

Teflon HPLC filter unit. Dilute the filtrate to 100 ml and measure the spectral intensity at analytical line of Si I of 251.6 nm. Standard solution for calibration contained the same concentrations of hydrochloric acid (20 ml/100ml) and barium (2.9 mg/ml) as those in the sample solution. The spectral interference by titanium line was removed by using a correction formula. The analytical procedure for insoluble part is: dissolve the insoluble silicon on the filter with 20 ml hydrofluoric acid (1+9), and mask the residual fluoride ion with 3 g of boric acid. Dilute the solution with water to 100 ml and measure the spectral intensity

at 251.6 nm. Standard solutions for calibration contained hydrofluoric acid (2 ml/100 ml) and boric acid (3 g/100 ml). Total silicon in a sample is the sum of soluble silicon and insoluble silicon. The relative standard deviation was about 1.6 % for 0.23 wt % Si.

(Received November 29, 1984)

Keyword phrases

determination of silicon; barium titanate; inductively coupled plasma emission spectrometry

差動熱伝導度法による炭素, 水素及び窒素定量法 における感度の異常値とその対策

本間春雄^①, 築島久子, 山田恵子, 後藤光子,
刈谷智恵子, 鈴木啓子, 吉田睦子*

(1984年11月7日受理)

差動熱伝導度法による炭素, 水素及び窒素の微量定量法における感度値の精度向上を目的とし, 標準試料の量り取り誤差及び恒温槽の設定温度の変動幅などの感度値への影響, 圧力スイッチ及び検出器の劣化と感度の異常値, ヘリウム精製装置の加熱精製管の目詰まりによるキャリヤーガスの流量低下と感度値の傾向などに関する基礎的検討を行い, 感度が許容範囲以上に変動する要因と異常値を示す現象を解明し, その試験方法及び対策を確立した.

1 緒 言

差動熱伝導度法による炭素, 水素及び窒素の微量定量法では, 通常1種類の標準試料を用いて各元素の感度を測定し, その感度値を規準として未知試料中の各元素の含有率(%)を定量する方法が行われている.

従って, 感度値の精度は, 直接各元素の定量精度及び正確さに著しく影響する.

感度 K_N , K_C , K_H は, 標準試料の量り取り量(μg)と各元素の含有率から算出した各元素の μg 数と, その試料の燃焼によって生成した窒素, 二酸化炭素及び水の信号値(μV)から, 次式で求められるから, 微量化学はかりの質量測定技術, 分析計の性能及び調整技術が感度値の精度を左右する.

Sensitivity K_N , K_C , K_H

$$= \frac{\text{Total signal of N, C, or H } (\mu\text{V})}{\text{Theoretical weight of N, C, or H } (\mu\text{g})}$$

各元素の定量値と理論値の誤差を $\pm 0.3\%$ 以内の許容範囲内に保持する感度の変動幅は, アセトアニリドを標準試料に用いた場合 $K_N = \pm 0.20$, $K_C = \pm 0.062$, $K_H = \pm 2.70$ であるが¹⁾²⁾, 全分析操作中常にこの精度を維持するには, 感度値の変動要因を詳細に検討する必要がある.

感度値の変動要因については, 従来から系統的な検討結果は報告されていないが, 著者らは, 混合管の構造に起因する試料間相互の感度値への影響とその対策について報告した²⁾.

本報では, これに引き続いて試料量り取り誤差及び恒温槽の温度変動の影響, 圧力スイッチ及び熱伝導度検出

* 理化学研究所: 351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

器の劣化現象、キャリヤーガスの流量低下による濃度効果などの日常的な感度値の変動又は異常値を示す現象と対策、試験方法などに関する検討結果を報告する。

2 装置、器具、試薬及び分析条件

2.1 装 置

実験は、差動熱伝導度法による3種類の元素自動分析計(Perkin-Elmer 製 Model 240, 240 B, 240 C)に、データ処理装置(Perkin-Elmer 製 Model MC-1)及びTektronix 製 Model 21)を接続して行った。

標準試料の量り取りには、電気式微量化学はかり(Perkin-Elmer 製 Model AD-2Z)3台を一つの10 mg 分銅で較正して使用した。又、これらの機器の電源はすべて精密自動電圧調整装置を用いた。

なお、分析計の混合管²⁾及び還元管³⁾はすべて改良型を用いた。

キャリヤーガスの流量は、精密膜流量計(スタンダードテクノロジ製 Model SF-11)を用いて測定した。

2.2 器 具

標準試料の量り取り容器は、質量60~70 mgの白金製ポートを用いた。

2.3 試 薬

S型還元管には、60~80 メッシュの粒状還元銅(キシダ化学製)を約170 g充てんした。又、吸収管には、20~30 メッシュの粒状無水過塩素酸マグネシウム(キシダ化学製)及び粒状ソーダタルク(Merck 社製)を充てんして用いた。又、燃焼管充てん剤は、すべて常法の試薬を使用した。

標準試料は、有機元素分析用(キシダ化学製)を用いた。

2.4 分析条件

本報の実験は、3台の分析計をTable 1に示す分析条件に設定して行った。又、燃焼用酸素は、分析開始100秒後及び220秒後にそれぞれ25 mlを添加した。更に、分析操作は、毎回3~5秒間隔で連続測定を行った。

Table 1 Operating conditions

He input pressure	:	18~20 psig
Filling time	:	70~80 s
Oven temperature	:	75 °C (±0.1 °C)
Combustion temperature	:	950 °C (±10 °C)
Reduction temperature	:	650 °C (±5 °C)

3 実験結果及び考察

3.1 試料量り取り誤差の感度への影響

アセトアニリド1516 μgを量り取って実測した感度値

Table 2 Effect of sampling error on sensitivity factors

Acetanilide/μg	Sensitivity factor/μV μg ⁻¹					
	K_N	ΔK_N	K_C	ΔK_C	K_H	ΔK_H
1516	7.780†		21.63†		71.74†	
1515	7.775	-0.005	21.62	-0.01	71.69	-0.05
1514	7.769	-0.011	21.60	-0.03	71.64	-0.10
1513	7.764	-0.016	21.59	-0.04	71.59	-0.15
1512	7.759	-0.021	21.57	-0.06	71.54	-0.20
1511	7.754	-0.026	21.56	-0.07	71.50	-0.24

† Standard value

$K_N=7.78$, $K_C=21.63$ 及び $K_H=71.74$ を規準値とし、試料量に1~5 μgの負の誤差を与えて計算した K_N , K_C 及び K_H の値を Table 2 に示した。

Table 2 に示すように、窒素=10.36%, 炭素=71.09%及び水素=6.71%を含むアセトアニリドを標準試料として感度を測定する場合は、試料量に1 μgの負の誤差があると、各元素の感度は $K_N=-0.005$, $K_C=-0.01$, $K_H=-0.05$. -5 μgでは $K_N=-0.026$, $K_C=-0.07$, $K_H=-0.24$ になり、炭素は定量値の許容誤差 ±0.3%以内を保持するために必要な感度の変動幅 ±0.062 より大きくなる。

しかし、実際に電気式微量化学はかりのレンジを10又は20 mgに設定し、1500 μgの試料を量り取る場合の読み取り誤差は ±1 μg以下であるから、はかりの電源電圧の変動又は電気的雑音による校正感度の変化がなければ、試料量り取り誤差の感度値への影響は小さい。

3.2 恒温槽温度の変動と感度への影響

元素分析計 Model 240 B 及び 240 C の恒温槽用温度制御基板は、室温変動の影響を受けて設定温度の調整精度が低下する傾向があるが、Table 3 の A 及び B に温度の実測値とその統計量を示した。

A 及び B は、恒温槽内に標準温度計(水銀温度計 0~100 °C)を挿入し、約1分間隔で温度を測定した。

A は、温度制御基板を通常の位置に固定し、B は、基板を分析計から約1 m 隔離して恒温槽内(23 °C ±0.2 °C)に収納して温度を測定した結果である(室温 24 °C ±2.5 °C)。

又、A 及び B の恒温槽の制御条件で、アセトアニリドを用いて感度を測定して比較した結果を Table 4 に示した。

Table 3 の A 及び B の統計量が示すように、温度制御基板を分析計から隔離して恒温槽内に収納した場合は、設定温度の制御範囲は 0.2 °C (±0.1 °C) であった。

Table 3 Temperature of oven

No.	Temperature of oven/°C	
	A	B
1	75.6	75.3
2	75.2	75.2
3	75.4	75.4
4	75.3	75.2
5	75.4	75.3
6	75.5	75.2
7	75.6	75.4
8	75.2	75.2
9	75.4	75.3
10	75.2	75.2
\bar{x}	75.38	75.28
R	0.4	0.2
s	0.155	0.082
R. S. D.	0.002	0.001

Position of the printed-circuit board for controlling the oven temperature : A, in usual place; B, in a thermostatic oven (23 °C) separated from the main apparatus

Table 4 Effect of stability of oven temperature on sensitivity factors

No.	Sensitivity factor/ $\mu\text{V } \mu\text{g}^{-1}$					
	A			B		
	K_N	K_C	K_H	K_N	K_C	K_H
1	7.46	20.33	66.36	6.92	19.29	62.34
2	7.42	20.34	66.78	6.97	19.28	62.29
3	7.20	20.25	66.46	6.92	19.30	62.29
4	7.17	20.21	66.57	6.89	19.30	62.27
5	7.14	20.21	66.53	6.90	19.27	62.32
6	7.27	20.23	66.23	6.90	19.27	62.31
7	7.27	20.22	66.55	6.91	19.27	62.26
8	7.31	20.21	66.29	6.94	19.28	62.11
9	7.35	20.17	66.35	6.99	19.29	62.21
10	7.44	20.23	66.27	6.95	19.28	62.14
\bar{x}	7.303	20.240	66.439	6.929	19.283	62.254
\bar{s}	7.29	20.225	66.41	6.92	19.28	62.28
R	0.32	0.17	0.55	0.10	0.03	0.23
s	0.11370	0.0542	0.1710	0.0328	0.0116	0.0771
R. S. D.	0.01560	0.0027	0.0026	0.0047	0.0006	0.0012

Position of the printed-circuit board for controlling the oven temperature : A, in usual place; B, in a thermostatic oven (23 °C) separated from the main apparatus; Sample : Acetanilide

又, Table 4 の感度の統計量が示すように, 設定温度の制御精度の向上により, 感度の精度も高くなつた.

3.3 圧力スイッチの劣化とから試験及び感度の変動

圧力スイッチは, 混合管における測定成分の定量的捕集とヘリウムによる希釈率の調整及び測定成分の検出系への輸送などの機能があるから, 性能の劣化は感度の精度に直接影響する.

Table 5 は, 同一分析計を用いて圧力スイッチの正常時, 劣化時及び更新後のから試験値と感度値の測定結

Table 5 Effect of condition of pressure switch on blank values and sensitivity factors

Condition of pressure switch	No.	Blank value/ μV			Sensitivity factor/ $\mu\text{V } \mu\text{g}^{-1}$		
		B_N	B_C	B_H	K_N	K_C	K_H
Normal	1	160	2	44	6.57	18.66	60.61
	2	161	2	41	6.64	18.63	60.77
	3	159	4	44	6.66	18.63	60.62
	4	157	3	40	6.68	18.63	60.65
	5	158	3	41	6.67	18.62	60.62
	\bar{x}	159	2.8	42	6.644	18.634	60.654
After deterioration	1	192	10	43	7.38	20.44	64.43
	2	198	8	46	7.34	20.40	64.76
	3	192	8	46	7.39	20.44	65.18
	4	191	8	51	7.38	20.46	65.49
	5	190	9	57	7.39	20.49	65.60
	\bar{x}	192.6	8.6	48.6	7.376	20.446	65.092
(After renewal)	1	161	4	42	6.64	18.44	60.12
	2	158	3	40	6.67	18.41	60.02
	3	166	2	38	6.63	18.45	59.99
	4	156	2	40	6.66	18.42	60.01
	5	156	3	41	6.68	18.44	59.97
\bar{x}		159.4	2.8	40.2	6.656	18.432	60.02

Sample : Acetanilide

果を比較したものである.

から試験値は, それぞれの条件下で分析計が安定状態に達した後, 常法どおり連続測定した5回の実測値を示し, 感度値も同様に各々の圧力スイッチの条件でから試験値測定後, アセトアニリド約1500 μgを用いて連続7回測定し, 最初の2回の値を削除した結果を示した.

Table 5 に示すように, 圧力スイッチが劣化すると, から試験値及び感度値が正常時より大きくなり, 異常値を示すことが認められた.

3.4 検出器の劣化と感度の異常値

この分析計では, 一対3組の測定成分専用の熱伝導度検出器が用いられており, これらの劣化による感度の異常値を示す現象も多種多様であるが, Table 6 に窒素及び水素の異常値の例とその統計量を示した.

Table 6 は, 同一の分析計を用いて検出器の劣化前後に, 元素含有率の異なる5種類の標準試料約1500 μgを量り取り, 常法どおり感度を連続5回ずつ測定したときの平均値を示した. 又, 統計量は, 5種類の標準試料の実測値25回から算出した. なお, 劣化後の窒素及び水素の感度値については, 統計的評価を行わなかった.

3.4.1 感度の精度 Table 6 に示すように, 検出器劣化前は元素含有率の異なる標準試料の感度値は, 各元素の定量値を許容誤差±0.3%以内に保持するに必要な精度が得られたが, 劣化後は, 元素含有率に比例し

Table 6 Effect of deterioration of detector on sensitivity factors

Sample		Sensitivity factor/ $\mu\text{V } \mu\text{g}^{-1}$					
		A : Normal			B : After deterioration		
		K_N	K_C	K_H	K_N	K_C	K_H
Cholesterol	{ C % : 83.87 H % : 11.99	—	20.276	61.210	—	20.412	62.928
Stearic acid	{ C % : 76.00 H % : 12.75	—	20.276	61.228	—	20.408	63.012
Acetanilide	{ C % : 71.05 H % : 6.71 N % : 10.36	7.528	20.274	61.210	7.532	20.370	60.714
p-Nitroaniline	{ C % : 52.17 H % : 4.38 N % : 20.28	7.564	20.270	61.148	11.260	20.360	60.158
Caffeine	{ C % : 49.48 H % : 5.19 N % : 28.85	7.514	20.266	61.134	10.178	20.376	60.132
Statistics (n=25)	{ \bar{x} R s R. S. D.	7.530 0.17 0.040 0.0053	20.272 0.04 0.0083 0.0004	61.182 0.42 0.1048 0.0017	— — — —	20.385 0.08 0.0233 0.0011	— — — —

て窒素及び水素の感度値が高くなる傾向が認められた。

3・4・2 窒素及び水素の感度と定量値 この検出器は、窒素及び水の熱伝導度の直線性が失われたものであるが、同一試料による感度の繰り返し測定では確認できず、Table 6 の B のアセトアニリドの感度値を用いてカフェイン及びコレステロールの各元素を定量して確認した。この検出器の場合、カフェインの窒素含有率は +10%，コレステロールの水素含有率は +0.5% の再現性の良好な偏りを示した。

3・4・3 検出器の洗浄と更新 劣化現象が確認された検出器を常法どおり洗浄し、72 時間以上から焼きして同様の試験を行ったが、性能は回復しなかった。検出器

更新後は、Table 6 の精度まで回復した。

3・5 キャリヤーガスの流量低下と感度への影響

分析計 Model 240 のキャリヤーガス（ヘリウム）の流路は Fig. 1 に示した。

Fig. 1 の実線の矢印は、追い出し時間 1 分 30 秒間の流路を示しているが、正常時のキャリヤーガスの流量は、精製装置の圧力を 18 psig に調整した場合、バルブ A, D, E を開きバルブ F を閉じたとき約 400 ml/min, バルブ C, F, E を開きバルブ D を閉じたとき約 1000 ml/min, バルブ C, G では約 1500 ml/min であったが、ヘリウム精製装置の加熱精製管が消耗して通気抵抗が大

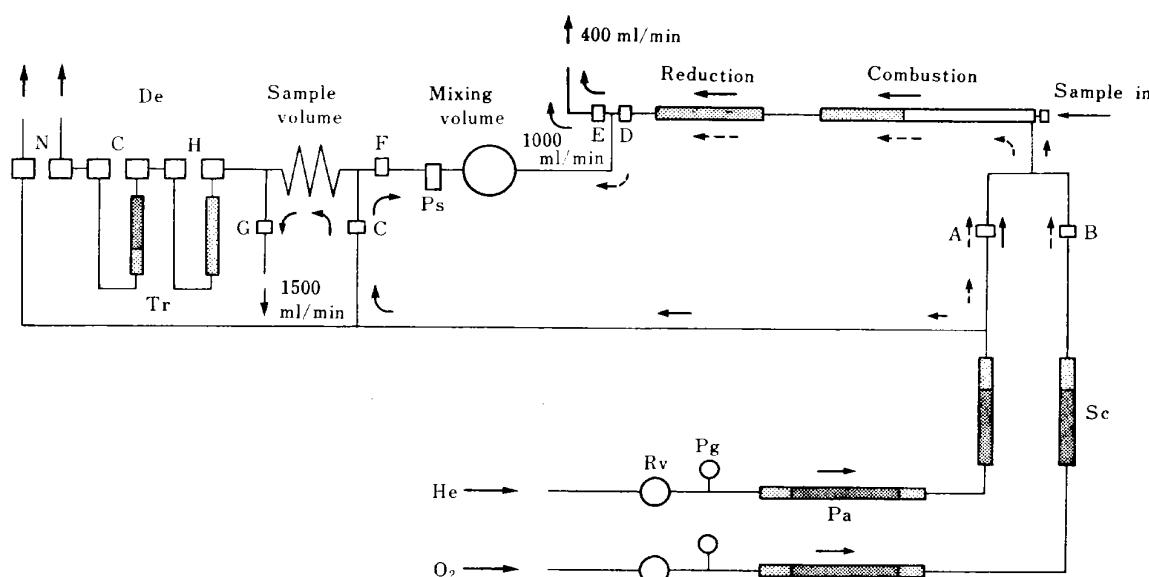


Fig. 1 Flow diagram of carbon, hydrogen, and nitrogen analyzer

A, B, C, D, E, F, G : Solenoid valve; Rv : Regulator valve, Pg : Pressure gauge, Pa : Purification assembly, Sc : Scrubber, Ps : Pressure switch, Tr : Trap, De : Detector

Table 7 Effect of flow rate of helium on sensitivity factors

Programmer position (Valve A, C, D, E, F, G)	Normal	Flow rate/ml min ⁻¹		by deterioration of filling in helium puri- fication assembly		
		400	1150	Slow	295	860
A, D, E open (C F closed)						
C, F, E open (D closed)						
G open		1500				
			Sensitivity factor/ $\mu\text{V } \mu\text{g}^{-1}$			
Sample		K_N	K_C	K_H	K_N	K_C
Anthracene	{ C% : 94.35 H% : 5.65	—	19.562	61.106	—	18.906
Sucrose	{ C% : 42.11 H% : 6.48	—	19.544	60.932	—	18.654
Acetanilide	{ C% : 71.09 H% : 6.71 N% : 10.36	7.450	19.551	61.610	7.206	18.786
Ethyl <i>p</i> -amino- benzoate	{ C% : 65.44 H% : 6.71 N% : 8.84	7.412	19.542	61.086	7.198	18.740
						61.754
						61.532
						61.124
						61.750

きくなると、各流路のヘリウム流量が約 25 % 低下する現象が認められた。

ヘリウム流量の正常時及び流量 25 % 低下時に、元素の含有率が異なる 4 種類の標準試料約 1500 μg 量り取り、常法どおり感度を連続 7 回測定し、最初の 2 回を削除して平均値を求めて比較した結果を Table 7 に示した。

正常時に比較して流量 25 % 低下時には、相対的に感度が低くなる現象が認められた。又、炭素の感度値については、炭素含有率に比例して高くなる傾向が認められた。なお、Table 7 の感度測定時の Filling time は 75 秒に調整した。

4 結 論

感度値の精度が低下する原因は種々あるが、ここでは最も一般的な変動要因の例を示した。

試料量り取り精度と正確さの感度値への影響は、電気式微量化学はかりの性能と質量測定技術に依存するところが多いが、化学はかりの質量校正精度と正確さの保持、はかりの電源電圧変動及び雑音対策が十分であれば、炭素の感度値でも $\Delta K_C = 0.01$ 以内である。

恒温槽内には混合管、圧力スイッチ、検出器及びガス計量管などの定量系が収納されており、設定温度の変動幅を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下に抑えないと、感度値の変動幅を ± 0.062 以内に保持することは困難である。

圧力スイッチ及び検出器の劣化は、感度の異常値を示す現象から確認可能であるが、簡単には修理できないので更新する必要がある。

通常キャリヤーガスの流速は、ヘリウム圧力で調整さ

れるが、流路各部の通気抵抗の変化で所定の流量に達しないときは、感度の異常値を示す原因になる。

Fig. 1 のスクラバーの出口で、ヘリウムの流量が約 8 % 低下した場合は、感度に著しい影響はないが、10 % 以上では徐々に影響が顕著になる。

(1984 年 10 月、日本分析化学会)
(第 33 年会において一部発表)

文 献

- 1) "Perkin Elmer Model 240 C Elemental Analyzer", Instruction Manual, p. 3~11 (1981), (Perkin-Elmer Co.).
- 2) 本間春雄, 築島久子, 山田恵子, 吉田睦子, 鈴木啓子: 分化, 33, T26 (1984).
- 3) 本間春雄, 築島久子, 鈴木啓子, 吉田睦子: 分化, 33, T133 (1984).

☆

Counterplans for abnormal sensitivity factors in differential thermal conductivity method for carbon, hydrogen, and nitrogen determination.
Haruo HONMA, Hisako YANASHIMA, Keiko YAMADA, Mutsuko GOTO, Chieko KARIYA, Keiko SUZUKI, and Mutsuko YOSHIDA (The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama, 351-01)

In order to obtain a result within $\pm 0.3\%$ of the theoretical value, the sensitivity factors should be in the range of ± 0.20 , ± 0.062 , and $\pm 2.70 \mu\text{V}/\mu\text{g}$ for nitrogen, carbon, and hydrogen, respectively. As the main sources of abnormal sensitivity factors, sampling error, variation of oven temperature, deterioration of pressure switch or detector, and decrease of flow rate were discussed. When acetanilide was weighed as a standard sample in $-5 \mu\text{g}$ of sampling error, the variation of carbon sensitivity factor was $-0.07 \mu\text{V}/\mu\text{g}$, which was higher than the allowable deviation. Consequently, it was necessary to use an accurate microbalance or an electronic balance which

was connected to a precise voltage stabilizer. The variation of oven temperature more than $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ caused poor reproducibility of the sensitivity factors. To reduce the variation to less than $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, the printed-circuit board for controlling the oven temperature should be separated from the main apparatus and set in an another thermostatic oven (23°C). As the pressure switch deteriorated, the sensitivity factors were higher than those of a normal pressure switch. The deterioration of detector also affected sensitivity factors. In these cases, to renew the pressure switch or the detector was recommended. When the packing of purification tubes for helium

and oxygen consumed, the resistance in the system increased, then the flow rate decreased. At a flow rate of 25% lower than normal, sensitivity factors became abnormal.

(Received November 7, 1984)

Keyword phrases

abnormal sensitivity factor; carbon, hydrogen, and nitrogen determination by differential thermal conductivity method.

順相分配及び吸着高速液体クロマトグラフィーによる潤滑油添加剤の迅速分析

武 捨 清*, 永田 親清**, 田中 誠之***

(1984年12月21日受理)

潤滑油分野などで使用されている添加剤約50種類について、高速液体クロマトグラフィーでの溶出挙動を調べた。カラムはZorbax NH₂及びZorbax SILを用い、移動相は2-プロパンノール-ヘキサン系のグラジェント送液法により、紫外吸収検出器で測定した。又、既に報告したZorbax ODSカラムの場合をも含めて、各固定相での溶出挙動を比較検討した。その結果、添加剤自体の安定性に問題のあるもの（ジチオカルバミド酸亜鉛など）を除いて、各添加剤はいずれかの条件で再現性よく分析でき、各固定相の分離特性を明確にできた。

1 緒 言

潤滑油には酸化防止性、耐荷重性、腐食防止性などを付与するため各種添加剤が使用されており、潤滑油の性能は添加剤に大いに依存することから、添加剤を分析することは、品質管理上、又競合品の内容を知るうえにおいて極めて重要である。ところが、添加剤の種類は多く、しかも使用量が少ないので、その分析は操作が煩雑で長時間を要する場合が多い。

著者らは添加剤の実用的な分析法について検討してお

り、簡便迅速に分離分析が行えて定性定量も可能な高速液体クロマトグラフィー（以下HPLCと略記）に着目し、逆相HPLCによる潤滑油添加剤の迅速分析を既に報告した¹⁾。しかし、逆相HPLCではピークがテイリングするなどのため分析不適当な添加剤があった。又、分離機構の異なる各種固定相について一般的な移動相での溶出挙動を調べておくことは実用上有用である。

そこで本報告では、添加剤の分析に適したその他の方法として、順相分配（Zorbax NH₂）及び吸着（Zorbax SIL）の2種類の分離モードを取りあげ、潤滑油分野などで使用されている広範囲の添加剤について、グラジェント送液法での溶出挙動を調べ、既報¹⁾で報告した逆相HPLCをも含めて、各分離モードにおける溶出挙動を比較検討した。

* 旭電化工業株式会社：116 東京都荒川区東尾久 8-4-1

** 芝浦工業大学工業化学科：108 東京都港区芝浦 3-9-14

*** 東京大学工学部工業化学科：113 東京都文京区本郷 7-3-1