

アルゴン中の微量窒素分析計

Trace Nitrogen Analyzer in Argon

関 哲也*
SEKI Tetsuya

馬場直歩**
BABA Naoho

1. はじめに

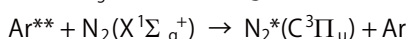
これまでサンソセンターやシリンダーガス充填工場では、アルゴン中窒素の工程管理や品質管理に市販のガスクロマトグラフ (GC) または放電発光式微量窒素分析計を使用してきた。しかしながら、GC は取り扱いが煩雑であり、また両装置とも価格が数百万円程度と高額であることから、より簡便で安価な分析計が望まれていた。このような状況から、価格が約2分の1と安価で操作も簡便なアルゴン中の微量窒素分析計 (TNA-R01) を分析計メーカーのラウンドサイエンスと共同開発し2010年に上市した¹⁾。本稿では、このTNA-R01について概説するとともに、その評価実験を行ったので紹介する。

2. 微量窒素分析計

2.1 原理

放電を利用したアルゴン中の窒素分析方法はいくつかのものが現在までに提案されてきており^{2,3)}、これらはGC法に比べ操作が簡便で連続分析に適している。そこで装置の低コスト化と簡便な操作を可能とするため、装置構成が比較的単純であり、試料ガス圧力が大気圧で操作可能な無声放電式を採用した。

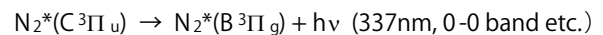
アルゴン雰囲気での無声放電中で微量成分として含まれる窒素はさまざまな過程によって励起される。特に放電の作用によって生成する準安定アルゴン原子のポテンシャルエネルギーと励起窒素分子とのそれが近接しているため、窒素分子は非常に効率的に励起される (共鳴励起)。



Ar^{**} : 準安定アルゴン原子

N₂^{*} : 励起窒素分子

励起窒素分子は速やかに、より低レベルのエネルギー状態まで脱励起され、そのエネルギー差に相当する波長の光を放出する。



圧力、流量、放電電流等の諸条件が一定で窒素濃度が低い場合、この発光強度は窒素濃度に比例するので、窒素に起因する発光を選択的に取り出し、その発光強度を連続的に計測することにより、窒素濃度を連続モニタリングすることが可能である。



図1 微量窒素分析計 (TNA-R01) 外観

2.2 微量窒素分析計の構成

図1、図2および表1にそれぞれ微量窒素分析計の外観写真、フローダイアグラムおよび主な仕様を示す。試料ガスであるアルゴンは、測定の妨害因子となる水分を除去した後、ニードルバルブで一定流量に制御され、放電セルに連続的に供給される。放電セルは独自に設計した石英ガラス製の小型セルを採用し、高電圧を印加するための電極対と試料ガスの流通を可能とするガス出入口を備えている。放電により生じた光は放電セルのガラス窓および干渉フィルターを介し、光センサー (光電子増倍管) モジュールにて検出される。干渉フィルターは窒素に起因する発光スペクトルである337nm帯を選択的に透過するものが用いられている。

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 分析技術センター

** 開発・エンジニアリング本部 山梨研究所 吸着技術研究室

光センサー出力はプリアンプで増幅された後、校正操作によって設定された検量線にしたがって演算処理され窒素濃度として表示器に表示される。

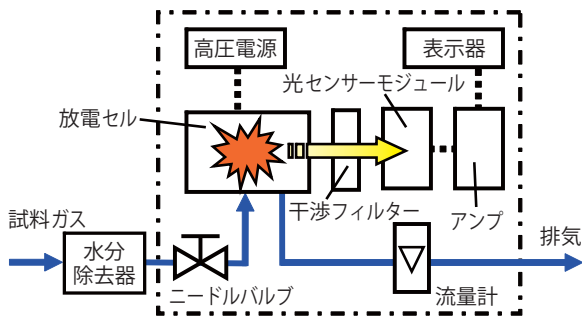


図2 微量窒素分析計のフローダイアグラム

表1 微量窒素分析計の主な仕様

型式	TNA-R01
測定対象	アルゴン中の微量窒素
測定方式	放電発光式
測定範囲	0.5-50 ppm
安定性	ゼロガス ± 0.5ppm スパンガス F.S. ± 2.0% (環境温度 20℃ 一定)
応答速度	90% 応答 1分以内
試料流量	0.1-0.5 L/min (標準: 0.5 L/min 一定)
寸法	W280 × H265 × D185 (mm)
重量	約 7 kg

3. 結果および考察

3.1 直線性および再現性

さまざまな濃度の窒素を含むアルゴンガスの分析を行い検量線を求めた。図3に得られた検量線を示す。本分析計の測定範囲である50 ppmまでの濃度域において、良好な直線性を有することがわかる。

5 ppmの窒素を含むアルゴンガスとゼロガスとを繰り返し交互に供給し、再現性を調べた。n=10の相対標準偏差が1%以下と非常に良好な再現性を有することが確認された。

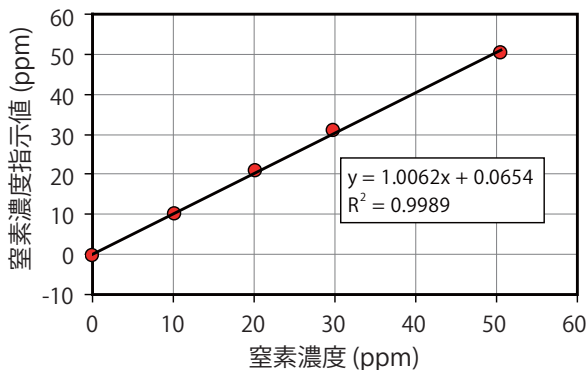


図3 検量線

3.2 感度および応答速度

図4は ppmレベルの窒素の測定例である。同図か

ら本分析計が ppmレベルの窒素を問題なく測定できる検出感度を有することがわかる。また試料ガス濃度変化に対する90% 応答時間は1分以内であることがわかる。

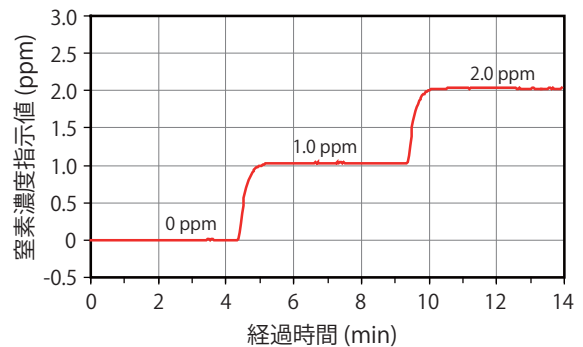


図4 窒素分析計の応答

3.3 GC との比較分析

本分析計の信頼性を確認するため、GC (島津製作所, GC-8A, 検出器: TCD) との比較分析を行った。その結果、GCで5 ppm, 本分析計で5.3 ppmがそれぞれ得られた。これらの結果から、本分析計により正確に試料ガス中の窒素を測定できることが確認された。

3.4 長期安定性

本分析計の長期安定性を確認するため、30日間の連続運転を行い、同一の試料ガスとゼロガスとを繰り返し測定した。その結果、窒素感度の変動は± 2%未滿, ゼロガスに対する応答の変動は± 0.5 ppm未滿と良好な安定性を有することが確認された。

4. まとめ

無声放電を用いた発光分光法によるアルゴン中の微量窒素分析計を開発した。本分析計は小型放電セルとシンプルな光センシング機構の採用により、既存の放電発光式微量窒素計に比べ、大幅な低価格化と小型化を実現できた。

本分析計の評価実験の結果、検出感度、応答の直線性、再現性および安定性等はいずれも良好で、ppmレベルの窒素分析法として優れた特性を有することが確認された。本分析計は連続測定が可能であり、また応答速度が早くリアルタイムで分析が可能である。さらに本分析計は、簡単な装置構成で取り扱いも簡便であることから、サンソセンターやシリンダーガス充填工場の工程管理や品質管理等に非常に有効である。

参考文献

- 1) 馬場直歩. 大陽日酸技報. 2010, (29), p.45.
- 2) Fay, H.; Mohr, P.H.; Cook, G.A. Anal. Chem. 1962, 34, p.1254-1260.
- 3) Ogino, H.; Seki, T. Anal. Chem. 1997, 69, p.3636-3640.