

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

固体中水素分析装置 EMGA-521/621

Model EMGA-521/621 Hydrogen Analyzer in
Solid Samples

林 守伸
Morinobu HAYASHI

(Pages 57-63)

株式会社 堀場製作所

固体中水素分析装置 EMGA-521/621

Model EMGA-521/621 Hydrogen Analyzer
in Solid Samples

林 守伸

Morinobu Hayashi

要旨

材料中に含まれている水素を分析したいという市場要求は年々高まっている。鉄鋼分野のみならずアルミニウム、銅、チタンなどの非鉄金属分野の高純度金属や各種の新合金および新素材の開発に水素分析が重要であるという認識が定着しつつある。堀場製作所ではこのほど昇温機能を付加した水素分析装置(EMGA-521/621)を開発・製品化した。本稿では、本装置の基本構成や測定原理、分析例について述べた。さらに付加機能である昇温機能を利用した分析例、および水素分析時における試料前処理の重要性について紹介した。

Abstract

Each year the marketplace sees increasing demands for the analysis of hydrogen contained in various sample materials. It is now recognized that hydrogen analysis is crucial not only in the steel industry but also in the manufacture of such high purity metals as aluminum, copper, titanium and in the development of new alloys and new materials. To meet these demands, Horiba has developed and marketed two models of a new type of hydrogen analyzer with a flexible power control function, the EMGA-521 and the EMGA-621. This report discusses the design and principles of measurement of the new hydrogen analyzer, using data from actual measurements. Also introduced here is the behavior of the hydrogen content of the sample when the flexible power control function of the analyzer is used and the importance of sample pre-treatment in hydrogen analysis.

1. はじめに

固体材料中の水素分析に対する市場ニーズは、年々拡大している。鉄鋼材料をはじめ、非鉄金属材料、非金属材料、磁性材料あるいは超電導材料にいたるほとんどの固体材料で、原子番号1の水素(H)に注目が集まっているとって過言ではない。当社では、材料中の水素含有量を分析することはもちろん、水素の挙動をより詳しく知るために、昇温機能を付加した固体中水素分析装置(EMGA-521/621)を開発した。本装置には、全水素含有量を分析するだけでなく、各種の材料開発に適した昇温分析を行うために、新たにカラムバイパス

製品名	水素分析装置
型式	EMGA-521/621
測定方式	不活性ガス中加熱・融解-カラム分離-熱伝導度法
測定対象	鉄鋼・非鉄金属・半導体・電子材料など
測定成分	水素
測定範囲	0~0.02wt%(0~200wtppm) * 試料重量を減らす事により100wt%まで可能
感度(最小読取)	0.00001wt%(0.01wtppm) * 納入時にwt%, wtppmいずれか選択
精度(再現性)	$\sigma_{n-1} \times 0.04$ wtppm または $CV \times 1\%$ のうち大きい方 * 水素標準ガスによる
試料重量	標準 1g(鉄鋼の場合)
試料重量	0.00001~99.99999g
入力範囲	* 天秤(オプション)による自動入力または手動入力
分析時間	ガス抽出開始から結果の表示まで約100秒
表示	(1)分析結果: CRT及びプリンター (2)メッセージ: CRT (3)プリセット条件など: CRT及びプリンター
分析条件	(1)抽出条件:高精度電力制御 設定[電力/温度]いずれも可能 (2)積算条件:コンパレータ積算/時間積算の併用またはいずれか選択積算待ち時間任意設定可能 (3)黒鉛るつぼ:大型・小型いずれも使用可能
校正	(1)標準試料またはガスによる1点及び多点校正いずれも可能(2)最小自乗1次式近似 (3)ガス校正機能 (4)校正式補正機能 (5)校正式5本メモリー(数値入力可能) (6)校正データ棄却機能 (7)測定データ転用機能 (8)校正結果プリンターグラフィック出力機能
試料メモリー	最大 100ヶ

表 1 EMGA-521/621装置仕様
Models EMGA-521 and EMGA-621
Specifications

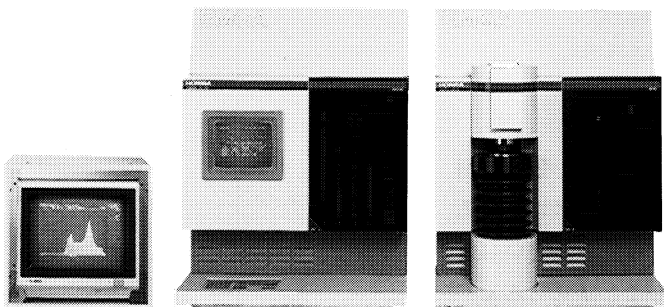


図 1 固体内水素分析装置(EMGA-621)
Model EMGA-621 Hydrogen analyzer for analysis of
hydrogen concentration in solids

機能や共存ガス補償機能を追加した。本稿では、本装置の基本原理、特性、分析精度のほか昇温機能を使った実試料の分析例、また黒鉛るつぼやスズ(Sn)フラックスと水素ガスの反応やゲッタ効果などについても報告する。

2. 金属中の水素の特性

金属材料中の水素が示す代表的特性としては、①低温でも容易に拡散する、②粒界腐食の原因となる、③脆化を起こす原因となる、④非鉄金属関係では水素病といわれる特性劣化の原因となる、などがある。

これらはいずれも材料の特性に悪影響を及ぼすものばかりであるが、最近では磁性材料や超電導材料で水素を含有させたほうが逆に特性が良くなるという報告もあり¹⁾、ますます水素の重要性が見直されている。

材料からの水素の発形態態は①溶湯から室温に冷却される間に発生する: 拡散水素、②室温から熔融するまでの固体状態の間に発生する: 放出水素、③熔融後に発生する: 残留水素の3種類に大別される。

これら3種類の水素のうちEMGA-521/621では、放出水素と残留水素を測定する事ができる。

3. 測定原理

本装置は、JIS Z 2614 に準じた、不活性ガス中加熱・融解-カラム分離-熱伝導度法を用いている。黒鉛るつぼに電流を流すとジュール熱($Q=I^2R$)が発生し、この熱で試料を不活性ガス(ここではアルゴン(Ar)を用いる)中で加熱・融解させる。試料中に含有している酸素は、黒鉛るつぼと反応し一酸化炭素ガス(CO)に、水素、窒素は水素ガス(H_2)、窒素ガス(N_2)として抽出され、不活性ガス(キャリアガス)とともに搬送される。

一方、熱伝導度検出器はガスの比熱を検出するため、ガス選択性はない。このため、COはガス選択性酸化剤で二酸化炭素(CO_2)に酸化した後に脱 CO_2 剤に吸収し、水分は脱 H_2O 剤に吸収する。この結果残った水素と窒素を分離カラムで分離し、熱伝導度検出器で測定する。

図1に装置の外観を、図2にガス流路図を、表1に主な仕様を示す。

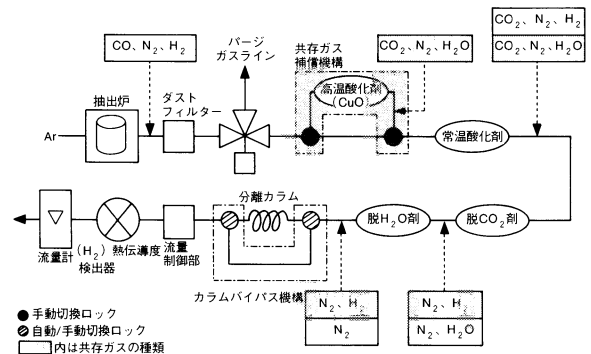


図 2 EMGA-621ガス流路図
Gas flow in the EMGA-621

4. 主な構成要素

4.1 水素・窒素分離カラム

本装置で使用している水素・窒素分離カラムには合成ゼオライトを充填している。一般的に、充填剤の粒径を細かくするほど分離能力は向上するが、圧力損失は増大する。充填剤の吸着量 V は、温度 T 、ガス濃度(分圧) P とすると、 $V=f(P, T)$ のように表され、ガス濃度が一定のときは、吸着量は温度のみの関数となる。また吸着は常に発熱を伴うため、低温ほど分離能力が向上する。^{2,3)}

図3にカラム温度と分離能力の関係を示す。低温ほどカラムの分離能力が向上することがわかる。本装置では、電子冷却器を使用しカラム温度を約20℃に設定し、圧力損失が少なく、しかも窒素に対する分離能力を高めている。

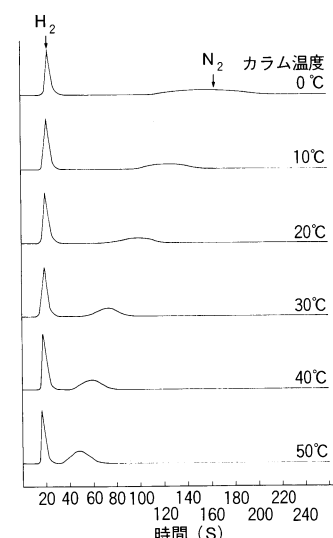


図3 カラムの温度とH₂/N₂分離能力との関係
Column Temperature vs. N₂/H₂ Gas separation capability

4.2 キャリアガス

本装置では、キャリアガスにアルゴン(Ar)を使用している。

試料中に含有している窒素の影響をなくすためには、キャリアガスとしては窒素ガスが理論的には最適と考えられる。また、カラム分離する必要性もなくなる。しかし、高融点材料を分析するような場合に、窒素ガス中で黒鉛をつぼを3000℃以上の高温で加熱・脱ガス処理を行う際に、黒鉛をつぼから発生する水素がキャリアガスである窒素と反応し、アンモニア(NH₃)やシアン化水素(HCN)が生成される。とくに、HCNは人体に有害性が強い。そこで、本装置ではN₂の代わりにArを使用している。

4.3 黒鉛をつぼ

キャリアガスをArとした場合でも、分析温度である約2000℃では、黒鉛をつぼと水素が反応しメタン(CH₄)を生成することが考えられる。黒鉛をつぼを室温および2000℃に保持し、水素ガスをドージング(添加)しCH₄の影響を確認した。また、本装置では試料の融点を降下させる、窒素の発生を低減させる、試料のつぼへの侵食を低減させるなどの目的で、スズ(Sn)をフラックスとして使用しているが、フラックスによる水素ガスの取蔵(ゲッタ効果)についても同時に確認した。分析結果を表2に示す。

CH₄の生成やフラックスによるゲッタ効果は若干認められるが、水素を1ppm程度含有する試料を分析した場合を仮定すると、その影響は0.001ppm程度に相当し、実用上無視できる範囲と判断できる。

測定条件	つぼ温度	室温	2000℃	2000℃
	Snフラックス	無	無	有
測定結果	平均値: \bar{x} (ppm)	159.9	157.9	159.0
	標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.099	0.057	0.141
	再現性: CV (%)	0.062	0.036	0.088

表2 黒鉛をつぼ、およびSnフラックスが測定にあたる影響
Effects on measurements using graphite crucible and Sn flux

5. 昇温分析機能

EMGA-521/621では、水素の挙動をより詳しく知るために、昇温分析機能をオプションとして用意している。(表3)

昇温分析機能とは、黒鉛をつぼに印加する電力を徐々に増加させ、温度をゆっくりと上昇させる機能である。昇温分析機能により抽出温度の異なった水素を分別定量することが可能になった。昇温過程で抽出ピークを検出したとき、その抽出温度を保持するホールド機能も備えている。

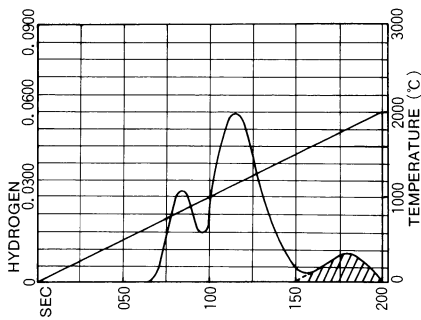
ホールド機能には次の3種類があり、オペレータが任意に選択できる。

- ①オート : 自動的に抽出ピークを判別し抽出温度でホールドする。
- ②マニュアル: オペレーターが抽出ピークを判断し任意にホールドする。
- ③メモリ : ホールド条件を記憶し繰返し同じ昇温条件で抽出する。

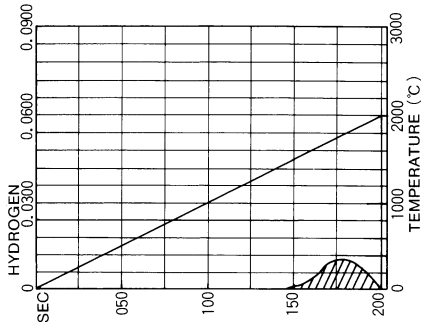
- 抽出炉昇温機能
最大10種の組み合わせ可能(初期値, 最終値, 時間)
自動ホールド機能(メモリー機能により再現可能)
手動ホールド機能(メモリー機能により再現可能)
- *上記3種の組み合わせによるホールドも可能
- カラムバイパス機構
- 共存ガス補償機構
- プリンターグラフィック機能
- 分析結果外部CPU出力(RS-232C)

表3 昇温分析機能(オプション)
Temperature-programmed analysis (Option)

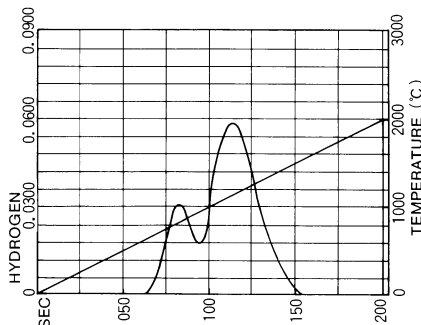
昇温分析機能を効果的に発揮させるため、次の2つの新規技術を開発した。



(A) カラムバイパス方式
Heating by the column-bypass method



(B) カラムバイパス方式+共存ガス補償方式の併用
Heating by parallel use of both the column-bypass method and the coincident-gas compensation method



(C) 波形処理結果
Results after processing the Extraction Profile

図4 昇温分析手順
Procedure for analyzing temperature increase

5.1 カラムバイパス機構

昇温分析時に問題となる、抽出ガスの時間遅れを短縮するためにカラムバイパス機能を開発した。一定温度分析時には H_2/N_2 分離カラムを通して水素と窒素の抽出ピークを分離するが、昇温分析時にはカラムを通すと水素と窒素が連続的に分離され、昇温初期に発生したガスと後期に発生したガスが混合してしまい、抽出ピークの判別が難しくなる。そこで、昇温分析時にはカラム部の入口と出口を直結させ、抽出ガスを熱伝導度検出器に直接導入できるようにした(カラムバイパス機構)。

この機能は昇温分析時に自動的に作動するが、手動でバイパス状態にできるスイッチも設けている。これは、窒素含有量が少なく窒素と水素の分離をしなくとも分析値に影響がないような試料、例えば銅の場合に使い、これにより分析時間が短縮できる。

5.2 共存ガス補償機能

共存ガス補償機能は、前に述べたように昇温分析時にはカラムバイパス機能を使用するため、試料から抽出されるすべてのガス成分と、水素以外のガス成分とを分けて測定する心算があり、このために開発した機構である。

通常的气体流路では、常温酸化剤を用いて CO を CO_2 に選択的に酸化しているが、共存ガス補償流路では、手動コックで高温酸化剤側に流路を切り換える。高温酸化剤を流れた抽出ガスは、水素が酸化されて水に変換され、脱水剤に吸収される。

昇温分析では、通常的气体流路を通して全ての抽出ガスをまず測定し、次に高温酸化剤側の流路に切り換えて水素を取り除いた抽出ガスを測定する。これら二つの測定結果を差し引くことによって水素の昇温データが得られる。

図4に鉄鋼試料の分析結果を示す。

6. 検出系の測定精度

実試料を分析する前に、本装置の検出系の測定精度がどの程度であることを確認した。分析装置は定電圧電源を装備した EMGA-621 で、濃度が概知の水素ガスをドージングして評価した。2日間、午前と午後の計4回測定を行ない、それぞれ10回の平均値(\bar{X})と標準偏差(σ_{n-1})を求めた。

結果は、表4に示すように平均値の変動が非常に少なく、定量下限($5\sigma_{n-1}$)は、0.01ppm 程度になっていると判断できる。

測定日	一日目午前	一日目午後	二日目午前	二日目午後
測定結果				
平均値 (ppm)	0.941	0.941	0.938	0.944
標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.0024	0.0020	0.0012	0.0009

表4 水素ガスドージングによる分析精度
Analytical accuracy using hydrogen gas dosing

7. 試料の取扱いと分析精度

7.1 前処理と保存雰囲気

微量分析を行う際に重要になってくるのが試料の前処理である。とくに水素分析では試料の表面状態によって、かなり異なった分析値を示す場合がある。化学研磨と金やすり研磨の2つの研磨方法で処理した試料の抽出プロファイルの相違を図5に示す。金やすりのほうがピークが高くなっている。このことから、金やすりの場合は、表面積が化学研磨と比べ大きいいため、表面に付着した水分の影響が大きくなっていると推察できる。

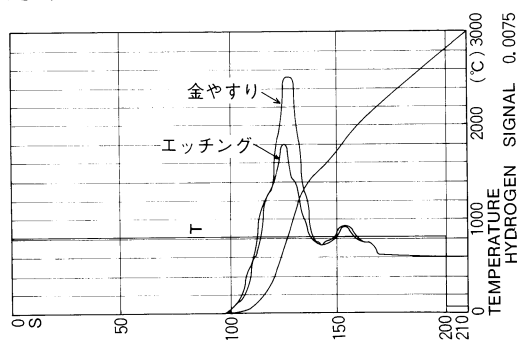


図5 研磨方法の差による抽出プロファイル
Effect of polishing method on extraction profile

表5は、あらかじめ脱水素処理を施したCu試料を、7種類の雰囲気中に6日間保存した後に分析した結果である。保存雰囲気によっても差が生じることがわかる。

7.2 実試料の分析

各種の試料を使って再現性を確認した結果を表6に示す。

表中のJSS GS-1cは日本鉄鋼協会の鋼中ガス分析用管理試料、管理試料は当社の社内管理用鉄鋼試料でいずれも水素濃度が安定なオーステナイト系ステンレスである。JSS GS-1cは、棒状で表面の酸化皮膜はほとんどないと判断し、脱脂処理のみを行い分析した。一方、当社の管理試料は、表面に酸化皮膜が認められたため、金やすりで十分に研磨(このとき、あまり試料に熱がかからないように注意を要する)をした後に脱脂処理を行い分析した。

銅(Cu)とアルミニウム(Al)は市販品で、純度99.9%以上の線材である。表面処理としてCuは酸処理を、Alはアルカリ処理を施した。また、再現性を良くするためには試料重量はなるべく一定にする方が望ましい。

保存雰囲気	水素分析値 (ppm)
アルゴンガス	0.000±0.002
乾燥空気	0.005±0.006
石油ベンゼン	0.008±0.003
酢酸	0.000±0.003
エタノール	0.008±0.004
湿潤空気	0.008±0.005
水	0.011±0.018

保存日数：6日間

表5 試料保管雰囲気による水素分析値の差
The effect of the sample storage environment on analysis of hydrogen concentration

サンプル	JSS GS-1c	堀場管理試料	Cu	Al
測定条件				
試料重量	約1.0g	約1.4g	約1.4g	約1.0g
前処理条件	なし	なし	酸洗浄	アルカリ洗浄
フラックス	Sn:1.0g	Sn1.0g	なし	なし
抽出温度	約2000°C	約2000°C	約2000°C	約2000°C
抽出時間	75s	75s	70s	70s
測定結果 (n=10)				
平均値: \bar{x} (ppm)	1.611	5.611	0.241	0.394
標準偏差: σ_{n-1} (ppm)	0.050	0.047	0.017	0.028

表6 各種試料の分析結果
Results for various types of samples

7.3 試料の取扱い

固体試料中の水素分析を高い精度で行うためには、試料の取扱いには次の点に留意しなければならない。

- ①試料に酸化皮膜がある場合、試料に熱が加わらないように丁寧に研磨する。
- ②化学研磨は個々の試料に対する処理時間を一定にする。
- ③表面処理後、すぐに分析するほうが望ましい。
- ④保存雰囲気は水分から遮断することに注意する。
- ⑤重量はなるべく一定にする。
- ⑥保存溶液から試料を取出し溶液を乾燥させる場合、試料に熱がかからないよう注意する。

とくに分析対象が極微量域に近づくほど、前処理の重要性がさらに増す。

8. 昇温分析

本装置の最大の特長である昇温分析を、実試料の分析結果を使って紹介する。

試料は水素化合物の水素化チタン(TiH_2)と水素化カルシウム(CaH_2)で、共に市販品である。昇温条件は $5^\circ C/s$ で、ピークホールドは[オート]で行った。

図6に水素化チタンの抽出プロファイルを示す。ピークホールド温度は $600^\circ C$ 、 $810^\circ C$ であった。水素化カルシウムの抽出プロファイルを図7に示す。水素化チタンとは異なった抽出プロファイルを示している。ピークホールド温度は $400^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $900^\circ C$ であった。次に、水素化チタンと水素化カルシウムを1:2の割合で混合し、昇温分析を行ったときの抽出プロファイルを図8に示す。ピークホールド温度は $280^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $820^\circ C$ であった。

図6, 7, 8を対比させると $280^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $820^\circ C$ のピークは水素化カルシウムから抽出された水素で、 $650^\circ C$ が水素化チタンからのピークと判断できる。

図9に混合の割合を1:2.5と水素化カルシウムの混合比率を増加させた場合の抽出プロファイルと、図8の抽出プロファイルを重ね合わせて示した。水素化カルシウムの比率が増えたために、 $820^\circ C$ のピークが大きくなっているのがわかる。

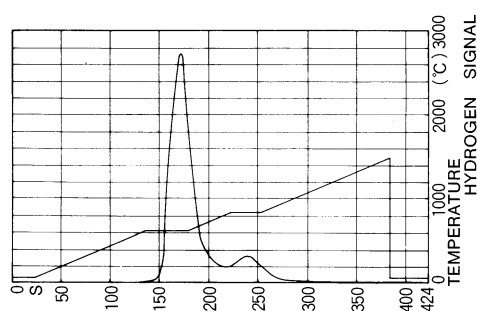


図6 水素化チタンの抽出プロファイル
Extraction profile for titanium hydride

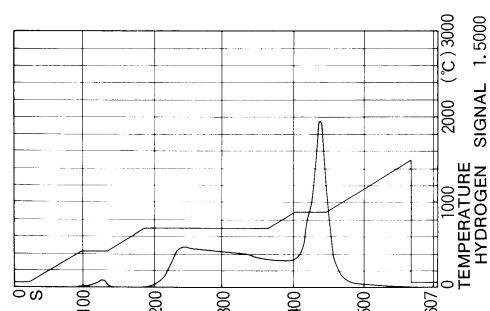


図7 水素化カルシウムの抽出プロファイル
Extraction profile for calcium hydride

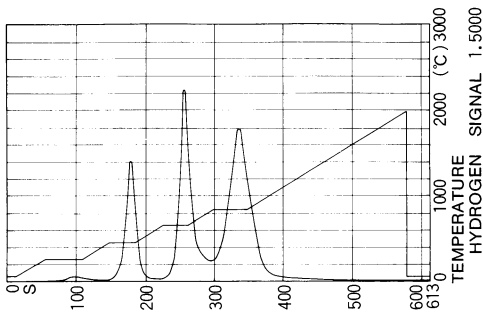


図8 水素化チタン/水素化カルシウム混合物(1:2)の抽出プロファイル
Extraction profile for a 1:2 amalgam of titanium hydride and calcium hydride

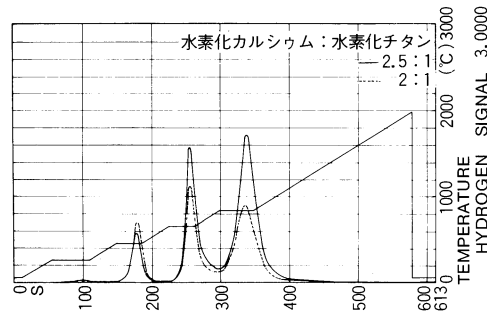


図9 混合比の異なる水素化チタン/水素化カルシウム混合物の抽出プロファイル
Extraction profiles for two different amalgams of titanium hydride and calcium hydride

以上のように昇温分析は水素の挙動を知る上で極めて重要である。今後、各種材料、新素材中の水素の形態、挙動を確認できる昇温分析に対するニーズはますます増えてくるものと考えられる。

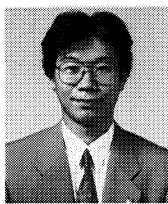
9. まとめ

固体試料中の水素を高精度に分析するためには、試料表面の付着物の除去が非常に重要である。前処理を確実に行うことにより、安定したデータが得られる。また、昇温分析機能を付加したことによって容易に水素の熱的挙動を知ることができるようになった。新材料、新素材の開発にともない今後ますます水素分析に対するニーズは拡大するものと考えられるが、本装置の昇温分析機能が少なからずお役に立てるものと期待している。

今後の課題としては、軽合金(とくにAl)中の微量水素分析(0.1ppm以下)が挙げられる。メーカーとして積極的に新たな技術・製品の開発に取り組んで行く所存だが、ユーザーである技術者や研究者の方々からのご指導・ご教示を願ってやまない。

参考文献

- 1) 小林久理真, 入山恭彦, 今岡伸嘉, 福田隆生 “Sm₂Fe₁₇N_x系磁性材料について” 希土類, Vol.11, No.19, P 31-43 (1991)
- 2) 慶伊富長 “吸着” 共立出版(1979), p26-32
- 3) 小島次雄, 大井尚文, 森下富士夫 “ガスクロマトグラフ法” 共立出版(1985), P 36-39
- 4) 横山政昭 “不活性ガス搬送融解法による高純度銅中の酸素, 水素分析” 東京討論会講演要旨集(1991) P 53-54



林 守伸

Morinobu Hayashi

生産本部科学計測開発部
1963年6月29日生
関西大学大学院修士課程
工学研究科金属工学修了

