



元素分析・精密質量分析技術及び元素分析装置管理
技術の習得

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 井料, 良輔 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/6134

元素分析・精密質量分析技術及び元素分析装置管理技術の習得

宮崎大学 工学部教育研究支援技術センター

○井料 良輔

1. はじめに

工学部教育研究支援技術センター（以下、技術センター）における著者の主な支援業務は、学生実験の準備及び実験補助を行う教育支援、産学・地域連携センター機器分析支援部門内の分析機器の保守管理を行う管理支援、研究室での研究及び学生への指導等を行う研究支援である。

本稿では、技術研修及び研究支援の中で習得した元素分析装置、精密質量分析装置の分析技術と、管理支援業務に対応するために、技術研修を通して習得した元素分析装置の保守管理技術について報告する。

キーワード：元素分析装置，精密質量分析装置，保守管理

2. 有機元素分析技術の習得（元素分析装置）

有機元素分析は、試料中に含まれる元素（炭素、水素、窒素、硫黄）を燃焼分解により、定量的に H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 SO_2 に変換し、これらの各成分を測定し、試料の構成元素 C、H、N、S、O の含有量を求める手法である。有機化合物や天然物などの同定および化学構造の推定だけでなく、石油や石炭などの燃料分析、土壌やヘドロの分析など幅広い分野で利用されている。

技術研修を通じて、元素分析装置（PerkinElmer CHNS/O Analyzer 2400、図 1）による分析技術の習得を図った。以下に元素分析の原理、分析方法、分析例、技術研修の取り組みについて示す。

2.1 測定原理

元素分析装置は、オートサンプラー・燃焼管部・還元管部・検出部に大きく分けられる（図 2）。スズカプセルに包んだ試料を $950^{\circ}C$ に加熱された燃焼管に落下させ、酸素ガス中で燃焼させる。

燃焼中に生成されたガスは、燃焼管部で酸化触媒（EA-1000）により完全酸化され、 CO_2 、 H_2O 、 NO_x となり、還元管部（ $640^{\circ}C$ ）へと流れていく。還元管部では、還元銅によって NO_x が N_2 に還元される。燃焼ガスは混合瓶に集められて混合され、一定圧力、一定温度で正確に制御され、完全に均一化される。続いて、燃焼ガスは分離部により H_2O 、 CO_2 、 N_2 の各成分に分離され、検出部で検出されることでサンプル中の C、H、N の含有量が求まる。その他の元素 S、O は燃焼管、還元管の交換や、配管を変えることで測定することができる。



図 1 元素分析装置

2.2 分析方法

CHN 元素分析の分析方法以下に示す。

① 装置の立ち上げ

…ガスボンベ（ヘリウム：キャリアガス用、酸素：燃焼用、窒素：オートサンプラー駆動用）を開栓し、装置の電源を入れる。

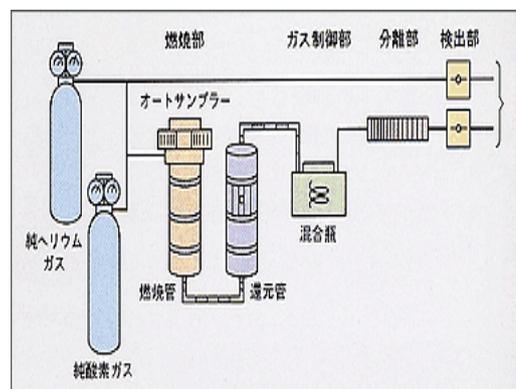


図 2 装置の構成図

- ② 燃焼管・還元管の加熱
...燃焼管を 925°C、還元管を 640°C に加熱する（装置の安定化までに 3 時間程度必要）。
- ③ 分析装置の校正（5 分 / 1 試料）
...ブランク分析 10 回（試料なしの分析）、K-ファクター分析 3 回（標準試料：アセトアニリドによる校正）を行う。
- ④ 試料測定（6 分 / 1 試料）
...試料分析 3 回を行い、その平均値を採用（3 回の平均が各元素±0.3 %以内が理想）。



図 3 試料調製

〈校正試料、測定試料の調製方法〉

精密天秤（ μg 精度）で試料を 2.0~2.5 mg の範囲で秤量し、スズカプセルに入れる。ピンセットを使いスズカプセルを破らないように注意して包みこむ（図 3）。

※注意点

- 試料を正確に秤量する（天秤の値が静止した値を読む）。
- 埃や手の油脂等の異物が混入、付着しないようにする。
- デシケーターで試料を保管する（乾燥材：シリカゲルをこまめに交換）。
- 脱水、脱溶媒、不純物との分離のために前処理を行う。
 - (i) 真空下で十分に乾燥。
 - (ii) 可能なものは再結晶、蒸留により精製。

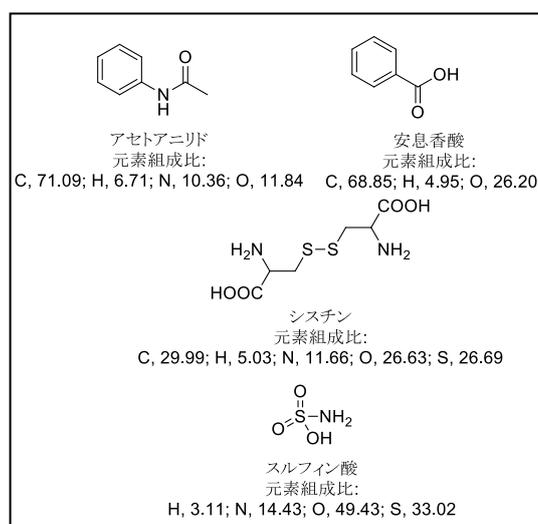


図 4 測定化合物の構造式と元素組成比

2.3 分析例

分析精度を確認するためにアセトアニリド、安息香酸、シスチン、スルフィン酸（図 4）の CHN 分析を行った。表 1 に各試料中の C、H、N 含有量（括弧の値は理論値からのずれ）を示す。

いずれのサンプルにおいても、水素の含有量が理論値よりも±0.3%以上の誤差を示した。

考えられる原因として、試料に水分または不純物が含まれていた可能性が挙げられる。測定前に以下のような試料の前処理を行うことでより精度を上げることができると考える。

- 再結晶で精製...不純物を分離するため。
- 真空下で十分に乾燥...水分を除去するため。

表 1 測定の結果

(単位: wt%)

試料	C	H	N
アセトアニリド	71.12 (-0.03)	7.76 (-1.05)	10.63 (-0.27)
安息香酸	68.86 (-0.01)	4.58 (0.37)	-
シスチン	30.08 (-0.09)	4.06 (0.97)	11.43 (0.23)
スルフィン酸	-	1.52 (1.59)	14.55 (-0.12)

(): 理論値からのずれ

2.4 技術習得の取り組み

以下のようにして、元素分析装置に関する技術習得を行った。

- ① 元素分析装置利用講習会の受講（機器分析支援部門で開催）
- ② 装置の前担当者からの指導（引継ぎ）
- ③ 自主研修（燃焼管・還元管交換時の装置動作確認）

- ④ 研究支援先の試料を用いた測定経験（固体有機化合物の測定）
- ⑤ 文献の調査（PE2400 シリーズII CHNS/O アナライザ ユーザ・マニュアル¹⁾）

3. 精密質量分析技術の習得（精密質量分析装置 Q-Exactive）

質量分析法とは、一つの化合物をイオン化して、生じた複数のイオンを質量/電荷比に基づいて分離し、それぞれの質量/電荷ユニットに対応するイオンの数を測定する手法である。物質の分子量と分子式、その化合物の構造上の特徴を決定するのに用いられている。

研究支援業務の中で質量分析装置（ThermoFisher SN01600L 型 QExactive, 図 5）による分析技術の習得を図った。以下に質量分析装置の原理、分析方法、分析例、技術研修の取り組みについて示す。

3.1 測定原理

質量分析装置は、試料導入部、イオン化部、質量分離部、検出部等で構成される（図 6）。

今回使用した質量分析装置は、イオン化部にエレクトロスプレー装置、質量分離部に Orbitrap 型分析装置を搭載している。イオン化部では、試料のイオン化をしている。すなわち、霧状に導入された試料を加温された乾燥ガスにより、脱溶媒（蒸発）させ、液滴を小さくさせイオンを生成している。続いて、生成したイオンを質量/電荷比により分離することで、試料中に含まれる化合物ごとの精密質量を測定することができる。



図 5 質量分析装置

3.2 分析方法

精密質量分析の分析方法を以下に示す。

- ① 装置の起動
 - ...モニターの電源を入れ、分析ソフトを開く。
- ② 測定したい試料の極性を考え、測定方法を決定。
 - ...イオン化したときに正に帯電する場合はポジティブ、負に帯電する場合はネガティブを選択。
- ③ 分析装置の校正（キャリブレーション）
 - ...測定に適した校正溶液を用いて校正。
- ④ サンプル測定
 - ...分析条件（スキャンタイプ、スキャン幅、分解能、極性）を決め、シリンジに溶液試料を採りシリンジポンプに装着する。
- ⑤ 解析
 - ...解析ソフトを使い、測定結果を解析。理論値と測定値の誤差が、3 ppm ($3 \times 10^{-4}\%$) 以内が理想

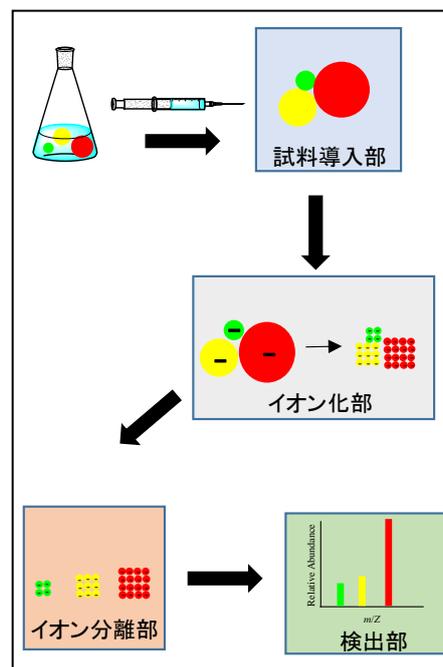


図 6 装置の概略図

〈試料調製方法〉

固体または液体試料を溶媒に溶解させる。必要があれば希釈して濃度を調製する。

※注意点

- ・ 試料濃度は数 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 数 ng/L 程度（分子量 500 程度の場合）になるように調整。濃度が濃すぎると二量体として検出されることがある。
- ・ 適切な溶媒を選択（アルコール系の溶媒を推奨）。難揮発性溶媒は不適。

- ・固体が入っていると装置の故障につながるため、フィルターろ過（孔径 0.45 μm ）した試料を測定する。

3.3 分析例

研究支援業務で、固体試料（N719、図 7）の品質（分解していないかどうか）を確認するため下記条件で精密質量分析を行った。図 8 に測定結果を示す。

〈試料調製条件〉

- ・ 1 μg / L メタノール溶液

〈分析条件〉

- ・ イオン化方法：ネガティブモード

マススペクトルは、横軸に m/z （質量/電荷数比）、縦軸に相対存在量（イオン強度）をプロットしたグラフである。相対存在量が最大のピークを基準ピークと呼び、その相対存在量を 100% として算出している。ほかのピークの相対存在量は基準ピークに対するパーセントとして記録している。

測定した試料は、その化学構造式から陰イオンのカルボキシラートイオンが 2 つ、陽イオンのテトラブチルアンモニウムイオンを 2 つ有しており、分子全体の電荷は 0 となっている。また、脱水素化することで容易に陰イオン化しやすい官能基であるカルボキシル基を 2 つ有している。質量分析ではイオンの状態で分析されるため、これらを組み合わせた質量のものが検出されると考えられる。

測定結果から、基準ピークと化合物 1 の m/z が一致することが分かった。また、そのほかの主要なピークに関して化合物 2~6 と m/z が一致した（測定誤差 1.5 ppm 以内）。別で行った NMR 分析（核磁気共鳴分光法：化合物の構造を決定）の結果と合わせて検討した結果、測定した試料の品質は問題なく、単一の化合物であると判断することができた。

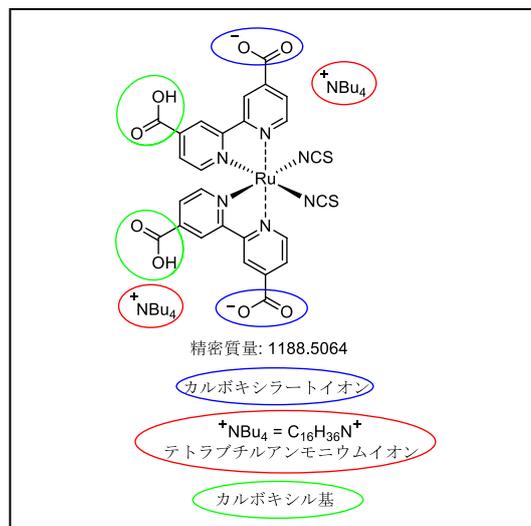


図 7 N719 の化学構造式

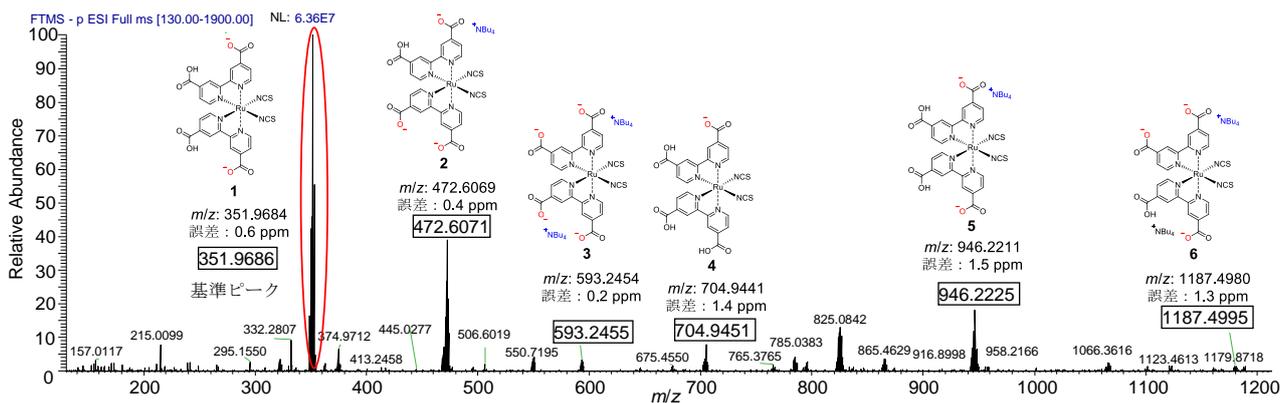


図 8 精密質量分析の測定結果（マススペクトル）

3.4 技術習得の取り組み

以下のようにして、精密質量分析装置に関する技術習得を行った。

- ① 精密質量分析装置利用講習会の受講（機器分析支援部門で個別に開催）
- ② 研究支援先の試料を用いた測定経験（合成した固体有機化合物の測定）
- ③ 文献の調査（有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—第 7 版²⁾）

4. 保守管理技術の習得（元素分析装置）

平成 28 年 4 月から管理支援業務の一つとして、産学・地域連携センターからの依頼で元素分析装置の保守管理業務を行っている。保守管理業務に対応するため、平成 27 年 6 月から、分析技術の習得と同時に保守管理技術の習得も図った。以下に、元素分析装置の保守管理、消耗品にかかる費用削減の取り組み、利用者のニーズ把握のための利用状況調査結果について示す。

4.1 装置の保守管理について

分析装置のメンテナンス技術として、消耗品である燃焼管・還元管の試薬充填及び交換、装置の清掃・点検技術を習得した。装置の保守管理に関して以下にまとめる。

① 燃焼管・還元管の試薬充填

燃焼管に 3 種類、還元管に 2 種類の試薬をそれぞれ充填し燃焼管と還元管を作製（図 9）。

② バイアル受けの清掃

バイアル受けにたまった灰分を除き、清掃（図 10）。

③ 拡散プラグの清掃

0.5 M 硫酸水溶液に浸漬させ、酸化被膜を除去（図 11）。

4.2 費用削減のための取り組み

燃焼管及び還元管に自作で試薬充填することで、充填済みの市販品に比べ消耗品にかかる費用を燃焼管では約 37,000 円、還元管では、約 1,000 円削減することができた（表 2、3）。

表 2 CHN 用燃焼管の費用

名 称		価格
市販品	CHN 燃焼管（試薬充填済み）	¥99,900
小 計		¥99,900

名 称		価格
自作 充填	CHN 燃焼管	¥33,400
	EA-1000	¥16,693
	タンゲステン酸銀/酸化マグネシウム	¥9,890
	バナジウム酸銀	¥2,105
	石英ウール	¥300
小 計		¥62,388

差 額		¥37,512
-----	--	---------

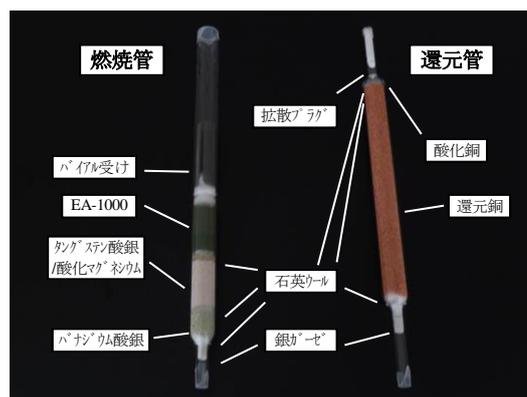


図 9 燃焼管（左）と還元管（右）



図 10 バイアル受けの清掃



図 11 拡散プラグ、清掃前（左）清掃後（右）

表 3 CHN 用還元管の費用

名 称		価格
市販品	CHN 還元管（試薬充填済み）	¥41,200
小 計		¥41,200

名 称		価格
自作 充填	CHN 還元管	¥27,750
	酸化銅	¥1,616
	還元銅	¥10,295
	石英ウール	¥100
小 計		¥39,761

差 額		¥1,439
-----	--	--------

4.3 装置利用状況について

元素分析装置は、平成 15 年 12 月に産学・地域連携センター機器分析支援部門に設置、共同利用が開始された。状況を把握し、利用者のニーズにあった技術を提供することを目的に、平成 16 年度から平成 27 年度における年度ごとの利用人数と使用時間（図 12）、学部別利用人数（図 13）についてグラフにまとめた。利用人数及び使用時間について、平成 16 年度から平成 18 年度にかけて利用人数、使用時間ともに増加している。これは、平成 17 年度から学生向け操作講習会を始めたことで利用環境が整ったためではないかと考える。しかしながら、平成 26 年度以降利用人数、利用時間がともに減少している。これは、同年度に有機化合物や天然物などの同定に関して、元素分析装置よりも少量の資料で迅速かつ簡便に測定できる精密質量分析装置が導入されたことが影響しているのではないかと考えている。ただ、イオン化しにくい化合物の分析など精密質量分析装置で測定が難しい分析に関しては、元素分析が有効である。

また、学部別利用人数を見てみると工学部が最も多く、次いで農学部となっている。化学系、土木系、農学系の利用者が多いことから、主に有機化合物の同定、土壌分析に利用されているのではないかと考えられる。

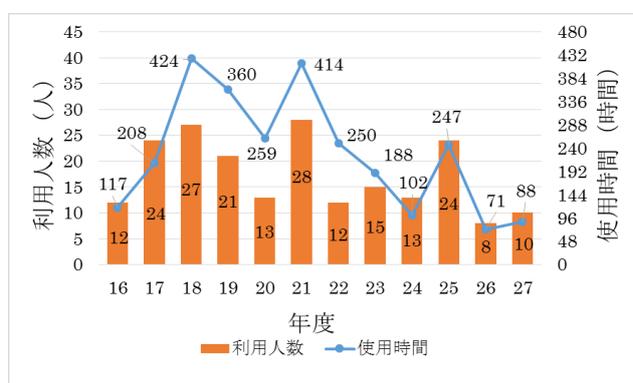


図 12 利用人数と使用時間の年度比較

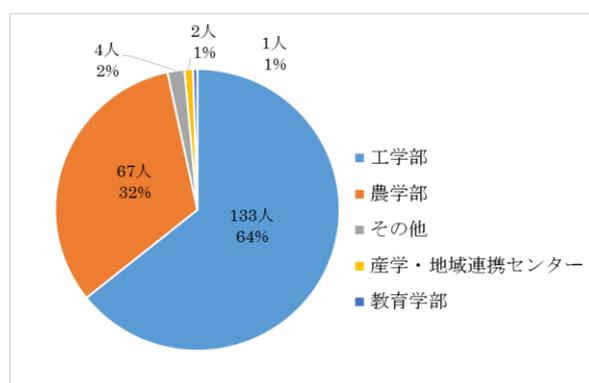


図 13 学部別利用人数 (H16～H27 の合計)

5. おわりに

今回、技術研修及び支援業務を通して習得した元素分析装置及び精密質量分析装置の分析技術、元素分析装置の管理支援技術について報告を行った。元素分析装置及び精密質量分析装置ともに基礎的な分析技術は習得することができた。元素分析装置に関しては、未だ精度の高い分析技術が習得できていないため、測定試料にあった前処理方法や分析条件の検討を行い、技術の向上を図りたい。また、現在のニーズである土壌分析や環境分析、元素含有量測定などの応用的な分析技術も習得したい。分析技術の幅を広げ、より多くの学生や教員の研究の力になれるよう努力していきたい。

謝辞

本報告を行うにあたり、元素分析に関する技術指導をしていただいた技術センター金丸慎太郎氏、精密質量分析に関する技術指導をしていただいた機器分析支援部門の松本朋子助教、測定試料を提供して下さった電子物理工学科の吉野賢二教授、環境応用化学科の菅本和寛准教授に感謝致します。

参考文献

- 1) (株) パーキンエルマージャパン, PE2400 シリーズ II CHNS/O アナライザ ユーザ・マニュアル.
- 2) SILVERSTEIN *et al.*, 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—第 7 版, pp1-74, 2010.