

## CHN 元素分析装置における燃焼管破損についての検討

°永田陽子

分析・物質技術系

### 概要

名古屋大学全学技術センター機器分析室においては、有機化合物に含まれる炭素、窒素、水素等の元素の重量比を定量するため、元素分析装置（CHN 元素分析：パーキンエルマー社製 2400 II CHNS/O 型）を使用している。CHN 元素分析とは、有機物中の炭素・水素・窒素の重量百分率を測定する分析であり、装置の構造は、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。

測定の原理は、燃焼法を用いて試料中の元素を $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ に変換する。試料はまずスズカプセルに包み、酸素環境の燃焼管にて酸化させる。生成したガスは、燃焼管部で酸化触媒により完全酸化され、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_x$ となる。還元管部では還元銅によって酸化窒素が窒素に還元され、サンプルの燃焼に用いられた酸素の過剰分がここで吸収される。燃焼ガスはミキシングボリュウムに集められて混合され、一定圧力、一定温度にすることにより、ガスは完全に均一化され、フロントルクロマトグラフ法を用いて分離する。フロントルクロマトグラフ法とは、ガス制御部で均一に混合された燃焼生成ガスをそのまま分離カラムに流す方法で、常に分離成分がキャリアーガスの中に存在するため、保持時間に応じてカラム中を展開した成分が階段状に重なったクロマトグラフとして検出される。この方法では、ピークの高さの増加量がそのまま分量に相当する。検出は熱伝導度検出器(TCD)が用いられる。

近年、当機器分析室においては、CHN 元素分析装置中の燃焼管が破損することが多くなった為、燃焼管が割れる原因を検討した。



図 1. 燃焼管破損



図 2. 燃焼管破損上部



図 3. 燃焼管破損下部

表 1. 燃焼管損傷状 (2006.6-2007.4)

| 日付         | 運転記録         |
|------------|--------------|
| 2006/6/2   | 燃焼管、還元管の炉の修理 |
| 2006/6/14  | 燃焼管充填、取付     |
| 2006/7/5   | 燃焼管 破損       |
| 2006/7/5   | 燃焼管充填、取付     |
| 2006/7/31  | 燃焼管 破損       |
| 2006/8/3   | 燃焼管充填、取付     |
| 2006/8/4   | 燃焼管 破損       |
| 2006/8/9   | 燃焼管充填、取付     |
| 2006/8/21  | 燃焼管 破損       |
| 2006/8/23  | 燃焼管充填、取付     |
| 2006/10/12 | 燃焼管 破損       |
| 2007/11/1  | 燃焼管充填、取付     |
| 2007/1/11  | 燃焼管 破損       |
| 2007/1/12  | 燃焼管充填、取付     |
| 2007/1/30  | 燃焼管 破損       |
| 2007/1/31  | 燃焼管充填、取付     |
| 2007/2/2   | 燃焼管 破損       |
| 2007/2/2   | 燃焼管充填、取付     |
| 2007/2/5   | 燃焼管 破損       |
| 2007/2/6   | 燃焼管充填、取付     |
| 2007/3/28  | 燃焼管側熱伝対交換    |
| 2007/4/16  | 燃焼管充填、燃焼管交換  |



図4. 上段：破損していない燃焼  
 中段：2006.6.13 破損  
 下段：2007.1.30 破損



図5. 燃焼管破損部分の拡大図



図6. 燃焼管の試薬充填構造

燃焼管の損傷部分は、主に酸化充填剤EA-1000の充填部分であったことが推測できた。

### 燃焼管破損原因の検討

1 燃焼管が破損する場所が毎回同じ個所であった為、その部分のみ炉の温度が上昇していると考え、炉の修理を行ったが、変化はなかった。

2 燃焼管は当大学のガラス工作室で作成したものおよび2社の製品を用い、また燃焼管充填剤も2社の製品を試した。これらの組み合わせを試したが、燃焼管は破損した。

### 3 燃焼管充填剤前処理の改良

EA-1000 の酸化触媒およびタングステン酸銀/酸化マグネシウムは、従来は、電気炉で加熱する前処理を行っていた。しかし、燃焼管が割れる一因にアルカリ金属と石英ガラスが高温下で結晶化を起こすことに原因があるかと推測した。ナトリウムの沸点は 883 °C であり、電気炉のような閉鎖した状態で加熱するよりも、開放した状態で加熱したほうがナトリウムなどの不純物が揮発するのではないかと考え、前処理方法を変更し、その結果を ICP-AES で測定した。

4 炉の温度が設定温度以上に上昇している可能性があったため、温度センサーの交換を行った。

表 2. EA-1000 前処理法

|     |                      |
|-----|----------------------|
| 改良前 | 950°Cに設定した電気炉にて4時間加熱 |
| 改良後 | バーナーにて1時間強熱          |

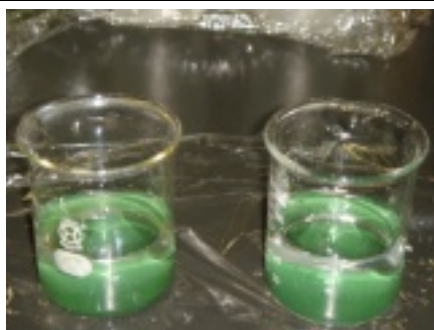


図 5. イオン交換水にて浸出中のEA-1000 左：前処理なし 右：前処理あり

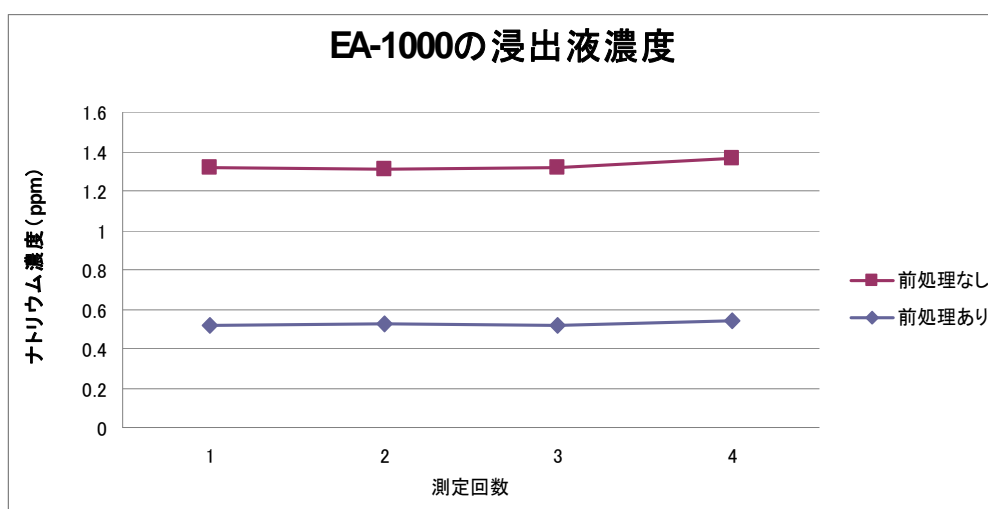


図 6. EA-1000浸出濃度の比較

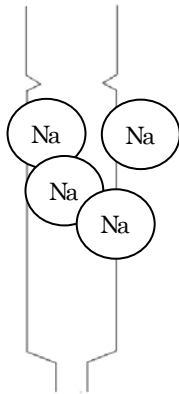


図 6 . 燃焼管のガラス器具の周りにアルカリ金属 (Na) が存在する

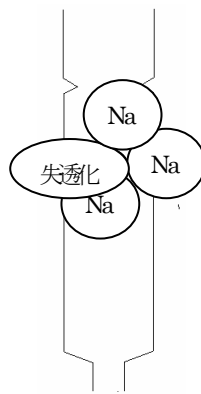


図 7 . 加熱すると結晶化が起きる

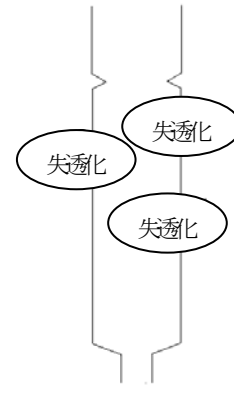


図 8 . 失透化 (石英ガラスの結晶化からクラックが入る) は、アルカリで汚染された雰囲気では低い温度で起こる

石英ガラス中の結晶化とは、高温 (1200°C程度以上) にさらされると  $\text{SiO}_2$  の結晶相が、構造的により安定な高温型のクリストバライト ( $\beta$ -クリストバライト) に転移する。この現象を結晶化という。結晶化した石英ガラスを 275°C以下に冷却すると、大きな堆積収縮によりクリストバライト層にクラックを生じ、このクラックは結晶化していない石英ガラスへも進行する。失透化とは、ガラス表面にクラックが発生し、石英ガラスが見掛け上、透明性を失う現象をいう。通常、失透は外部表面から始まる。不純物の中で特に大きな影響を与えるのは、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンであり、これらが存在すると結晶化開始温度が 200~300°C低下する。

#### 結論

温度センサーの交換と、燃焼管の充填剤の前処理の変更により燃焼管が割れなくなった。前処理方法を変えたことにより、充填剤中のナトリウムを十分除去できたと考えられる。また温度センサーの交換により、設定温度以上に燃焼管の温度が上昇をしなくなり、アルカリ金属と石英ガラスの結晶化が抑えられたと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 泉 美治ほか、「機器分析のてびき」化学同人 (1991)
- 2) 川副博司ほか「高純度シリカの製造と応用」シーエムシー出版 (1999)