

621.783.062.3:543.544.25  
 炉気制御ガスへのガスクロマトグラフィーの応用について\*

足立 彰\*\*・岩本信也\*\*\*・宮脇勇夫\*\*\*

Application of Gas-Chromatography to the Furnace Atmosphere Gases.

Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Isao MIYAWAKI

Synopsis:

It has been recognized that the protective atmosphere, such as RX or DX gas, is necessary to prevent the oxidation and decarburization of steels under heat treatment.

Previously, we have used the popular analysing instruments, viz. Orsat's and dew point apparatus, though the quantitative and qualitative analysis of the specimens containing hydrocarbons was difficult and time-consuming by them.

Gas chromatography possesses inherent advantages that make it particularly favourable for the characterization and quantitative analysis of complex mixtures.

In addition to providing a direct method of analysis for unknown specimens, it has proved to be a powerful adjunct to ultraviolet, infrared and spectroscopic techniques.

From the preliminary experiment, we found silica gel and molecular sieve to be moderate column packings for our objects.

But, it was necessary to know the reliability of this application. So, we analyzed the results by simple statistical treatment.

From the results obtained in the analysis of RX gas, it was concluded that

- 1) accuracy of results depends upon sample size, and the smaller the sample size, the better;
- 2) the results obtained from oxygen, carbon monoxide and methane have 95% confidence coefficient and  $\pm 10\text{mm}^2$  accuracy of profile area in the case of 1 to 5 times repetition but the results from carbon dioxide, nitrogen and hydrogen are worse; and
- 3) the carrier gas flow rate from 25 to 30 ml/min. is appropriate to this study.

(Received 15 June 1964)

1. 結 言

鋼は浸炭をはじめ各種熱処理(焼入れ・焼戻し・焼きなまし・焼ならしなど)をほどこすことにより、鋼質の向上をはかることができるが、これら熱処理に際しての表面酸化・脱酸をふせぐため、また理想的炭素量をたもつため、熱処理時の雰囲気コントロールがのぞまれる。この目的のため変成ガスの DX, RX ガスなどがひろくもちいられている。すでに、これら炉気制御ガスの管理には含有ガス成分により、オルザット法、また熱伝導による測定法、露点法、赤外線吸収法などをもちてきたが、得られる結果の信頼性また迅速性、特に炭化水素群の定量の困難さが存在していた。近年、ガスクロマトグラフィーは、主に化学分野においてその効果を大いに発揮してきたが、この方法は供試ガス成分がいかなる組合せであつても、充填剤の選択により、迅速かつ信頼性良く測定ができる。上述の冶金工学的応用(まだこれ以外にも使用し得る部門は多く存する)に最も好ましい手段と考えられる。更にその後、迅速性・簡易性の立場

から測定回路の改善を実施してきたが、本報告では、炉気制御ガスの測定にはいかなる手段が好ましいかを簡単にふれ、今までガスクロマトグラフィーの定量精度に関しての考察が、もつとも重要であると考えられるにもかかわらず、報告されていない実情であるので、反復試験からの精度について考察を下してみた。

2. 予備実験ならびに結果

2.1 設定条件に関する問題点

いろいろの混合成分から構成せられる検知ガスを迅速に定量解析をなすには、次の条件がみたされねばならない。

すなわち

- i) 分析所要時間が短時間であること(各混合ガスのプロファイルが短い retention time を有すること)

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表  
 昭和39年6月15日受付

\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\* 大阪大学工学部

ii) 各混合ガスのプロファイルが明瞭に分離され、余りシャープでもブロードでもないことである。

更に、設定条件として、解析結果に対して次の諸因子 (イ)分析供試量、(ロ)充填剤の種類とカラム長、(ハ)キャリア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、(ト)フィラメントブリッジに対するバッテリー電圧低下がどのように影響をあたえるか調査する必要がある。

2.2 調査結果

ガスクロマトグラフィーをもちいて定量分析を実施する場合、各成分含有量を、そのおのおのについて得られたプロファイル面積値・またピーク高さ・また半価巾から、既製の検量線と照合してきめるのが一般的な方法である。本報では、プロファイル面積値で考察をくだすことにした。設定条件としては、

(イ) 被検ガス成分とキャリアーガスの熱伝導差が大きければ大きい程好ましいから<sup>2)</sup>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、には水素ガスをもちい、H<sub>2</sub> ガスには窒素ガスをもちいる。

(ロ) キャリアーガスの流速が、いかにプロファイル面積値、ピーク高さ、半価巾、retention time、底辺巾、に影響をあたえるかを Fig. 1 に示している。キャリアーガスの流速が余りにも遅いと、ピーク高さ、半価巾は変化をこうむらないが、retention time と底辺巾は大きな変化を受ける。したがってキャリアーガスの流速は 25~30 ml/min に設定するのが誤差に対しても低い傾向を示すことが判明した。

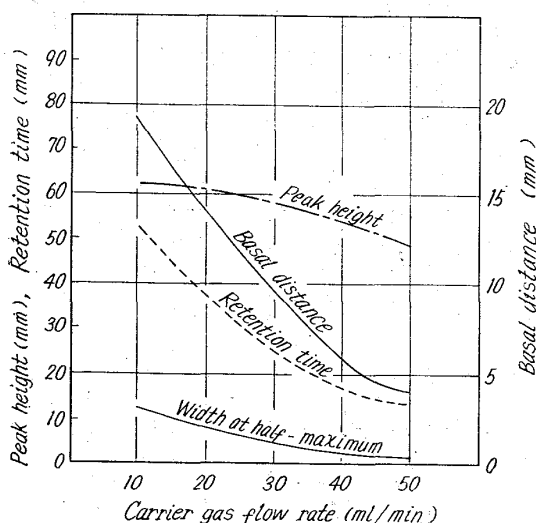


Fig. 1. Effect of carrier gas flow rate on peak height, basal distance and retention time and width at half-maximum of a profile.

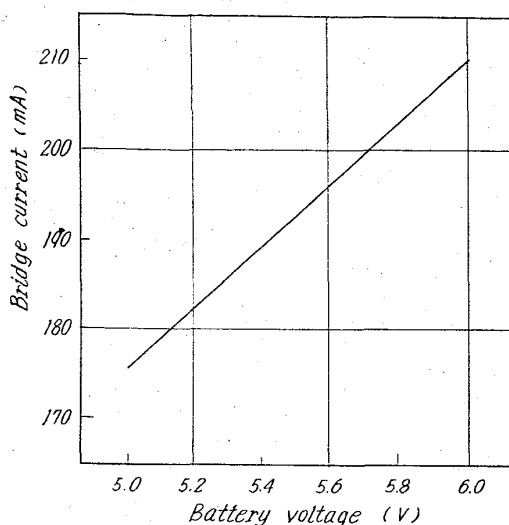


Fig. 2. Variation of bridge current with voltage drop of battery.

(ハ) ブリッジ電流・カラム温度とも高い方が測定結果に良好なるも、試料の熱分解・充填剤の分解から考えて、経験的に決定せられる要がある。

(ニ) フィラメント・ブリッジに対するバッテリー電圧降下は、レコーダーのピーク指示に大きい影響をおよぼし、また機器の再現性にも悪影響をあたえるようである。Fig. 2は、バッテリーの電圧降下によるレコーダーの指示電位の変動を示し、得られるプロファイルに大きい影響を有することが判る。一定電圧の維持が必要である。

(ホ) 充填剤としては、RXガスの含有成分のうち、CO<sub>2</sub> は silica gel 1.5m 長のを、また N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 成分には molecular sieve 5A 2m のものが望ましいことがわかっている<sup>2)</sup>。

Fig. 3 はRXガスの分析例を示している。

以上の調査結果にもとづき、ガスクロマトグラフィーの定量精度に関する実験をおこなった。

3. 実験方法

ガスクロマトグラフィーの原理は Fig. 4 に示すごとく、ボンベから供給せられたキャリアーガスを所要の圧力でカラム中に流入せしめ、また一方では試料ガスとキャリアーガスを混合せしめ、充填剤を有するカラム中を通過せしめることで、各含有ガス成分は吸着分離する。その結果、熱伝導度セルに入るキャリアーガス単独のものと、カラムから出てきた混合ガスとの熱伝導度の差を記録計に記録するわけである。

本実験に供した試料は、市販の N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> ガスでいずれも純度 99.8% 程度のもを使用し

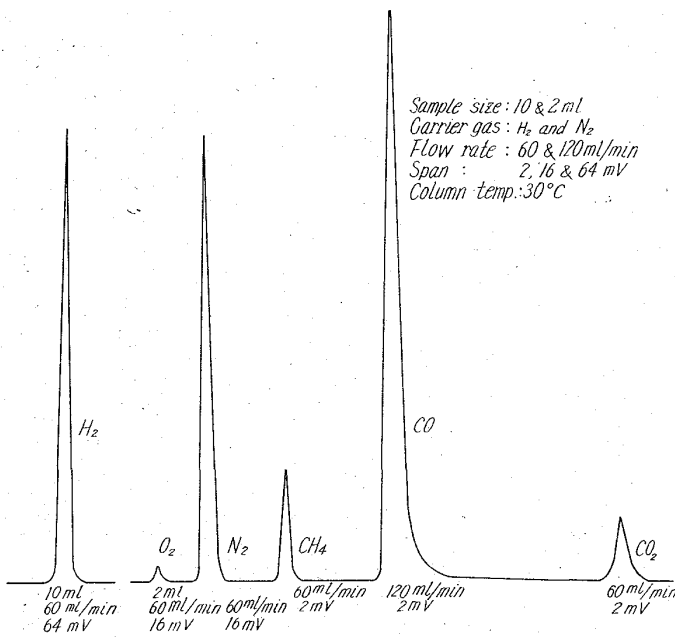


Fig. 3. Gas chromatogram of RX gas.

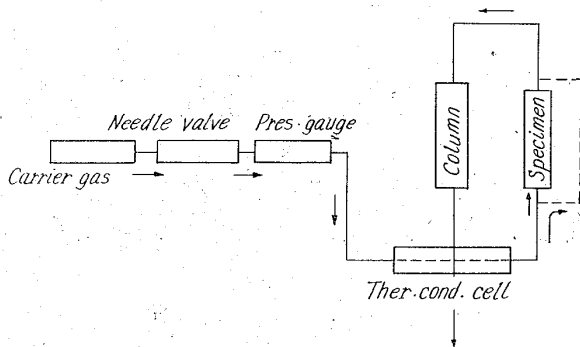


Fig. 4. Flow sheets of gas chromatography.

た。これらのガス成分の供試範囲は、RXガス20 ml中に含まれる諸成分の含有量 (Table 1) にもとづき、そのおのおのについて同一設定条件にて20回の繰り返し試験 (一成分に対し N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> は120回, その他の成分

は100回)をおこなった。なお分析機器はダブル・コラム型の島津製 GC 2B型を使用した。Table 2は本実験に使用した設定条件を示す。

#### 4. 実験結果

前述の実験条件にしたがって、供試ガス量 (X) に対するプロファイル面積値 (Y) の変化をプロットしたものが Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 である。なお図中の矢印の範囲は、信頼度 95% における平均値のバラツキを示す。このグラフからもわかる通り、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ガスについてのプロファイル面積値のバラツキは、他のガス成分のそれに比して著しく大きい。また供試ガス量の増加にともない、そのプロファイル面積値のバラツキも増加する傾向にある。以上のデータより、そのおのおのの供試ガス成分について、回帰直線式、相関係数を求めた結果を Table 3 に示す。回帰直線式、相関係数は次式により求めた。

$$b_{xy} = \frac{[n \cdot \sum XY - (\sum X)(\sum Y)]}{[n \cdot \sum X^2 - (\sum X)^2]} \dots \dots \dots (1)$$

$$b_{xy} = \frac{[n \cdot \sum XY - (\sum X)(\sum Y)]}{[n \cdot \sum Y^2 - (\sum Y)^2]} \dots \dots \dots (2)$$

$$Y - \bar{Y} = b_{yx}(X - \bar{X}) \dots \dots \dots (3)$$

$$r = \sqrt{b_{yx} \cdot b_{xy}} \dots \dots \dots (4)$$

ただし

Table 1. Gas compositions of RX gas (20 ml)

Gas compns.	Vol. (%)	Sample size (ml)
H <sub>2</sub>	40	0.5~1.0
N <sub>2</sub>	40	0.5~1.0
CO	20	0.1~0.5
CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	trace	0.1~0.5

Table 2. Experimental conditions of each gas specimens

Sample size (ml)	0.5~1.0	0.5~1.0	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5
Sample gas	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Carrier gas	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Flow rate (ml/min)	30	30	30	30	30	30
Span (mV)	32	512	16	32	32	16
Gas pres. (kg)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Column temp. (°C)	30	30	30	30	30	30
Column packings	M.S. 5A	M.S. 5A	M.S. 5A	Silica gel	M.S. 5A	M.S. 5A

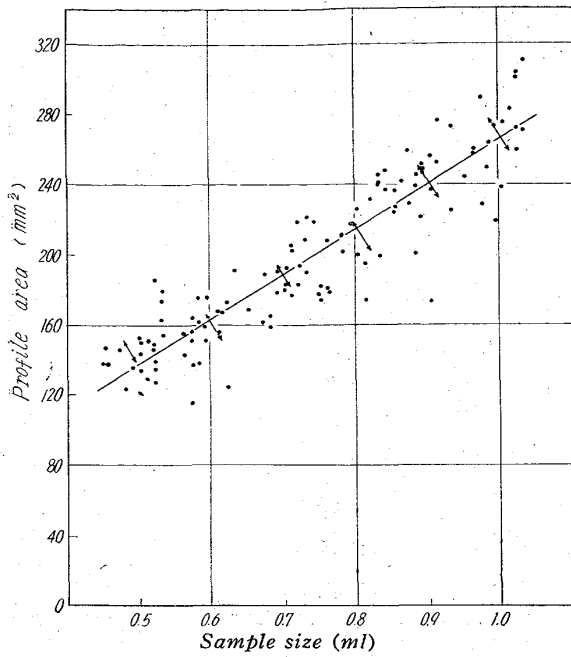


Fig. 5. Calibration curve of nitrogen.

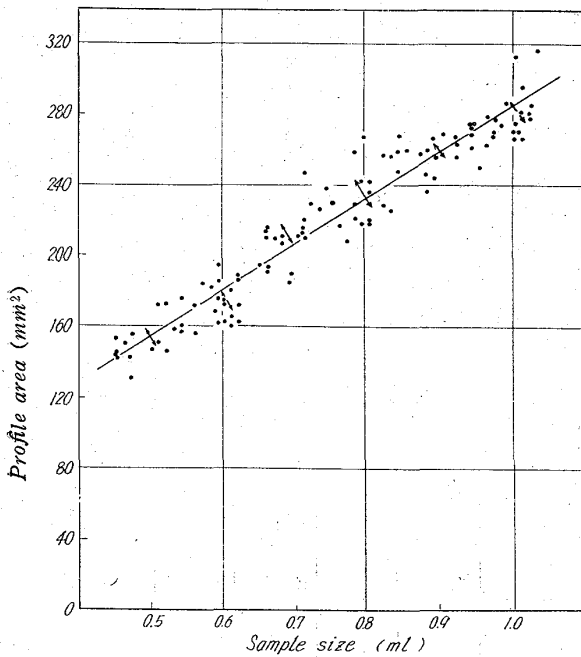


Fig. 6. Calibration curve of hydrogen.

Table 3. Regression equations and correlation coefficients of respective gas compositions.

Gas compn.	Sample	Regression eq.	Correlation coeff.
N <sub>2</sub>	120	$y = 252.3x + 12.9$	0.91
H <sub>2</sub>	120	$y = 260x + 26.2$	0.95
CO	100	$y = 257.1x + 4.9$	0.97
CO <sub>2</sub>	100	$y = 717.7x + 15.6$	0.96
O <sub>2</sub>	100	$y = 210.7x + 2.2$	0.99
CH <sub>4</sub>	100	$y = 351.8x + 7.1$	0.96

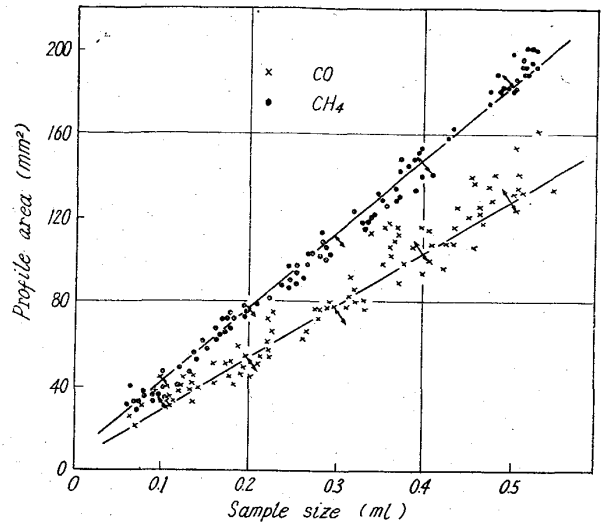


Fig. 7. Calibration curves of carbon monoxide and methane.

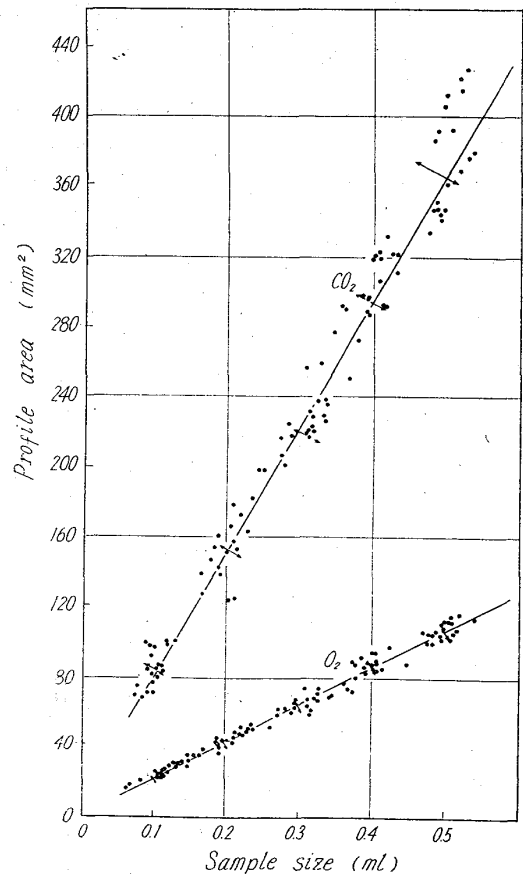


Fig. 8. Calibration curves of carbon dioxide and oxygen.

$b_{yx}$ : 供試ガス量 (X) に対するプロファイル面積値 (y) の勾配

$b_{xy}$ : プロファイル面積値 (y) に対する供試ガス量 (X) の勾配

$n$ : 資料数

$r$ : 相関係数

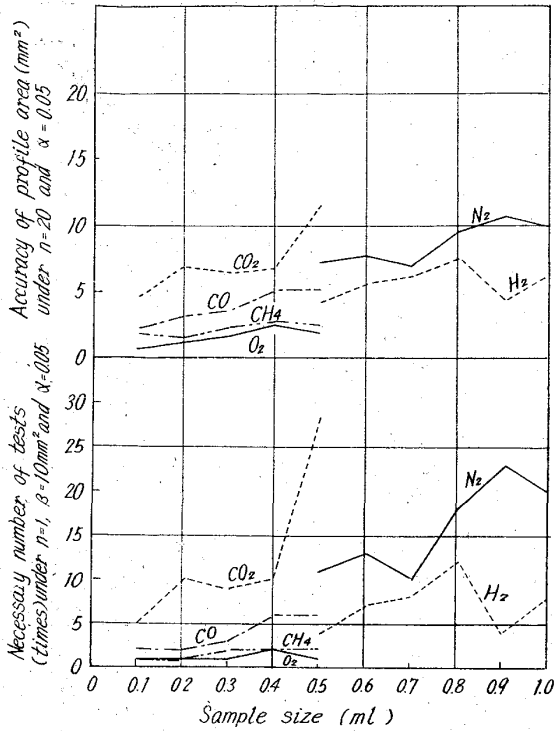


Fig. 9. The effect of sample size on the accuracy and necessary number of tests.

この結果、次の事項が判明した。

1-) N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> については、ガス供試量の変動の約 90% が O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO は約 97% がプロフィール面積値の変化に直線的に依存する。すなわち、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> は変動の 10% が CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> は 3% が、ガス供試量の変化に影響をおよぼす他の因子に依存していると考えられる。

2) ガス供試量(X)を増すにしたがい、プロフィール面積値(Y)のばらつきも大となる。

ガスクロマトグラフィーの精度

前述のデータをもとにして、各ガス供試量に変動がないと考えた場合のプロフィール面積値の精度を調査した。その結果を Fig. 9 に示す。

なお精度は(5), (6)式により算出した。

$$\sigma = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / n} \dots \dots \dots (5)$$

$$\pm \beta = \pm t_{\alpha} \cdot \sigma / \sqrt{n-1} \dots \dots \dots (6)$$

ただし  $\sigma$ : 標準偏差

$n$ : 資料数

$\beta$ : 試験回数が20回の場合のプロフィール面積値の精度

$t_{\alpha}$ :  $t$  分布係数<sup>4)</sup>

$n-1$ : 自由度

以上の実験結果によれば、供試ガスが N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> の場合の精度は、他のガスの精度に比して悪かつた。これらの原因については、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> の場合の供試ガス量が (RXガスでの含有率が高いために)他のガス成分供試量とくらべて多かつたためと考えられる。CO<sub>2</sub> の場合、得られたプロフィールが、上述の実験条件下ではブロードでないが、さらにカラム充填剤・長さ・キャリアーガスの流速の再検討が望ましい。

以上の結果をさらに明確にするために、精度  $\pm 10\text{mm}^2$  (試験回数1回の場合の精度)を維持するために必要なくなりかえし試験回数を次式によりもとめた。

$$\pm \beta = (\pm t_{\alpha} \cdot \sigma / \sqrt{k}) \cdot (\sqrt{n/n-1}) \dots \dots \dots (7)$$

ただし  $\pm \beta$ : 試験回数1回の精度

Table 4. The necessary number of tests (times) for obtaining accuracy ( $\pm 10\text{mm}^2$  or  $\pm 5\text{mm}^2$ ) under  $\alpha=0.05$  or  $0.01$ .

Sample size	Accuracy	N <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>		Sample size	CO		CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	
		$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$		$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
		0.5 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	11	19		4	7	0.1 ml	2	2	5	8	1
	$\pm 5\text{mm}^2$	41	76	16	26		5	8	17	31	1	2	4	6
0.6 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	13	24	7	12	0.2 ml	2	4	10	18	1	1	1	1
	$\pm 5\text{mm}^2$	50	93	25	47		8	15	38	70	1	2	2	4
0.7 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	10	18	8	14	0.3 ml	3	6	9	16	1	2	2	2
	$\pm 5\text{mm}^2$	38	71	30	56		11	21	33	62	3	5	5	6
0.8 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	18	34	12	22	0.4 ml	6	10	10	18	2	3	2	4
	$\pm 5\text{mm}^2$	72	135	47	88		21	40	37	69	6	10	7	13
0.9 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	23	42	4	7	0.5 ml	6	10	28	52	1	2	2	3
	$\pm 5\text{mm}^2$	90	168	13	25		21	39	110	205	4	6	5	9
1.0 ml	$\pm 10\text{mm}^2$	20	37	8	15									
	$\pm 5\text{mm}^2$	80	148	32	59									

$\sigma$ : 標準偏差

$k$ :  $\pm \beta$  を維持するに必要な試験回数

$n$ : 資料数

その結果を Table 4, Fig. 9 に示す。それらからわかるように、比較的精度の良好なる  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  ガスの試験では、1~5 回のくりかえし試験をおこなうことによつて、信頼度 95%, 精度  $\pm 10\text{mm}^2$  を維持できるものと考えられる。またきわめて精度の悪かつた  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  ガスについては 10 回以上のくりかえし試験をおこなわなければ、信頼度 95%, 精度  $\pm 10\text{mm}^2$  を維持することができないことがわかる。

### 5. 考 察

本実験であきらかになつたように、ガスクロマトグラフィーはガス分析に簡便かつ迅速に応用できるといわれているが、供試ガス成分が明白な場合においても、あらかじめ作製したおのおのの検量線と照合して、含有諸成分の含有量を決定するという簡単きわまりないことでも、定量精度をあげるには、非常に数多くの因子を考慮してゆかねばならないことが判明した。実際、雰囲気成分が定まつた場合においても、最初検量線を作るのにも、また実際の測定回数も所定の精度を有した結果をうるために先に述べた所の試験回数が必要となる。一方、未知成分の検出定量には相当の検討がなされねばならない。

定量精度に影響をおよぼす各種因子は更に詳細に調べられる必要がある

1. キャリアーガスの変換
2. 充填剤の検討
3. 測定方法の改善

も考慮中である。キャリアーガスは簡便さから水素ガスを現在使用しているが、高温での検知ガスの反応性を考える場合、高価でも He を使用するのが望ましい。しかし工程管理には價格的に使えるかどうか疑わしい。

充填剤は、国内はもとより外国にても、多種多様のものが製作されており、実験室的にも、作製が可能のものもあり、現報告に用いた以上の長所を有する充填剤が認められる可能性もあり、更に好都合なものへの切換えも他の諸条件と組合せて考えられねばならない。

測定方法にしても、使用したのはダブルカラム方式と呼ばれているが、ガス取入れ口が二箇所あり、単に 2 種類の充填剤を有しているカラムに接続しているにすぎず改善の余地が十分ある。迅速性・正確性からいつても、one pass でもつて検知成分の各プロファイルが十分分

離され、retention time が短い条件がえられることが望ましい。この目的のため、単一カラムに充填剤を何種か接続して好結果をおさめた<sup>4)</sup>。しかし、この場合にはパイプの連結に際しての空気洩れの注意が必要であることが判明している。

### 6. 結 言

ガスクロマトグラフィーの冶金学応用として、その操作を理解し、更にその後の他の部門への適用のため、第一段階として熱処理時の雰囲気ガスのコントロールにいかにか有効かを調査した。定性的または半定量的の目的には余り厳密な注意を払わなくても十分迅速に活動することがわかつたが、定量的応用には、精度をどの位にたもつかという点が重要であるので、本報告では、検量線作製時または被検ガス測定時に保持されるべき条件とあわせて、各ガスについてどの位のくり返し試験回数が必要かを考察してみた。

その結果

- (1) ガスクロマトグラフィーで測定される供試ガスの種類により、その精度は変動する。
- (2) 供試ガス量が少ない方が、精度は良好になる。
- (3)  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  ガスは約 1~5 回のくり返し試験を実施することで、信頼度 95% 精度  $\pm 10\text{mm}^2$  が得られる。これに対して、 $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  ガスの場合、この精度を保持するには、少なくとも 10 回以上のくり返し試験が必要ながわかつた。
- (4) フィラメントブリッジのバッテリー電圧降下は得られる結果に著しい影響をあたえることがわかつた。
- (5) キャリアーガスの流速は 25~30 ml/min が、プロファイルに対しても、誤差の観点からも好ましいものと考えられる。
- (6) キャリアーガスの切換え、カラム充填剤の調査測定回路の改善は、なお今後の問題である。各供試ガスに対する最善の条件は検討がのぞまれる。

### 文 献

- 1) 未発表
- 2) A. ADACHI, N. IWAMOTO, K. HOSHINO: *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 14 (1964) (in the press)
- 3) 高山, 武内: 入門ガスクロマトグラフィー, 南江堂, (1961), p. 61
- 4) 奥津(訳): 化学および化学工業における統計解析 I, 丸善(1956), p. 239