

塩酸溶解ガス容量法の水量換算法、原理及び測定方法

－原理と測定操作の詳細－

(一社) 日本アルミニウム協会 アルミニウムドロソ委員会
鉄鋼用アルミニウムドロソJIS原案作成委員会
委員長 南波正敏

要旨

アルミニウムドロソ中の金属アルミニウム含有率を測定する方法として、水量換算法が塩酸溶解ガス容量法の一つとして、「鉄鋼用アルミニウムドロソ分析方法」JIS G2404:2022においてJIS規格化された。

この方法は短時間で結果の出る実用性の高い分析方法として、従来からアルミニウムドロソ業界では採用されている。しかし採用企業が詳細部分を公開して来なかったために、情報交換の機会が乏しく分析結果の透明性、信頼性に欠ける等の難点があった。

今回、JIS規格化されるのを機にその原理、測定操作の詳細、分析精度の評価を明らかにすることで共通の議論の場を提供し、様々な意見、情報交換を通じて技術レベルの向上と分析結果の信頼性の向上に資することを目指したい。

1. 水量換算法の原理

水量換算法は反応容器中で塩酸と試料を反応させ、反応ガスの中で最も発生量の多いと塩酸と金属アルミニウムの反応から生ずる水素ガスをウルフ瓶と称する特殊なガラス製容器中に導入し、このガスによる圧力増加によってウルフ瓶中の水を押し出し、流量を測定する方法である。

ウルフ瓶は底部に2個の接続口を有し、片方は内部にガス導入管を付設する導入口として使用し、他方は水の排出口として使用する。

吐出された水をメスシリンダーで水量を測定して、これを発生水素ガス量とみなして、基準とする物質（例えばアルミ箔）の発生水素ガス量と比較して、アルミニウムドロソの金属アルミニウム量を求める方法である。

水量換算法の核心

- ・ 試料と塩酸との反応ガスの体積を、ウルフ瓶から流出する水量と見做して計算根拠とするものであるが、この水量は反応ガスに係わる部分以外に、ウルフ瓶からの自然流出量をも含む。従って、反応ガス量の計算に当たっては、全吐出量からこの自然流出量を除く必要がある。
- ・ 後に述べるように排出される水量は大気圧の影響を受けるので、気象条件の影響を受ける。
- ・ 水量換算法の測定は基準物質の発生ガス量との比較値を求めるものであるので、基準物質の測定は気象条件を揃える必要上、アルミニウムドロソの測定と同じ日毎に行う必要がある。

水量換算法の誤差要因

水量換算法は塩酸溶解ガス容量法であるガスメーター法に比べ、次の誤差要因を含んでいる。

- ① ガスメーター法が備えている、水素ガス以外の随伴ガスを除去する装置を備えていない。
- ② ガスメーター法が備えている、ガス冷却装着及び温度計を備えていないので、温度に起因するガスの膨張による誤差には対応できないが、常温の範囲であれば影響は比較的小さい。
- ③ ガスメーター法は発生ガスの流量を測定するのに対して、水量換算法は発生ガスの圧力と大気圧との圧力差の影響が大きい方法であるので、大気圧の影響を受ける。従って測定日毎に基準物質の測定を行う必要がある。
- ④ ウルフ瓶からの水の吐出量は1回毎のバラツキが大きい。
- ⑤ ガス流量の測定に対して、ガスメーター法のデジタル式に対して、メスシリンダーの目盛りを読むアナログ式であるので、読み取り誤差が生じ易い。
- ⑥ 今回のJIS規格化に伴い、水量換算法の測定精度確認目的でガスメーター法及び基準法である金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法との比較試験を行った結果、測定回数を3回以上とする等の規格に基づく適切な方法を採用すれば、分析精度は充分実用範囲内にある。

1-1) 概念図1の系においてガス発生が無い場合でも水の流出が起こる理由について考察する

概念図を図1に示す。

反応容器に塩酸(1+1)50mlを入れた残りの空隙容積を V_1 ,ウルフ瓶の上部空隙容積を V_2 とし、ガス発生のない状態の内圧を p_1 とする。ウルフ瓶の底を基準とし、ウルフ瓶内の水位を h_1 ,基準線からメスシリンダーの底までの高さを h_2 ,メスシリンダーの水位を h_3 とする。

図1に示す系で水に働く単位面積当たりの力はウルフ瓶の空隙部の内圧と、水の位置エネルギーに基づく下向きの力とメスシリンダーの水面に働く大気圧である。

水の密度を ρ , 重力加速度を g とすれば

$$\begin{aligned} \text{下向きの力:} & \quad p_1 + \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \\ \text{上向きの力:} & \quad P_{atm} \quad (\text{大気圧}) \end{aligned}$$

図1において反応容器の塩酸に試料を添加する前の状態、即ち、反応容器とウルフ瓶の圧力 p_1 が大気圧である初期状態の場合吐出側のピンチバルブが閉の状態ではメスシリンダーへの流出は起こらないので $h_3=0$ である。

ここで吐出側、吸入側のピンチバルブを開くと初期状態では

$$p_1 = P_{atm} \quad \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \geq 0$$

であるから、下向きの力と上向きの力とのバランス

は下向きの力の方が大きい、即ち

$$p_1 + \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \geq P_{atm} \quad \dots(1)$$

この場合はウルフ瓶の水が排出され、メスシリンダーに流入する。

下向きの力が大気圧を下回ると、即ち

$$p_1 + \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \leq P_{atm} \quad \dots(2)$$

この場合はウルフ瓶からの水の吐出は止まる。

外部からのガスの供給が無い、閉じた系の場合は

- ① 水の吐出が始まって、ウルフ瓶の水位の低下に従ってウルフ瓶の空隙部の体積

V_2 が増加する。この増加分(断熱膨張)を ΔV_2 とすると、ボイルシャルルの法則から次式

$$p_1 = \frac{nR_0 T}{(V_1 + V_2 + \Delta V_2)} \quad \begin{aligned} n: & \text{気体のmol数} & T: & \text{絶対温度(単位はK)} \\ R_0: & \text{気体定数} = 8.31 \times 10^3 \text{ (Pa.L/mol.K)} & P_a: & \text{圧力単位のパスカル} \end{aligned}$$

が成り立つので、ウルフ瓶の水位の低下に従って ΔV_2 は増加し、これに伴い反応容器とウルフ瓶の内圧 p_1 は低下する。

- ② 更に h_1 の水位と h_3 の水位は逆比例するので、 h_1 の低下に逆比例して h_3 は増加する。

これに伴い、下向きの力 $\rho g(h_1 + h_2 - h_3)$ は減少して行く。

上記①及び②の要因から

下向きの力 $p_1 + \rho g(h_1 + h_2 - h_3)$ は減少して行くので、式(1)から式(2)の状態に移行する過程で、いずれ平衡状態に達する。即ち、

$$p_1 = P_{atm} - \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \quad \dots\dots(3)$$

で表され、 $h_1 \geq h_3$ の場合は(通常の装置ではこの場合が多い。

$$p_1 - P_{atm} = -\rho g(h_1 + h_2 - h_3) \leq 0$$

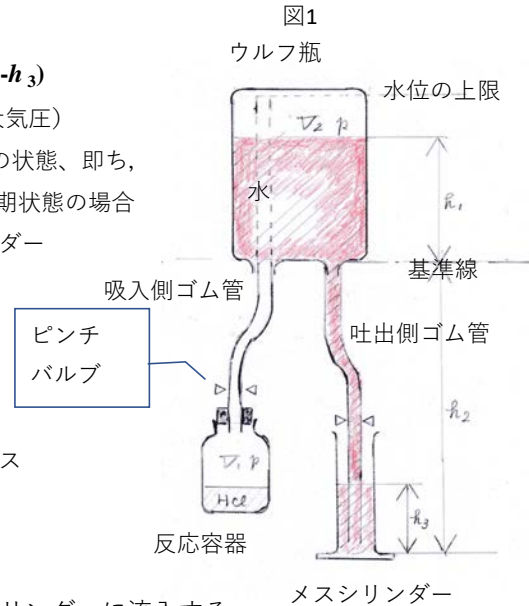
即ち、 $p_1 \leq P_{atm}$

であるから、大気圧より低い(陰圧である)。実際に反応容器のゴム栓を外す際に外気が流入して、ポンと音がしてモヤが発生する現象からも裏付けられる。

ウルフ瓶の水位の変化を Δh_1 ,メスシリンダーの水位の上昇を Δh_3 とすると

この水位($h_1 - \Delta h_1$)での平衡状態の圧力 p は式(3')で表され

$$p_1 = P_{atm} - \rho g(h_1 - \Delta h_1 + h_2 - \Delta h_3) \quad \dots\dots(3')$$



自然流出量

ゴム栓を再び反応容器に差し込み、吸気側、吐出側のゴム管のピンチバルブが開放されていれば上記式(1)の状態に戻るので、再び水の流出が始まり圧力が平衡状態に達するまで、即ち式(3)が成り立つまで続く。

これを発生ガスがある場合の水の流出と区別する意味で自然流出と名付ける。

自然流出水量を N_{of} とし、ウルフ瓶の低下水位 Δh_1 及びメスシリンダーの上昇水位 Δh_3 で表せばウルフ瓶の断面積を S_w 、メスシリンダーの断面積を S_m とし

$$N_{of} = S_w \times \Delta h_1 = S_m \times \Delta h_3$$

が成り立つから、 $S_m \times \Delta h_3$ は即ち、メスシリンダーの測定値である。

この閉鎖系では式(3)の平衡状態以外では、常に水の位置エネルギーに基づく自然流出を伴う。

1-2) 図1の系において反応容器からのガス発生がある場合について考察する

反応容器中の塩酸に分析試料を投入し、反応容器にウルフ瓶のガス導入管に繋がるゴム栓を装着して図1に示す密閉系とする。

次に吸入側のピンチバルブを開くと、塩酸との反応で発生するガス（水素ガス等）が反応容器とウルフ瓶の上部空隙部の密閉空間（容積： V_1+V_2 ）に充満する。

この発生ガスの体積を V_G とし、これにより発生する圧力を P_G とすれば、ガス発生前の内圧は p_1 としたから、分圧の法則からこの系の全圧 p は

$$p = p_1 + P_G$$

である。

ここで吐出側のゴム管のピンチバルブを開くと、上記1-1)の場合と同様にこの系に作用する力の関係から、水に働く下向きの力は $p + \rho g(h_1 + h_2 - h_3)$ であるから、 $p_1 + P_G + \rho g(h_1 + h_2 - h_3)$ と書ける。上記1-1)の式(1)と同様に、下式(1')が成り立つ場合は水がウルフ瓶から吐出する。

$$p_1 + P_G + \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \geq P_{atm} \quad \dots\dots(1')$$

水の吐出が止まった平衡状態では、式(3')から

$$p_1 + P_G = P_{atm} - \rho g(h_1 - \Delta h_1 + h_2 - \Delta h_3) \quad \dots\dots(3')$$

式(3')では、水を押し出す圧力 p は p_1 と発生ガスに基づく圧力 P_G との合力であるから、ガス発生前の内部圧力 p_1 に基づく流量を含んでいる。

この影響を除いて、純粋に反応発生ガスの体積 V_G 、圧力 P_G に基づく吐出量を求めるには、

式(3')に基づく見かけの全吐出量から圧力 p_1 に基づく流量、即ち自然流出水量 N_{of} を引く必要がある。

$$\text{発生ガス } V_G \text{ に基づく吐出量} = (\text{全吐出量}) - (\text{自然流出水量 } N_{of}) \quad \dots\dots(4)$$

即ち、アルミニウムの含有率を計算する場合は、式(4)に基づく数値を用いて計算する必要がある。

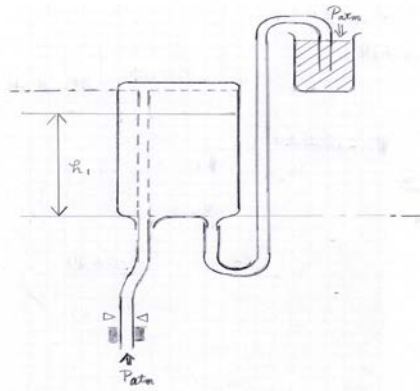
また以上の一連の式から、発生ガス圧力 P_G に基づく水の吐出量（排出量）は大気圧の影響を受ける事が明らかである。

2. 水量換算法の測定操作

操作1:

- ① 前ロットでメスシリンダーに排出された水を貯水タンクに戻す。
吐出側ゴム管のピンチバルブを閉じてエアーを吸わない様にして、吐出側のゴム管を貯水タンクに差し替えて吐出側のピンチバルブを開く。
- ② 反応容器のゴム栓を外してカップ状容器に置き、ピンチバルブを開放してウルフ瓶の空隙部の圧力を大気圧に戻す。ゴム栓を外す際に、ポンと発音して白い霧が立ち昇る。
- ③ サイホンの原理を利用して貯水タンクの水をウルフ瓶内に戻す。吸入側ゴム管からウルフ瓶上部空隙部のガスが排出されてポコポコと音がする
★貯水タンクから流入した水により、ウルフ瓶内の水位が回復し内圧が高まると同時に、吸入口より流入した空気によりウルフ瓶内の圧力は大気圧に戻る。

図 2



- ④ ウルフ瓶内の水位が付設されたガス導入管を超えない上限の水位まで上昇した時点で吐出側ゴム管のピンチバルブを閉めて、水位の回復を終了する。

注) ここで水の流入を止めないと、貯水タンクから流入した水が、ガス導入管を通じて反応容器にまで流れ込むので注意する。

- ⑤ 吸入側ゴム管のピンチバルブを閉める。
⑥ この時のウルフ瓶の空隙部分の距離を測定して毎回一定に保つ。

操作2：自然流出量 N_{of} を測定する

- ⑦ ゴム栓を塩酸50mlを入れた反応容器に差し込み、吐出側ゴム管をピンチバルブを閉めたままメスシリンダーに差し替える。

- ⑧ 吸入側と吐出側ゴム管のピンチバルブを開放する。

原理1-1)で述べたように、 $p_1 + \rho g(h_1 + h_2 - h_3) \geq P_{atm}$ の場合は水が吐出される。

- ⑨ 上記1-1) ② に述べた理由により、式(3')が成立する水位変化 Δh_1 に達すると吐出が止まる。

この時の流出量が自然流出量 N_{of} である。

- ⑩ 吸入側・排出側ゴム管のピンチバルブを閉める。

- ⑪ メスシリンダーに溜まった水量を測定し自然流出量とする。

注) 常温付近では、スタート時のウルフ瓶の水位を定めて置けば、自然流出量に大きな変化はないので、数か月に亘る各種気象条件での10回以上の測定の平均値を N_{of} としてもよい。
但し、室温、気圧などの気象条件が大幅に変化する場合は、その条件での測定を必要とする。

- ⑫ 塩酸を入れた反応容器のゴム栓を外す、この際にポンと音がして白いモヤが立ち昇る。

★これはゴム栓の解放と共に急激に流入した空気が、断熱膨張して温度が下がり露点に達したために生じた水滴であろうと推測され、反応容器とウルフ瓶の内圧が陰圧であった証左である。

操作3：試料と塩酸との反応ガス量を測定する

- ⑬ 吐出側のゴム管をメスシリンダーに差し込み、ピンチバルブが閉まっている事を確認する。

- ⑭ 反応容器の塩酸(1+1)中に試料を添加して反応させ、同時に手早くゴム栓を反応容器に挿入して密閉する。試料秤取り量は1gとし、1mgの桁まで測り、記録する。

- ⑮ 吸入側ゴム管のピンチバルブを開き発生ガスをウルフ瓶内に導入する。

- ⑯ 吐出側ゴム管のピンチバルブを開き、ウルフ瓶から排出された水をメスシリンダーに受ける。

塩酸との反応が終了するか又は水の排出が止まるまで放置する。

- ⑰ 反応が終了したら、吸入側ゴム管と吐出側ゴム管のピンチバルブを閉める。

- ⑱ メスシリンダーに溜まった水量を測定し、その測定値から自然流出量 N_{of} を差し引いて試料のガス発生量とする。

念のため、ウルフ瓶の上部の空隙部の距離を測定して置く。

操作4：次の測定のための準備

- ⑲ メスシリンダーに溜まった水を貯水タンクに戻し、使用済みの塩酸を廃棄する。

- ⑳ 操作1に戻り、次の試料の準備のため、①～⑥の操作を行う。

3. 水素ガス発生量の測定値から金属アルミニウム含有率への換算方法

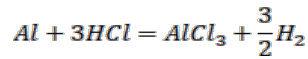
今回改正されたJIS G2404 :2022 鉄鋼用アルミニウムドロソ分析方法 中の5.4.7には塩酸溶解ガス容量法における、金属アルミニウム含有率の算出方法が記述されているが、此処では計算原理、式の誘導などを説明する。

塩酸溶解ガス容量法によるアルミドロソ中の金属アルミニウム含有率の測定方法は、アルミニウム含有率が既知の基準物質の水素ガス発生量と、目的とする試料の水素ガス発生量との比率から求める比較法である。

物質1モル (mol)の標準状態での気体量は22.4 ℓである。これを出発点として、発生する水素ガスを理論水素ガス量と比較して、目的の金属アルミニウム含有率を求める計算方法を解説する

- ① 単位量のアルミニウムから発生する標準状態での理論水素ガス量 $V_{01}(L)$ は計算で求められる。

アルミニウムと塩酸の反応式は $2Al+6HCl=2AlCl_3+3H_2$ であるから、



Al		H ₂	
g 表示	mol表示	mol表示	ℓ 表示
26.98(g)	1mol	$\frac{3}{2}(mol)$	1molのAlから発生するH ₂ ガス量は3/2 molである
Alの mol質量は 26.98(g/mol)		気体は標準状態で22.4(ℓ/mol)	
1g	$\frac{1}{26.98}(mol)$	$\frac{1}{26.98} \times \frac{3}{2}(mol) \times 22.4\left(\frac{\ell}{mol}\right) = \frac{33.6}{26.98}(L)$	
Wg	$\frac{W}{26.98}(mol)$	$\frac{W}{26.98} \times \frac{3}{2}(mol) \times 22.4\left(\frac{\ell}{mol}\right) = \frac{33.6}{26.98} \times W(L)$	
Alの純度 P_0 (%)とする			
P_0 (%)でWg	$\frac{W}{26.98} \times \frac{P_0}{100}(mol)$	$\frac{W}{26.98} \times \frac{P_0}{100} \times \frac{3}{2}(mol) \times 22.4\left(\frac{\ell}{mol}\right)$ $= \frac{33.6}{26.98} \times W \times \frac{P_0}{100}(L)$	
温度条件を入れる, 標準状態ではT(K) 温度 t °Cでは		$\frac{33.6}{26.98} \times W \times \frac{P_0}{100}(L) \times T(K)$ $\frac{33.6}{26.98} \times W \times \frac{P_0}{100} \times \left(1 + \frac{t}{273}\right)(L)$	

以上から、純度 P_0 (%)のアルミニウム W (g)から発生する理論水素ガス量 $V_{01}(L)$ は、温度を t (°C)として式(5)で表される。

$$V_{01} = \frac{33.6}{26.98} \times W_1 \times \frac{P_0}{100} \times \left(1 + \frac{t}{273}\right)(L) \quad \dots\dots\dots(5)$$

前述のように、塩酸溶解ガス容量法によるアルミドロソ中の金属アルミニウム含有率の測定原理は、アルミニウム含有率が既知の基準物質の水素ガス発生量と、目的試料の水素ガス発生量との比率から求めるものであるが、両者の間には試料はかり取り量、ガス温度の条件等が異なるので単純比較はできない。

そこで理論的アプローチから計算式を導入する。

- ② 理論計算ガス量と実測したガス量測定値との比率を換算係数と定義して、 F_1 と書く。
 ③ アルミニウムが塩酸溶解により発生した水素ガスの実測値を V_1 (L)とすると、理論水素ガスを式(5)で V_{01} としたから、換算係数 F_1 は式(6)で表される。

$$F_1 = \frac{V_{01}}{V_1} \quad \dots\dots\dots(6)$$

- ④ 基準物質の純度を P_0 % (質量分率)、基準物質はかりとり量を W_1 (g)、発生水素ガス温度を t_1 (°C)とした場合は、 t_1 (°C)での理論水素ガス量 V_{01} は、式(7)で表される。

$$V_{01} = \frac{33.6}{26.98} \times W_1 \times \frac{P_0}{100} \times \left(1 + \frac{t_1}{273}\right)(L) \quad \dots\dots\dots(7)$$

また F_1 は、式(6)により式(7)を V_1 で除した式(8)で表される。

$$F_1 = \frac{V_{01}}{V_1} = \frac{33.6}{26.98} \times \frac{W_1}{V_1} \times \frac{P_0}{100} \times \left(1 + \frac{t_1}{273}\right) \quad \dots\dots\dots(8)$$

- ⑤ 換算係数 F_1 はアルミニウムの塩酸反応から生じる水素ガスの理論計算値と実測値との比率であるから、アルミドロスの場合でも含有金属アルミニウムの反応水素ガスの理論計算値と実測値との関係においても成り立ち且つ等しい。

従って、式(8)において発生水素ガス量測定値 V_1 の代わりにアルミドロスからの水素ガス発生量 V_G に置き換え、 V_{01} をアルミドロスの理論ガス量 V_{02} に置き換えても成立する。

更に基準物質の純度 P_0 [% (質量分率)] をアルミニウムドロス中の金属アルミニウム含有率 P [% (質量分率)] に、発生水素ガス温度 t_1 を t_2 にそれぞれ置き換えた式(9)も成り立つ。

$$F_1 = \frac{V_{01}}{V_1} = \frac{V_{02}}{V_G} = \frac{33.6}{26.98} \times \frac{W_2}{V_G} \times \frac{P}{100} \times \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

- ⑥ 式(8)の各ファクターは既知の数字であるから F_1 を計算できる。
式(9)も同様に、アルミニウム含有率 P 以外はすべて測定値であるから、式(9)を未知数 P について変形・整理すると式(10)を得る。

$$P = \frac{26.98 \times 100 \times F_1 \times V_2}{33.62 \times W_2 \times \left(1 + \frac{t_2}{273}\right)} = 80.25 \times \frac{F_1 \times V_2}{W_2 \times \left(1 + \frac{t_2}{273}\right)} \quad \dots\dots\dots(10)$$

- ここで P : 試料中の金属アルミニウム含有率 [% (質量分率)]
 V_2 : アルミニウムドロス試料の塩酸溶解時の発生水素ガス量 (ℓ)
 W_2 : アルミニウムドロス試料のはかりとり量(g)
 t_2 : 塩酸溶解時の発生ガス温度(°C)
 F_1 : 式(9)で計算した、基準物質の測定から得られた換算係数
 W_1 : 基準物質のはかりとり量(g)
 P_0 : 基準物質の純度 [% (質量分率)]
 V_1 : 基準物質の塩酸溶解時の発生水素ガス量 (ℓ)
 t_1 : 基準物質の塩酸溶解時の発生ガス温度(°C)

以上から、求めるアルミニウムドロス試料の金属アルミニウム含有率 P が得られる。

⑦ 追記1 水量換算法の更に簡易な計算方法について記す

大雑把ではあるが、式(9)と式(10)から

$$p = 80.24985 \times \frac{V_2}{W_2 F_{02}} \times F_1 = 80.24985 \times \frac{V_2}{W_2} \times \frac{1}{F_{02}} \times 0.01246 \times \frac{W_1}{V_1} \times P_0 \times F_{01}$$

即ち、
$$p = 0.999913 \times \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{F_{01}}{F_{02}} \cdot P_0$$

水量換算法の場合は試料秤取り量は1gと規定しているから

$$\frac{W_1}{W_2} \cong 1 \quad F_{01} = 1 + \frac{t_1}{273} \quad F_{02} = 1 + \frac{t_2}{273}$$

であるから、基準物質の純度 $P_0=99.4\%$ とすれば

$$p \cong \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{273 + t_1}{273 + t_2} \cdot P_0 = 99.4 \times \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$$

$t_1 \cong t_2$ の場合は下式で表せる。

$$p \cong 99.4 \times \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(11)$$

即ち、アルミニウムドロス中の金属アルミニウム含有率 p は基準物質のガス発生量とアルミニウムドロス試料のガス発生量の比率として近似できる。

注： 上記式(11)はアルミ箔を基準物質とした場合で、アルミ箔の純度を99.4%とした。

注： 実際の測定値で検証しても、実用範囲内の結果が得られている。

⑧追記2

塩酸溶解ガス容量法の場合、注意すべきはガス温度の測定である。ガスマーター法の場合はガス温度の冷却機構が組み込まれている事及びガス温度の測定がされているので、温度による誤差は小さい。

一方で、水量換算法の場合はガス温度の測定が困難であるため、室温で代用している。これによる誤差を検証したが、ガスマーター法との比較データによれば、吐出水量のバラツキに比較すると相対的に小さく、室温で代用しても常温範囲では分析精度は実用範囲内に止まる。

⑨追記3

基準物質は従来のJIS規格ではアルミニウム粉末のみが規定されていたが、今回の改正では純度が**JIS規格**に適合するアルミニウム箔（JIS H 4160に規定するAl含有率99.30 %以上のもの）も規定された。

⑩追記4

アルミニウム箔を溶解する際には、ボール状に丸めて使用する方が反応が穏やかで、吐出量のバラツキも少ない。

4. 水量換算法の分析精度に関する考察、ガスマーター法との比較

上記2で述べた測定操作方法に従って、同一試料を水量換算法とガスマーター法（一部は基準法である「金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法」による比較も含む。）によって分析、比較して相関係数を求め、水量換算法の分析精度を考察した。

更に、自然流出量による誤差も回帰直線を作成して検証した。

また他の事業所に同一試料での測定を依頼し、事業所が異なる場合の誤差についても検証した。

4-1) ガスマーター法と金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法との比較。

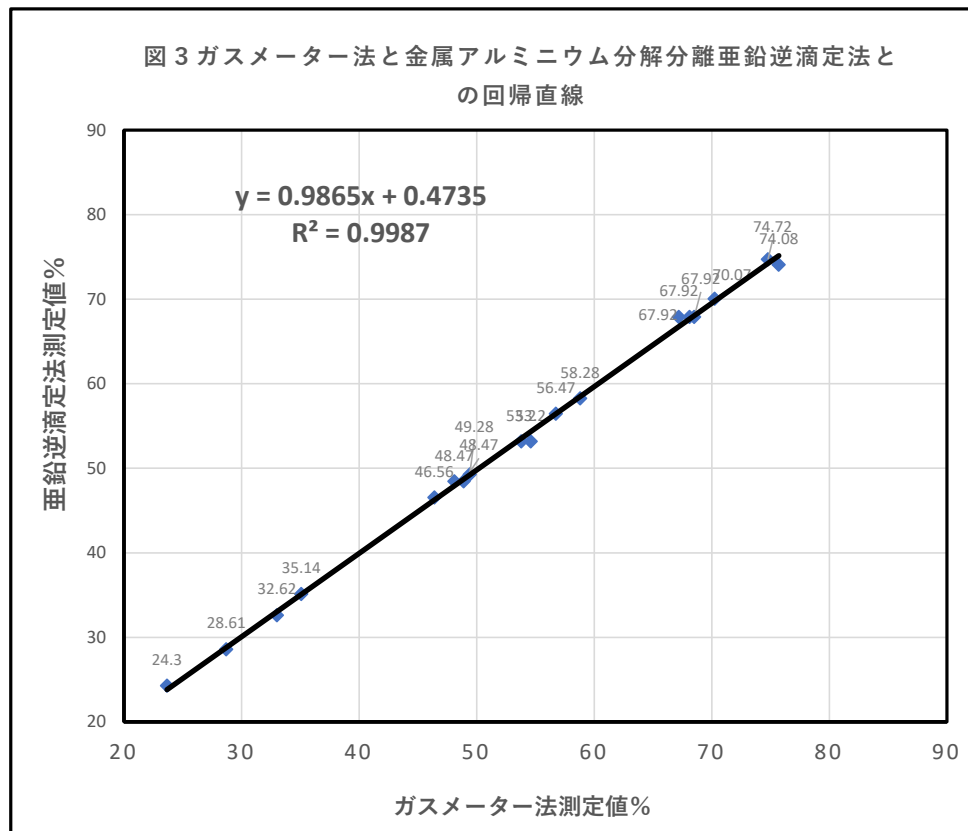


図3のグラフは、ガスマーター法と基準法である金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法と比較したものであるが、今回のJIS規格改正作業で得られた知見による試料前処理の諸条件を満たした測定値に基づいて作成した。

この場合、相関係数が0.9987であり、良い相関を示している。

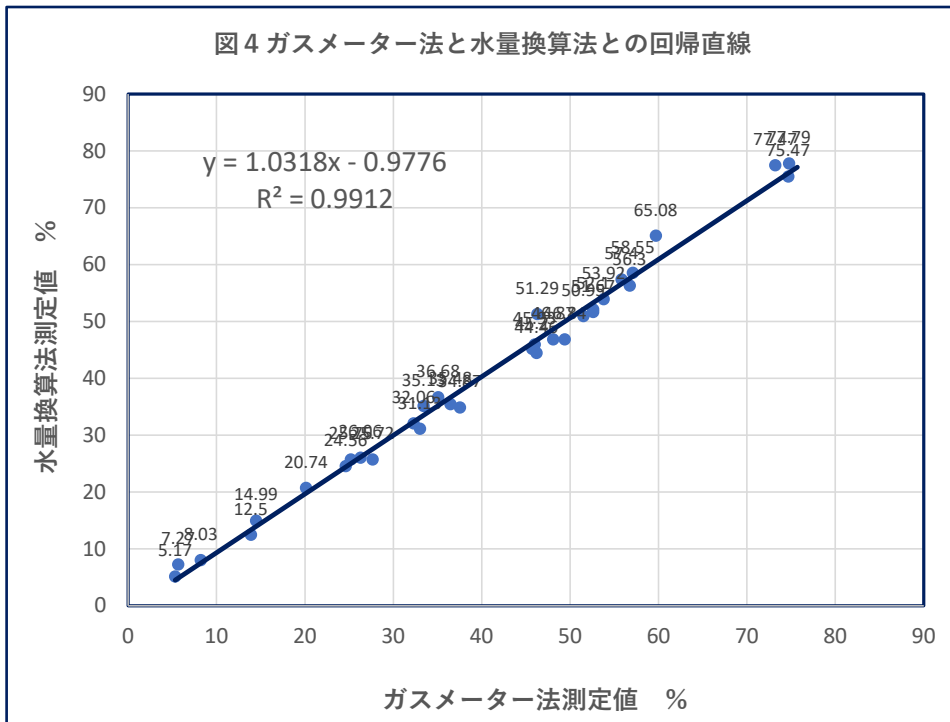
即ち、今回改正のG 2403:2022 箇条7 試料調製方法及びG 2404 2022 箇条 5.4.6.1 に記述する操作方法に従えば、ガスマーター法は基準法に匹敵する結果を得ることが可能であることを示している。

試料の前処理法及び分析操作法については以下のJIS規格を参照のこと。

G 2403:2022 鉄鋼用アルミニウムドロースーサンプリング方法及び試料調製方法

G 2404:2022 鉄鋼用アルミニウムドロース分析 5.5.4 塩酸溶解ガス溶量法

4-2) ガスメーター法と水量換算法との比較。



相関係数は 0.9912，y切片は 0.9776 で亜鉛逆滴定法より低いが，実用範囲内にある。

4-3) ガスメーター法と自然流出量を考慮しない水量換算法との比較。

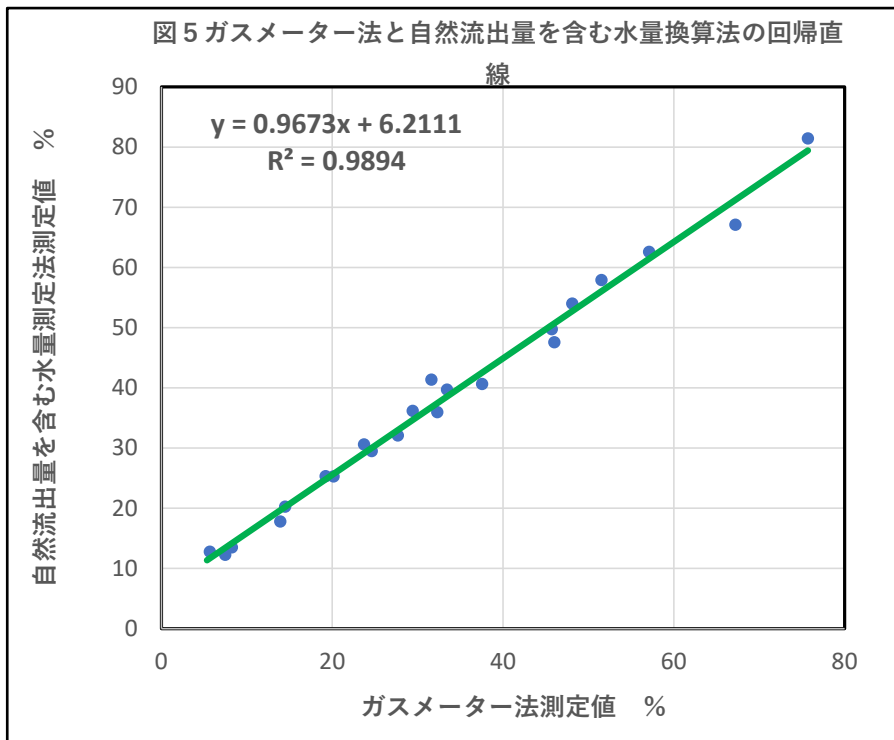
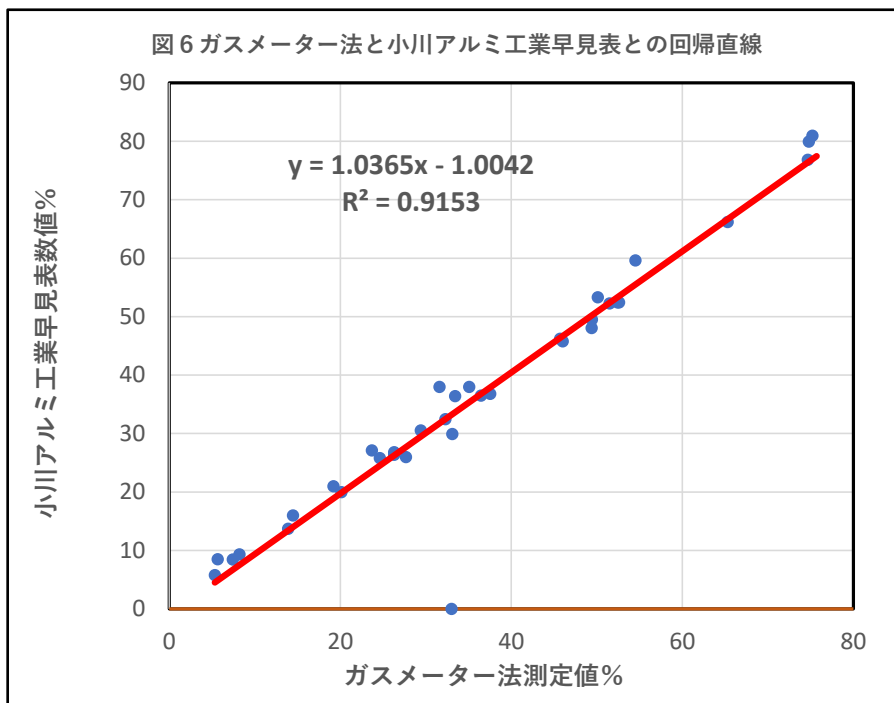


図5では，自然流出量Nofを見掛けの吐出量からマイナスしない数値でガスメーター法と比較したものである。相関係数は図4の場合と大差はないが，Y切片が6.2で，6%の絶対値誤差を生じていることを示している。

4-4) ガスメーター法と小川アルミ工業(株)製の早見表からの読み取り数値との比較。



4-5) ガスメーター法と(株)加藤工業所の測定値との比較。

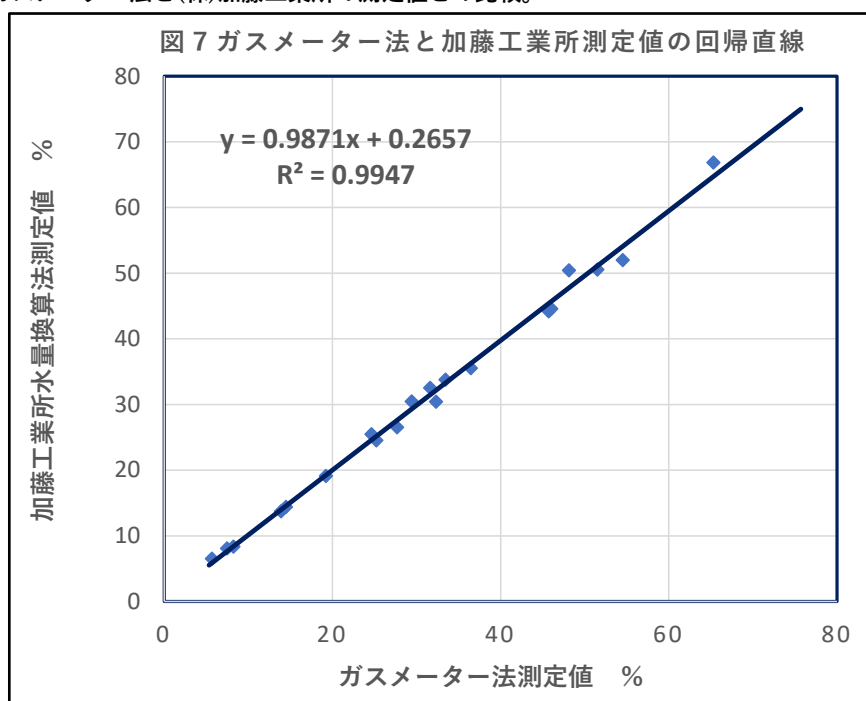


図7は、図3～図6と同じ試料を加藤工業所に送付して、水量換算法の測定を依頼したものである。測定値の計算は筆者が行った。自然流出量は筆者の判断で、0.05 ℓとした。

4-6) 検討したそれぞれの場合の回帰直線の比較

表1 各条件での回帰直線とR-2乗値

回帰直線作成の条件	線形近似式	R-2乗値
図3 ガスメーター法と基準法(亜鉛逆滴定法)測定値との回帰直線	$y = 0.9865x + 0.4735$	0.9987
図4 ガスメーター法と水量換算法測定値との回帰直線	$y = 1.0318x - 0.9776$	0.9912
図5 ガスメーター法と自然流出量を含めた水量換算法測定値との回帰直線	$y = 0.9673x + 6.2111$	0.9894
図6 ガスメーター法と小川アルミ工業(株)製の早見表からの読み取り数値との回帰直線	$y = 1.0365x - 1.0042$	0.9153
図7 ガスメーター法と加藤工業所測定値からの計算値との回帰直線	$y = 0.9871x + 0.2657$	0.9947

4-7) 標準偏差値の比較

今回の調査に当たっては、(一社)日本アルミニウム協会が各社、各関連団体に依頼して、金属アルミニウム含有率が広範囲にわたる代表的なアルミドロスのサンプルを集めて分析作業を行った。分析精度を見るために、1サンプルから3個の分析試料をJIS G2403 2022 記載の「7 試料調整方法」に従い抽出して分析し、その平均値をもって当該サンプルの代表値とし、標準偏差を記録した。

表2 標準偏差値 σ の比較

	ガスマーター法	水量換算法	小川アルミ工業早見表	加藤工業所測定値
σ	0.35	0.76	0.78	1.22 ^注

注 加藤工業所の標準偏差値が大きい原因は、金属アルミニウム含有率が65%以上の試料の標準偏差値が大きいことに起因する。このような高アルミ含有率のサンプルでは塩酸濃度(1+1)では反応が過激となりバラツキが大きくなる傾向にある。このような場合は塩酸濃度を薄めることも有効である。

5. 水量換算法の分析精度に関する考察纏め

- ① 水量換算法はガスマーター法に比べると分析精度は落ちるが、3回測定の平均値を採用する限り、充分実用範囲内にある。
- ② 水量換算法は1回毎の測定値のバラツキは大きいですが、3回測定 of 平均値では誤差は縮小される。
図4の回帰式を使用してガスマーター法の数値に換算することは有効ではあるが、金属アルミニウム含有率30%程度以下の試料では水量換算法の誤差が小さいので、あまり意味がない。
- ② 水量換算法はあくまでも基準物質との比較値であり、当日の気象条件の影響も受けることを銘記すべきである。

謝辞

今回の調査に多大の御協力を頂いた、小川アルミ工業株式会社及び株式会社加藤工業所、並びに分析サンプルをご提供頂いた、日本アルミニウム協会、日本アルミニウム合金協会、日本アルミドロス協議会の会員企業様に厚く御礼申し上げます。

以上