の手によつて、たとえば  $\text{CO}_2$  0.0%,  $\text{O}_2$  0.0%,  $\text{CO}$  8.8%,  $\text{H}_2$  13.4%,  $\text{CH}_4$  1.1%  $\text{N}_2$  76.7% およびその他の成分は 0.0% 以下、乾燥度を露点  $-20^\circ\text{C}$  以下のチェック用標準ガスをボンベに詰めて常備している。この標準ガスを初期の頃や、そのほか必要となるときには、大体少なくとも1日に1回チェック用に分析した。Fig. 3 は数カ月間にわたつて、このガスをチェック分析した結果のうち、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  との定量値のバラツキ状況を例示したものである。図の a, b 両点の前後で測定値のレベルやバラツキの状況が変化しているが、レコーダーのちよつとした部品が繰返使用で疲れを起したか、あるいはいたんだために敏感に影響しているのである。ほぼ安定した状態で上記標準ガスの成分定量結果をまとめて見ると Fig. 4 のヒストグラムが得られた。繰返数は 81 である。図に見られるように測定値の平均値は戸じめ調製した標準ガスの成分濃度と非常に



Note: a: Replacing a part of recorder, b: Repairing a part of recorder

Fig. 3. Variation in results of repeated determinations.

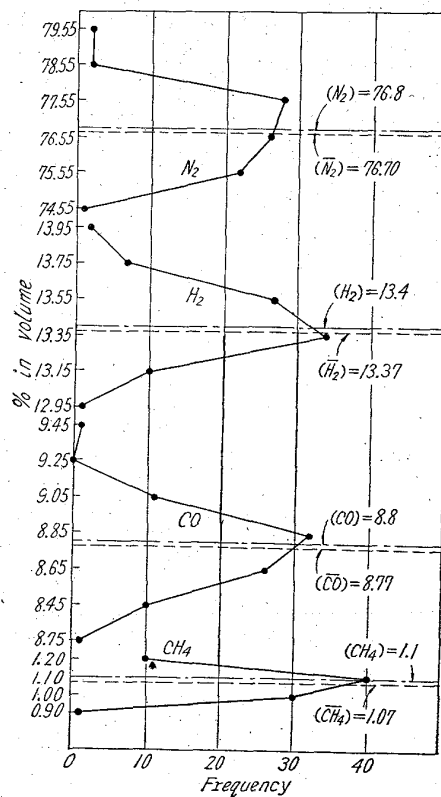


Fig. 4. Histograms showing distribution of results in component analysis of prepared standard gas.

満足すべき一致を示しているが、最高定量値と最低定量値とを参考のために挙げれば、 $\text{H}_2$  14.0 と 12.8%,  $\text{N}_2$  79.6 と 75.2%,  $\text{CO}$  9.4 と 8.3%,  $\text{CH}_4$  1.2 と 0.9% および定量値合計では 102.0 と 98.5% であつた。

### III. 結 言

ガスクロマトグラフィにより、炉気成分の定量を行うことは、手軽で早く、満足すべき精度と再現性を確保できる。ただしこのためには関連する分析条件の保持、実際の操作に合致した検量線図の作成、所定の操作方法と工程とを確定しておく必要がある、わずかなことで結果に影響するため、常にチェックできる態勢を用意しておくなくてはならない。炉気調整には単に露点を対象にするだけでは不十分と考えられる面があり、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  などの微量を正確に測定できる事が必要となつてくる。現在この意味では赤外線分析法にはおよばないと考える。