

A 124 XPS を用いた窒素結合形態分析の測定法検討 (II)

(中部大学) ○ (学) 澤田由佳子 (正) 二宮善彦* (正) 佐藤厚 (正) 瀧瀬純吾
(出光石炭研) (正) 神原信志

1.緒言 著者らは、各種石炭燃焼装置から生成する窒素酸化物の生成機構を明らかにする手法として、X線光電子分光分析装置(XPS)を用い、石炭中窒素の結合形態分析を行っている。前報¹⁾では、X線強度、X線径、および測定試料の前処理方法などの測定条件の影響について詳細に検討した。本研究は、測定条件の最適化を目的に、特に重要な分析条件であるスキャン回数、エッチング処理について、モデル物質と石炭試料を用いて行った。

2.測定試料、分析装置、分析条件 測定には、窒素のモデル物質としてアクリジン、カルバゾール、アミノサリチル酸、石炭試料として瀝青炭を用いた。XPSは島津製作所製 ESCA-K1 である。データ処理ソフトウェアは、Kratos-製 Shimadzu 製 VISION を用いた。本研究の測定条件は、X線強度 300W、X線径はスリット幅 20、サンプル処理はプレス法、X線源はマグネシウム(1253.6eV)、真空度は 5×10^{-6} Pa 以下、エッチング条件は、アルゴンエッチング(加速電圧 2 kV、電流 10mA) で行った。

3.結果および考察

3-1 スキャン回数による影響 スキャン回数を 3、20、100 回と変化させアクリジン、カルバゾール、石炭の測定を行った。スキャン回数に対する測定データと 15 点スムージングデータの残差二乗和の変化を Fig.1 に示す。スキャン回数の変化に対しカルバゾール N1s の Intensity は比例的に増加する。

一方、スキャン回数に対する残差二乗和の変化は、スキャン回数を増すと急激に小さくなり、20 回スキャンと 100 回スキャンの S/N 比はあまり差がないことがわかる。これより、窒素の測定を行うには約 20 回程度のスキャンを行えば、ある程度の Intensity を得ながらも測定ノイズの少ないデータを得られることがわかった。

また、長時間の X 線照射は結合の変化(ピークの中心位置や半値幅の変化)は起こらないことがわかった。

3-2 エッチングによる影響 XPS の測定では、通常、試料表面の付着酸素をなくすために、エッチングを利用する。しかし、エッチングにより窒素の結合が壊れることが心配されている。そこで、エッチングによる N1s の変化を調べるためにカルバゾールとアミノサリチル酸を用いてエッチングを 5min および 20min 行った。結果を、Fig.2 と Fig.3 に示す。Fig.2 には、アミノサリチル酸の C1s、O1s、N1s のエッチング時間によるスペクトルの変化を示した。アミノサリチル酸はそれ自身が酸素を持っていないが、エッチング 5 分でピークがかなり小さくなり、エッチング 20 分では完全に消滅した。またカルバゾールではエッチング 5 分で、O1s のピークは完全に消滅した。

また、窒素は、約 5 分のエッチングでカルバゾール、アミ

ノサリチル酸ともにピークの中心位置および半値幅が大幅に変化した。これらの結果から、5 分以上のエッチングは化合物の O や N、C の化学結合状態に変化を与えることがわかった。さらに短時間のエッチングについて検討する必要がある。

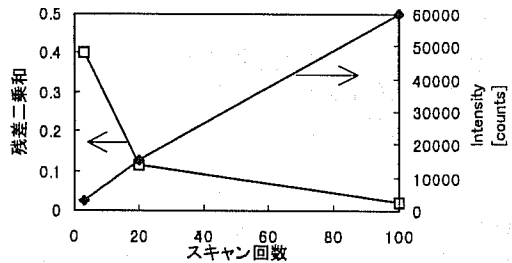


Fig.1 スキャン回数に対する最小二乗和の変化 (カルバゾール)

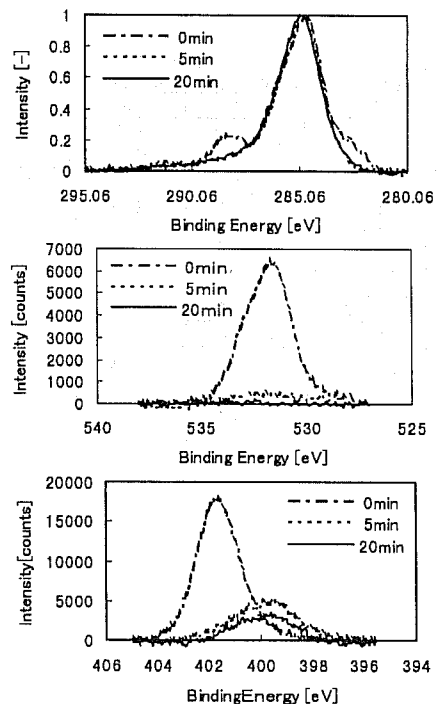


Fig.2 エッチングによるアミノサリチル酸の変化

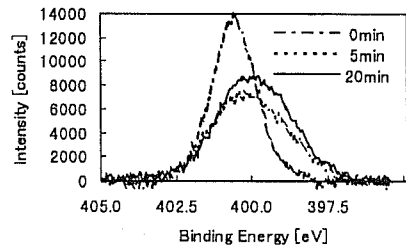


Fig.3 エッチングによるカルバゾールNの変化

参考文献 1) 神原ら、化学工学会第 61 年会研究発表講演要旨集 (第 1 分冊) p228,1996

*TEL (0568)51-1111 内線 2486 FAX (0568)52-0134