

## 有機微量元素分析装置 Flash Smart 紹介

総合技術支援センター 佐藤 亜矢子, 加藤 美佐

有機微量元素分析は、試料を燃焼分解させて、発生するガスを定量することで、試料に含まれている元素の比率を測定する手法であり、炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)、硫黄(S)などの非金属元素を対象としている。有機微量元素分析の主な目的は、純粋な有機化合物の分子式の推定、確認であるが、最近では、タンパク質などの生体試料やポリマー樹脂などの全炭素量、全窒素量の分析にも利用されている。科学分析支援センターにおいても、以前は合成した有機化合物の分析依頼がほとんどであったが、最近では無機化合物、植物、土壌、フィルムなど、様々な試料の分析依頼も増えている。



図1 Flash Smart 装置外観

当センターでは、2006年(平成18年)に Thermo Electron 社製の元素分析装置 EA1112 が設置された。EA1112は、酸素供給下で1800℃にまで達するダイナミック閃光燃焼により、試料を完全燃焼させるのが特徴であり、精度の良い測定値を与えることから、長年、C、H、N、Sの依頼分析業務に使用してきた。しかし、設置から15年が経過し、燃焼炉や検出器などの劣化により、安定した測定値が得られない場合も出てきた。そこで、このような不具合を解消するために、今回、後継機種 of Thermo Scientific 社製 Flash Smart が導入された(図1)。以下、Flash Smart について紹介する。

### Flash Smart の構成

装置は、オートサンプラー、加熱炉、分離カラム、熱伝導度検出器(TCD)、データ処理用ソフトウェア(Eager Smart)を搭載した制御用PCから成る(図2)。加熱炉には、酸化剤や還元剤などを充填した、石英製の燃焼管をセットする。

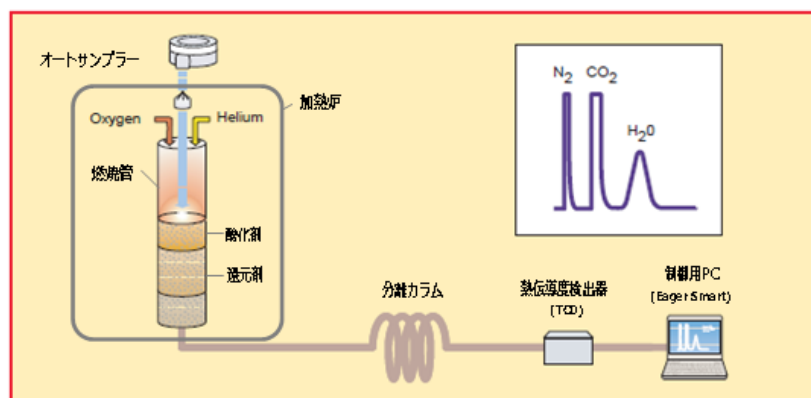


図2 Flash Smart 構成図

## 測定原理

スズカプセルに封入した試料をキャリアガスであるヘリウム(He)気流下で、オートサンプラーから加熱炉内の燃焼管に投入する。その後、酸素(O<sub>2</sub>)ガスが一定時間供給され、試料は、燃焼管の上部で1800℃の高温に達し、完全に燃焼する。試料に含まれるC, H, N, Sは、O<sub>2</sub>ガスや燃焼管中の酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と反応して酸化され、水(H<sub>2</sub>O)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)を生成する。さらに燃焼管中の還元銅(Cu)を通過することにより、NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>は還元され、余剰のO<sub>2</sub>ガスも除去され、N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>となる。試料中にハロゲンやリン(P)、ナトリウム(Na)といった非金属元素や金属元素が含まれる場合、検出時の異常ピークや検出器の劣化の原因となるため、酸化銀コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag)やアルカリ土類金属の酸化物(CuO/MgO)を燃焼管に充填剤として加え、除去する。その後、4成分の混合ガスは分離カラム内で分離され、TCDに導入され、N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>の順で独立したピークとして検出される。データ処理用ソフトウェア Eager Smart は、標準試料の分析で作成した検量線と、成分ごとのピーク面積をもとに、C, H, N, Sの含有率を求める。

## Flash Smart の特長

Flash Smart では、オートサンプラーが改良された。旧型より安定した形となり、扱いやすくなった。また、前面カバーの脱着方法が改善されたことで、オートサンプラー内部のシリンダーなど内部部品が取り出しやすくなり、メンテナンス作業が容易になった。また、データ処理用ソフトウェアも改良され、Eager Smart では、各元素の含有率(%)の他に、含有量(mg)やピーク面積なども計算結果として表示され、さまざまな解析ができるようになった。

Flash Smart も EA1112 と同様、試料の燃焼方法は、ダイナミック閃光燃焼法であり、精度の良い測定値を与える。Flash Smart の原理や操作方法は、EA1112 と基本的には変わらないため、Flash Smart の使用にあたり、部品や消耗品などを転用することができる。また、装置に依存する分析技術のノウハウや知識についても、これまでに培ったものをそのまま活かすことができる。本装置では、燃焼管中の酸化剤、還元剤、妨害物質除去剤が消耗、劣化していくので、燃焼管の定期的な交換が必要であるが、分離カラムについては、燃焼管を通過した無機ガスのみが導入され、吸着剤の劣化がないため、交換することなく長期にわたって使用できることが大きな利点となっている。

## 終わりに -元素分析において大切なこと-

分析装置を良好な状態で維持することはどんな分析においても重要であるが、有機微量元素分析では、試料の秤量値が分析結果を左右し、さらに試料量が1-2mgと微量であるため、天秤とはかり取りの技術が最も重要である。試料は、スズカプセルに入れて、漏れのないように封入し、分解能0.1μgのウルトラマイクロ天秤で秤量する。揮発性試料や光分解性試料、酸素や水と反応する不安定試料は、スズカプセルを二重にする、紫外線を出さないLEDランプを使用する、窒素ガスを充填したグローブバッグ内で包み込むなど試料にあわせた対応が必要となる。また、分解能0.1μgの天秤は、湿度や気圧の変化が影響するほど繊細であるため、天秤の維持管理にも気を遣っている。

## 参考文献

- (1) 関 宏子, 石田嘉明, 関 達也, 前橋良夫, "分析化学実技シリーズ応用分析編・3 有機構造解析", 共立出版, (2010), pp.16-28.
- (2) 内山一美, 前橋良夫, "役に立つ有機微量元素分析", みみずく舎, (2008), pp.28-35
- (3) 石川薫代, 関 宏子, 化学と教育, **60(12)**, 524-527, (2012)