

- 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2mmφの内径の薄肉細管で作り, 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5mmφの蛇管で全長は2m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

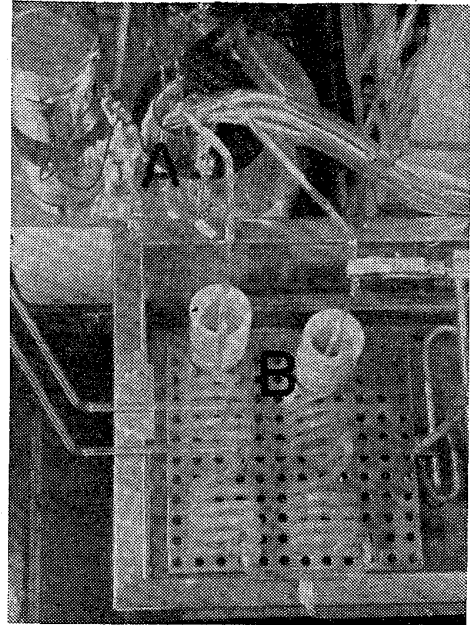


Photo. 1. Detector cell and column made of glass. A; Detector part, B; Column part.

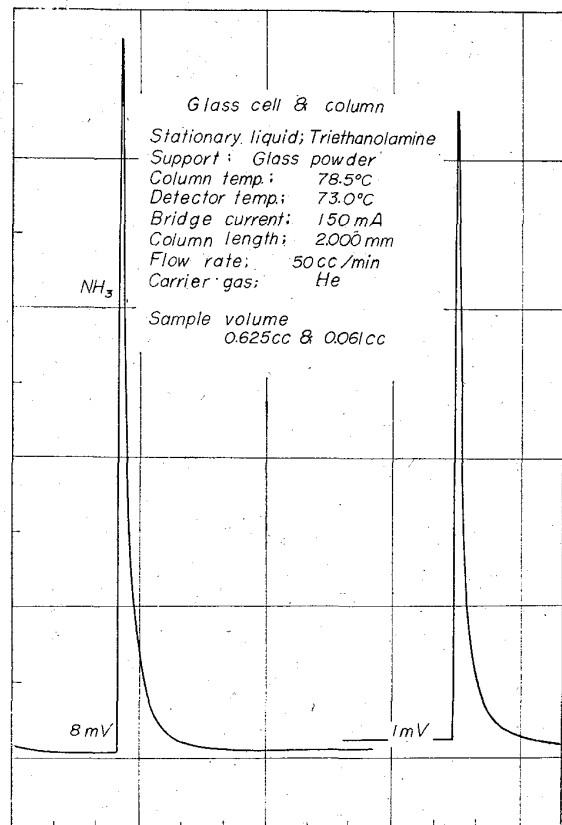


Fig. 1. Comparison of gaschromatograph.

(40~50 メッシュ)を選び、これに固定相を 2~5% (重量%) 附着させてカラムを構成した。

測定条件は前報とほぼ同じである、ことなる場合はその都度記した。

3. 実験結果およびその考察

3.1 ガスクロマトグラフの形状

Fig. 1 は、NH₃ ガス採取量 0.625 と 0.061 cm³ のガスクロマトグラフの一例である。前報のガスクロマトグラフと比較してテーリングは少なく、極めてシャープである。前報では、このような微量な NH₃ ガス採取量では、ガスクロマトグラフの形状が悪く (前報, Fig. 3), 測定誤差の大きかつたことと対比して極めて良好な結果

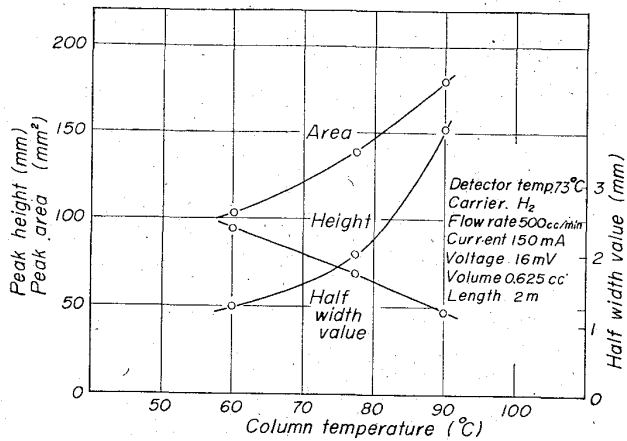


Fig. 2. Relation between column temperature and peak form.

Table 1. Measurement condition.

Column	
Stationary liquid	Triethanol amine 2%(wt)
Support	Glass powder(40~50 mesh)
Length	2 m
Temperature	69°C
Detector temperature	39°C
Bridge current	200 mA
Carrier gas	H ₂
Flow rate	50 cc/min

を示している。

つぎに、ピークの高さ、半価巾および面積 (高さ×半価巾) のカラム温度による変化をもとめると、Fig. 2 のような結果が得られる、すなわち、カラムの温度が上昇するにつれて、半価巾は減少し、ピーク高さが増加している、つまりピークが尖鋭化していることを示している。

検知器のセルの温度がピーク面積におよぼす影響は、温度の上昇とともに面積が減少して、カラム温度のおよぼす影響とは相反する傾向がみとめられる。このほか、Wフィラメントのブリッジ電流値とキャリアガス流量の影響についても全く同じような関係がみとめられたが、以上の因子を総合的に検討すると Table 1 に示すような測定条件が、この場合もつとも適当であることがわかり、以後、主として同表の測定条件をもととして実験をおこなうこととした。

3.2 本装置による微量 NH₃ の測定精度および検量線

Table 1 に示した測定条件にもとづいて検量線を求めることとした。このために、NH₃ ガスの試料採取回数を 20 回として、各スパン電圧に対応するピーク面積 (平均値, mm²) をもとめると、Table 2 のような結果が得られた。

前報 Table 2 と同じように、ピーク面積 (平均値, n=20) (Y) を比較し、Zの倍数関係を見ると、本装置の場合は極めて良好であつて、前者に比較して著しく改善されていることがわかる。

この点を確認するために、ピーク面積の測定値の最確値、標本標準偏差 (S) および $\alpha=0.05$ における信頼区間 ($\pm\beta$) をそれぞれもとめてみると、Table 3 のようになる。同表は、NH₃ ガス採取量をそれぞれ 0.061, 0.625 および 1.275 cm³ とし、スパン電圧を表に記したような条件で S および $\pm\beta$ をもとめたものであるが、試料採取量 0.061 cm³ においてさえも、スパン電圧 1 mV でピーク面積の最確値が 356.79 mm² となり、S が ± 7.27 mm², $\pm\beta$ が ($\alpha=0.05$) ± 3.49 mm² であつて、極めて高い精度ということが出来る。

つぎに、0.061 cm³ の NH₃ の測定において、 α を 0.05 と 0.01 とした時の必要試験回数をもとめてみると、Table 4 のようになる。信頼区間を ± 10 mm² と 5 mm² としてもとめたが、1 mV における $\pm\beta=5.00$ mm² を除いて、他は大体 2~4 回測定すればよいことが知られる。

Table 2. Relation between peak area and sample gas volume.

Span voltage	0.061 cc (X)			0.625 cc (X)			1.275 cc (X)		
	Y	Y/X	Z	Y	Y/X	Z	Y	Y/X	Z
1 mV	356.79	5767.04	8.10						
2	175.49	2876.89	3.99						
4	86.60	1419.67	1.97						
8	44.04	721.97	1.00						
16				217.44	356.46	8.45			
32				105.03	172.18	4.10	214.22	168.02	8.05
64				52.04	85.31	2.02	107.84	84.59	4.04
128				25.73	42.18	1.00	53.24	41.76	2.00
256							26.61	22.00	1.00

X. Sample volume (cc), Y. Average of peak area (mm²), Z. Twice the number.

Table 3. Confidence interval of peak area under $n=20$ and $\alpha=0.05$.

Span voltage	X	Y	S	$\pm\beta$
32 mV	1.275	214.22	4.63	2.33
64		107.84	1.64	0.79
128		53.24	0.92	0.44
256		26.61	0.68	0.33
16 mV	0.625	217.44	3.32	1.65
32		105.03	2.03	0.97
64		52.04	1.20	0.57
128		25.73	0.70	0.34
1 mV	0.061	356.79	7.27	3.49
2		175.49	3.71	1.78
4		86.60	2.42	1.16
8		44.04	1.29	0.62

X. Sample volume (cc)

Y. Average of peak area (mm²)

S. Sample standard deviation

 $\pm\beta$. Confidence intervalTable 4. The necessary number of tests for obtaining confidence interval under $\alpha=0.05$ or $\alpha=0.01$. (sample volume 0.061 cc)

Span voltage	$\pm\beta$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
1 mV	10.00 5.00	2 8	4 14
2 mV	5.00	2	4
4 mV	5.00	1	2
8 mV	5.00	1	1

 $\pm\beta$. Confidence interval.

0.061 cm³ の NH₃ ガス採取量は、NH₃ を含んだ混合雰囲気 を 5 cm³ 採取したとすると、1.22% に相当し、ピーク面積としてはスパン電圧 1 mV で 356.79 mm² が描かれるわけである。ガスクロマトグラフが 25 mm² まで測定可能であるとすると、同じ条件でピークを描かせたとすれば、1.22% の 7/100 すなわち 850 p.p.m. まで測定しうることになる。ここでは、スパン電圧が 1 mV 場合について考察したのであるが、スパン電圧は 62.5 μ V まで上げることができるのであるから、NH₃ ガス量はさらに少ない量まで測定しうる可能性がある。

Table 5 はスパン電圧を 62.5 μ V まで上げた時のピーク面積 (平均値, $n=20$) と \bar{Y}/\bar{X} の逆数すなわち検量線の勾配 (\bar{A}) を示したものであるが、スパン電圧ピーク面積 (\bar{Y}) との関係は、一定 NH₃ ガス採取量において極めてよい回帰関係 (0.061 cm³ の場合, $\bar{Y}=351.62/2^x$; x : スパン電圧) を示しており、したがって上記の測定においてスパン電圧を 1 mV から 62.5 μ V まで上げれば、25 mm² のピーク面積において 53 p.p.m. の NH₃

Table 5. Dependence of B upon span voltage.

Span voltage	X	Y	\bar{A}	B
1 mV	1.275 0.625 0.061	6858.42 3366.00 351.62	5444.9	18.37×10^{-5}
500 μ V	1.275 0.625 0.061	13716.84 6732.00 703.24	10889.9	9.18×10^{-5}
250 μ V	1.275 0.625 0.061	27433.68 13464.00 1406.48	21779.8	4.59×10^{-5}
125 μ V	1.275 0.625 0.061	54867.36 26928.00 2812.96	43559.5	2.30×10^{-5}
62.5 μ V	1.275 0.625 0.061	109734.72 53856.00 5625.92	87118.9	1.15×10^{-5}

X. Sample volume (cc)

Y. Calculation value of peak area (mm²) \bar{A} . Average of slopeB. $1/\bar{A}$

の測定ができることが推測される。

3.3 キャリヤーガスの影響

本実験はキャリヤーガスに He と H₂ を使用した、これは NH₃ との熱伝導度の差が大きく、したがって検知感度が高かろうことを予想したからであるが、N₂ をキャリヤーガスとしたところ、He と H₂ との 3 種類の中でもつとも高いピーク面積を示した。N₂ は NH₃ の熱伝導度の差がほとんどなく、H₂ または He のそれが 29.58 および 36.38×10^{-5} の値であるのに比較すると、ピークとしてはほとんどあらわれぬはずであるのに、全く反対の現象がみとめられた。

この原因については、なお不明であるが、W フィラメントにおける NH₃ の分解が何らかの作用をしているように思われ、原因の解明につとめているところである。

4. 結 言

以上、珪酸系ガラスで検知器セルおよびカラムを試作し、微量の NH₃ の定量をおこなったのであるが、ステンレス鋼のセルおよびカラムでは得られなかつた優れたガスクロマトグラフの作製に満足すべき結果を得た。この方法を活用すれば、炉内雰囲気中の NH₃ 成分のプロセスガスクロマトグラフィーが可能であり、窒化・脱窒反応の追跡に情報を提供することが期待できるが、キャリヤーガスの適用、極微量 NH₃ 成分の測定精度等なお検討すべき事柄が残されていることを付言したい。