酸素窒素同時分析装置による酸化物中窒素の分析

千葉 友幸※1
※1 東北大学金属材料研究所テクニカルセンター

1. はじめに

金属材料研究所材料分析研究コアの酸素窒素分析装置が更新された。

更新前装置について、酸化物中の窒素を分析する際、その窒素分析値が実際の窒素含有率より高値を示す問題があった。

窒素分析について、更新後の装置でもその基本原理は更新前装置と同一の為、同じ問題が発生すると考えられる。

更新後装置について酸化物中窒素の分析値に異常が発生するか、発生する場合の条件や対策方法についての検討を行う必要がある。

図1　酸素窒素同時分析装置

2. 使用装置について

今回分析に用いた更新後装置、LECO 社 ON836 は分析原理に不活性ガス融解－(酸素)赤外線吸収法、(窒素)熱伝導度法を用いた、酸素窒素同時分析装置である。装置の外観を図 1 に示す。

3. 窒素分析値の問題原因について

窒素の分析に用いられている熱伝導度法はキャリアガス中に異なるガスが一緒に流れた際、その熱伝導度が異なるガスの種類や量に比例して変化する事を利用した分析法である。酸素窒素同時分析装置ではまず酸素を分析した後に窒素の分析を行うが、その際に発生する CO、CO_2、H_2O が処理しきれず一緒に窒素分析セルまで流れてしまう為と考えられる。

4. 検討実験

4.1　アルミナ分析

更新後装置でアルミナ(和光純薬製、カラムクラマトグラフ用)を 1mg,10mg 分析を行ったところ、含まれていないはずの窒素がダブル ppm オーダーで検出された。通常装備のままでは更新前装置と同様に問題が発生することを確認できた。

図 2　CO, CO_2, H_2O 除去カラム

4.2　増量カラム

メーカーに CO 等の除去能力を高めるためにカラム増量が出来ないか確認した所、更新前装置ではなかった増量タイプのカラムの取り扱いがあったため取り寄せて効果の検討実験を行うことにした。カラムの外観は図 2 の通りである。左は酸化カラムで CO を CO_2、H_2 を H_2O に変換する、右は上部で CO_2 を下部で H_2O を除去するカラムである。それぞれ左…通常カラム、右…増量カラム。

4.3　分析条件

窒素分析値に与える影響の検討である為､窒素を一定量(約 10 μg)加えたニッケルカプセルを作製し、これにアルミナを加えて通常カラムと増量カラムの比較分析を行う。

４．４　検討結果

４.３の条件で検討した結果、酸化カラムを増量タイプに変えたところ、窒素分析値の大きな改善が見られた、また、アルミナの量を変更しての分析を行った結果から CO_2,H_2O 除去カラムは消耗が激しいが除去能力は非常に高いことが確かめられた。分析結果を表１に示す。

通常カラム

Al2O3添加 (mg)	実Al2O3質量 (mg)	添加酸素量 (mg)	N分析値 (μg)	
0	0	0	11.4	
	0	0	11.0	avg.
	0	0	10.9	11.2
	0	0	11.6	
1	1.11	0.523	11.2	
	1.11	0.523	11.3	avg.
	1.10	0.518	11.1	11.2
	1.08	0.508	11.1	
3	2.96	1.39	11.5	
	3.05	1.44	11.4	avg.
	3.12	1.47	11.9	11.6
	3.03	1.43	11.6	
5	4.97	2.34	12.9	
	5.05	2.38	12.9	avg.
	4.96	2.34	12.3	12.7
	5.11	2.41	12.5	
10	12.91	6.08	15.3	
	11.77	5.54	12.9	avg.
	10.33	4.86	14.3	14.6
	12.75	6.00	16.0	
15	15.03	7.08	17.5	
	15.36	7.23	17.7	avg.
	15.11	7.11	17.3	17.4
	15.25	7.18	17.0	

酸化剤増量カラム

Al2O3添加 (mg)	実Al2O3質量 (mg)	添加酸素量 (mg)	N分析値 (μg)	
0	0	0	10.9	
	0	0	11.2	avg.
	0	0	11.5	11.2
	0	0	11.3	
1	1.48	0.697	10.9	
	1.38	0.650	10.6	avg.
	1.33	0.626	10.5	10.6
	1.22	0.574	10.3	
10	10.06	4.74	10.7	
	10.18	4.79	11.1	avg.
	10.51	4.95	11.4	11.1
	10.12	4.76	8.29	
50	49.63	23.36	11.5	
	49.50	23.30	12.0	avg.
	50.14	23.60	13.0	12.6
	50.20	23.63	13.8	
10	10.39	4.89	10.9	
	10.02	4.72	10.8	avg.
	10.05	4.73	10.5	10.9
	10.47	4.93	11.3	
30	30.77	14.49	12.4	
	29.99	14.12	12.6	avg.
	30.17	14.20	13.0	12.5
	30.30	14.26	12.0	

表１　検討分析結果

アルミナが 0mg でも N 分析値が 10μg 程度出ているのは、条件でも述べた通り N を添加したニッケルカプセルを用いているからである。

増量カラムの分析においてアルミナを 50mg 分析した所、だんだん増えて明確にカラムの劣化を確認できたため改めて 10mg の分析を行い 30mg の分析を行っている。

５．今後の課題

今回の検討により、酸化物中窒素分析値異常の主原因が概ね特定できるデータ及び、問題が発生する酸素含有量のおおよその目安になるデータを得ることができた。しかしまだまだデータが不足している状態であり、二種のカラムの両方を増量タイプにした分析結果、アルミナ以外の酸化物についての分析結果、等のデータ収集を今後も行っていく必要がある。

また、更新前装置ではガス処理カラムの増量が困難であったため、試料から抽出したガスをいったん CO,CO_2 のみ指向し吸着または流速を落とすことができるモレキュラーシーブ 5A のカラムをダストフィルター部に取り付けることで窒素分析を先に終わらせる方法[1]で分析を行っており、こちらの方法が取れればランニングコストが抑えられる可能性があるため、こちらの方法で分析を行うことができるか、できる場合精度はどれほどかの検討が必要である。

参考文献

[1]　島田 温彦，芦野 哲也，我妻 和明：分析化学 63 巻 12 号 939(2014)

※当発表は東北大学金属材料研究所テクニカルセンター技術研究報告第 29 号掲載予定の一部である