

有機微量元素分析装置における分析技術の習得および保守・管理

○山下 彬宏

熊本大学工学部技術部 機器分析グループ

1. はじめに

有機微量元素分析装置（JM10，株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製）の分析技術の習得および保守・管理に取り組んだ。筆者は，第二回有機元素分析研究会（分子科学研究所主催；岡山大学，平成30年1月11日開催）に参加し，各メーカーの違いによる分析装置の仕組みおよび特徴を学んだ。また，消耗品の交換，あるいは特殊試料のサンプリング実習に取り組み，他大学の同装置担当者との交流を深めた。今年度の依頼分析数は約600回であった。今回，本装置について取り組んだ内容を詳細に報告する。

2. 内容

有機微量元素分析装置担当者として取り組んだ1年間（平成29年4月～平成30年3月）の研修を報告する。自然科学研究科・理学部総合研究実験棟 8F 精密分析室にて，下記のような内容で本装置の分析技術の習得および保守・管理に取り組んだ。

① 測定の基本原則を理解し，本装置の分析技術を習得する

- ・本装置における分析技術を習得し，依頼分析（炭素・水素・窒素（CHN）分析，あるいは硫黄（S）分析）の測定ができるようにする。
- ・学内・学外からの依頼分析に対応できるようにする。

② 本装置の保守・管理を行えるレベルに達する

- ・本装置における消耗品（燃焼管，還元管，吸収管および充填試薬等）の交換ができるようにする。
- ・第二回有機元素分析研究会に参加し，各メーカーの違いによる分析装置の仕組みおよび特徴を学んだ。消耗品の交換，あるいは特殊試料のサンプリング実習に取り組み，他大学の同装置担当者との交流を深めた^[1]。

以下に，本装置の特徴，依頼分析，標準試料の測定，消耗品の交換および保守・管理費の効率化，特殊試料のサンプリングについて詳細に報告する。

2.1 有機微量元素分析装置の特徴^[2]

本装置のシステム概略図を Fig. 1 に示す。また，本装置に S 分析ユニット（JMSU10，株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製）を接続することで S 分析測定が可能である。現在では少なくなった水平型の燃焼管に，酸化銅およびサルフィックス（ハロゲン，あるいは硫黄除去剤）（それぞれ有機分析用，株式会社キシダ化学製）を充填し，キャリアーガスには He および超高純度 O₂

の混合ガスを流す。試料を開放型容器に秤量し、燃焼管に導入し燃焼分解する。燃焼分解ガスをすべて定量ポンプ内に吸引・回収し、ポンプ内でキャリアガスと分散ガスを拡散・混合して、均一濃度の試料ガスを作成する。定量ポンプを稼働して試料ガスを一定速度で CO_2 および H_2O 吸収管へ順に押し出す。各吸収管において、それぞれ CO_2 および H_2O が吸収・除去される前後の熱伝導度差を検出する。各吸収管には均一濃度の試料ガスが連続して流れてくるため、検出ピークは同じ高さのシグナルが継続する。このピークの高さが積分値（自己積分）となる。最後に、 CO_2 および H_2O

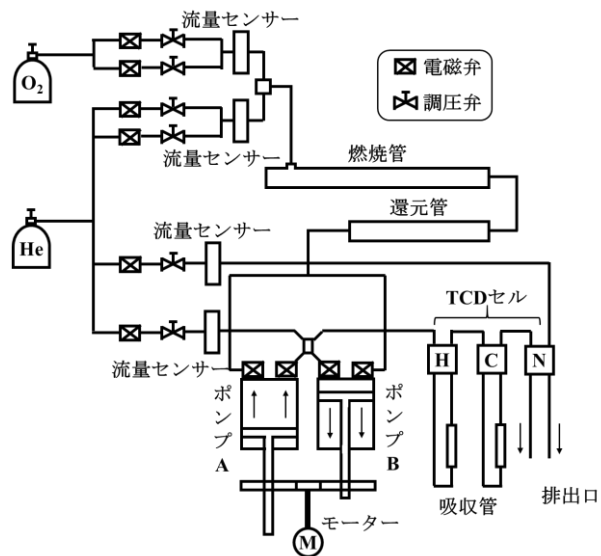


Fig. 1 システム概略図

を吸収・除去した試料ガス中には He および N_2 ガスが残存するので、 He ガスを対象として熱伝導度を測定し、 N_2 の出力値を検出する。あらかじめ標準試料を用いて各元素量および熱伝導度の出力値の関係について作成した感度係数を用いて、試料中の C 、 H および N の含有率（％）を算出する。2 台のポンプは、1 つを試料測定とし、もう一方をブランク（ベース）測定する方式と、両ポンプとも試料を測定する方式がある。

2.2 標準試料の測定

同装置の分析技術の習得を目標に、標準試料の測定を行った。標準試料は、 CHN 分析においてアセトアニリドおよびニコチン酸、あるいは S 分析においてジフェニルチオ尿素およびスルファニルアミド（それぞれ有機元素分析用標準試料、株式会社キシダ化学製）をそれぞれ用いた。各標準試料の測定・分析結果を Table 1 に示す。有機微量元素分析における測定誤差は、それぞれ CHN 分析において $\pm 0.3\%$ ^[2]、あるいは S 分析において $\pm 0.5\%$ となっている。Table 1 より、各標準試料について、理論値および測定値の差がそれぞれ測定誤差以内に収まる結果となった。

Table 1 各標準試料の理論値および測定値の比較（左； CHN 分析、右； S 分析）

		H [%]	C [%]	N [%]			S [%]
アセトアニリド	理論値	6.71	71.09	10.36	ジフェニルチオ尿素	理論値	14.05
	測定値	6.76	71.11	10.40		測定値	14.25
ニコチン酸	理論値	4.09	58.54	11.38	スルファニルアミド	理論値	18.62
	測定値	4.11	58.56	11.39		測定値	18.85

2.3 本装置における消耗品の交換および保守・管理費の効率化

分析精度を確保するためには、こまめな保守・点検が重要である。燃焼管、あるいは還元管の

充填試薬の劣化および消耗により定期的に交換作業を行う必要がある。また、本装置は燃焼生成・試料ガスが約 1 気圧で流れる必要があるため、充填試薬および石英ウールの過度な詰め過ぎに気を付ける。

・横型の炉を持つ装置での充填試薬の詰め方^[2]

燃焼管，あるいは還元管を水平に装着するために充填試薬を隙間なく均一に充填させていない場合，燃焼生成・試料ガスが充填試薬の中心を通過せず，ガラス内壁および充填試薬との隙間や特定流路などを通るチャネリングが発生しやすくなる (Fig. 2)．チャネリングが発生した結果，充填試薬における吸着および反応効率が減少してしまうことがあるため，装着した際にガラス内壁および充填試薬との隙間ができないようにする必要がある。

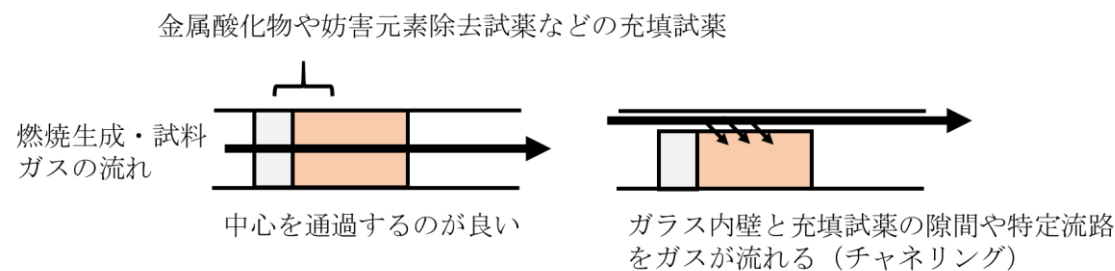


Fig. 2 チャネリング

吸収管は， CO_2 を NaOH (ソーダタルク) で吸収し， H_2O を過塩素酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ，アンヒドロン) でそれぞれ吸収する (それぞれ有機元素分析用，株式会社キシダ化学製)。

CO_2 吸収・除去 = NaOH (ソーダタルク) + $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (アンヒドロン)

H_2O 吸収・除去 = $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (アンヒドロン)

ソーダタルクは， CO_2 を吸収した際に，黒色が白色に変化する。また，本装置においてアンヒドロンは，青色に着色したものをを用いており， H_2O を吸収した際に，青色がピンク色に変化する。通常，ソーダタルクの交換と合わせてアンヒドロンの交換も行っている。ソーダタルクおよびアンヒドロン，両試薬とも CO_2 および H_2O をそれぞれ吸収した際に固化して流路が詰まり，流速が低下して N_2 のベース値に変動が現れる。

次に，本装置の保守・管理を行うにあたり，消耗品 (燃焼管，還元管および充填試薬等) が高価であることがわかった。特に， CHN ，あるいは S 分析で使用する燃焼管および還元管は石英を原料としており，非常に高価である。そこで，ガラス製作・加工業者に燃焼管および還元管の製作依頼をし，純正品との性能および価格の比較を行った (Table 2)。製作されたいずれの燃焼管および還元管 (製作依頼品) におい

て，分析結果に影響なく測定を行うことができた。また，製作依頼品の価格はそれぞれ，純正品の約 5-6 割程度の価格となり，本装置における保守・管理費の効率化が期待できる。

Table 2 燃焼管および還元管における価格表

品 名		純正品	製作依頼品
燃焼管	CHN分析用	¥27,000	¥13,500
	S分析用	¥32,400	¥18,144
還元管		¥25,920	¥12,960

2.4 特殊試料のサンプリング

不安定試料の秤量は、容器に採取（サンプリング）してから装置に導入するまでの変化を防ぐために、密封容器を用いる。特に、強い吸湿性や嫌気性の試料は、サンプリング中の変化も防ぐ必要があるため、乾燥した不活性雰囲気中で密封する。筆者は、第二回有機元素分析研究会に参加し、特殊試料のサンプリング実習に取り組んだ。一例として、今回実際にサンプリング実習で取り組んだ、密封容器としてアルミパンを用いた図を Fig. 3 に示す。アルミパンは、専用のサンプルシーラーを用いて密封する。しかし、密封の際に空気を閉じ込めると、 N_2 分析値にプラス誤差を与えることがある。そのため、密封容器（アルミパン）のみでのブランク値の測定、あるいは O_2 ガスを流速 200 mL min^{-1} で 10 s 以上パージしてから密封する必要がある。また、サンプルシーラーを用いることで、アルミの一部が削られ、減量することがある。減量値が一定であれば問題はないが、確認が必要である^[1,2]。

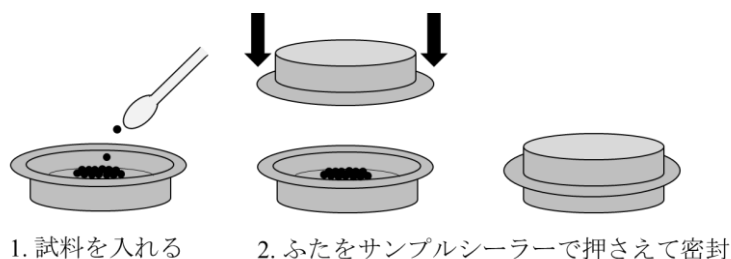


Fig. 3 アルミパン

3. まとめ

今年度1年間（平成29年4月～平成30年3月）を通して、研修目的であった有機微量元素分析装置における分析技術の習得および保守・管理が達成できた。また、筆者は第二回有機元素分析研究会に参加し、消耗品の交換、あるいは特殊試料のサンプリング実習に取り組み、他大学の同装置担当者との交流を深めた。今後、さらなる分析技術の向上を目指し、新たな技術の習得および創意工夫に取り組むことが重要である。

参考文献

- [1] 有機微量分析ミニサロン（URL ; <http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~ea/minisalon/index.html>）
- [2] （社）日本分析化学会 有機微量分析研究懇談会 編集，内山一美 前橋良夫 監修，（2008）「役に立つ有機微量元素分析」，発行 みみずく舎，発売 医学評論社