アルゴン溶融-ガスクロマトグラフ法による 金属中水素の迅速分析*

後 藤 秀 弘** 細 谷 稔***

Hidehiro Goto and Minoru Hosoya : Rapid Determination of Hydrogen in Metals by the Argon Gas Carrier Fusion-Gas Chromatographic Method. A rapid determination of hydrogen in metals was designed by applying the carrier gas fusion-gas chromatographic technique. The sample was melted in the stream of argon at a flow rate of 150 mL/min, by using a graphite crucible and a reaction tube of small-size. The extracted hydrogen was passed through a molecular-sieve 5 A column to elude from the other gases.

Measurement was carried out with a katharometer and an integrator. The accuracy of the proposed method was equal to that obtained with the hot extraction method (using an argon carrier-Pd osmosis tube), but the analytical time could be reduced to about $\frac{1}{4}$ (about 5 to 7 min). The present method was applied to the determination of hydrogen in various metal samples such as stainless steel, rare earth metals, V-H, Zr-H, Nb-H, Ta-H, Al and Cu, with satisfactory results.

(Received July 3, 1970)

** 東北大学金属材料研究所, 現在: 富山大学(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Toyama University, Toyama)

*** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1969年10月分析化学会札幌大会に発表

I. 結 言

金属中の水素分析法としては、真空または不活性雰囲気中で試料を熔融するか、1000°C内外で加熱して抽出する方法⁽¹⁾⁽²⁾が行なわれているが、真空熔融法の場合は酸素も同時に定量できる反面、全抽出ガスから水素量を求める方法が従来行なわれているため、測定誤差が入り易くかつ、測定操作も煩雑でルツボの脱ガスに長時間を要する欠点がある。

一方、加熱抽出法の場合は、ほとんど水素のみが抽出されるため測定精度は良好であるが、抽出に時間を要し、とくに Cr, Ti, Zr 等の水素化合物をつくる金属あるいは、これらを含む合金中の水素を完全に抽出することは困難で迅速性に乏しい嫌がある。

そこで、著者らはこれらの欠点を改良して、迅速性と精度の向上を計るため既報⁽³⁾の装置を利用して検討を行ない、いずれも満足すべき結果を得た。

II. 装置および試薬類

1. 装 置

水素分析装置の概略図は Fig.1 に示すごときもので、前報⁽³⁾の装置を若干改造して水素分析の目的に適合せしめた。

すなわち、前報の窒素分析においては CO ピークとの重複をさける目的で、シュツエ試薬により CO を CO₂ に酸化後、モレキュラシーブ 5A カラムを通してトラップした

Fig.1 Schematic diagram of apparatus

1. Carrier gas regulator; 2. Reference cell; 3. Changing cock of gas circuit; 4. Hydrogen inlet cock (for calibration); 5. Carrier gas inlet cock for degassing; 6. Quartz reaction tube; 7. Molecular-sieve 5A column; 8. Argon gas inlet cock for regeneration of column; 9. Indicator cell; 10. Reducing valve; 11. Furnace for regeneration of molecular-sieve; 12. Assembly for detector; 13. Recorder; 14. Integrator

- (1) H. Gotô, S. Ikeda and M. Hosoya : Sci. Rep. Ritu, A, Vol.17, No.5.
- (2) H. Gotô, M. Hosoya and Y. Ôtaka : Sci. Rep. Ritu, A, Vol.19, No.4.
- (3) 後藤, 細谷 : 金属学会誌, 32(1968), 1035.

が、今回の水素分析の場合には水素ピークは、N₂ および CO ピークの前にモレキュラシーブ 5A により分離して記録されるため酸化剤のカラムは使用しなかった。ただし、高濃度窒素を含む試料の場合、前報の分離カラムの長さ (250 mm) では水素ピークと窒素ピークが重複するので 1.5 m のカラムに変更した。

本装置の原理は、試料を分析温度に加熱した黒鉛ルツボ中で熔融し、抽出された水素はアルゴンガスをキャリアーとして、同時に抽出された CO および N₂ をモレキュラシーブ 5A により分離後、熱伝導度検出器により、キャリアーガスとの伝導度差から水素量を求めるものである。

Fig.1 において、アルゴンはガスクロ本体の流速調整バルブ 1 より入り、検出器の対称セル 2 を経て、3, 4, 5 のコックを通り、反応管 6 の底部から上方に流れる。ここで試料から抽出されたガスはアルゴンにより、モレキュラシーブ 5A 7 のカラムを通り、コック 8 を経て検出器の試料側セル 9 に入る。試料からの抽出ガスの熱伝導度変化は記録計 13 により記録され、ピーク面積の積分値は、プリンティングインテグレーターにより求められる。ルツボの脱ガスは、コック 5 を切替えることにより、毎分 200 mL 流れるように調節してある減圧弁 10 を経て、直接反応管内に導入されるが、その間コック 3 を切替えることにより、アルゴンは検出器のセルを流れる回路にする。なお、コック 8 を切替えることにより、モレキュラシーブ 5A の再生を行なう (主として脱湿)。

本実験に使用したガスクロマトグラフは島津製 GC 2 B 型の内部カラムを取りはずして用いた。また、記録計および積分計はそれぞれ同様島津製の SPA-21 型、PIT-1 型を使用した。試料熔融のための高周波誘導加熱炉は国際電気の AI-1 型 2 kW のものを使用した。

2. 試薬その他

充填剤としてのモレキュラシーブ 5A は 30~60 メッシュのものを長さ 1.5 m, 内径 8.5 mm のガラス製の蛇管につめて用いた。使用の際にはアルゴン気流中 400°C で 1 時間加熱して活性化した。黒鉛ルツボは日本カーボン製の SEGR 級のものを高さ 12 mm, 外径 10 mm, 内径 9.5 mm の小型のルツボに製作した。黒鉛粉末は、分光分析用 (SP-2) を使用した。また、キャリアーガスのアルゴンは、カントバック用の高純度アルゴンを用いた。

III. 定 量 条 件

最終的には定量条件を下記の通り設定した。ブリッジ電流は 160 mA とし、検出器の恒温槽温度は 50°C, また、試料中の水量含有量により 4~512 mV の範囲のレンジを使用した。キャリアーガスのアルゴンの流速は、下記の実験結果から 150 mL/分に設定した。試料の採取量は、水素含有量により 0.02~1.5 g, 脱ガス温度は 1900°C で約 2 分間行なった。Al 試料の場合の分析温度は 800°C, Cu は 1200°C

~1300°C, その他の試料は 1500°C から 1900°C の範囲で行なった。

IV. 実 験

1. アルゴン流速と水素ピーク

アルゴンの流速の変化に対する水素ピークとの関係を求めるために、先に報告⁽⁴⁾したガスサンプラーを用いて、22.2~25.2 μg の水素をそれぞれアルゴン流速を変化させた反応管内に導入し、この際の水素ピークを観察した。なお、この際の流速は石鹼膜流量計によって測定した。

これらの結果は、Fig. 2 に示したようにアルゴン流速が 50~100 mL/分程度では、流速の変化に対し、水素ピークの積分値の変動が大きく、より流速の増加とともにその値は小さくなる。しかしながら、アルゴン流速の増加とともに、充填剤などの抵抗により反応管内のガス圧も増加する。不活性ガス溶融法としては、できるだけ常圧で行なうことが望ましいと考えられるので、この実験においてはアルゴン流速を 150 mL/分に設定した。

Fig. 2 Relation between flow rate of argon and hydrogen peak

2. 検量線の作製

前記の定量条件により、ガスサンプラーを用いて水素の 2~10 μg を採取し、アルゴン流速を 150 mL/分に設定した反応管内に導入し、水素ピークの面積積分値との関係を求めた。なお、この際のルツボは 1600°C に加熱した状態で行ない、16 mV のレンジによって行なった。また、別に 10

Fig. 3 Calibration curve

~70 μg 量の水素について検量線を作製し、この場合のレンジは 64 mV を用いた。これらの一例は Fig. 3, Fig. 4 に示した。これらの検量線はいずれも原点を通っていないが、これは故意に積分計の増巾器のゲインを下げ、とくに検出感度を上げた場合の分析中におけるベースラインの若干のずれ、あるいはノイズ等による積分計のカウント誤差を避けたためによるものである。

Fig. 4 Calibration curve

試料中の水素含有量が微量な場合には、前者の検量線を用い、かつレンジを最高感度 (2 mV) に切換えることにより 0.2 ppm 程度まで定量可能である。

3. 再現性

本法による再現性を試験するために、ダイス鋼および電解鉄 (素材) について前記の条件のもとで繰返し分析を行なった。これらの結果は Table 1 に示した。

この実験におけるダイス鋼は、1 個のルツボ中に連続的に試料を投入して分析した結果であるが、電解鉄試料の場合、あらかじめ 10 個の試料を約 5 mm 角に調製して分析したところ試料調製後の経時変化により、次第に水素の定量値が低下した。このため、表中の電解鉄試料は素材から 3 個だけマイクロカッターで試料をつくり、1 個のルツボ中で 3 回分析後、再び試料を調製して分析したものである。

しかしながら、とくに水素の放出し易い試料の場合は、試料調製後ただちに分析することが必要で、表中の電解鉄試料の変動係数がダイス鋼に比較して大きい理由は、この原因に基づくものと考えられる。

V. 結 果

上記の検討結果に基づき、数種の鉄鋼および非鉄金属中の水素を分析し、Table 2, 3 に示すとき結果を得た。なお、比較のため、アルゴン送気加熱抽出法⁽¹⁾によるいくつかの結果を示した。アルゴン送気加熱抽出法における抽出温度はすべて 1100°C で行ない、Gd の場合は 3 時間、

(4) 後藤, 大沼, 細谷: 学振 19 委, (1966), 8337.

Table 1 Reproducibility

Sample taken (g)	Integ. value (count)	Hydrogen determined (ppm)
0.9100	19	0.5 ₈
0.9117	20	0.5 ₈
0.9072	20	0.5 ₈
0.9086	17	0.5 ₆
0.8935	19	0.5 ₉
0.9020	24	0.6 ₀

$$\bar{x}=0.5^8$$

$$c.v.=2.3\%$$

Sample; Die steel Range; 8 mV

Sample taken	Integ. value	Hydrogen determined
1.1729	613	32.7
1.1726	626	33.3
1.1843	662	34.6
1.2946	660	31.7
1.0468	577	34.7
1.2445	650	32.5
1.1917	608	31.9
1.1188	544	30.8
1.2951	649	31.2
1.3188	663	31.1

$$\bar{x}=32.5$$

$$c.v.=4.3\%$$

Sample; Electrolytic iron Range; 64 mV

Table 2 Analytical results of hydrogen in iron and steel samples

Sample	Gas chromat. method			Hot extract.* method
	Sample taken(g)	Range (mV)	Hydrogen determined (ppm)	
Electrolytic iron	1.1729 1.1843	64	40.0 39.6	39.5
13 Cr stainless steel	0.7877 0.7564	16	1.3 ₇ 1.4 ₅	1.2
17 Cr-7 Ni stainless steel	0.7853 0.8971	16	5.0 ₉ 5.1 ₁	5.8
Fe-Cr (60%)	0.7330 0.6878	16	4.3 ₀ 4.3 ₃	4.3
Fe-Cr (60%)	0.8210 0.6941	16	1.6 ₁ 1.7 ₇	1.5
Mild steel	0.8933	16	0.9 ₅	0.8 ₅
High speed steel SKH	1.0174 1.0225	16	0.8 ₂ 0.8 ₁	0.5 ₈
Die steel SKD	0.9100 0.9117	8	0.5 ₈ 0.5 ₈	0.6 ₀
Heat resisting steel SUH	0.9447 0.9450	16	0.8 ₉ 0.8 ₈	0.8 ₀

* Ar carrier hot extraction method

Table 3 Analytical results of hydrogen in nonferrous metals

Sample	Gas chromat. method			Hot extract. method
	Sample taken(g)	Range (mV)	Hydrogen determined (ppm)	
Metallic Gd	0.2997 0.1165	512 256	437 432	434*
Metallic Tb	0.7397 0.4810	512	632 628	
Metallic Dy	0.2517 0.3697	512	582 589	
Metallic Ho	0.1822 0.2400	256	698 682	
Metallic Er	0.3114 0.3377	512	486 495	
Metallic Y	0.2121 0.0899	512 256	115 120	
Metallic V	0.5345 0.5817	16	7.4 7.8	7.5
Metallic Ti	0.1985 0.1988	64	58.9 59.4	58.5
V-H	0.0309 0.0312	512	1087 1036	1095
Zr-H	0.1233 0.1035	32	26.9 27.2	27.5
Nb-H	0.0471 0.0510	512	722 715	720
Ta-H	0.0400 0.0400	256	3670 3750	3682
Al	0.3290 0.3174	4	5.5 5.1**	
Cu	1.5409 1.7693	4	0.7 ₄ *** 0.7 ₉	

* Extracting time; 3 hour at 1100°C ** Extracting temp.; 800°C *** Extracting temp.; 1200°C

Fig.5 An instance of chromatogram of hydrogen in metals

V-H, Zr-H, Nb-H, Ta-H 試料は 40~50 分の抽出時間を要した。なお、後者の水素化合金属はいずれも粉末試料であるので、石英製カプセルに試料を入れて抽出を行なった。これらの試料についてのクロマトグラフの一例を **Fig. 5** に示した。これらの図から明らかなごとく、試料投入後約 40 秒程度で水素ピークが出始め、約 2 分程度で測定値が得られるため従来の方法に比し、分析所要時間を大巾に短縮することができた。

VI. 結 言

各種金属中の水素を迅速かつ精度よく定量する目的で、ガスクロマトグラフと小型抽出炉を組合せ、検討した。その結果、反応管の内容積の縮少による効果として、小型ルツボ使用による脱ガス時間の短縮、微量水素の感度および精度の向上が認められた。この方法による水素の検出下限は 0.2 ppm 程度で、分析所要時間は約 5~7 分程度である。