

キャリアガスにアルゴンを用いた有機元素分析に関する検討

綿貫陽介・恩田紘樹・瀬賀悟史

Attempt to organic elemental analysis using argon as carrier gas

WATANUKI Yosuke, ONDA Koki and SEGA Satoshi

本研究では有機元素分析装置に用いるキャリアガスにアルゴンを用いて標準物質としてスルファニルアミドの測定を行い、元素ごとに検量線を作成した。その結果、有機元素分析においてキャリアガスにヘリウムを使用した場合と比較して、検出感度は、窒素、炭素、水素および硫黄でそれぞれ0.15倍、0.17倍、1.1倍および0.35倍に、また、定量下限値はそれぞれ1.6倍、3.1倍、1.2倍および1.2倍となった。これらの結果から微量分析であれば試料量を変えずに分析可能と考えられた。

キーワード：有機元素分析、キャリアガス、ヘリウム、アルゴン、スルファニルアミド

In this study, organic elements of sulfanilamide were analyzed by using argon instead of helium as carrier gas, and the calibration curves of nitrogen, carbon, hydrogen and sulfur were determined. As a result, detection sensitivities for nitrogen, carbon, hydrogen and sulfur were decreased by 0.15, 0.17, 1.1, and 0.35 times, respectively. In addition, the quantification limits of them increased by 1.6, 3.1, 1.2, and 1.2 times, respectively. These results suggested that these elements could be quantified by organic microanalysis which was used argon as carrier gas without changing sample amount.

Keywords : organic elemental analysis, carrier gas, helium, argon, sulfanilamide

1 まえがき

有機元素分析装置は、有機化合物に含まれる炭素、水素、窒素および硫黄の重量%を測定する装置である。投入試料中の炭素、水素、窒素および硫黄は、燃焼管および還元管を通過後にそれぞれ二酸化炭素(CO₂)、水蒸気(H₂O)、窒素(N₂)および二酸化硫黄(SO₂)に変換され、分離カラムにより分離されたのち、熱伝導度検出器(TCD)で検出される。その後検出した各成分のピーク面積値から、投入試料中の各元素の重量%を定量する。有機元素分析装置は、樹脂、医薬品、食品といった幅広い分野で物質の同定や品質管理に活用されている。

群馬産業技術センターではこれまで有機元素分析のキャリアガスに幅広い線速度で高い分離能が得られる²⁾ヘリウムを使用してきたが、昨今のヘリウムガス供給不足により¹⁾、代替キャリアガスを用いた分析手法の確立が急

務となっている。そこで本研究では、有機元素分析のキャリアガスとしてヘリウムおよびアルゴンを使用した際の検出感度変化について検証するとともに、キャリアガス毎にCO₂、H₂O、N₂およびSO₂の検量線を作成し、それを基に検出限界値および定量下限値を比較したので報告する。

2 方法

2.1 標準試薬

標準試料にはスルファニルアミド(elementar製、S15.00-0062)(C₆H₈N₂O₂S)を用いた。なお、スルファニルアミドに含まれる窒素、炭素、水素および硫黄の重量割合はそれぞれ16.26%、41.85%、4.68%および18.62%である。

2.2 有機元素分析

本研究の有機分析には有機元素分析装置(elementar、UNICUBE)を使用した。また、燃

焼管は 1150℃ に設定し、内径 28 mm の石英ガラス管 (elementar 製、S11.00-1150/4) に助燃材として WO₃ (elementar 製、S11.02-0017) を充填したものを用いた。還元管は 850℃ に設定し、焼管と同型の石英ガラス管を用い、還元剤として還元銅 (elementar 製、S05 000 699) を充填したものを用いた。

試料は錫カプセルで包み、有機元素分析装置に供した。キャリアガスはヘリウム使用時、およびアルゴン使用時でどちらも 200 ml/min 供給した。また焼管にて試料を燃焼させる際の O₂ 流量はいずれも 30ml/min とし、90 秒間供給した。

2. 3 検量線の作成

スルファニルアミドを 0.1mg~18mg まで秤量して有機元素分析に供し、x 軸にスルファニルアミド中の窒素、炭素、水素、硫黄の重量、y 軸に CO₂、H₂O、N₂ および SO₂ の TCD ピーク面積値をプロットして検量線を作成した。なお、スルファニルアミド中の窒素、炭素、水素、硫黄の重量 E については、分析に供したスルファニルアミド重量 G とスルファニルアミド中の各元素の重量%を用いて式 1~式 4 より算出した。

$$E_{\text{窒素}} = 0.1626G \quad \text{式 1}$$

$$E_{\text{炭素}} = 0.4185G \quad \text{式 2}$$

$$E_{\text{水素}} = 0.0468G \quad \text{式 3}$$

$$E_{\text{硫黄}} = 0.1862G \quad \text{式 4}$$

2. 4 検出限界値と定量下限値の算出

本研究での有機元素分析における各元素の重量の検出限界値 Xd は、ブランクの応答にもかかわらず成分が検出されたと判断される確率 α と、成分の応答にもかかわらずブランクと判断される確率 β がともに 5% ($\alpha = \beta = 0.05$) と設定し、§ 2.3 で求めた検量線の傾き a とブランクにおけるピーク面積値の標準偏差 σ を用いて、式 5 より算出した³⁾。なお、 $\alpha = \beta = 0.05$ として検出限界値を定義する方法は IUPAC にて推奨されている。⁴⁾

$$Xd = 3.29\sigma/a \quad \text{式 5}$$

なお、定量下限値については検出限界値を 3 倍した値とした。この値は一般的に定量下限値として用いられているブランクの 10 σ 相当の値である³⁾。

3 結果および考察

3. 1 キャリアガス毎の TCD ピーク挙動の把握

スルファニルアミド 2mg に対して、キャリアガスにヘリウムおよびアルゴンを使用した際の TCD ピーク挙動を図 1 に示す。ヘリウム使用時の N₂、CO₂、H₂O および SO₂ のピーク面積値は、それぞれ 1.35×10⁴、2.60×10⁴、9.99×10³ および 4.77×10³ であった。それに対して、アルゴン使用時の N₂、CO₂、H₂O および SO₂ のピーク面積値は、それぞれ 2.05×10³、4.40×10³、1.13×10⁴ および 1.67×10³ であった。

ヘリウム使用時と比較して、アルゴン使用時の N₂、CO₂、H₂O および SO₂ の検出感度はそれぞれ 0.15 倍、0.17 倍、1.1 倍、0.35 倍だった。このようにキャリアガスをアルゴンにした場合、水素の検出感度はあまり変化しなかった一方、窒素、炭素、硫黄のそれは低下したことが示された。これは、N₂、CO₂、SO₂ におけるアルゴンとの熱伝導度の差が、ヘリウムとの熱伝導度の差と比較して小さく、TCD 検出器の感度が低下したためと推察される。

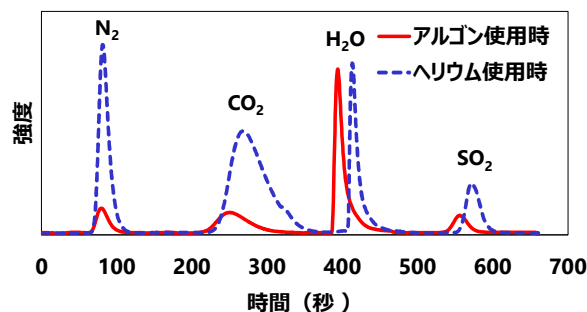


図1 キャリアガスによる TCD ピークの変化

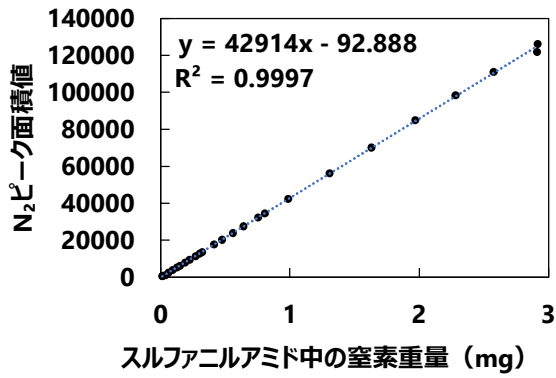


図2 窒素検量線(ヘリウム使用時)

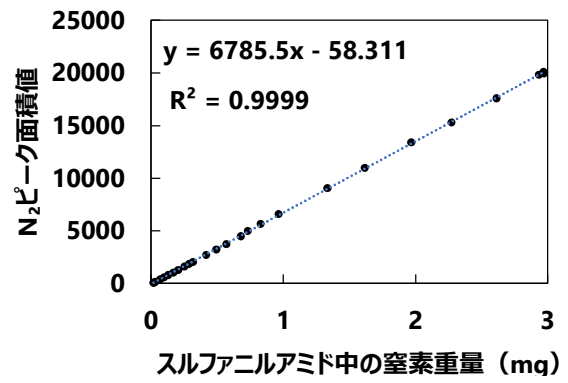


図6 窒素検量線(アルゴン使用時)

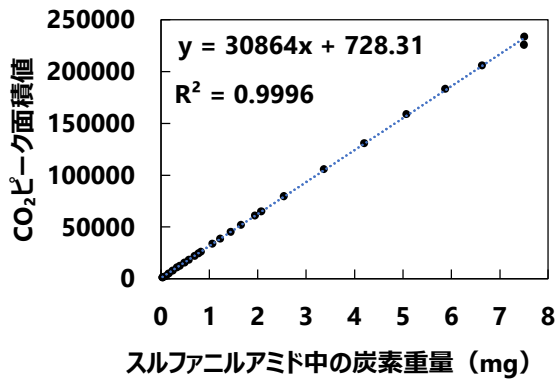


図3 炭素検量線(ヘリウム使用時)

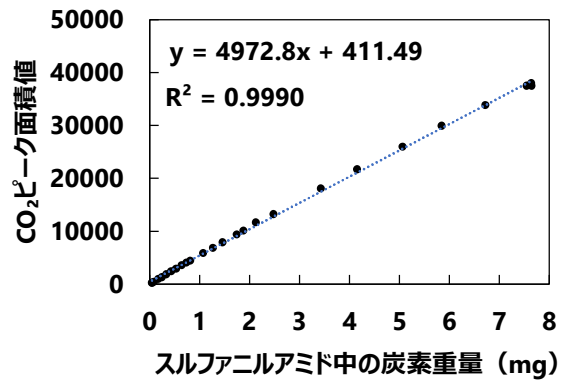


図7 炭素検量線(アルゴン使用時)

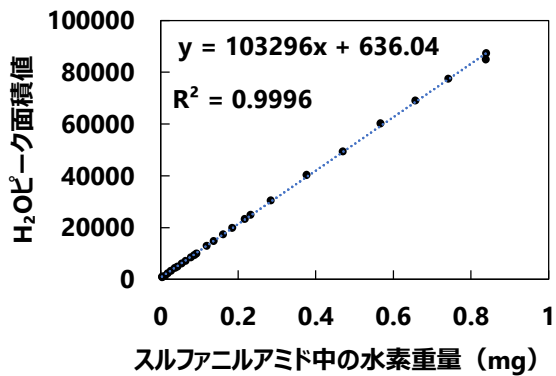


図4 水素検量線(ヘリウム使用時)

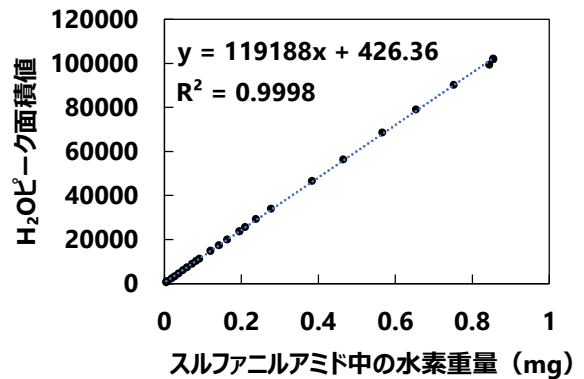


図8 水素検量線(アルゴン使用時)

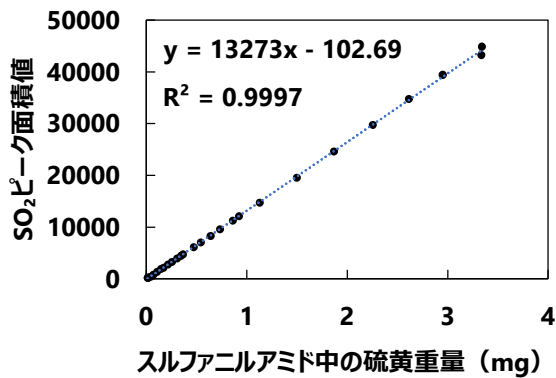


図5 硫黄検量線(ヘリウム使用時)

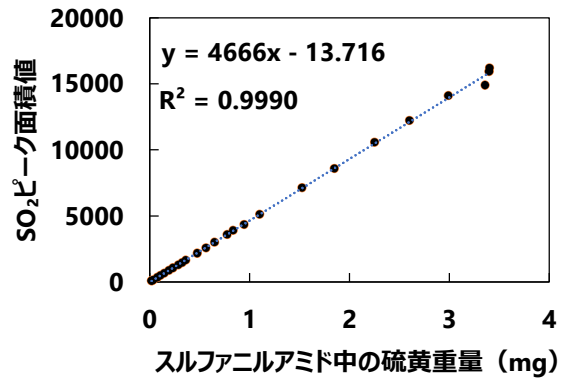


図9 硫黄検量線(アルゴン使用時)

表 1 分析時のキャリアガスと検出限界値および定量下限値

分析時のキャリアガス	検出限界値(μg)				定量下限値(μg)			
	窒素	炭素	水素	硫黄	窒素	炭素	水素	硫黄
ヘリウム	4.5	5.2	4.6	6.0	13.5	15.6	13.9	18.1
アルゴン	7.1	16.1	5.5	7.4	21.2	48.3	16.6	22.1

3.2 キャリアガスにヘリウムおよびアルゴンを使用した時の検量線

キャリアガスにヘリウムを使用して、§2.3に記載の方法で作成したN₂、CO₂、H₂OおよびSO₂の検量線を図2から図5に示す。N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂の検量線の傾きはそれぞれ、 4.29×10^4 、 3.09×10^4 、 1.03×10^5 および 1.33×10^4 であり、検量線の相関係数はそれぞれ0.9997、0.9996、0.9996および0.9997だった。

一方キャリアガスにアルゴンを使用した場合のN₂、CO₂、H₂OおよびSO₂の検量線を図6～図9に示す。N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂の検量線の傾きはそれぞれ、 6.79×10^3 、 4.97×10^3 、 1.19×10^5 および 4.67×10^3 、検量線の相関係数はそれぞれ0.9999、0.9990、0.9998および0.9990だった。

キャリアガスにヘリウムおよびアルゴンを使用した場合にはいずれも良好な直線性が得られたと考えられた。

3.3 検出限界値と定量下限値

キャリアガスにヘリウムを使用した場合、N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂のブランクにおけるピーク面積値の標準偏差はそれぞれ57.5、47.7、142、23.9であった。このことから式1により算出した検出限界値は表1に示すように窒素、炭素、水素および硫黄でそれぞれ4.5μg、5.2μg、4.6μgおよび6.0μgであり、定量下限値は窒素、炭素、水素、硫黄でそれぞれ13.5μg、15.6μg、13.9μgおよび18.1μgだった。各元素の定量下限値と検量線からスルファニルアミド中の窒素、炭素、水素および硫黄を定量するのに必要なスルファニルアミド量はそれぞれ0.08mg、0.04mg、0.30mgおよび0.10mgとなる。一方、キャリアガスにアルゴンを使用した場合、N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂のブランクにおけるピーク面積値の標準偏差はそれぞれ14.6、24.4、200および10.5だったことから、検出限界値は窒素、炭素、水素および硫

黄でそれぞれ7.1μg、16μg、5.5μgおよび7.4μg、定量下限値は窒素、炭素、水素および硫黄でそれぞれ21.2μg、48.3μg、16.6μgおよび22.1μgとなる。このため各元素の定量下限値と検量線からスルファニルアミド中の窒素、炭素、水素および硫黄を定量するのに必要なスルファニルアミド量はそれぞれ0.13mg、0.12mg、0.35mgおよび0.12mgとなる。

以上のことから1回の分析試料量が2～3mgの有機微量元素分析であればキャリアガスにヘリウムからアルゴンに変更してもこれまでと同様の試料量で測定可能と考えられた。

4 まとめ

- ・キャリアガスにアルゴンからヘリウムに変更した場合、N₂、CO₂、H₂OおよびSO₂の検出感度はそれぞれ0.15倍、0.17倍、1.1倍および0.35倍だった。
- ・キャリアガスがヘリウムおよびアルゴンの場合いずれもスルファニルアミド0.1～18mgの範囲で検量線は良好な直線性を示した。
- ・キャリアガスにヘリウムからアルゴンに変更してもキャリアガスにアルゴンに変更してもこれまでと同様の試料量で測定可能と考えられた。

文 献

- 1)環境省水・大気環境局総務課及び大気環境課：事務連絡（その2）、令和5年4月21日
- 2)平松良朗：代替ガスを用いた分析技術の紹介、低温工学、56-3（2021）
- 3)上本道久：検出限界と定量下限の考え方、ぶんせき、5、（2010）
- 4)IUPAC Recommendation 1995、L.A. Currie：Pure & Appl. Chem.、67、1699-1723（1995）。