研究報告

マグネシウム中の水素分析法*

渡辺 哲男**・黄 燕清***・小松 龍造****

Determination of hydrogen content in magnesium*

UDC 543 : 669.721 : 546.11

WATANABE Tetsuo**, HUANG Yen C*** and KOMATSU Ryuzo****

Several methods for determining the hydrogen content in magnesium have been adopted so far. However, the results of earlier investigations show a poor agreement due to the difficulty of analysis resulting from the nature of magnesium itself. The main difficulty in this sort of work, arises from the high vapor pressure of magnesium at higher temperatures. Magnesium vapor causes contamination of a vessel and reabsorption of hydrogen evolved from a sample may occur.

Present investigation was carried out by three different methods in order to extract hydrogen from magnesium samples. They are vacuum fusion, vacuum evaporation, and vacuum extraction of a sample sealed in palladium tube or in thin iron foil. The determination of the amount of hydrogen evolved from the magnesium sample was carried out with an ordinary gas analyzer. Among those three methods, the method of vacuum extraction with a sample sealed in palladium tube showed the highest reliability in determining the hydrogen content in magnesium.

Magnesium produced by the Pidgeon process contains about 18 to 22 cc of hydrogen per 100 grams of magnesium.

(Received October 27, 1975)

1. 緒 言

金属中のガス分析法は現在真空溶融法^{1),2)}をはじめとして多くの分析法が開発されており、それぞれの目的に応じた分析法を選択採用しうる現状にある。しかしながら、これらの方法の適用範囲はいずれも比較的低い金属に限られており、蒸気圧の高いマグネシウム、亜鉛およびアルミニウムなどに対しては不適当な方法である。

マグネシウムおよびマグネシウム合金の水素分析法の確立を目的とした先駆的研究報告としては Bobalek³⁾, Sokol'skaya⁴⁾ および今林⁵⁾ 等のそれをあげうる。Table 1 に各々の研究者の分析方法およびその結果を示す。Bobalek³⁾ の真空溶融法では、試料は高周波で加熱され、その際に生じたマグネシウム蒸気は反応管内に内蔵した磁性管で捕集するという工夫をしてある。しかしなが

ら、真空溶融法の場合、反応管内に飛散して付着したマグネシウム蒸着膜による水素の吸収と吸着水分の副反応による分析精度の低下と、反応管内のマグネシウムの除去、連続的な試料の分析およびルツボ、反応管の脱ガスの諸操作等に難点がある。

イオン衝撃法³⁾ による問題点は、ブランク値が比較的高いことと、ブランク値が変動することなどがあり^{3),6)}、これが必然的に分析精度の低下をもたらす。

今林等⁵⁾ はアルミニウムおよびマグネシウム試料を鉄パイプ製のカプセルに封入して分析を行ない、比較的安定した分析値を得ているが、分析操作は180分と長時間を要した。

以上のことから、本研究では水素分析が特に困難とされている高蒸気圧のマグネシウムおよびマグネシウム合金について、1)真空溶融法、2)蒸発法、3)試料のパラジウムおよび鉄カプセル封入による真空抽出法で分析を行

* 軽金属学会第45回秋期大会(48-11)にて発表した。

** 東海大学教養学部(平塚市)。Faculty of Humanity and Culture, Tokai University (Hiratsuka)。

*** 東海大学工学部(平塚市)。Faculty of Engineering, Tokai University (Hiratsuka)。

**** 古河マグネシウム㈱(小山市)。Furukawa Magnesium Co., (Oyama)。

Table 1 Hydrogen content of magnesium.

H ₂ content (cc/100g Mg)	Investigators	Extraction method	Extraction temp. (°C)	Extraction time (min.)
25.8 24.6 22.4	Bobalek ³⁾ and Shrader 1945	Vacuum extraction He extraction Electrical extraction	650—750 750	
17.9 19.5 20.2	Sokol'skaya ⁴⁾ 1961	Vacuum extraction " "	liquid " "	
20.3 22.2 21.5	Mamoru Imabayashi Kohei Tomita ⁵⁾ Harero Iwamura 1965	Vacuum extraction by Fe capsule	550 600 630	180 180 180

ない。その水素分析法を確立することを目的とした。

2. 水素分析法

2.1 真空溶融法

2.1.1 実験方法

真空溶融法は液相からのガス抽出法であるが、マグネシウムの蒸気圧が高いことから、抽出温度をできるだけ低くするために、錫浴による真空溶融抽出法を試みた。

試料からのガス抽出法は従来の方と全く同じであり、抽出ガスはパラジウム管を循環させ、水素と他のガスを分離し、定容測圧によって水素を定量した。分析装置を **Fig. 1** に示した。その操作については省略する⁷⁾。

実験に供したマグネシウムは Pidgeon 法⁸⁾ によって製造された 1 kg のインゴットで、純度 99.94 % のものである。分析に使用したインゴットは製造後 1 年以内のものである。分析試料はインゴットからカッターで切り出し、その表面を 0/2~0/6 エメリー紙で研磨し、トリクレンおよびアルコールで洗浄した。

ガス抽出温度は、380, 500, 600, 650, 1,100 および 1,120°C で行なつた。抽出時間の設定は測定系内の圧力

上昇が急激に低下する時間を採用した。

2.1.2 実験結果および考察

実験結果を **Table 2** に示す。試料は錫箔に包んで錫浴中に投下した。これはマグネシウムの比重が錫に比べて小さいためにマグネシウム試料が錫浴面に浮遊することを防止するためである。

抽出温度が同一の場合、試料重量の多いほど水素分析値は低下しており、また 13.3 cc/100g Mg から 465 cc/100g Mg と大きく変化している。さらに抽出温度が高いほど抽出時間が長くなっている。その原因については 2.2 項の考察から推定できる。

2.2 蒸発法

2.2.1 実験方法

蒸発法はマグネシウムを真空中で蒸発させて気相とし、これより含有ガスを抽出するという考え方であるが、この方法によると、吸着ガス、ピンホール中のガスおよび溶解ガス、および化合したガスも全部抽出できる利点がある。しかし同時にマグネシウム蒸着膜の抽出ガスの吸着吸収と、マグネシウム蒸着膜による副反応も起こりうる。これらの相互関係と、分析精度の信頼性を検討することを目的として実験を行なつた。

試料および試料の調製は 2.1.1 と同様である。実験は加熱炉を固定した場合と、それを逐次上方に移動する方法について行なつた。

後者は反応管に付着したマグネシウム蒸着膜に吸着したガス量の多寡を定性的に把握することを目的とする。抽出温度は、炉を固定した場合では、500, 600 および 700°C、炉を移動する場合では、700°C であつた。ルツボの脱ガスは 850°C で 3 時間行ない、炉を移動する場合には炉を上部に移動しながら脱ガスと blank 試験を行ない、試料投下直前に下部へ移動し、投下 60 分後に再び炉を上部へ移動させた。抽出終了時間および抽出ガスの定量は前述の通りである。

Fig. 1 Apparatus for determining gases in metals.

Table 2 Hydrogen content in Mg by vacuum fusion method.

Sample No.	Sample weight (g)	Ext. temp. (°C)	Ext. time (min)	Mg film	Hydrogen (cc)	H ₂ cc/100g Mg	H ₂ w/o	H ₂ /all extraction gas (%)
1	0.171	380	40	none	0.0788	44.7	0.0040	86.8
2	0.1678	"	30	"	0.0693	41.3	0.0037	89.1
3	0.1435	"	"	"	0.0553	38.5	0.0035	90.8
4	0.1259	"	"	"	0.0549	43.6	0.0039	92.1
5	0.1220	"	35	"	0.0444	36.4	0.0033	92.9
6	0.4448	380	40	"	0.0861	19.4	0.0017	91.9
7	0.2806	"	30	"	0.0437	15.6	0.0014	94.7
8	0.3086	"	"	"	0.0461	14.9	0.0013	95.0
9	0.2341	"	"	"	0.0516	22.0	0.0020	94.2
10	0.3170	"	"	"	0.0422	13.3	0.0013	97.7
11	0.1536	390	35	"	0.044	28.9	0.0026	91.1
12	0.1661	380	40	"	0.0905	54.5	0.0049	93.9
13	0.1534	"	30	"	0.0896	58.4	0.0053	90.4
14	0.1489	"	35	"	0.0411	27.6	0.0025	95.5
15	0.1389	"	65	"	0.0977	70.3	0.0063	96.2
16	0.0397	500	60	observable	0.1572	396.0	0.0356	82.1
17	0.0560	600	"	"	0.1363	243.0	0.0219	97.7
18	0.0513	650	"	"	0.0399	78.0	0.0070	97.5
19	0.1118	1,120	150	"	0.5202	465.3	0.0419	96.1
20	0.1063	1,100	"	"	0.4275	402.2	0.0362	88.8

19, 20: Induction heating

2.2.2 実験結果および考察

炉を移動した場合の分析結果と試料重量との関係を図示すると **Fig. 2** のようになる。図にみるように試料重量が増加すれば、抽出水素量が急激に減少する。

その原因として考えられることは、第1にマグネシウム蒸着膜による多量の水素吸収である。これは炉を固定させた実験において証明できる。すなわち **Fig. 3** に示すように炉を固定した場合の (—○—○—) 抽出曲線はスムーズであり、60分で定常状態に達するのに対し、炉を移動させた場合ではいずれも炉を移動させたところ

で、抽出曲線に折点が見られる。そうして抽出水素量が炉を固定した場合に比べ各々 50% も増加している。Sol'skaya⁴⁾ はマグネシウム蒸着膜は 2000 cc/100g Mg まで水素を吸着すると述べている。この結果はマグネシウム蒸着膜が多量の水素を吸着しうる事実を証明している。分析試料の増加と共にマグネシウム蒸着膜が拡がり、これにより多量の水素が吸着されることから **Fig. 3** の結果ならびに水素分析値が分析試料の増加と共に減少

Fig. 2 Hydrogen content in Mg by hot extraction method (Furnace is moved). **Fig. 3** Extraction curves for hot extraction method at 700°C (figures show cc/100g Mg).

するという実験結果を説明できる。しかしマグネシウム中に水素が 100 cc/100g Mg 以上も多量に含有されている実験結果は Table 1 に示した従来の研究者の測定結果と著しく相異なる。

その原因として考えられることは、石英反応管に吸着した水分とマグネシウム蒸着膜の副次反応である。蒸発したマグネシウムは反応管壁の水分と下記のような反応を起こすものと考えられる。

マグネシウムを含むアルミニウム合金と水蒸気の反応は Eborall および Ransley⁹⁾ によって研究がなされ、(1) 式の反応生成自由エネルギーは、

$$\Delta F = -88,250 + 22.27 T \quad (4)$$

で示される。また Kubasiewicz¹⁰⁾ によれば(3)式のそれは、

$$\Delta F = -11,000 + 24 T \quad (5)$$

で示され、反応管に吸着した水分がマグネシウムと反応することは充分にありうる。

以上のようにマグネシウムを蒸発して気相とし、それより水素ガスを抽出するという積極的な方法ではむしろ多くの分析誤差を生じ、従来の研究者の研究結果と大きく異なる分析結果が得られた。

2.3 カプセル法

マグネシウム中の水素は 2.1 の錫浴による真空抽出法によっても、2.2 の蒸発法によっても正確には分析できなかった。この原因はマグネシウム蒸着膜による水素吸収と、反応管内に吸着した水分との副次反応によるものであることが明らかになった。これを防止するために、マグネシウム試料をカプセルに封入して分析を行なうことを試みた。

カプセルの材料としては、パラジウム (0.15 mm ϕ , 10 mm ϕ と 0.2 mm ϕ , 6mm ϕ と鉄箔 (0.05 mm ϕ) を用いた。パラジウムカプセルを採用した理由は、水素透過度が早く、0.15 mm ϕ のパラジウムパイプは容易に入手でき、かつその加工も容易であるという利点からであるが、Pd-Mg 2 元系状態図¹¹⁾にみるように、本 2 元系合金の共晶温度が 540 $^{\circ}\text{C}$ であることからマグネシウムの融点以下の固相でしか水素を抽出できない。一方、鉄の水素透過度はパラジウムに比べて遅いが、薄箔にすることと、マグネシウムとの反応がないことから抽出温度を上げることによって抽出時間を短縮することができる。

2.3.1 実験方法

2.3.1. (a) パラジウムカプセル法

試料より抽出したガスの分析法は前述の通りである。また使用した分析装置は前述の Fig. 1 の反応管の部分

Fig. 4 Detailed drawing of reaction tube.

を Fig. 4 に示すように改良した。

試料は旋盤により dry turning で 5 mm ϕ の丸棒とし、適当な長さに切断し、トリクロロエチレンおよびアルコールで洗浄し、秤量後パラジウムパイプに挿入し、両端を 2 回折り曲げて密封してカプセルを作った。パラジウムパイプは、予め 850 $^{\circ}\text{C}$ 、 1×10^{-4} Torr 程度の真空下で 1 時間脱ガスを行なった後 30 ~ 35 mm に切ったものである。

上述のようにして作製した試料を最初は反応管挿入口付近に置き、ついで全系の排気を行なった。また反応管に吸着した水分の除去を目的として、反応管を 800 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間脱ガスした。ついで反応管の温度をガス抽出温度に保持し、全系のリーク試験を行なう。全系の圧力上昇が 30 分間で $2 \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr 内に到達したならば、カプセルの blank 試験を行なう。ついで、試料の分析を行なう。カプセルの移動のために、一緒に封入した釘を外から磁石で、試料挿入口付近から反応管の中心部に移動させる。加熱炉はその都度右側に移動させておく。分析終了後の試料は同様な操作によって挿入口の反対側に集められる。

ガス抽出量はガス溜に捕集したガス圧を 10 分毎にマクレオード計で測定する。抽出ガスの圧力上昇が、ほぼ blank の上昇率と等しくなった点を抽出終了点とする。ガス溜に捕集したガスの分析は前述の錫浴法、蒸発法の場合と同様である。

2.3.2. (b) 鉄カプセル法

試料の作製、実験方法は共にパラジウムカプセル法と同一であるが、パラジウムの場合と異なる点は、カプセルの脱ガス時間、カプセルの作製の 2 点である。すなわち鉄カプセルの場合、脱ガスは温度 900 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間行なった。またカプセルに試料を封入する場合、spot welder を用いて試料を封筒状に密封した。

2.3.2 実験結果および考察

2.3.2. (a) パラジウムカプセル法

パラジウムカプセル法による分析結果を Table 3 お

Table 3 Hydrogen content in Mg by Pd capsule method.

(1) Extraction temperature 500°C, Pd capsule (0.20 mmt, 6.0 mmφ)

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100 Mg)
604.8	4.6, 14.8	70	19.1
515.7	5.0, 13.4	70	23.6
389.3	4.8, 8.5	60	18.5
335.2	4.8, 8.1	60	19.3
196.4	5.0, 4.6	60	18.9
166.3	4.6, 4.2	70	17.6

(2) Extraction Temperature 500°C up Pd, capsule (0.2 mmt, 6.0 mmφ)

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Temp. (°C)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100 Mg)
*507.5	5.5, 13.2	570	30	19.9
*496.4	5.5, 13.0	600	70	18.8
*375.7	4.6, 8.6	525	50	21.3

*: capsules were broken

(3) Extraction Temperature 400°C, Pd capsule (0.15 mmt, 10.0 mmφ)

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100 Mg)
1,048.9	8.6, 11.5	180	17.3
568.6	8.6, 8.0	150	10.8
330.9	8.6, 3.8	150	15.8
240.0	12.0, 0.8	90	11.9

(4) Extraction Temperature 500°C, Pd capsule (0.15 mmt, 10.0 mmφ)

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100 Mg)
1,054.3	8.7, 13.1	80	24.1
968.3	9.0, 8.5	60	19.3
760.6	9.0, 6.5	60	18.9
708.1	12.5, 2.2	60	20.0
572.1	9.0, 5.0	60	19.2
1,358.1	8.7, 4.6	80	18.5
262.3	8.6, 3.5	70	20.4
134.2	4.0, 3.5	70	21.2

よび Fig. 5 に示した。

以下パラジウムカプセルを用いてマグネシウム中の水素分析を行なった結果を整理し、抽出温度および抽出時間について考察を行なう。抽出温度は520~600°C。500°Cおよび400°Cの3つのケースについて行なったが、520~600°C (Table 3-(2)) の温度で抽出した場合には、いずれもパラジウムカプセルとマグネシウムが反応して破壊したが、水素分析値に異常増加がないことから、マグネシウム蒸気による影響が少なかったものと思う。

(1) 抽出温度について

抽出温度の相異は抽出速度を支配する。このために同じ厚さのパラジウムカプセルを用いて抽出温度を400、500および520°Cに設定してその抽出曲線を求めた。その

Fig. 5 Hydrogen content in Mg by Pd capsule method.

結果を **Fig. 6** に示す。図にみるように抽出ガスの上昇は500℃では40～50分で定常状態に達し、抽出が終了するのに対し、400℃では150分に到つても定常状態に到達しない。その結果として Table 3-(3) にみるようにいずれも水素分析値が低い結果を示している。また 520℃で抽出しても、500℃のそれとほとんど相異しない。Pd-Mg 合金の共晶温度が540℃であることから、パラジウムカプセルを使用した場合、抽出温度は500℃が適当であると思われる。

(2) 抽出時間について

抽出時間を支配する因子として考えられるのは、カプセル材のパラジウムの肉厚と、試料の形状であろう。肉厚 0.15 mmt と 0.20 mmt のパラジウムを比較した場合前者の方が5～6分程度抽出時間が短縮できる。

試料の形状による影響は、試料の厚さおよびその表面積の相違によることが考えられる。試料の厚さを 0.8 mm と 3.5 mm にした場合では、同一抽出温度でも後者が抽出時間で約10分程度長くかかっている。

以上のことから、0.20 mmt, 6.0 mmφ のパラジウムカプセルを使用してマグネシウム中の水素を分析する場合、1) 抽出温度は500℃, 2) 抽出時間は40～50分が適当であると思われる。

また分析後の試料では、カプセルおよび試料に残存している水素はほとんどないことを確認した。試料重量と分析結果との間には Fig. 5 にみるように、試料重量と

無関係に 20 ± 2 cc/100g Mg の結果が得られている。この結果は Table 1 の従来の研究者と同じ結果を示している。

2.3.2.(b) 鉄カプセル法

鉄カプセル法による各抽出温度における分析結果を **Table 4** および **Fig. 7** に示した。分析値は、17～20 cc/100g Mg の範囲にまとまっている。

以下、鉄カプセルを使用した場合の抽出温度および抽出時間の条件設定について述べる。

(1) 抽出温度について

Fig. 8 は鉄カプセル法における抽出温度の相異による水素収率を比較したものである。水素収率はパラジウム

Fig. 7 Hydrogen content in Mg by Fe capsule method.

Fig. 6 Hydrogen extraction curves for different extraction temperatures (Capsule; Pd 0.15 mmt, 10 mmφ).

Fig. 8 Comparison of hydrogen yield for different extraction temperatures (Capsule; Fe).

Table 4 Hydrogen content in Mg by Fe capsule method.

(1) Extraction Temperature 500°C

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100g Mg)
582.5	9.0, 5.3	98	16.6

(2) Extraction Temperature 600°C

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100g Mg)
698.9	9.1, 6.1	30	18.4
*612.6	9.0, 5.5	30	19.7
577.9	9.1, 5.2	35	17.8
465.0	8.5, 4.8	40	20.1
452.0	9.1, 4.0	25	17.8
367.3	9.1, 3.3	25	17.3

(3) Extraction Temperature 700°C

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100g Mg)
449.9	8.5, 4.7	25	21.2
433.8	8.9, 2.1	25	17.1
432.5	8.9, 2.2	25	16.9
*408.2	8.5, 4.3	20	20.6

(4) Extraction Temperature 800°C

Sample Weight (mg)	Diameter, Length (mm)	Ext. Time (min)	Hydrogen Content (cc/100g Mg)
645.8	8.8, 6.2	15	18.1
*588.2	8.8, 5.7	13	18.4
*560.7	8.8, 5.4	5	19.1
334.1	8.8, 3.2	15	16.9
*315.1	8.9, 3.0	11	18.1

*: capsules were broken.

カプセル法と同様に抽出温度を上昇させると、抽出時間は短縮するが、鉄カプセルの blank 値が徐々に上昇し、800°Cでは全抽出ガスの10%にも達する。鉄カプセルは鉄箔の包みの回りを点溶接で密封しているために、完全密封が困難なためにマグネシウム蒸気の漏洩する恐れがある。Table 4 にみるごとく分析値には特異性はないが800°Cでの抽出ではほとんどのカプセルが破壊している。

以上のことから、本実験で使用した鉄カプセル (0.05 mmt) の場合、抽出温度は600~700°Cが適当であろう。

(2) 抽出時間について

本実験でカプセル用に使用した鉄箔の厚さは、0.05 mmt だけであつた。よつて鉄箔の厚さの相異による抽出時間の比較は行なえなかつた。透過量は同一材質では

厚さに逆比例するため、厚いものほど抽出時間を必要とする。

また同一温度における試料重量の相異による抽出時間の比較を450 mg と 700 mg の2個の試料について行なつてみた。その結果、水素収率95%までの所要時間は後者が約10分長くかつた。

以上の結果から、鉄カプセル法 (0.05 mmt) では抽出温度が600~700°C、抽出時間は約30分が適当であろう。

鉄カプセル法の場合、分析結果はパラジウムカプセル法のそれに比べて1~2 cc/100g 低い値が得られている。この原因としては鉄カプセルの場合、点溶接によつてカプセルを密封したために、点溶接時鉄箔に酸化膜を形成し、抽出水素がその酸化膜の還元消費されること

により分析結果が低くなったものと考えられる。

3. マグネシウム中の水素分析に関する総括的考察

マグネシウムおよびマグネシウム合金中の水素分析法としては、前述したように、真空溶融法^{3),4)}、イオン衝撃法³⁾およびカプセル法⁵⁾による報告があるが、それらの研究結果の問題点は既に指摘した通りである。本研究では前述のように真空溶融法、蒸発法およびカプセル法の3方法によって実験を行なった。

錫浴によるマグネシウム中の水素分析においては、マグネシウム蒸着膜の発生を防ぐために、マグネシウムの蒸気圧の低下を期して抽出温度を低くした。しかしそれによって新たに抽出不完全という問題を提起した。また蒸発法においては、マグネシウム蒸着膜の水素吸収および反応管壁の吸着水分との副反応によって再現性のある分析結果を得ることはできなかった。

これらの結果から、マグネシウムの蒸気を反応管内に付着させない工夫として、試料をカプセル中に封入して分析する方法を考えた。この場合のガス抽出は、液相あるいは固相の2方法が考えられるが、今林等⁵⁾の研究報告では固相の場合が報告されている。カプセル材としては、鉄(0.10～0.15 mmt)を使用しており、抽出温度は600～630℃、抽出時間は180分である。

本実験は抽出時間の短縮を考え、金属中で特に水素拡散速度の早いパラジウムと、マグネシウムと反応しない鉄箔(0.05 mmt)をカプセル材に選んだ。

分析結果はパラジウムカプセルでは、 20 ± 2 cc/100g Mgとなり、他の研究者の値と一致した。また抽出時間も抽出温度500℃で、40～50分である。これは今林等⁵⁾の場合に比べて、抽出温度が低いにもかかわらず抽出時間は $\frac{1}{3}$ である。また鉄カプセルを使用して液相での抽出を行なった。この場合、抽出温度が600℃以上では抽出時間にほとんど相異はない。抽出温度600～700℃では抽出時間30分と、パラジウムカプセルに比べて10～20分短縮できる。しかしながら、カプセル材の入手の容易さ、脱ガス操作、カプセルの製作および分析結果等を比較検討してみると、鉄カプセルはパラジウムカプセルに比べて問題が多いように思われる。

このようにカプセルを用いるマグネシウム中の水素分析法は真空溶融法^{3),4)}およびイオン衝撃法³⁾に比べて次のような利点がある。

- 1) 反応管内にマグネシウム蒸気が付着しないことからマグネシウム蒸着膜による水素吸収という心配がない。
- 2) マグネシウム蒸気に対する考慮が全くいらないことから装置が簡単であり、分析操作も容易である。

3) カプセル材の選択、あるいはカプセルを薄くすることによって、カプセル法の欠点である抽出時間の短縮が可能。

4) カプセル材を充分脱ガスして、blank値を低下させる。

5) 抽出時間が短いこと、および分析操作が簡単なことから、試料の連続的な分析が可能となり、分析能力が向上する。

以上のようなことから、マグネシウム中の水素分析を行なう場合、カプセル法が最も秀れた分析方法であると思われる。

4. 結 語

マグネシウム中の水素分析法を確立することを目的として、種々の実験方法で分析を行ない、以下のような結果を得た。

- 1) 真空溶融法および蒸発法によってマグネシウム中の水素分析を行なう場合、抽出不完全、マグネシウム蒸着膜の発生などを生じ、マグネシウム中の水素分析法としては、不適当である。
- 2) パラジウムカプセル(0.20 mmt, 6.0 mm ϕ ; 0.15 mmt, 10.0 mm ϕ)を用いてマグネシウムの水素分析を行ない、 20 ± 2 cc/100g Mg(試料数40の平均値)の結果を得た。
- 3) パラジウムカプセルを用いてマグネシウムの水素分析を行なう場合、抽出温度は500℃、抽出時間は40～50分が適当である。
- 4) 鉄カプセル(0.05 mmt)を用いてマグネシウムの水素分析を行ない、 $17 \sim 20$ cc/100g Mg(試料数20の平均値)の結果を得た。
- 5) 鉄カプセル(0.05 mmt)を用いてマグネシウムの水素分析を行なう場合、抽出温度は600～700℃、抽出時間は約30分が適当である。
- 6) 本実験における抽出時間は、パラジウム、鉄カプセル共に大体40～50分で充分であり、今林等の論文⁵⁾に報告されている(抽出時間600～630℃、抽出時間180分、カプセル：鉄(0.10～0.15 mmt))よりも抽出時間が約 $\frac{1}{3}$ に短縮できた。

謝辞

本論文をまとめるに際し、有益なご討論をいただいた岩村舜郎博士および東海大学工学部多田政義助教授に深く感謝致します。

また実験試料作成など、さまざまな御配慮をいただいた古河マグネシウム(株)伊藤茂氏に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 池田, 鹿島, 須藤: 分析化学, **16**(1967), 135.
- 2) M. A. Sloman, C. A. Harvey: J. Inst. Mets., **80** (1951), 391.
- 3) E. Bobalek, S. A. Shrader: Ind. Eng. Chem. Ana. Ed., 17-9 (1945), 544.
- 4) L. I. Sokolskaya: "Gases in Light Metals" Pergamon Press, (1961).
- 5) 今林, 富田, 大内, 岩村: 軽金属, **15** (1965), 305.
- 6) 岩村: 日本金属学会誌, **7** (1943), 508.
- 7) 柳沢, 井樋田, 加藤, 阿部: 分析化学, **15** (1966), 1277.
- 8) L. M. Pidgeon: Trans. AIME, **59** (1944), 363.
- 9) R. Eboral, C. E. Ransley: J. Inst. Mets., **71** (1945), 525.
- 10) O. Kubashewski: "金属熱化学" 丹羽貴和蔵訳, 産業図書 (1968).
- 11) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys," McGraw-Hill Book Co., 1958.