ガスクロマトグラフによる鉄鉄中の酸素分析法

鹿島 次郎， 山崎 卓雄*

ガスクロマトグラフを定量系に用いた簡単な装置でアルゴン中溶融法により鉄鉄中酸素分析を行なった。アルゴンキャリアーはガスクロマトグラフならびにガス捕集用に併用し、試料の溶融は市販の高周波燃焼装置（出力 2 kW）を用い半溶融アルミナ質ルツボ中で黒鉛タブレットとともに加熱した。アルゴン中の一酸化炭素の測定は、全量を捕集することなく分取法により捕集を完了するまでその期間中多数回の測定から捕集過程を記録し、そのクロマトグラムから酸素量を求めた。分析時間は 1 試料につき約 15 分であり、定量値の平均偏差は 21.5 ppm のもので ± 1.25 ppm であった。

1 緒 言

溶融法による鉄鋼中酸素分析は一般に真空抽出法が用いられているが、最近不活性ガスによる捕集法の研究が盛んに行なわれるようになり、ベリリウムおよびジルカロイ中の酸素分析の報告^{1)~3)}も見られる。これらの酸素分析法は金属中の微量酸化物を一酸化炭素ガスとして取出し、一度酸化させて炭酸ガスとし、アルカリ性水溶液に吸収させる。そしてそのアルカリ性水溶液の電気伝導度の変化から酸素の定量を行なっているものである。著者らはアルゴンガス捕集法とガスクロマトグラフによる測定の方法で分析の簡易化を計った。すなわち小型の高周波炉により試料を溶融し、アルゴンガスによって発生一酸化炭素をガスクロマトグラフに導入し、その時の一酸化炭素の測定値から酸素分析を行なったものである。この方法の定量値の信頼性ならびに再現性はかなり良好であった。なお、本法は酸素のほかに水素、窒素などの含有ガスも分析できるものであるが、今回は特に酸素だけについて報告する。

2 分析方法

2.1 装 置

分析装置は小型の高周波炉、透明石英管ならびにガスクロマトグラフとから成るもので、その大要は Fig. 1 に示す。高周波炉は国際電気製の鉄鋼中炭素、イオウ分析用燃焼装置 HFT-7 a 型（出力 2 kW，発振周波数 18 Mc）を利用した。

ガスクロマトグラフは柳本製作所製 GCG-100 型を使用した。キャリアーガスには高純度アルゴン(>99.9%)を、吸着カラムはモレキュラシーブ 5A を用いた。この

装置はガスの検出感度が低いので、自動記録計に増幅器を前置してフルスケール 200 μ V とした。

一方、試料からの発生ガス捕集用キャリアーにも高純度アルゴンを用いた。これにはガスクロマトグラフの補償側セル内を通る一定流量のアルゴンを利用し、微量水

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

A: Reducing valve B: Pressure meter
C₁~C₄: Greased tap D: Silica gel tube
E: Thermal conductivity cell F: Flow meter
G: Absorption column H: Fused silica tube
I: Induction coil J: KOH/Mg(ClO₄)₂
K: P₂O₅ L: Alumina crucible M: Sample
S.C.: Gas sampling cock
SV₁~SV₃: Screw valve V: Needle valve

* 早稲田大学鋳物研究所：東京都新宿区戸塚町 1 丁目

分を十分に除いてのちキャリアガスとした。このキャリアガスは透明石英管内を流れ、ガスクロマトグラフ内に装置してある定容積のガス試料採取用特殊コックを通して装置外に流出するようにした。途中の配管は取扱上便利であることを考え、内径 2mm ϕ のステンレスパイプを用い、その連結部分はフッ素樹脂グリースの内張をした真空用ゴム管でつぎ合わせた。

2.2 分析操作

透明石英管内のアルミナルツボに酸洗浄処理を行なったタブレット形黒鉛約 200 mg を入れ、このルツボを炉の加熱コイル中にそう入する。管内を 10^{-2} mm Hg 程度の真空としたのちアルゴンに置換し、アルゴン気流中で約 2000°C、3 分間の空焼きを行なう。赤熱以下に冷却したのち上部のキャップを取り、鑄鉄試料 0.5~1.0 g を黒鉛の平面上に投入して再びアルゴンでふんい気を置換する。微量の空気の混入がないことを確かめてから、キャリア流量を調整して加熱を行なう。試料の溶融に伴ない発生する一酸化炭素および他のガスはキャリアガスで石英管外に搬出される。その一部をガスクロマトグラフに導入し各ガス成分を分離し、一酸化炭素濃度を測定する。測定の方法は加熱開始から捕集完了するまで、キャリアガス中の一酸化炭素濃度の経時変化を測定記録から求め、ブランク値を差引いて計算処理により発生量を求めるものである。Fig. 4 はクロマトグラムの一例であり、これについては後に述べる。

3 実験結果

3.1 予備実験

本実験を行なう前に高周波誘導燃焼装置を改造することなくそのままで使用できれば好都合であると考え若干の実験を行なった。すなわち外径 26mm ϕ の石英ルツボを支持容器とし、そのなかに外径 15mm ϕ 、内径 12 mm ϕ の黒鉛ルツボを入れ、石英ルツボとの間に黒鉛粉末をつめ、台座に乗せて装置の円筒形石英管内にそう入した。管内の空気を真空ポンプで排気し、アルゴンに置換してからその気流中で誘導加熱した。その結果次のことがわかった。(1) 黒鉛ルツボは約 2000°C に熱せられる。(2) 周波数が高いためか粉末自体も徐々に加熱され、多量のガスが継続して発生する。(3) 加熱 3 分後には石英管のパッキング周辺からキャリアガスがもれ始める。また、加熱開始直後のキャリアガス流量は変動が大きく調整が困難であるなどのことから、そのままでは使えないことがわかった。なお、この種の高周波炉使用の上からは溶解方法を改善する必要がある。

われわれは従来の方法と異なった見地から平底の半溶

融アルミナルツボおよびタブレット形状の黒鉛を用いて分析実験を行なった。アルミナは高温で黒鉛ならびに炭化鉄と反応するが、その際に発生する一酸化炭素空実験値が黒鉛ルツボを用いた場合と同程度であるならば使用できると考えた。一方、少量の黒鉛による脱酸素反応の適否については、高周波電界中で溶解した金属試料の場合には盛んに揺れ動くので、反応は十分に進行するものとした。

3.2 空実験値試験

次に空実験値について若干の実験を行なった。用いた黒鉛は 8mm ϕ の分光分析用電極棒から約 2mm 厚の輪切りとしたものを酸蒸気洗浄→純水中煮沸洗浄→乾燥の処理をした。その際の酸は (1+1) 塩酸ならびに濃硝酸を用いた。これは微量の可溶性酸化物および有機化合物を除く目的で行なったもので処理後の黒鉛は脱ガス時間も約 3 分で十分であり、未処理のものに比べ 1/5 以下に短縮された。また、加熱黒鉛から発生する一酸化炭素、水素の空実験値も極微量となった。

Fig. 2 Evolution of carbon monoxide from crucible

- (a) Temp.: 1760~1780°C
Graphite tip 200mg Cast iron 800mg
(b) Temp.: 1520~1540°C
Graphite tip 100mg Cast iron 800mg
(c) Graphite tip alone 200mg

次にこれに鑄鉄試料が加わると、生成した炭化鉄がアルミナルツボと反応するために一酸化炭素の空実験値は増加する。Fig. 2 は溶融温度と空実験値の関係であり、一度脱酸素した試料をそのまま再度溶融して得たものであり、約 5 分経過後からは空実験波高値は一定となる。分析例として Fig. 4 の実例を見ると、一酸化炭素は約 6 分間捕集後に空実験値に到達しており、以後ほぼ一定であるので捕集の完了が判明する。完了時の波高値を全期間一定として処理し、これを空実験値としてあつかうことにした。この量は全一酸化炭素量の 5~15% のもの

であった。また、空実験値は試料の加熱温度によっても異なるが、用いた高周波炉は温度調節ができない関係上黒鉛タブレットを約 200 mg とし、熔融温度を約 1800°C として一連の実験を行なった。鉄試料の重量については熔融温度、空実験値、炉の容量から 1 g 程度が好ましく、従って、追加投入による連続分析は不可能であった。

3.3 一酸化炭素検量線の作成

ガスクロマトグラフによりガス分析を行なうには、一般に各ガス成分を完全に分離したのち、示された面積からその成分の濃度を求める。また、分析条件を厳密に保てば面積の代わりに波高からも求められる。本方法では各回の測定をできるだけ短時間で終了させたいので波高値を用いた。ガス成分の分離が完全でなくても波高値に影響をおよぼさないと考えられる程度のクロマトグラムを得るために、機器の条件を次のようにした。すなわち、キャリアガスは高純度アルゴン(>99.9%)を用い、その流量を 50 cc/min とし、吸着カラムは内径 5mm φ、長さ 50 cm の銅パイプにモレキュラシーブ 5A を充て込んで機内に取付け、恒温そう 80°C、熱伝導セル電流 150 mA、記録計フルスケール 200 μV のもとで一酸化炭素の検量線を作成した。一酸化炭素標準ガス(>99.9%)は高真空中でガラス製定容容器(1.0 cc)に濃度範囲 0.2~0.6% (重量 $2 \sim 8 \times 10^{-6}$ g) の 4 試料をシリコンオイルマノメーター(密度 0.978 g/cm³, 15°C)を用いて採取し、ガスクロマトグラフで濃度と波高の関係を求め、Fig. 3 の検量線を得た。その直線から両者の関係は 0.132×10^{-1} vol %/mm であり、この値は酸素量算出の計算式中で用いた。

3.4 定量方法

Fig. 4 はガスクロマトグラフによる分析記録の一例であり、分析試料は空气中加熱酸化した Table I, No. 6 である。それには水素は記録されていないが、通常の金属試料では水素、窒素、一酸化炭素の 3 成分が記録され同時定量もできる。酸素量の測定方法は、一酸化炭素量から換算によるものである。分析方法は石英製加熱管から流出するアルゴンキャリアの一定量を、小容量の定容容器(1 cc)に約 40 秒ごとに分取し、経過時間による濃度変化をガスクロマトグラフで求めながら、捕集が完了し空実験波高値に達するまで数回以上の測定を行なうものである(Fig. 4)。

経過時間 1~3 分の間はガス濃度の変化が著しいので、ガラス製定容容器(1.0 cc) 3~4 個で別に分取し、記録

Fig. 3 Calibration curve of carbon monoxide
Gas sampling holder: 1.0 cc

Fig. 4 Chromatogram of carbon monoxide and nitrogen of No. 6 sample summarized in Table I

Chart speed: 2 in/min, Full scale: 10 in

① Sampling noise ② Nitrogen
③ Carbon monoxide

Fig. 5 An example of measurement of total area of carbon monoxide in chromatogram, as shown in Fig. 4

* Carbon monoxide in argon stream sampled by 1.0 cc containers, made of hard glass

終了後にあらためてそれぞれの一酸化炭素濃度を測り、各分取時間の箇所へ波高値を記入する。そしてクロマトグラム中の一酸化炭素ピークを結び、空実験波高値より上部の面積 (Fig. 5) をプランイメーターではかり、次式により酸素量を求めた。なお、空実験波高値については十分に小であるので Fig. 5-a, b を底とし上部の面積を求めた。

$$\text{一酸化炭素(cc)} = A \times \frac{c}{h} \times v \times f \times \frac{1}{c'} \times \frac{1}{C_s} \\ = 1.12 \times 10^{-4} \times f \times A$$

$$\text{酸素 (ppm)} = \frac{\text{一酸化炭素 (cc)} \times 714}{W}$$

ここで

A : クロマトグラムの全面積 mm^2

c/h : 一酸化炭素検量線の濃度と波高の関係

$$0.132 \times 10^{-1} \text{ vol \% / mm}$$

v : アルゴン流量 50 cc/min

f : 標準状態の換算係数

c' : ガス採取容器の補正係数 1.16

C_s : 記録紙の送り速度 50.8 mm/min

W : 試料重量 (g)

3-5 本方法の信頼性

本法による定量法からは直ちに酸素量の絶対値を期待することは困難である。従来用いられている常圧定量、減圧定量などの方法は絶対値を求める最良の策である。本法においても検量線作成の際にオイルメーターにより測圧を行なった。分析方法が累積法であって、全量を一度捕集して測定する場合には別に問題はない。しかし、本法のように微分法によるときは多数の測定点間の関係を正確にとらえなければならぬことになる。その定量値が信頼できるものであるかどうか他の方法と比較することにした。今回は金属試料であるので加熱酸化させ、増量分をてんびんで求めてもその酸素量をはかることができる。そこでガスクロマトグラフ法と自動てんびんによる重量法のそれぞれの酸素量と比較して見た。

供試試料は次のように調製した。すなわち、ネズミ鉄板からほぼ同一重量の小片を数個削り取り、表面をエメリー紙 #1 まで仕上げたのち四塩化炭素を用いて洗浄し、重量をはかった。これら試料は約 500°C に予熱した上部開放のルツボ炉中のタンマン管に一度に入れ、急速加熱して約 520°C に保持し、保持時間を 5~30 分と変えて酸化物を生成させ、炉から取出すると直ちに空冷した。

Table I は各試料の酸化増量を示すものであるが、てんびんの感度が不足しているため、増量の詳細を知ることにはできなかった。Fig. 6 はガスクロマトグラフ法で測定した結果であり、酸化増量と加熱保持時間は直線関係を示した。また、同図中で 0 分の示す酸素量は加熱処理以前の試料中に含まれた酸化物の量であり、各試料同一量であると考えるとき、二方法の関係は Fig. 7 のとおりであった。

Fig. 7 中、試料 No. 1, 3, 5 のものについてはてん

Table I Oxidizing treatment of cast iron

Sample No.	Heating time (min)	Weight (mg)		Formation of ferrous oxide (B-A)	
		Original (A)	After oxidation (B)	Weight (mg)	Oxygen content (ppm)
1	5	718.3	718.4	0.1	139
2	10	670.1	670.2	0.1	149
3	15	693.0	693.1	0.1	144
4	20	782.1	782.3	0.2	256
5	25	869.4	869.6	0.2	230
6	30	733.5	733.8	0.3	409

Samples were heated at a temperature of $520\sim 540^\circ\text{C}$ reached in about 2 minutes.

The sensitivity of chemical balance was 0.1 mg in minimum weight.

Fig. 6 Determination of oxygen by the gas chromatograph method. Test pieces is summarized in Table I

Fig. 7 Correlation of the proposed method and a chemical balance method

† Inert fusion-gas chromatograph method

びんでははかれなかったが、他の 3 試料をもとに直線則から求めると 0.05, 0.15, 0.25 mg となり、この関係により比較を試み、Fig. 7 に示した。このように重量法

Table II Reproducibility test of oxygen in cast iron

Sample No.	Oxygen (ppm)	Mean deviation (ppm)	Materials	Chemical composition (wt %)					
				C	Si	Mn	P	S	Cr
T-8	15		White cast iron	3.22	2.23	0.45	0.06	0.022	
	16								
	16								
	17								
	Mean 16	±0.5 ₀							
T-9	5.0		White cast iron	3.15	3.05	0.43	0.07	0.013	0.12
	4.9								
	5.4								
	4.9								
	Mean 5.0 ₅	±0.1 ₇							Mo 0.94
T-10	4.7		Niresist cast iron	2.93	2.80	1.65	0.12	0.018	2.95
	5.8								
	5.4								
	5.9								
	Mean 5.4 ₅	±0.4 ₀							Ni 13.8 Cu 1.03
T-11	21		Ductile cast iron†	3.45	2.26	0.30	0.143	0.040	
	20								
	21								
	24								
	Mean 21.5	±1.2 ₅							
T-12	6.9		Ductile cast iron†	3.14	2.50	0.75	0.081	0.014	0.185
	7.3								
	7.3								
	7.7								
	Mean 7.3 ₀	±0.2 ₀							Cu 0.402

† Ca-Sg cast iron

と比較することでは絶対値を求める手段としては適切ではないが、比較値を得る目的からは本法の値も十分信頼できることがわかった。

3.6 再現性試験

前述のようにガスクロマトグラフ法は金属中のガス分析法として優秀な方法であることがわかった。しかし、実際の鑄鉄試料中にはケイ酸、アルミナのように分解のやや困難な介在物があり、その量も少なくない。しかし、それらの分解が完全に行なわれるものかどうかは不明であり、不完全な場合には値のバラツキを与えることとなる。一方、分析試料の表面処理の問題も定量値に影響を与えるものである。これに対してはバフ研磨後アルコール溶液中での電解研磨処理ならびにアルコール洗浄の方法なども考えられる。しかし、実際の現場分析としてはそのような複雑な手数を掛けることはあまり望ましくなく、エメリー仕上げの程度ですませたい。これにはすりきず中に研磨粉が飛び込む危険があり、従って、その影響が多少加わることになる。いずれにしても真値を得る手段はたいへんむずかしいことである。そこで今回はその問題にふれることをさけ、エメリー研磨だけで実験を行なった。これには研磨後バフ布だけで強く表面をこすり、粉末を除くことにした。エメリーは 3, 1 およ

び 0/2 の 3 種類を使い、それぞれの酸素量を定量して見た。その結果は 19.6, 29.2, 20.4, 18.1 および 55.3, 16.3 ppm となり、最初のものが比較的良好であった。この処理により 白鑄鉄試料を用い再現性試験を行なった。

Table II は 5 種類の鑄鉄についての再現性試験の結果を示すものである。この結果から定量値の偏差は酸化物の偏析の影響もはいつているものと考え、この処理でも比較値を求める現場分析法としてはさしつかえないことがわかった。

金属中の酸素分析にガスクロマトグラフを主体とした分析方法が十分可能であることがわかったので逐次装置の改良、定量方法の改善、測定精度の問題に関して研究を継続し、後日報告するつもりである。

文 献

- 1) P. Elbling, G. W. Goward : *Anal. Chem.*, **32**, 1610 (1960).
- 2) C. V. Banks, J. W. O'laughlin, G. J. Kamin: *ibid.*, **32**, 1613 (1960).
- 3) S. Kallmann, F. Collier : *ibid.*, **32**, 1616 (1960).
- 4) 柳沢三郎, 関 道治: 本誌, **8**, 810 (1959).

☆

Determination of oxygen in cast iron by the

gas chromatograph method. Jiro KASHIMA and Takuo YAMAZAKI (The Castings Research Laboratory of Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo)

The gas chromatography was used for determination of oxygen in cast iron. Carbon monoxide and other gases evolved from the molten sample were swept with argon from an extraction system, and were separated in each by the gas chromatography. The amount of oxygen was obtained from the amount of carbon monoxide estimated. The cast iron sample was fused with graphite

tablet in a semi-sintered alumina crucible in a high frequency combustion apparatus.

The values obtained by the proposed method were compared with those by the gravimetry on the cast iron samples oxidized by heating for formation of 50~400 ppm of rust. Values by both methods were linearly related. A routine precision of ± 0.17 ppm was obtained on oxygen of white cast iron with concentrations as low as 5.0 ppm.

(Received Sept. 17, 1962)

抽出比色による高圧ボイラー給水中の超微量シリカの定量*

園 欣 弥 , 渡 辺 寛 人 , 光 上 義 道**

ケイモリブデン青と高分子量アミンの錯体を水層からクロロホルム層へ抽出し、これを比色する Sonnenschein によって見いだされた方法を検討し、最適条件を見だし、これにより高圧ボイラー給水中の超微量シリカを定量することを試みた。ケイモリブデン青と錯体をつくる各種アミンについて、それらの抽出性およびクロロホルム中での安定性を調べた結果、ポリオキシエチレンラウリルアミンが最適であることが判明した。分析操作は次の手順による。硫酸酸性モリブデン酸アンモニウム溶液を試水 200 ml に加え、ついでシュウ酸を加えたのち、シュウ酸第一スズを主成分とする還元溶液でケイモリブデン黄をケイモリブデン青に還元する。この発色した溶液を分液ロットに移し、アミン溶液とクロロホルムを加えたのち抽出する。計3回抽出操作を行なったのち、これを 50 mμ のセルに移し、波長 750 mμ を用いてその吸光度を測定する。

本法によりシリカ濃度 3 ppb まで定量できることを確認した。シリカ濃度 3 ppb における 95% 信頼限界の範囲は 3 ± 0.23 ppb である。

1 緒 言

技術革新に伴い超臨界圧ボイラーが実用化され、また、諸製造工業が高度化されたことによって、超純水と呼ばれる高純度の純水の需要が飛躍的に高まってきた。

高圧のボイラーにおいては水中に含まれる微量成分の管理が運転上、重要な問題であって、そのためには適確な分析方法を確立しておく必要がある。

高圧ボイラー給水中の不純物として問題となるものは主として鉄、銅、シリカ、溶存酸素などであるが、許容濃度制限値はボイラーの高圧化とともにきびしくなり、新鋭火力発電所のボイラー給水では、シリカの濃度は 10 ppb 以下が要求される。本報においては、従来の方法では困難であった 10 ppb 前後の超微量のシリカの定量

法について検討した結果を報告する。水中のシリカの定量法として重量法¹⁾、モリブデン黄あるいは青による比色法¹⁾²⁾、ポーラログラフ法³⁾⁴⁾、ケイ光法⁵⁾、抽出比色法⁶⁾などがあり、いずれもすぐれた実用的な方法であるが、感度の点で 10 ppb 以下のシリカの定量法としては採用することが困難である。また放射化⁷⁾による方法もあるが、現状では実用性の面でむずかしい。Sonnenschein⁸⁾はケイモリブデン青とポリオキシエチレンラウリルアミンの化合物をクロロホルムで抽出する方法によって比色定量を試みている。本報では種々のアミンとクロロホルムを用いてケイモリブデン青の抽出性と安定性を調べ、さらにボイラー給水中の超微量シリカの定量法に利用することを検討した。

2 装置および試薬

2.1 装 置

吸光度の測定には島津製 Q R-50 型光電分光光度計を

* 水中の超微量成分の定量 (第1報)

** 神鋼フェウドラー株式会社水処理部研究課：神戸市葺合区脇浜町1丁目