高周波炉を用いる燃焼法の装置について*

土 屋 正 彦**

高周波電気炉は、高温を短時間で得ることができるという利点を有するので、試料の加熱に高周波炉を用いて、燃焼法による窒素の定量法を研究した。ここに分析装置について得られた知見をまとめて報告する。予備実験の結果、試料を十分に燃焼熔融するためには、酸素ガスを使う必要があり、燃焼ガスは速かに抽出し、かつ窒素以外のガスは除去する方がよいことがわかった。そこで、真空熔融法の装置とほぼ同じで、やや大量のガスを処理でき、窒素の定量は定容測圧法によって行い、捕集ガスは質量分析もできるように、新しい装置を作った。最後に高性能の拡散ポンプを用いて装置を改良し、約 30 分間で一試料の窒素の定量をすることができた。この装置は、電気炉加熱の方法にも使用でき、また炭素の定量にも応用できる。

1 緒 言

前報¹⁾までは、試料の加熱に電気抵抗炉を用いたのであるが、この方法は所要時間が長く(1.5~2.5 時間)、到達温度が試料の融点より低いため、窒化物の分解が不完全に終るおそれがある。高周波炉を用いれば、短時間に 1600~2400°C 程度の高温をうることができ、試料の完全熔融と、所要時間の短縮とを可能にする。

高周波炉を用いる燃焼法は、鉄鋼中の炭素分析には古くから利用され²⁾、近年にいたり迅速分析を目的として現場への応用が試みられ³⁾、米国の Lindberg 社などから、鋼中の炭素、硫黄の定量用として、小型の高周波炉が発売され、国内でも同様の炉が発売されるようになった。

そこで、この小型高周波炉を使用して、燃焼法による窒素の定量法を研究した。最初に装置の検討を行い、第 1 型、第 2 型をへて、最終的に高性能拡散ポンプをともなった高能率装置を製作し、これを用いてほぼ満足すべき結果を得たのでこの第 3 報には、主として分析装置およびその操作法に関する報告をまとめて記述し、第 4 報に各種試料についての分析結果を報告する。

2 高周波電気炉

使用した高周波炉は、国際電気株式会社製 HFT-III 型で、その型式および特徴はつぎのとおりである。

入力電源：単相交流 100V，最大出力：1.3kW
周 波 数：14~18 Mc， 同調切替：3 段

* 燃焼法による金属中窒素の定量法の研究 (第 3 報)

** 東京大学工学部工業分析化学教室：東京都文京区本富士町 1

燃焼管：透明石英製 (O. D. : 30 mm, L : 200 mm)
るつぼ：磁製 (O. D. : 24 mm, H : 24 mm)

〔特徴〕

i) 試料は 30 秒以内に 1500~1900°C の高温に達し、炭素は約 3 分、硫黄は約 5 分で定量できる。

ii) 電気抵抗炉では所要温度を得るまでに 1 時間位必要だが、高周波炉は 1 分以内で作業にかかることができ、消費電力少なく、発熱体や燃焼管の消耗も少ない。

iii) 燃焼法では磁製のるつぼを使用するため、発熱しにくい試料の場合には純鉄を加えるなど、試料の電気的性質に考慮を払う必要がある。

iv) 高周波炉としてはもっとも小型で安価である。そのために、同調切替が 3 段で、加熱温度を自由に変えることはできないが、酸素を使用することにより、試料を十分に燃焼熔融することができる。

3 予 備 実 験

まず、燃焼部の電気炉と磁製燃焼管を、高周波炉と石英管に置換えた以外は、前報で用いたと同じ装置¹⁾(第 I 型とよぶことにする)をそのまま使用した。

3.1 燃 焼 管

窒素の定量が目的であるから、装置は気密でなければならないが、高周波炉に付属せる燃焼管は、シリコンゴムのパッキングを使用しており、真空を保持することはできないので、Fig. 1 に示すような燃焼管を用いることにした。炉管は石英製で下部に摺合せ cap をはめ、cap (C) の中央のガラス棒の上に、るつぼ台およびるつぼをのせ、試料がちょうど高周波コイルの位置に来るようにした。この cap をとりはずすことによって簡単に

Fig. 1 Quartz furnace tube (A)

試料を交換することができる。cap は硬質ガラス製である。

るつぼは磁製で Fig. 1 に示すような形をしており、熔融試料によってかなり侵されるが、急熱急冷によって破損することはなかった。るつぼ台も同じく磁製である。

3.2 実験

最初真空のまま加熱を行ってみた。初め多量の H_2 , CO などが発生し、高周波放電がおこり試料の温度が上らないが、真空度が上がってくると放電はとまり、試料を熔融することができる。しかし真空熔融（中性の雰囲気での真空熔融）では、含有する窒素の 5~20% しか抽出できなかった。

鉛丹や無水硼酸などを助燃剤として用いても、やはり放電がおこりやすく、不充分であった。

結局試料の完全燃焼を行うためには、酸素を充分に供給する必要がある、また酸素の圧力が 30~40 mmHg 以上になると放電がおこらなくなってよいことがわかった。しかし装置第 I 型は小型の Toepler pump を用いているため、ガス捕集速度がきわめておそく、本法に適さないと考えられたので、新しい装置を作ることにした。

4 改良型燃焼法用装置

4.1 概説

高周波炉を用いるガス分析装置としては、真空熔融法についてすでに幾多の報告⁵⁾があるが、燃焼法ではつぎのようなことが必要である。

- i) 試料を完全に燃焼させること。
- ii) 燃焼ガスを速かに炉から抽出すること。
- iii) 抽出ガス中の酸素、および窒素定量の妨害になるガスを、なるべく除くこと。
- iv) 窒素の定量をすること。
- v) 空実験値はできるだけ小さいこと。
- vi) 分析所要時間はできるだけ短いこと。
- vii) 装置はできるだけ簡単なこと。

これらの諸点を検討し、まず Fig. 2 に示すような装置（第 II 型）を試作し、さらに第 II 型において見出されたガス抽出、循環過程の改良を行い、Fig. 4 に示すような装置（第 III 型）を得た。

〔装置の原理〕

燃焼管 (A) に酸素を送り試料を燃焼させ、燃焼ガスを拡散ポンプ (H) で V_1, V_2 部に送りこみ、加熱管 (U)

Fig. 2 Apparatus (II)

trap(E_1), (E_2) を循環させて窒素以外のガスを除去したのち、 V_1 に集めて圧力を測り、ガス量を測定する。ガスの一部は試料瓶(K) にとって質量分析し、ガスの組成を知る。

4.2 装置第 II 型

以下に装置各部の解説をする。

4.2.1 燃焼部 cap を改造し (Fig. 3) 下部より酸素を送りこみ、燃焼ガスをつば上から追い出し、新しい酸素が試料に接触しやすいようにした。

Fig. 3 Cap

燃焼管は長さ約 36 cm, cap の所には水に浸したガーゼを巻き、加熱が 10 分間以上になる場合は, blower で風を送り冷却した。

炉管はのちに、真空熔融法のそれと同様に枝管をつけ、試料を錫箔に包んで入れておき、鉄片で落すという方法を行うようにした。

4.2.2 抽出部 燃焼ガスを炉から抽出するために、Langmuir 型の水銀 2 段拡散ポンプ (H) を用いた。これは、ガスの循環、最終ガスの捕集の役もする。背圧が約 0.5 mmHg なので、集めたガスの圧力がこれ以下になるように、ガスだめ (V_1), (V_2) が必要である。

4.2.3 ガスの処理部 燃焼ガス中には過剰の O_2 や CO_2 が多量に含まれているので、ガス抽出速度を上げるためには、これらを速かに除く必要がある。また、窒素定量の精度を上げるためにも、窒素以外のガスを除く方がよい。この作用をするのが処理部で、ポンプ (H), 加熱管 (U), トラップ (E_1) (E_2) からなっている。

加熱管は、片側に還元銅約 80 g を、他方に酸化銅約 60 g を充填し、それぞれニクロム線により 500°C と 650°C に加熱した。Cu (500°C) は、 O_2 , NO, NO_2 を N_2 に、CuO (650°C) は、 H_2 , CO, CH_4 などを H_2O , CO_2 にする作用を有し、 H_2O , CO_2 は、液体酸素で冷却したトラップで凝縮させる。

Cu および CuO は、Merck 製の元素分析用酸化銅

を空气中で 800°C, 2 時間加熱したのち、水素気流中 400°C で還元した Cu と、それをふたたび酸化した CuO を充填して装置を組立て、それぞれ約 700°C で真空加熱して脱ガスしたもので、ブランクはない。Cu 層は時々水素還元を行う。

4.2.4 定量部 抽出ガスを循環させたのちに残るガスは、一定容積 V_s に集めてマクロード真空計で圧力を測る、いわゆる定容測圧法によってガス量を測定する。ここに捕集されるガスはほとんど窒素であるから、この値を窒素の定量値とすれば、分析時間は大幅に短縮される。捕集ガスの組成を知るために、テプラーポンプ (I) を掛け、ガスの一部を試料瓶 (K) にとり、質量分析を行った。この結果については、4.4 に記述する。

真空計としては、測定が簡単迅速で、水銀が少量で済むという利点のある廻転型マクロード計を用いた。一定容積 V_s は、拡散ポンプ (H) の排気側からガスだめ V_1 を含みコック C_3 , C_5 に囲まれた部分で約 800 ml を有し、ガス量 0.001~0.50 ml の測定ができる。ガスだめ V_2 まで用いれば約 2 ml まで測定できるが、通常は V_s を用いる。あらかじめ一定量の窒素ガスを球面接手 S_1 を通して送りこみ、真空計の読みとガス量の関係を測定し補正表を作った。測定精度は $\pm 3\%$ 程度である。

4.2.5 検討 装置第 II 型を用いて実験を行い、ほぼ良好な結果を得たが、つぎのようなことがわかった。

- i) 酸素ガスの送入は調節容易で、燃焼状況も良好である。
- ii) 拡散ポンプはかなりよく動作するが、背圧が低いために、ガス量が多いと捕集に数分かかり、時に温度が下ってしまうことがあった。
- iii) ガスだめ V_2 , V_1 が大きいためにガスの循環に 5~15 分間を要し、また質量分析によって捕集ガス中に CO_2 が残っていることがわかったが、 CO_2 はトラップで完全に除去できるはずであるから、循環が不十分なことを示すと考えられる。
- iv) マクロード計は操作簡単で便利であるが、精度はやや落ちる。

4.3 装置第 III 型

第 II 型は上述した ii), iii) の点が不充分であったので、高性能の拡散ポンプ* を用いて、改良装置第 III 型 (Fig. 4) を作り、好結果を得た。原理は第 II 型と全く同じで、改良したのはつぎの部分である。

4.3.1 拡散ポンプ 新型の拡散ポンプ (H) は、パ

* 本ポンプを採用するに当っては、当教室の小鹿原氏の本ポンプに関する試作研究に負う所が多い。

Fig. 4 Apparatus (III)

イレックス製水銀二段 ejector pump⁶⁾で、背圧約 5 mmHg まで真空 (10^{-4} mmHg) を維持し、排気速度も速い。したがってガスだめの容積は約 300 ml でよく、とくに設ける必要がないので、トラップのみとした。

4.3.2 トラップ トラップ E_1 は液体酸素で冷却する。 E_3 は通常はガスだめとして用いるが、これを dry ice で冷却し、 CO_2 と H_2O の分離をすれば、炭素の定量をすることもできる。ただし、ブランクが大きいため、実際には炭素の定量は行わなかった。また燃焼管と拡散ポンプの間のトラップは、dead space を小さくするために第 III 型では廃止した。ポンプの性能がよいので、 H_2O 、 CO_2 の除去には E_1 だけで充分であり、水銀蒸気を抑えないでも高周波放電はおこなない。

4.3.3 加熱管 排気抵抗をへらし充填する Cu 量を増すために、太い石英管(内径 20 mm, 長さ 400 mm)を使用した。

4.3.4 定量部 普通のマクロード計の方が、操作は面倒だが精度がよく、測定範囲も広い。また質量分析するためにガスの一部を集める必要があるが、テプラーポンプにコックがあると、グリースに接触するので好ましくない。そこでマクロード計と、コックのないテプラーポンプを組合せ、ガスを集めるとともに圧力の測定できる装置を作り、窒素の定量を行った。Fig. 5 に示す。

この装置の操作はやや面倒であるが、充分目的を果たした。操作法は、まず燃焼ガスを抽出循環させる間、水銀を Fig. 5 の a の位置より上に上げて、テプラーポンプ内にガスが入らぬようにする。コック C_3 をとじ、テプラーの水銀を下げると、ガスは V_A 内(拡散ポンプの排気側から C_3 およびテプラーポンプに囲まれた部分)に捕集され、つぎに水銀を上げれば、ガスはマクロード計(P)内に送りこまれる。この時、(P)内の水銀はあらかじめ b の高さまで上げておく。こうすれば、ガスを送りこんだのち、水銀を下げると、水銀は毛細管の途中で切

Fig. 5
McLeod gauge (P) Toepler pump (I)

れ、ガスの捕集ができる。ガスをマクロード計内に集めたのち、その水銀を上げてガス量に応じた容積を用いて定量を行う。

マクロード計の補正は、装置を組む前に行っておいたが、一定量のガスを送りこんで、第 II 型の時と同じ方法で補正を行ったところ、両者はよく一致した。

ここで $V_T/V_A = 1 - K$ とすると、

$$\begin{cases} v_I = (1 - K)v_A, & v_{II} = (1 - K)v_A(1 + K) \\ v_N = (1 - K)v_A(1 + K + \dots + K^{N-1}) \end{cases}$$

したがって $v_{II}/v_I = h_{II}/h_I = 1 + K$ である。

ただし、 V_T はテプラーポンプの内容積、 v_I はテプラーポンプを 1 回操作した時、マクロード計内に実際に集まったガス量、 h_I はその時の水銀の高さ、 v_A は全ガス量で、 v_{II} 、 h_{II} は、テプラーを 2 回操作した時の値である。

数回の測定により $1 + K = 1.240 \pm 0.007$ を得た。したがって、テプラーポンプを 2 回操作すれば、 v_A の $(94.3 \pm 0.5)\%$ が集まり、測定精度は $\pm 0.5\%$ といえることができ、4 回操作すれば、 v_A の $(99.7\% \pm 0.3)\%$ が捕集できることがわかった。水銀を上下するのにかなり注意がいるが、1~2 分間で、捕集定量ができる。

4.4 加熱管の作用

加熱管 (U) は既述したように、窒素以外のガスを除くために設けた部分であるが、捕集ガスを質量分析した結果の数例を、Table I に示す。

装置第 II 型を組立てて数回の実験では、No. 1 に示

ように N_2 以外のガスがかなり多かったが、ふたたび Cu を H_2 で還元し、充分脱ガスした後は、No. 2~5 に示すように、窒素の vol % は平均 $(95.0 \pm 0.9\%)$ になった。

Cu が CuO に次第に変化してくると、還元反応の速度がおそくなり、No. 4, 5 のように、 O_2 が残るようになる。また第 III 型で、 O_2 が完全に除去されなかったのは、この理由のほかに、炉の温度が少し高く CuO の分解圧が大になったためと考えられる。

H_2 が除去しきれなかったのは、 Cu の温度が高いために、 H_2O がふたたび H_2 に還元されるためであろう。

Table I Composition of gases (vol %)

Apparatus No.	Total volume (ml)	N_2	O_2	CO_2	H_2	CH_4
II	1	0.052	65.6	20.2	5.1	3.4
	2	0.035	93.6	0.0	2.4	0.0
	3	0.112	94.3	0.0	2.3	0.6
	4	0.079	96.0	1.5	1.3	0.0
	5	0.152	95.4	2.9	1.0	0.0
av. $N_2 = (95.0 \pm 0.9)\%$						
III	6	0.063	91.1	8.2	0.0	0.6
	7	0.097	95.9	2.5	0.0	1.6
	8	0.149	97.3	1.0	0.0	1.7
	9	0.075	98.8	0.5	0.0	0.0
av. $N_2 = (97.5 \pm 0.9)\%$						

CO は第 II, III 型ともに 0.0% 以下であった。

H_2O は第 II 型において、1~3% 含まれたが、テプラーポンプ(I)の排気抵抗が大なので、この部分の吸着水と考えられ、第 III 型では 0.0% であった。

CH_4 は、No. 1, 3 に見られるが、 O_2 を充分使用して燃焼したときは、生成しなかった。 CuO は $650^\circ C$ 程度では、 CH_4 を完全に酸化しないから、捕集ガス中に含まれぬときは、生成しなかったといえると思う。

CO_2 は、第 III 型では完全に除去されており、拡散ポンプの性能がよく、循環が充分行われていることを示した。窒素定量の際に質量分析を行わなかった場合には、それぞれ $N_2\%$ の平均値を用いて計算した。この誤差は、 $\pm 2\%$ 以内と考えられ、金属中の窒素定量には、この値を用いてよいと思う。ただし、 O_2 の残量は、 Cu の還元程度と循環時間の影響が大きいため注意を要する。

i) CuO は $600 \sim 650^\circ C$ に保つこと。 $600^\circ C$ 以下では反応がおそく、 $650^\circ C$ 以上になると、 O_2 が解離する。

ii) Cu は $500 \sim 550^\circ C$ に保つこと。 $500^\circ C$ 以下では反応がおそく、 $550^\circ C$ 以上では CO , H_2 の生成するおそれがある。

iii) 除去反応の終点はつぎの条件を満足すること。す

なわち抽出をやめて C_1 をとじてから、ピラニー真空計 (G_2) の示度が 3 分以内に一定になり、一定になってから 3 分以上循環させる。

以上の処理により、 N_2 以外に少量の H_2 と O_2 が残るが、 CO , CO_2 , CH_4 , NO , NO_2 , H_2O などは全く除去できる。

5 操 作 法

第 II および第 III 型の操作法は、部分的に異なるところもあるが、標準的な方法を説明する。

5.1 試料の設置

全装置を、水銀 3 段拡散ポンプにより排気し、拡散ポンプ(H)、加熱管(U)を動作状態にする。トラップ(E_1) (E_2) は液体酸素で冷却し、ピラニー真空計(G_2) またはマクロード計(P)によりブランクが小さいことを確かめる。電解酸素をみたした試料瓶(O)は、約 1 l の容積を有し、4~7 回の実験ができる。

第 4 報で説明する方法で、るつぼの脱ガスを行ったのち、試料と助燃剤をまぜて、るつぼに入れ燃焼管内に set するか、または試料と助燃剤を錫箔に包み、枝管に入れておき、脱ガスしたるつぼ内に落す。

5.2 試料の燃焼およびガスの抽出

真空度が上ったらコック C_1 , C_8 をとじ、水銀マンローター(R)を見ながら、50~200 mm 程度 O_2 を入れたのち、発振を行う。すぐ試料の温度が上り燃焼が始まって O_2 が消費され圧力が下ってくるから、 O_2 を補給して燃焼を持続させ、最後に圧力が 40 mm 位になるようにする。圧力が下らなくなったら、コック C_1 をあけてガスの抽出を行う。この時コック C_2 , C_5 , C_6 はとじておき、ガス発生が止むまでなるべく発振をつづけて試料の温度を保持する。燃焼状況は、炉管の上から観察することができる。

ガス発生が止んだら C_1 をとじ、 C_2 をあけてガスを循環させる。ここに要する時間は、第 II 型で 10~20 分間、第 III 型で 5~15 分間である。

5.3 ガスの循環および窒素の定量

O_2 , CO_2 , H_2 などが除去されるにしたがい、ピラニー計 (G_2) の検流計のフレが小さくなり、やがて一定になる。一定になって 3 分後に C_8 をとじ、ガスを V_s (第 III 型では V_A) に集め、(G_2) の示度が原点に戻ったのち、マクロード計により圧力を測り、補正表からガス量を求める。ここに要する時間は、10~20 分間である。な

お第 III 型の操作法は 4・3・4 を参照する。

ガスの一部は 3～5 回に 1 回試料瓶(K)にとり質量分析を行い、加熱管の作用を確かめた。第 III 型では、全ガス量の約 60% を (K) にとることができる。

6 考 察

高周波炉を用いる燃焼法の装置として、電気炉を用いたときの装置(第 I 型)は使用できないので、第 II、第 III 型を作り、良好な結果を得ることができた。第 II 型はガスの抽出、循環の速度がやや遅いが、この点を改良した第 III 型は、ガス抽出が速に行われ、常に試料が熔融している間に真空度が上り、分析所要時間を 30～60 分間に短縮できた。

窒素の定量方法に関して、加熱管の充填剤についてまだ検討の余地があるが、質量分析計を使わずに定量することができると思う。また圧力の測定は、性能のよい廻転型マクロード計を使う方が操作が簡単、迅速に行えてよいと思う。本法の定量精度は $\pm 1\sim 3\%$ である。

電解酸素は、試料瓶に採取したものを使用したが、電解槽を直接装置に接続し、準備の手数を省くようにすることが望ましい。ブランクの点でもその方が安全である。

るつばの脱ガス、試料交換がやや面倒であるが、試料を錫箔に包む方法を取り、1 個のるつばを 2 回使用することによって、この操作時間は 10～20 分間に短縮できた。

この装置は電気炉を用いる方法にも使用でき、有機化合物の窒素の定量にも使用できる。また炭素の定量も可能である。

終りに、終始懇切なる御指導をいただいた東京大学平野教授に厚く謝意を表します。

(昭和 33 年 4 月 6 日、日化第 11 年會に一部講演)

文 献

- 1) 土屋正彦：本誌，7，12 (1958)。
- 2) 土屋正彦：同上，7，17 (1958)。
- 3) C. F. Smith, G. L. Hockenyos: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 2, 36 (1930)。
- 4) E. R. Millen, R. M. Vredenburg: *Iron Age*, 170, 68 (July 27, 1950)。
- 5) D. I. Walter: *Anal. Chem.*, 22, 297 (1950)。
- 6) 小原猪一，石井 博，伊藤昭夫：真空，1，No. 2, 55 (1958)。
- 7) Kirsten: *Microchem.*, 40, 121 (1953)。

☆

Apparatus for the combustion method using a high frequency furnace. (Determination of nitrogen in metals by the combustion method. III.) Masahiko TSUCHIYA (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo)

A high frequency furnace is a good apparatus for getting high temperature in a short time. The determination of nitrogen by the combustion method using a small high frequency furnace has been investigated. In this paper, the apparatus for this method and its operation are described.

Preliminary experiments were carried out using the same apparatus as described in the first report. It was found that it was necessary to use oxygen gas, and to extract the gases evolved by combustion as rapidly as possible, and to eliminate all of the gases except nitrogen.

The new apparatus (Fig. 2) is a modification of the vacuum fusion method. Heated copper filling was effective in eliminating oxygen, and the liquid oxygen trap condensed the water vapor and carbon dioxide completely.

Finally, the apparatus was improved with an excellent mercury diffusion pump (Fig. 4), and the nitrogen in metals was determined in about 30 minutes. This apparatus can be used for the former method as described in the first report, and to determine carbon, too.

(Received Apr. 8, 1959)

高周波燃焼法による窒素の定量*

土 屋 正 彦**

第 3 報に報告せる装置を使用し、窒素の定量法を研究した。種々の助燃剤について検討した結果、酸化銅がもっともよく、試料とよく混合して 50～200 mmHg の圧力で酸素を送入しつつ高周波加熱を行えば、試料は 1500～1800°C に達して充分燃焼熔融することがわかった。

この方法で鉄鋼，チタン，フェロアロイ，金属珪素などの窒素の定量を行い、良好な結果を得ることができた。なお、熔融残サの顕微鏡写真を撮り、試料の熔融状況を判断する一助として興味ある結果を得た。るつばが磁製のためにブランクが大きく、電気炉の場合に比較して分析値のバラツキが大きい。分析所要時間が短い点が優れている。本法は、ケルダール法で定量しがたい金属珪素や、残サ処理に時間のかかるフェロアロイのような試料の窒素定量法に適している。

* 燃焼法による金属中窒素の定量法の研究(第 4 報) ** 東京大学工学部工業分析化学教室：東京都文京区本富士町 1