

# 固体材料中の軽元素分析

田中 悟

## 1 はじめに

一般に固体材料中の軽元素（非金属元素）の定量は難しい。湿式分析あるいは高度な分析手法が必要で、時間がかかることも多い。そのため、元素を絞り、簡便で短時間に結果を得られる機器分析が用いられる。ここでは二つの手法を紹介したい。一つは酸素気流中燃焼-赤外線吸収法、もう一つは不活性ガス中インパルス加熱融解-赤外線吸収法/熱伝導度法である（JIS ではいくつかの異なる表記がある<sup>1)~7)</sup>。分析元素は限定されるが、前者では材料中の燃焼ガスから炭素および硫黄の、後者では熱融解により発生するガスから酸素、窒素および水素の定性、定量分析を簡便・迅速におこなう。

これら5元素は鉄鋼の機械的特性を決めるため、もともと鉄鋼分野でよく利用されており、「金属分析計」と呼ばれることも多い。しかしながら、最近では鉄鋼だけでなく、非鉄金属、セラミクスをはじめ、電子材料や燃料電池の分野においても広く利用されている。いずれの方法も一般的な検量線による相対分析であるが、JIS等にも詳しいので、ここでは定量そのものの説明は省略する。

## 2 炭素および硫黄計

### 2.1 炭素および硫黄の抽出（燃焼）

炭素および硫黄を抽出する酸素気流中燃焼-赤外線吸収法には二つの方式がある。一つは「高周波誘導加熱炉方式」と呼ばれ、IH調理器などでも用いられている誘導加熱を利用している。石英製の燃焼管内に置かれた試料に高周波を印加すると、発生する電場/磁場により試料表面付近に渦電流が流れる。このとき試料の自己発熱と支燃ガスである酸素により燃焼が起こる。試料の自己発熱だけでは燃焼に至らない場合が多く、助燃剤を添加し、燃焼熱を補う。助燃剤にはタングステン、スズ、銅、純鉄などを使用し、試料の燃焼しやすさなどに応じて使い分ける。一方、あらかじめ加熱された電気炉に酸素を導入し、試料を燃焼させる方式を「電気抵抗加熱炉方式」と呼ぶ。高周波誘導加熱炉方式では、試料を一気に燃焼することができるが、逆に、温度コントロールが

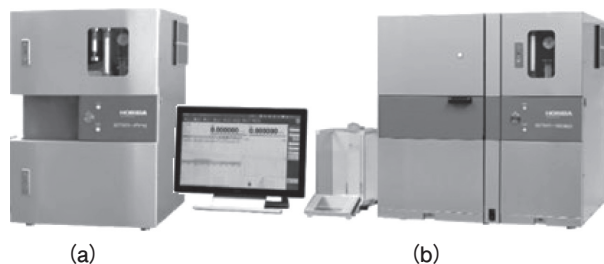


図1 炭素・硫黄分析装置 EMIA シリーズの外観  
(a) 高周波誘導加熱炉, (b) 電気抵抗加熱炉。

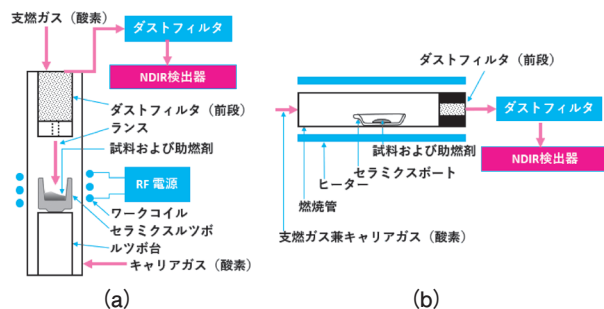


図2 炭素・硫黄分析装置の構成  
(a) 高周波誘導加熱炉, (b) 電気抵抗加熱炉。

できず、完全に試料の燃焼に依存した手法である。それに対して電気抵抗加熱炉方式では室温から1450℃程度までの温度コントロールが可能で、試料を一気に燃焼させるだけでなく、炉の温度を変化させながら形態の異なる炭素・硫黄を分離できる可能性がある。また、不燃性ガスを用いて熱分解させることも可能である。

### 2.2 炭素・硫黄分析装置の外観および構成

最近の炭素・硫黄分析装置（HORIBA）の外観を図1に、構成を図2に示す。図1(a)の高周波誘導加熱炉方式では、図2(a)に示すように試料をセラミクスるつぼ内に入れ、適した助燃剤を添加、炉に封止した後、ワークコイルに高周波を印加する。試料および助燃剤の発熱に加え、ランスと示した部分から酸素ガスを吹き付けることにより燃焼が促進される。ここで、材料M中の炭素Cおよび硫黄Sは主に次のような反応イメージで、それぞれ二酸化炭素CO<sub>2</sub>、一酸化炭素CO、二酸化

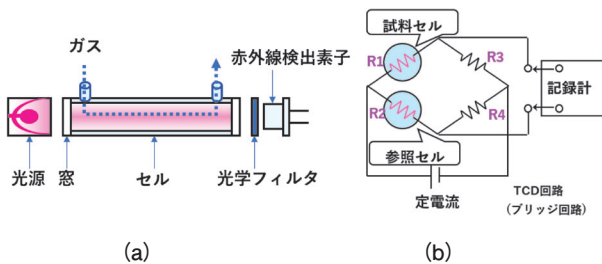
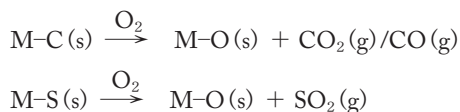


図3 検出器の概要  
(a) NDIR 検出器, (b) TCD.



図4 酸素・窒素・水素分析装置 EMGA シリーズの外観

硫黄 SO<sub>2</sub> としてガス化される。



キャリアガスでもある酸素は発生した燃焼ガスを検出器側へ搬送する。このとき燃焼ガスだけではなく、助燃剤や残試料の酸化物が粉塵として発生するので、フィルタにより分離する。対象である SO<sub>2</sub> がフィルタ部で分離したダストに吸着する場合があります。フィルタ部を加熱することもある。ガスは NDIR（非分散型赤外線）検出器へ導入され、検出される。燃焼により汚れた炉内を自動クリーニングすることで、高い精度を維持する。炉内の状態を正常に保つことは、燃焼の安定性および検出の精度など、分析の結果にとって非常に重要である。

次に NDIR 検出器の概要を図 3 (a) に示す。赤外線光源、ガスが通過するセル、セルを封止する窓、特定の波長域（赤外線）のみを透過させる光学フィルタ、赤外線検出素子から構成される。対象である CO<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub> はそれぞれに特定波長の赤外線を吸収する。NDIR ではその特性を利用し、特定の光学フィルタの選択により定性を、赤外線吸収強度の変化により定量を行う。

一方、図 1 (b) の電気抵抗加熱炉方式では、図 2 (b) に示すようにセラミクス製ポートに試料を入れ、加熱されたセラミクス製燃焼管に挿入、炉の挿入口を封止した後、酸素ガスを導入し燃焼を促進する。炉内温度は 1450℃ 程度まで設定可能で、燃焼が十分な場合、助燃剤は不要である。ただし、試料によっては燃焼しにくいものがあり、助燃剤を添加することもある。本方式で使用される助燃剤には、スズや純鉄がある。発生したガスは同様に NDIR 検出器へ導入される。同時に発生した粉塵に関しても、同様にフィルタ分離を行い、粉塵が後段に流入しないように設計されている。

### 3 酸素、窒素および水素計

#### 3.1 酸素、窒素及び水素の抽出（加熱融解）

酸素、窒素および水素の分析は不活性ガス中インパルス加熱融解-赤外線吸収法/熱伝導度法による。本法は上

下電極で挟み込んだ黒鉛製のるつぼに高い電力を印加し、発生する黒鉛の抵抗発熱を利用する。るつぼ内の試料から加熱融解により抽出されるガス成分を赤外線吸収法および熱伝導度法で分析する方式である（図 3）。試料の加熱融解に利用する黒鉛の発熱（ジュール熱）は、流れる電流（抵抗値）に応じて温度が決まる。炉の温度応答性は非常に速く、スロープ状の昇温設定や、ステップ状の昇温設定など、様々な昇温パターンの設定が可能であり、3000℃ 程度までの温度コントロールが可能である。炉内は昇華してガス化した炭素により還元雰囲気となっており、試料中の酸素は CO ガスとして、窒素は N<sub>2</sub> ガスとして、水素は H<sub>2</sub> ガスとして抽出される。

#### 3.2 酸素・窒素・水素分析装置の外観および構成

最近の酸素・窒素・水素分析装置（HORIBA）の外観を図 4 に、構成を図 5 に示す。抽出炉は試料を保持する部分（試料ホルダ）、黒鉛るつぼを含む。通常、黒鉛るつぼは水分等を含んでいるため、そのままでは水分等由来の酸素も還元されて CO となり、検出対象である試料由来の CO ガスに対するコンタミネーションとなりうる。そのため、試料投入前に黒鉛るつぼ中の水分を除去する。この脱水処理後に試料を導入する必要がある。試料ホルダ構を備えている。

試料を加熱融解させ、ガスが抽出されるのと同時に、昇華・ガス化していた黒鉛や融解時に飛散した試料が冷却されて、粉塵として発生するため、炭素・硫黄分析装置と同様に、フィルタ除去を行う。材料 M 中の酸素、窒素および水素は、主に次のような反応イメージでガス化される。

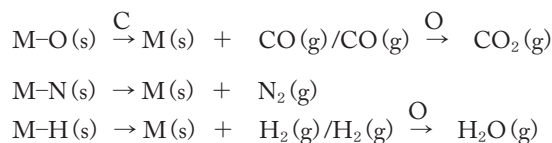


図 5 の構成のように、最初に CO を NDIR で検出し、続いて加熱酸化器により、CO を CO<sub>2</sub> に変換、H<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O に変換し、それぞれ NDIR で検出する。CO<sub>2</sub> 検出器は、微量酸素測定用である。CO や CO<sub>2</sub> は NDIR で

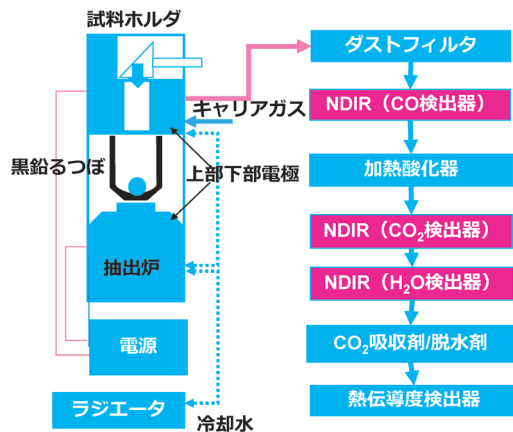


図5 酸素・窒素・水素分析装置の構成

検出可能だが、等核二原子分子である  $N_2$  や  $H_2$  には赤外線の吸収がなく、NDIR では検出できない。 $N_2$  に関しては、 $CO_2$  および  $H_2O$  をそれぞれ試薬で分離し、 $N_2$  ガスのみを図3 (b) に示す TCD (熱伝導度検出器) に誘導し検出する。 $N_2$  ガスは、それ自体が非常に安定で、他の成分への変換が非常に困難なため、 $N_2$  として検出する必要がある。また、TCD は選択性のない検出器なので、 $N_2$  を検出するために  $N_2$  以外のガスを除去する必要がある。それらを除去するための二酸化炭素吸収剤および脱水剤を TCD の前段に配している。なお、水素に関しては  $H_2$  のまま TCD で検出する、より高感度な水素専用分析装置もある。

#### 4 測定例

ここまで述べた装置で、固体中の炭素/硫黄 (EMIA シリーズ)、酸素/窒素/水素 (EMGA シリーズ) を抽出時間に対する質量として検出し、あらかじめ秤り取った試料質量で除することで、質量濃度に換算する。いくつかの分析例を以下に示す。

##### 4.1 材料中の成分分析

一般的な鉄鋼は約 1 g の試料量を目安に使う。高濃度の場合には試料量を減らすことで 100 % 近くまでの定量分析が可能となる。定量分析には標準物質による校正を行う必要がある。図6 および図7 に鉄鋼標準試料の炭素/硫黄の抽出例 (JSS 057-10) および酸素/窒素/水素の抽出例 (JSS 610-11) を示す。また、純鉄 (JSS1201-1) 中の炭素・硫黄の定量分析例を表1に示す。

##### 4.2 燃焼が緩やかな材料中の成分分析

～微量炭素分析への応用 (全量)

燃焼が緩やかな試料は、測定時間が長く、ピーク形状はブロードで、各点の信号量が小さい。つまり S/B (信号/バックグラウンド) 比, S/N (信号/ノイズ) 比が悪く、一般的に再現精度が悪くなるが、最新 EMIA シリー

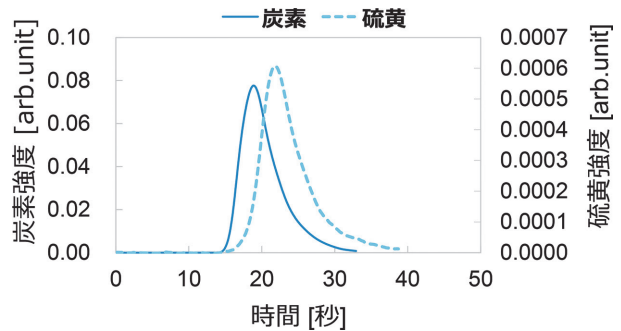


図6 炭素および硫黄の抽出曲線 (JSS 057-10)

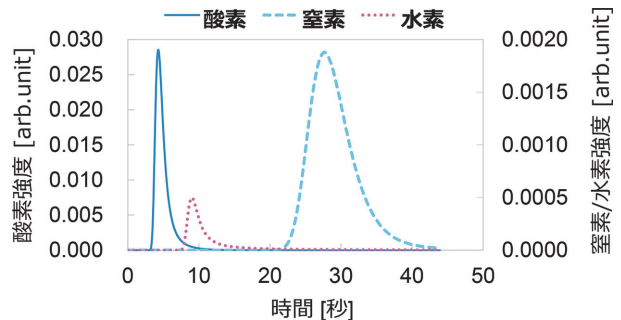


図7 酸素、窒素および水素の抽出曲線 (JSS 610-11)

表1 純鉄の炭素・硫黄の定量結果 (n = 5)

試料	試料質量 (g)	炭素 (mass%)	硫黄 (mass%)
純鉄 JSS 1201-1	1.026	0.00050	0.00025
	1.074	0.00051	0.00027
	1.037	0.00051	0.00029
	1.038	0.00048	0.00028
	1.054	0.00048	0.00024
	平均値	0.00049	0.00027
	標準偏差	0.00001	0.00002

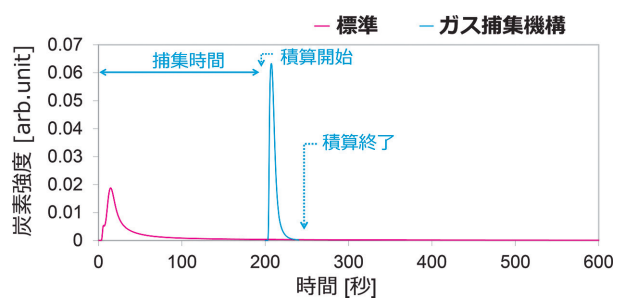


図8 ガス捕集機構による SiC 遊離炭素の抽出曲線

ズの電気抵抗加熱炉方式にはそれを向上させるガス捕集機構がある。これは燃焼炉後段を任意の時間封止したまま燃焼させる機構で、燃焼が完了するタイミングで炉の後段を開放し、燃焼ガスを一気に検出する。図8に、炭化ケイ素の遊離炭素を用いて、200秒で S/B 比が3倍向上する例を示す。炭素・硫黄分析装置は ppm ~ % オーダーにわたる広い質量濃度範囲を対象とするが、表1に示すような微量分析にもこの機構は有効と考えている。



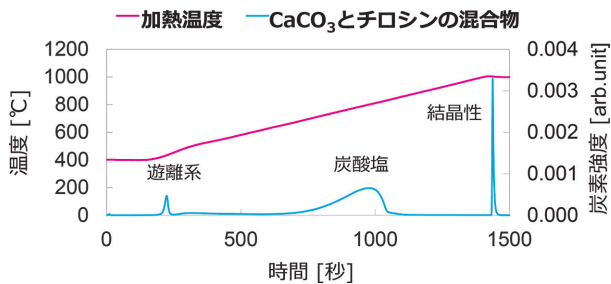


図9 温度可変機構による炭素の分離分析  
CaCO<sub>3</sub>とチロシン混合物の分離

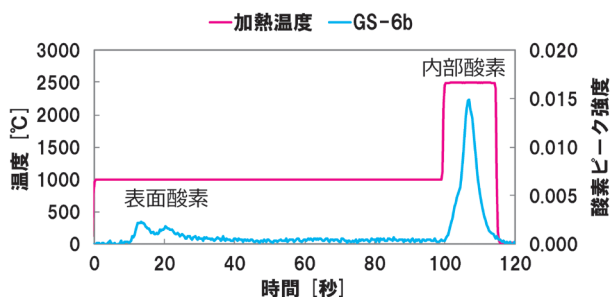


図10 温度可変機構による酸素の分離分析  
鉄鋼 (JIS GS-6b) の表面酸素の分離

#### 4.3 材料中成分の分離分析

炉の温度コントロールが可能な電気抵抗加熱炉方式および不活性ガス中インパルス加熱融解方式では次のような形態別分析が可能である。

EMIA シリーズの電気抵抗加熱炉方式による分離分析例を図9に示す。模擬的に混合試料を昇温分析した例であり、温度の違いにより、遊離系、炭酸塩、結晶性の炭素のピークを分離できることがわかる。

次にEMGA シリーズの不活性ガス中インパルス加熱融解方式により、鉄鋼標準試料を2段階ステップの昇温パターンで測定した例を図10に示す。本手法は酸化しやすい試料に対して有効であり、酸化による表面酸素と

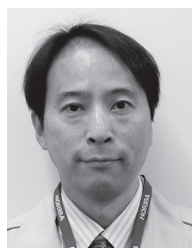
材料に含まれる内部酸素を分離し、定量することができる。

## 5 まとめ

今回紹介した固体材料中の軽元素分析手法は、対象元素が炭素/硫黄/酸素/窒素/水素の5元素に限定されるが、様々な材料において ppm ~ % の広い質量濃度範囲の定性・定量分析が可能である。最近では、装置の高精度化に加え、ガス捕集機構や昇温分析などの高機能化も進み、形態別分離や、表面汚染か否かなど、これまででは得られなかった情報を得ることも可能になってきている。また、試料を不活性ガス下でセル封入し、装置へ導入することも可能であり、これまで難しかった大気非暴露測定など、更なる展開が期待される。

## 文献

- 1) JIS G 1211-3 : 2018, 鉄及び鋼—炭素定量方法.
- 2) JIS G 1215-4 : 2018, 鉄及び鋼—硫黄定量方法.
- 3) JIS G 1239 : 2014, 鉄及び鋼—酸素定量方法.
- 4) JIS G 1228-3 : 2022, 鉄及び鋼—窒素定量方法.
- 5) JIS H 1619 : 2012, チタン及びチタン合金—水素定量方法.
- 6) JIS R 2011 : 2007, 炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法.
- 7) JIS R 2016-2 : 2009, 耐火物製品及び耐火物原料中の硫黄の定量方法.



田中 悟 (Satoru TANAKA)

株式会社堀場テクノサービス分析技術本部 (〒601-8305 京都市南区吉祥院宮の東町2番地). 京都大学大学院人間・環境学研究科 (修士). 《現在の研究テーマ》元素分析, 粒子計測, エリブソメトリーの応用技術. 《主な著書》“粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方 6. 光による粒子径測定”, (S&T 出版). 《趣味》スポーツ観戦, バスケットボール.  
E-mail:satoru.tanaka@horiba.com

会社ホームページ URL :

<https://www.horiba.com/jpn/service/>

関連製品ページ URL :

<https://www.horiba.com/jpn/scientific/products/carbon-sulfur-oxygen-nitrogen-and-hydrogen-analyzers/>