

(293) ガスクロマトグラフによる高炉ガス及びコークス炉ガス全成分の分析

富士製鉄 名古屋製鉄所 中尾武夫 宿谷 巖
・田上 鼎

1) 諸言

ガスクロマトグラフによる高炉ガス・コークス炉ガスの成分(H_2 ・ O_2 ・ N_2 ・ CO ・ CH_4 ・ C_2H_6 ・ CO_2 ・ C_2H_4)分析に当り、従来の如き気固法の単一カラムでは各成分の分離が困難なため分析上煩雑且つ長時間を要したが、筆者らは手持ちのガスクロマトグラフに簡単な改造を加えて、1試料で全成分の分離定量を行ない日常管理分析の合理化をはかり得た。又同時にヘンペル分析方法との比較を行なった結果良好である。

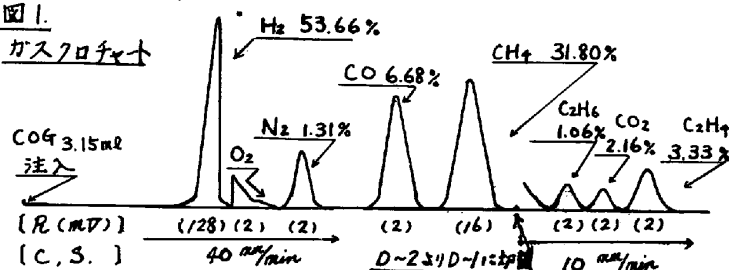
2) 装置

手持ちのガスクロマトグラフ(御本 GCG 220型)を改造して分離用カラムと検出器の各2個を1台の恒温槽中に組込み、検出器電流切替スイッチを取付けて切替スイッチによって極性を変えることなくⅠ及びⅡカラムの分離成分を各々個別に検出したり又は同時に検出記録できる様にした。

3) 分析方法

ガスクロマトグラフの分析条件は各測定成分の分離と保持時間及び作業性より、カラムⅠ: SG(40~60)φ5×2', カラムⅡ: MS13×(30×40)φ5×3', 検出器: D-1 D-2 単独検出, 温度: 40°C, セル電流: 160^{mA}, キャリヤーガス: Ar(高純度) 60^{ml/min} 1.4%, 感度: D-1($C_2H_6 \sim C_2H_4$) 2^{μV}, D-2($H_2 \sim CH_4$) 2~128, 記録紙速度: $H_2 \sim CH_4$ 40^{mm/min}, $C_2H_6 \sim C_2H_4$ 10^{mm/min}, 試料挿入: 外部計量管 3^{ml}, 面積測定: 半値中法とした。検量線は予め各成分の純ガスを0.15~0.30^{ml}計量管で挿入し N_2 を基準とした各成分の測定レンジにおける面積補正係数を求めておき、試料各成分のピーク面積より面積百分率法で測定した。又日常管理分析の精度管理のためBF₄・CO₄の

各組成に近い特定標準混合ガス(ボンベ入り)を用意し1週間に1回のチェックを行なえば良い。図1にガスクロマトグラフチャートの1例を示す。



4) 分析結果

BF₄及びCO₄の組成に近似した特定標準混合ガスについて日を変えて3ヶ月測定を行なった結果を表1に示す。分析精度はBF₄近似ガスの CH_4 を除くと変動係数が大略1~3% 最大5%以下になり、分析時間は計算を含めて1試料約25分である。これを同時に行なったヘンペル方法と比較して見ると測定値

では H_2 ・ CH_4 ・ C_2H_6 について差異が認められ、分析精度としては CO_2 ・ CO は略同程度であるが CH_4 ・ H_2 ・ N_2 はガスクロ法が明らかにすぐれている。又分析所要時間は約1/2になる。尚本分析での定量下限はガスクロ機器感度の関係もあって試料3^{ml}で H_2 0.01~ CO_2 0.5%程度であろう。カラムの劣化についてははなりの長期間の使用に耐え3ヶ月約200試料の測定では測定値に影響はなかった。

5) 結言

BF₄及びCO₄のガスクロマトグラフ分析方法を検討し、手持ちのガスクロマトグラフに簡単な改造を加え従来のヘンペル分析方法に較べ作業性と分析精度の向上をはかった。本方法は日常管理分析に有益と考えられる。

表1. 分析精度

ガス種別	項目	成 分							検量線 K _値 A _値
		CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	
CO ₄ 近似	平均	3.24	7.42	36.65	44.96	3.02	2.13	2.55	52.14
	σ	0.09	0.11	0.55	0.71	0.09	0.04	0.11	30
	n=28								
	CV	2.78	1.48	1.50	1.58	2.98	1.88	4.31	0.6
BF ₄ 近似	平均	20.22	23.07	0.15	3.47	53.67	—	—	803
	σ	0.48	0.61	0.03	0.12	0.72	—	—	20
	n=24								
	CV	2.37	2.64	20.0	3.46	1.36	—	—	2.4

(Calは組成より求めた)