

簡単でかつ再現性もよいことが判明した。次に測定値の精度を調べるため、比較の意味で輪環法によつてもスラグの表面張力の測定を行なつたところ、液滴重量法による測定値の精度はかなり高いことが示された。

溶融スラグの表面張力は CaO を多量に含む低水素系のものが 511 dyne/cm で最も大きく、次いで TiO₂ の高いルチール系、SiO₂ の高いイルミナイト系 No. 3 であつた。また本法により軟鋼心線の表面張力を測定した結果、999 dyne/cm の値を得た。

本研究遂行にあたり、富士溶接棒(株)の中山浩氏には試料の準備、溶接棒の性能試験などのデータの供出をいただいた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. B. YAKOBASHVILI and I. I. FRUMIN: Avtomat. Svarka, 14 (1961), p. 14
- 2) 関根: 表面張力測定法, (1957), [理工図書]
- 3) W. D. HARKINS and H. F. JORDAN: J. Am. Chem. Soc., 52 (1930), p. 1756
- 4) W. D. KINGERY and M. HUMENIK.: Jr. J. Phys. Chem., 57 (1935), p. 359
- 5) T. H. HAZLETT: Weld. J., 36 (1957), p. 18a

(191) 既知の固定相および担体の適用性について

(雰囲気中の微量NH₃のガスクロマトグラフィーによる定量—I)

富士製鉄, 中央研究所

工博 堀籠健男・工博○山崎桓友・矢部克彦
On Applicability of the Stationary Liquids and Supports which were Reported in Literature to Metallurgical Field.

(Application of the gaschromatography to the determination of a minute amount of NH₃ in gaseous atmosphere—I)

Dr. Takeo HORIGOME, Dr. Taketomo YAMAZAKI and Katsuhiko YABE.

Table 1. Summarization of stationary liquid and support for NH₃, presented in literature.

Stationary liquid	Support	Length	Temp.	Carrier gas	Reference
1 Polyethylene glycol 400	—	—	—	—	—
" " 600	C-22(60-80mesh)	40"	—	He	2)
2 Triethanolamine	—	—	—	—	—
3 n-hendecanol	cellite 545	—	78*5°C	He	3)
4 o-toluidine	C-22(30-40mesh)	6'	room temp.	He	4)
5 Polyethylene glycol 1,000	—	—	—	—	5)
6 α-naphthylamine	—	—	—	—	—
7 TCP	—	—	—	—	—
8 Cethylalcohol	—	—	—	—	4)
9 1-hexadecanol	C-22(30-40mesh)	—	—	—	4) 6)
	teflon powder quartz powder				

1. 緒 言

気体雰囲気中に混在する微量 NH₃ の定量分析は、これまでネスラー法を主体としたインドフェノール法、コンウェイ法¹⁾等によつてきたが、数 100~数 1000 ppm の量の NH₃ の測定にはあまりにも感度が高いので不便である。また連続的な工程に応用する場合には必ずしも適当とは言えない面がある。

近年、ガスクロマトグラフィーを製造・加工冶金分野に応用する機運が高まりつつあるが NH₃ の定量も同法によつて実施できるならば、極めて有効な手段ということができよう。

ガスクロマトグラフィーによる NH₃ の定量法については、Table 1 に示すような測定法が提出されているが、ここに示されている固定相および担体のガスクロマトグラフィーを上記の分野に適用した報文はほとんど見当たらない。

本報告は、これらの固定相および担体の適用性について比較実験をおこない、気体雰囲気中の微量 NH₃ の定量分析の可能性を迫及したものである。

2. 実験方法

測定機器は市販のガスクロマトグラフを使用した。分離方式は流出ガスクロマトグラフ法-気-液クロマトグラフ(分配型)で、検知型式は熱伝導度方式である。固定相のカラムはステンレス鋼製で、必要に応じて単位長(500~1000 mm)の倍数に連結し、延長して使用した。特に断らないかぎり全長は 1000 mm である。検知回路の電子管式記録計の感度は最高 2 mV、プリアンプリファイアーを併用すれば 62*5 μV まで上げることができ、チャートのフルスケールは 200 mm である。キャリアガスは He および H₂、流量は 30~50 cm³/min、カラムおよび検知器セルの温度は、それぞれ常温から 100 °C とし、ブリッジ電流は 150 mA 一定とした。

NH₃ ガス採取量は、ガスクロマトグラフ付属のガスサンプラーと当研究室製の微量ガスビュレットとを併用し、本実験の場合は主に 1*12 と 4*95 cm³ の標準容量のものである。

NH₃ ガスは市販のボンベ NH₃ を KOH (固体) で脱水・精製して実験に供した。

3. 実験結果とその考察

3.1 ガスクロマトグラフにおよぼす担体の影響

固定相をトリエタノールアミンとして、20%(重量%)

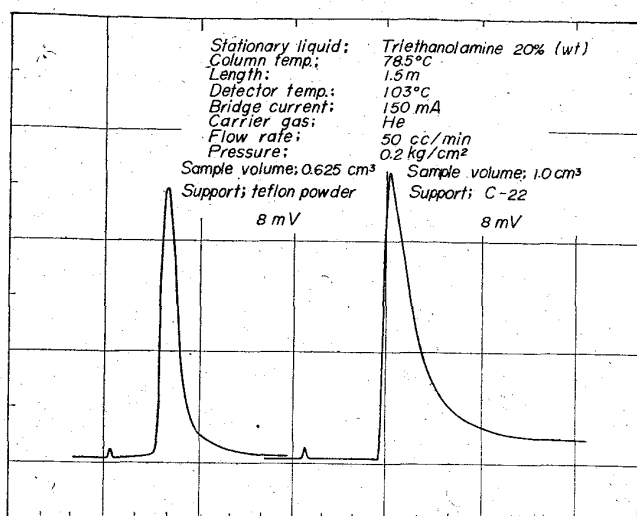


Fig. 1. Comparison of gas chromatographs obtained showing different forms.

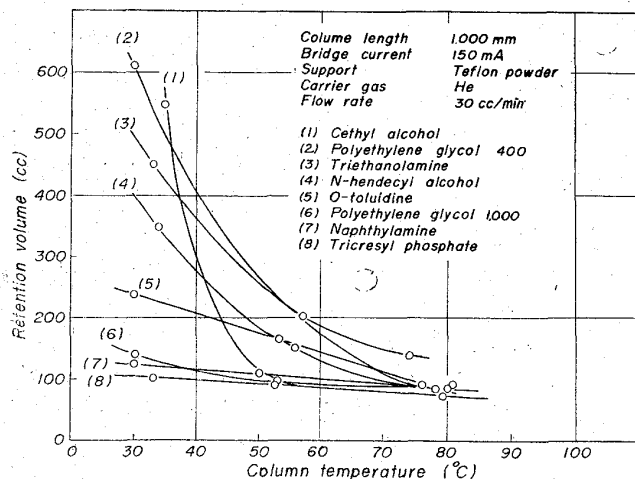


Fig. 2. Relation between retention volume and column temperature.

の割合で各担体に附着させてガスクロマトグラフをもとめた。測定条件は前節で記したほかはカラム温度 78.5°C 、検知セル温度 103°C 、 NH_3 ガス採取量 1.12 cm^3 である。この結果は Fig. 1 に示すとおりである。

図から明らかなように、保持容量にはあまり大きな相異がみとめられないのに、珪藻土類の担体は全般的にテーリングが大きく、またシャープなグラフを描かないのに対して、テフロン類の担体はかなり良好な結果を示しており、しかも対称性もよい。

3.2 固定相の影響

3.1 の結果から、固定相の担体としてテフロンを用いることとし、固定相の影響をもとめることとした。Fig. 2 は、Table 1 に掲げた固定相についてガスクロマトグラフの保持容量とカラム温度との関係をもとめたものである。

一般に、カラム温度の低いほど NH_3 に対する分離能が高まる傾向にあり、固定相の種類に対しては、i) ポリエチレングリコール #400, ii) トリエタノールアミン、

Table 2. Measurement condition.

Column		
Stationary liquid	Polyethylene glycol #1000	
Support	Shimalite F	
Length	1 m	
Temperature	45°C	
Detector temperature	45°C	
Bridge current	150 mA	
Carrier gas	He	
Flow rate	50 cc/min	
Pressure	0.4 kg/cm^2	

Relation between peak area and sample gas volume.

Span voltage	$1.12\text{ cc}(X)$				$4.95\text{ cc}(X)$			
	Y	S	Y/X	Z	Y	S	Y/X	Z
256 mV	—	—	—	—	69.2	3.5	—	1.00
128	—	—	—	—	137.8	11.0	—	1.99
64	44.9	4.4	40.1	1.00	269.7	4.9	54.5	3.90
32	94.0	2.3	83.9	2.09	542.3	11.9	109.6	7.84
16	170.7	6.7	—	3.80	—	—	—	—
8	327.7	33.0	—	7.30	—	—	—	—

X. Sample volume

Y. Average of peak area (mm^2)

S. Sample standard deviation

Z. Twice the number

iii) *n*-ヘンデカノール, iv) *o*-トルイジン, v) ポリエチレングリコール #1000, vi) ナフチルアミン, vii) トリクレシルフォスヘートの順に分離能は低下する。セシルアルコールはこれら一連の固定相とことなり、カラム温度の影響をもつともうけやすいように思われる。

3.3 ポリエチレングリコール #1000-テフロンによる測定結果

以上の結果にもとずいて、ポリエチレングリコール (#1000)-テフロン の検量線をもとめた、 NH_3 ガス採取量は 1.12 および 4.95 cm^3 である。

Table 2 は各スパン電圧におけるガスクロマトグラフのピーク面積 (ピークの半価巾×高さ) (Y) の平均値と標準偏差 (S) を、それぞれの NH_3 ガス採取量について示したものである。スパン電圧は2倍宛増加させてあるので、ピーク面積 (Y) はそのように倍増することが望ましい。(Y/X) は NH_3 ガス採取量の単位容積当りの平均ピーク面積をあらわし、理論的には X-Y 関係の勾配をあたえると同時に原点をとらなければならない。スパン電圧の増加にともなうピーク面積の増分は、先にものべたように倍増しなければならないが、実際は、Zに示すように必ずしも比例倍していない、表には、 1.12 cm^3 の場合スパン電圧 64 mV を 1 とし、 4.95 cm^3 では 256 mV を 1 として、これらの関係を示したが、ZはZ" の関係を示さない上、その偏移は NH_3 ガス採取量の少ないほど、またスパン電圧の低いほど大きくなっている。さらに注意してみると、このことは標準偏差 (S) の大きさによく対応しており、この間に何

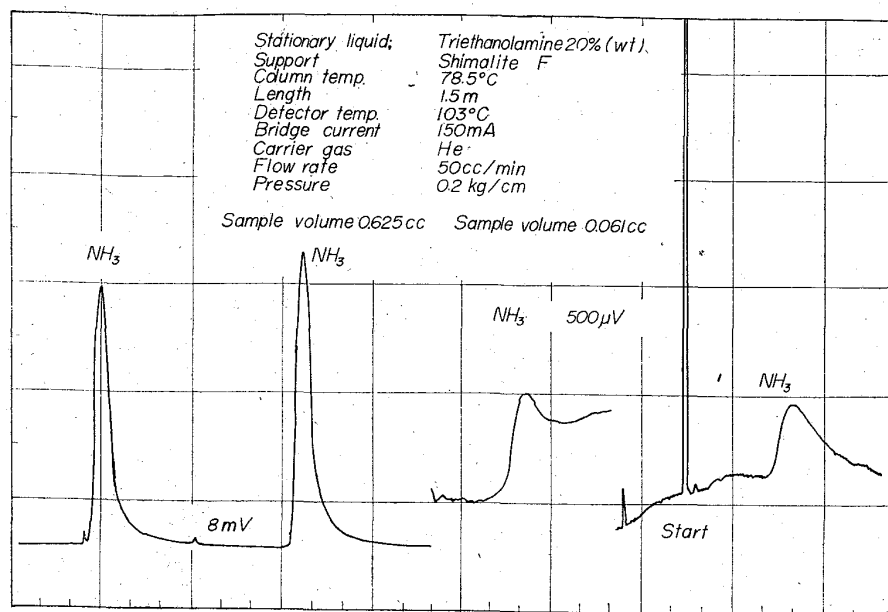


Fig. 3. Comparison of gas chromatographs obtained showing different forms.

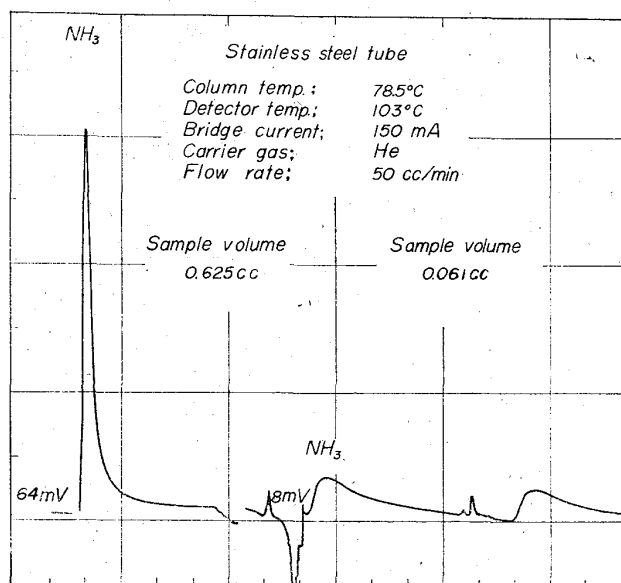


Fig. 4. Comparison of gas chromatographs obtained, showing different forms.

らかの原因があるように思われる、特に 1.12 cm^3 , 8 mV の測定におけるピーク面積の標準偏差は著しく大きく、このような測定精度では、最確値を得ることは困難で、必要試験回数を多数おこなわなければならない。

このような現象の原因は種々上げられるが、主たる因子はカラムへの NH_3 の吸着が考えられる。本実験において、 NH_3 ガス採取量を多くすると、測定誤差が小さくなり、 Y/X の勾配もまた倍数関係から著しく偏らなくなっている。すなわち、 NH_3 の吸着に伴う測定誤差の全体をしめる割合が減少している。

この点をたしかめるために、 NH_3 ガス採取量をさらに少なくして実験をおこなった。採取量は 0.625 と 0.061 cm^3 である。担体は前と同様、テフロン粉であるが、固

定相は分離能の高いトリエタノールアミン (20% 重量) を用いた。

Fig. 3 は、これらの結果を示すガスクロマトグラフの一例であるが、図の左側は 0.625 cm^3 (8 mV)、右側は 0.061 cm^3 ($500 \mu\text{V}$) のピークで、ピーク面積は右側が左側のピーク面積の約 1.6 倍に描かれなければならない。しかしながら、実験結果は図の示すとおり、明らかに右側の方が小さくなっており、しかもピークの形状が異なり、標準偏差も著しく大きくなっている。

そこで、測定条件を Fig. 3 の場合と全く同じにして、カラムから固定相と担体を取り去り、 NH_3 ガス採取量を 0.625 と 0.061 cm^3 として実験をおこなったところ Fig. 4 のような結果を得た。測定条件から推定すると、右側のピークの面積は左側の約 0.78 の割合でなければならないが、実験結果は 0.65 であつて、採取ガス量に対してかなりの量の NH_3 ガスが損失しているといわなければならない。

このような傾向は NH_3 ガスの採取量の少ないほど著しくなっており、測定精度に著しい影響をおよぼしていることがわかる。以上のことから、上記のような NH_3 ガスの損失はカラム材質のステンレス鋼に原因があるように思われる。

一般に、Fe または W の表面における NH_3 の吸着は H の解離を含んでおり、その程度は温度の上昇と共に増大するとついでに、 NH_3 の吸着は H の解離ともなる H_2 の発生がみとめられることが予想される。本実験においては、キャリアーガスが He または H_2 であるので、 H_2 との熱伝導度の差がほとんどないため検知はされていない。

以上の実験結果を総括すると、 NH_3 のガスクロマトグラフィーには鉄合金以外の検知セルおよびカラムの材質が望ましく、特に微量の場合には考慮しなければならないように思われる。

4. 結 言

NH_3 のガスクロマトグラフィーを比較実験した結果、定量分析をおこなうにあつて、次の知見を得た。

(1) 担体にはテフロン粉がテーリングを少なくし、シャープな形状を描く。

(2) Table 1 に掲げた固定相の中、表に示した順序で分離能が良い。

(3) 微量 NH_3 の定量には、カラムおよび検知器セルは鉄合金であると NH_3 の吸着が生じ、しかも NH_3 の吸着量が多くなるにしたがつて吸着速度が増す傾向がみとめられ、他の適当な材質であることが望ましい。殊に極微量の場合には不可欠の要素のように考えられる。

文 献

- 1) 高山: 化学の領域, 15 (1961) 5, p. 49
- 2) P. H. SMITH, et al.: Soil Science Society Proceedings, (1960), p. 111.

- 3) A. T. JAMES, et ali.: *Biochem. J.*, 52 (1952), p. 238, *Chem. Abst.*, 47 (1953) p. 446
- 4) R. ALEXANDER, et ali.: *Analy. Chem.*, 33 (1961) 12, p. 1805
- 5) 雨宮: *ガスクロマトグラフィー*, p. 176, 共立出版社
- 6) J. YANG, et ali.: *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), p. 4488
- 7) D. O. HAYWARD, and B. M. W. TRAPNELL: *Chemisorption*, (1964), p. 247, Butterworths London.

(192) 微量NH₃測定用ガラス質検知器セルおよびカラムの試作について

(雰囲気中の微量NH₃のガスクロマトグラフィーによる定量—II)

富士製鉄, 中央研究所

工博 堀籠健男・工博 山崎恒友・○矢部克彦
On a Trial Assembly of the Detector Cell and Column Made of Glass for Precise Measurement of NH₃.

(Application of the gaschromatography to the determination of a minute amount of NH₃ in gaseous atmospher—II)

Dr. Takeo HORIGOME, Taketomo YAMAZAKI and Katsuhiko YABE.

1. 緒 言

前報において, 微量 NH₃ のガスクロマトグラフによる定量分析に鉄合金製のセルおよびカラムを使用した場合, 測定精度が著しく悪くなることを報告し, その原因が NH₃ のステンレス鋼カラムへの吸着によるであろうことを述べた。したがって, 本究究の主たる目的である微量 NH₃ の定量には鉄合金系の材質以外の NH₃ の吸着に対しては自由な材質を見出して適用することが望ましい。

本報告は, 検知器セルおよびカラムに硼珪酸系ガラスを用いて, NH₃ の定量分析したところ満足すべき結果を得たので, その詳細を報告する。

2. 実験方法

ガスクロマトグラフの方式は前報と同じ気液相-熱伝導度型式であつて, 試作した検知器セルおよびカラムの構造の概観は Photo. 1 のような形式のものである。Photo. 1 中 A はセル, B はカラムの部分でおのおのには同一管径で作られた蛇管の予熱管がついている, これらはともに高性能温度調整装置を付けた恒温槽に浸漬されており, 完全な温度調節がおこなわれている, 前者は水浴中にセル部だけさらにシリコンオイル KF-54 の油浴とした二重構造の恒温槽になつており, 後者は植物性の油浴である。

セルの構造は半拡散型で, 二本の W フィラメントを直列にして, 二本一組を二対それぞれ検知ガス側とキャ

リヤーガス側とし, そのおのおのを並列にできるかぎり接近させて置いた。セルの W フィラメントの入る部分は 2 mm φ の内径の薄肉細管で作られ, 予熱管も同一内径の薄肉管で作られている。カラムは内径 5 mm φ の蛇管で全長は 2 m である。セルおよびカラムは全て, 前にも記述したように硝子製である。

固定相はトリエチルアミンとし, 担体には石英粉末

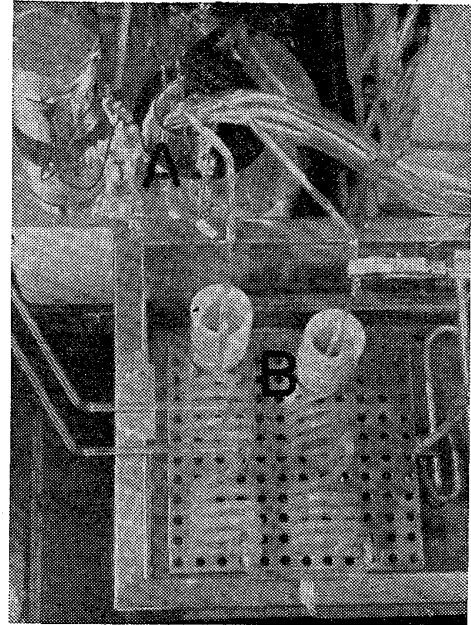


Photo. 1. Detector cell and column made of glass. A; Detector part, B; Column part.

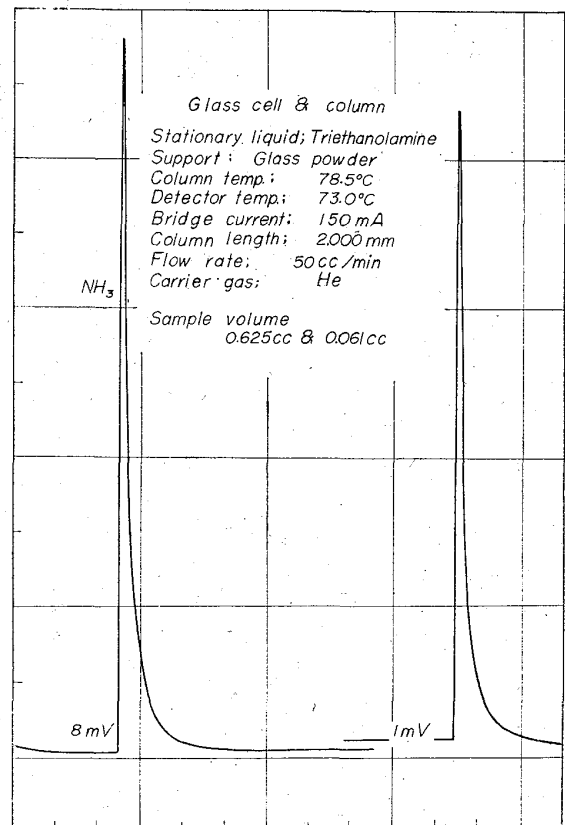


Fig. 1. Comparison of gaschromatograph.