

報 文

自己積分型炭素、水素、窒素分析計に用いる組成計算の新方式

安東 浩司^{®*}, 森沢 伸一^{**}, 穂積啓一郎^{***}

An improved method for calculating the elemental composition applied to a self-integrated carbon, hydrogen and nitrogen analyzer

Hiroshi ANDO^{*}, Shinichi MORISAWA^{**} and Keiichiro HOZUMI^{***}^{*}Japan Exlan Inc., 3-3-1, Kanaoka-Higashi-cho, Okayama-shi, Okayama 704^{**}Yanaco Analytical Instruments Inc., 33, Shimotoba-Nagata-cho, Fushimi-ku, Kyoto 612^{***}Kyoto Pharmaceutical University, 5, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto 607

(Received 30 January 1997, Accepted 6 March 1997)

A carbon, hydrogen and nitrogen microanalyzer equipped with a self-integrated measuring system features the transportation of a combustion gas into a cylindrical pump having a reproducible inner volume and the collection of three signals of water, carbon dioxide and nitrogen when the pump slowly pushes out the gas towards a series of three differential thermal-conductivity cells. However, these signal intensities are not directly proportional to the true concentration of the respective components in the pump, because of the coexistence of foreign components other than the object. A correction of the signal intensity is therefore needed to obtain accurate analytical results. The conventional correction method gave rise to a minute analytical error, since the calculation involved a process to roughly estimate the quantities of the three elements in the sample being analyzed. An algebraic modification on simultaneous equations representing quantities of the three elements has resulted in the discovery of new formulae of simultaneous equations by which precisely corrected analytical results can be directly calculated, thus eliminating the need for a rough estimation of the quantities of the elements.

Keywords : C, H, N-microanalyzer; self-integrated measuring system; differential thermal conductometry; calculation of elemental composition; correction of analytical results.

1 緒 言

自己積分型炭素、水素、窒素分析計^{1)~5)}では、試料の燃焼ガスをヘリウムキャリアとともに一定体積のピストンポンプに収容混合し、このあと直列に配置した水、二酸化炭素、窒素を検出する差動熱伝導度計に押し出し、各成分の持続的なシグナルを得ているが、目的成

* 日本エクスラン工業(株): 704 岡山県岡山市金岡東町 3-3-1

** ヤナコ分析工業(株): 612 京都府京都市伏見区下鳥羽長田町 33

*** 京都薬科大学: 607 京都府京都市山科区御陵中内町 5

分のシグナルには他成分の存在による感度の低下や、除去によるモル分率の上昇の影響がわずかに含まれているので、正確な分析結果を得るためにはモル分率の相互補正が必要である。従来は標準試料を用いてその各成分から計算されるモル分率の大きさをシグナルを補正し、単成分のそれに還元して感度 ($\mu\text{g}/\text{count}$) を設定しておき、次に未知試料の分析では得られたシグナルにこの感度を乗じて概略の成分量を求め、これから補正係数を算定した⁶⁾⁷⁾。この方法では未知試料の補正係数が概算の成分量を基にして決定されるため、厳密にはシグナルを単成分のそれに還元することができない。

今回各成分の真のモル分率を含む 3 元の連立方程式を代数演算によって変形すると、未知試料のシグナルから直接モル分率の正確な相互補正を行った成分量が求められることを知った。本計算法によって従来の計算法に存在したわずかな分析誤差を原理的に解消することができる。

2 理 論

ヘリウムとともにポンプ内に収容されたある燃焼成分 i のモル分率を X_i とすると、差動熱伝導度計の入り口側、出口側の熱伝導度差 $\Delta\lambda_i$ は

$$\Delta\lambda_i = X_i(\lambda_{\text{He}} - \lambda_i) \quad (1)$$

で表される。但し λ_{He} , λ_i はそれぞれ He, 成分 i の熱伝導度でいずれも気体の物性定数である。ブリッジ回路で熱伝導度差を検出するとシグナル強度 Y_i は X_i に比例する。しかし炭素、水素、窒素を含む試料を燃焼したときはポンプ内に H_2O , CO_2 , N_2 の 3 成分が共存しており、式(1)のような単純な関係ではなくなる。今表示を簡単にするため H_2O , CO_2 , N_2 各検出器における X_i を X_{H} , X_{C} , X_{N} とし、 $\lambda_{\text{He}} - \lambda_i$ を同様に λ_{H} , λ_{C} , λ_{N} とすると、各検出器のシグナル強度 $\Delta\lambda_{\text{H}}$, $\Delta\lambda_{\text{C}}$, $\Delta\lambda_{\text{N}}$ は、

$$\Delta\lambda_{\text{H}} = X_{\text{H}}\lambda_{\text{H}} - [X_{\text{H}}/(1-X_{\text{H}})] \times (X_{\text{C}}\lambda_{\text{C}} + X_{\text{N}}\lambda_{\text{N}}) \quad (2)$$

$$\Delta\lambda_{\text{C}} = X_{\text{C}}\lambda_{\text{C}} / (1-X_{\text{H}}) - X_{\text{C}}X_{\text{N}}\lambda_{\text{N}} / [(1-X_{\text{H}})(1-X_{\text{H}}-X_{\text{C}})] \quad (3)$$

$$\Delta\lambda_{\text{N}} = X_{\text{N}}\lambda_{\text{N}} / (1-X_{\text{H}}-X_{\text{C}}) \quad (4)$$

の 3 式で表されることが知られている⁶⁾⁷⁾。

これらの関係を概念的に示せば Fig. 1 のようになる。実際には 3 成分の合計でモル分率は 2% 以下であるが、ここでは見やすいように誇張して描いた。すなわち

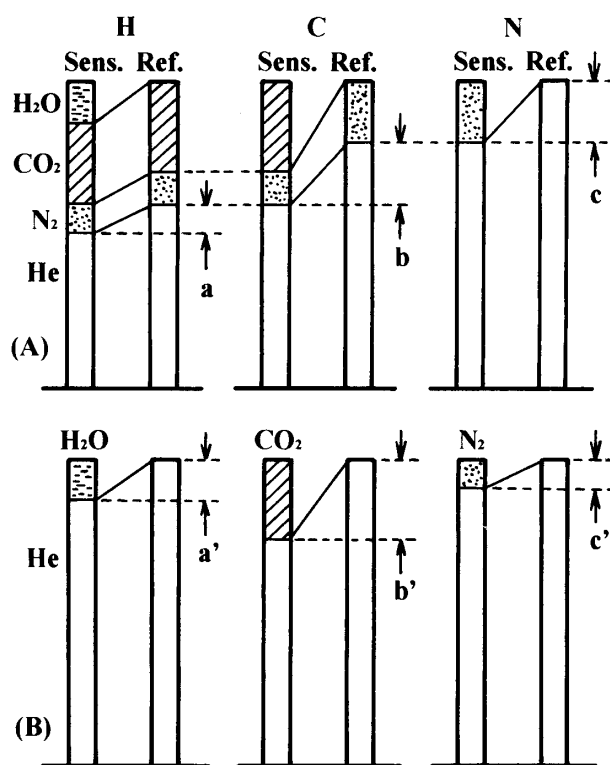


Fig. 1 Differential thermal conductometry for detection of multicomponent gas mixture

(A): multicomponent indicating signal intensity of a, b and c; (B): single component indicating a', b' and c'

H_2O 検出器では入り口側セルに存在した X_{H} が出口側では除去されて、(A)のように残りの気体で大気圧となるため、 CO_2 , N_2 , He のモル分率がいずれも上昇している。 H_2O , CO_2 , N_2 の熱伝導度はほぼ同じであるから、 H_2O はモル分率 a に相当する He と熱伝導度を比較することになる。本来は(B)のように H_2O の単成分を同じモル分率 a' と比較すべきであるから、(A)では CO_2 , N_2 のモル分率が上昇した分だけ小さい熱伝導度差を与えることになる。式(2)の右辺第 2 項がこの減少分を表している。

一方 N_2 検出器では(A)のように前段階で H_2O , CO_2 が除去されるので(B)の場合より入り口側の N_2 のモル分率が上昇している。これによる熱伝導度差の上昇は式(4)に表されている。最後に CO_2 検出器では前段階での H_2O の除去と N_2 のモル分率上昇とが同時に作用して、熱伝導度差は(B)の単成分の場合に比べ大きくなる時と小さくなる時がある。この関係は式(3)に示されている。

各検出器の熱伝導度差を式(1)のような単成分のそ

れに還元するには, 式(1)に対する式(2)~(4)の比をそれぞれ計算し, これを補正係数 δ_i としてシグナルに乗ずればよい.

$$\begin{aligned}\delta_H &= X_H \lambda_H / \left[X_H \lambda_H - \frac{X_H}{1-X_H} (X_C \lambda_C + X_N \lambda_N) \right] \\ &= \lambda_H / \left(\lambda_H - \frac{X_C \lambda_C}{1-X_H} - \frac{X_N \lambda_N}{1-X_H} \right) \quad (5)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta_C &= X_C \lambda_C / \left[\frac{X_C \lambda_C}{1-X_H} - \frac{X_C X_N \lambda_N}{(1-X_H)(1-X_H-X_C)} \right] \\ &= \lambda_C / \left[\frac{\lambda_C}{1-X_H} - \frac{X_N \lambda_N}{(1-X_H)(1-X_H-X_C)} \right] \quad (6)\end{aligned}$$

$$\delta_N = X_N \lambda_N / \frac{X_N \lambda_N}{1-X_H-X_C} = 1-X_H-X_C \quad (7)$$

試料中の水素, 炭素, 窒素の含有量 Q_i μg はシグナルの大きさ Y counts, 検出感度 f $\mu\text{g}/\text{count}$ のとき, 補正係数 δ_i を適用して,

$$Q_H = f_H Y_H \times \lambda_H / \left(\lambda_H - \frac{X_C \lambda_C}{1-X_H} - \frac{X_N \lambda_N}{1-X_H} \right) \quad (8)$$

$$\begin{aligned}Q_C &= f_C Y_C \times \lambda_C / \left[\frac{\lambda_C}{1-X_H} - \frac{X_N \lambda_N}{(1-X_H)(1-X_H-X_C)} \right] \\ &\quad - \frac{X_N \lambda_N}{(1-X_H)(1-X_H-X_C)} \quad (9)\end{aligned}$$

$$Q_N = f_N Y_N \times (1-X_H-X_C) \quad (10)$$

と表すことができる. なお検出感度 f_i は標準試料を用いて Q_i , Y_i , X_i を計算し, 式(8)~(10)に代入すれば単成分のときの値に還元して求められる.

さて式(8)~(10)のモル分率 X_i は, ポンプ温度 55.0°C ($T/\text{K}=273.1+55.0$), 気圧 $P=760$ mmHg, 内容積 $V=150 \times 10^3$ μl (設計値で, 実容積はわずかに異なるが, $1/1000$ 以下の精度で再現する) のとき, 燃焼ガスを理想気体とみなして,

$$\begin{aligned}X_H &= \frac{Q_H}{2.016} \times 22.41 \times \frac{T/\text{K}}{273.1} \times \frac{760}{P} / V \\ &= 8.903 \times 10^{-5} \times Q_H = \phi_H Q_H \quad (11)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}X_C &= \frac{Q_C}{12.01} \times 22.41 \times \frac{T/\text{K}}{273.1} \times \frac{760}{P} / V \\ &= 1.4945 \times 10^{-5} \times Q_C = \phi_C Q_C \quad (12)\end{aligned}$$

$$X_N = \frac{Q_N}{28.01} \times 22.41 \times \frac{T/\text{K}}{273.1} \times \frac{760}{P} / V$$

$$= 0.6408 \times 10^{-5} \times Q_N = \phi_N Q_N \quad (13)$$

ϕ_i は装置定数であるから, 式(8)~(10)は次のように書き直せる.

$$\begin{aligned}Q_H &= f_H Y_H \times \lambda_H / \\ &\quad \left(\lambda_H - \frac{\phi_C Q_C \lambda_C}{1-\phi_H Q_H} - \frac{\phi_N Q_N \lambda_N}{1-\phi_H Q_H} \right) \quad (14)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_C &= f_C Y_C \times \lambda_C / \left[\frac{\lambda_C}{1-\phi_H Q_H} - \frac{\phi_N Q_N \lambda_N}{(1-\phi_H Q_H)(1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C)} \right] \\ &\quad - \frac{\phi_N Q_N \lambda_N}{(1-\phi_H Q_H)(1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C)} \quad (15)\end{aligned}$$

$$Q_N = f_N Y_N \times (1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C) \quad (16)$$

式(16)は比較的簡単な形であるから, Q_N を式(15)に代入すると,

$$\begin{aligned}Q_C &= f_C Y_C \times \lambda_C / \left[\frac{\lambda_C}{1-\phi_H Q_H} - \frac{\phi_N f_N Y_N (1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C) \lambda_N}{(1-\phi_H Q_H)(1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C)} \right] \\ &= f_C Y_C \times \lambda_C (1-\phi_H Q_H) / (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N) \quad (17)\end{aligned}$$

式(14)に式(16), (17)の Q_N , Q_C を代入すると, やや複雑な計算になるが部分的に演算を行えば,

$$\begin{aligned}\frac{\phi_C Q_C \lambda_C}{1-\phi_H Q_H} &= \frac{\phi_C \lambda_C}{1-\phi_H Q_H} \times f_C Y_C \lambda_C \\ &\quad (1-\phi_H Q_H) / (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N) \\ &= \frac{\phi_C f_C Y_C (\lambda_C)^2}{\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N} \quad (18)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\phi_N Q_N \lambda_N}{1-\phi_H Q_H} &= \frac{\phi_N \lambda_N}{1-\phi_H Q_H} \times f_N Y_N (1-\phi_H Q_H-\phi_C Q_C) \\ &= \phi_N f_N Y_N \lambda_N \left(1 - \frac{\phi_C Q_C}{1-\phi_H Q_H} \right) \\ &= \phi_N f_N Y_N \lambda_N \\ &\quad \left[1 - \frac{\phi_C f_C Y_C \lambda_C (1-\phi_H Q_H)}{(\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N)(1-\phi_H Q_H)} \right] \\ &= \frac{\phi_N f_N Y_N \lambda_N (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N - \phi_C f_C Y_C \lambda_C)}{\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N} \quad (19)\end{aligned}$$

式(18)と式(19)を合計すると、

$$\begin{aligned} & [\phi_C f_C Y_C \lambda_C (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N) + \phi_N f_N Y_N \lambda_N \\ & \quad \times (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N)] / (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N) \\ & = \phi_C f_C Y_C \lambda_C + \phi_N f_N Y_N \lambda_N \end{aligned} \quad (20)$$

故に式(14)は、

$$Q_H = f_H Y_H \times \lambda_H / (\lambda_H - \phi_C f_C Y_C \lambda_C - \phi_N f_N Y_N \lambda_N) \quad (21)$$

以上の計算式は気圧が 760 mmHg のときのものであるが、任意の圧力の場合はポンプ内のモル分率が圧力 P に反比例するので、シグナル Y_i は圧力補正を行った値 $Y_i' = Y_i \times (P/760)$ に変換しなければならない。従って最終的に計算式をまとめると次のようになる。

$$Q_H = f_H Y_H' \times \lambda_H / (\lambda_H - \phi_C f_C Y_C' \lambda_C - \phi_N f_N Y_N' \lambda_N) \quad (22)$$

$$Q_C = f_C Y_C' \times \lambda_C (1 - \phi_H Q_H) / (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N' \lambda_N) \quad (23)$$

$$Q_N = f_N Y_N' \times (1 - \phi_H Q_H - \phi_C Q_C) \quad (24)$$

式(22), (23)の $\times$ 記号から右の項がシグナル Y_i' に対するモル分率相互補正式である。この新しい計算式を用いて未知試料の元素成分量を求めるには、まず式(22)にシグナル Y_H' , Y_C' , Y_N' を代入するのみで直ちに Q_H が計算でき、次に式(23)に Q_H と Y_C' , Y_N' を代入して Q_C が得られる。更に式(24)では Q_H , Q_C と Y_N' を代入して Q_N が求められる。これらの値にはすべてモル分率の相互補正の計算がなされており、理論的には単成分のときの測定値と同じである。

分析に先だってはあらかじめ装置の検出感度 f_i を求めておかなければならないが、これには標準試料を精密に量り、その理論含有量から計算される成分量 Q_H , Q_C , Q_N を求めておき、得られたシグナルのうちまず Y_N' を式(24)に代入して f_N を計算する。次に式(23)に f_N , Y_C' , Y_N' を代入して f_C を、更に式(22)に f_C , f_N , Y_H' , Y_C' , Y_N' を代入して f_H が求められる。

以上の計算法によると、同じ連立方程式を用いて検出感度の算定と未知試料の成分含量計算を行うので、両者の間に理論的な矛盾がなく、従来のように未知試料の分析においてモル分率相互補正を成分の概算値を基にして行う不確定性が回避できる。

3 結果と考察

3・1 新方式による分析値の計算

今標準試料アンチピリン ($C_{11}H_{12}N_2O$, $H=6.43\%$,

$C=70.19\%$, $N=14.88\%$) を用いて感度を算定し、次にこの感度を用いて逆にアンチピリンの元素含有率を計算する。試料量 2092.6 μg を採取し、分析計にかけてシグナル Y_H , Y_C , Y_N を得たとする。計算を単純化するため気圧を 760 mmHg と仮定すれば式(22)~(24)で $Y_i' = Y_i$ である。必要なデータを並べると次のようになる。

$$\begin{aligned} Y_H' &= 9088 \text{ counts} & Y_C' &= 10764 \text{ counts} & Y_N' &= 9636 \text{ counts} \\ Q_H &= 134.5 \mu\text{g} & Q_C &= 1468.8 \mu\text{g} & Q_N &= 311.4 \mu\text{g} \\ \phi_H &= 8.903 \times 10^{-5} & \phi_C &= 1.4945 \times 10^{-5} & \phi_N &= 0.6408 \times 10^{-5} \\ \lambda_H &= 0.1417 & \lambda_C &= 0.1429 & \lambda_N &= 0.1339 \\ & & & & & [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

但し λ_i の値は 0°C と 100°C の公表値を 55°C の比例配分で求めた⁸⁾。従って各元素成分の感度は式(24)から式(22)へと進めて、

$$\begin{aligned} f_N &= Q_N / [Y_N' (1 - \phi_H Q_H - \phi_C Q_C)] \\ &= 0.03345 \mu\text{g/count} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} f_C &= Q_C / [Y_C' \lambda_C (1 - \phi_H Q_H) / (\lambda_C - \phi_N f_N Y_N' \lambda_N)] \\ &= 0.13784 \mu\text{g/count} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} f_H &= Q_H / [Y_H' \lambda_H / (\lambda_H - \phi_C f_C Y_C' \lambda_C - \phi_N f_N Y_N' \lambda_N)] \\ &= 0.01444 \mu\text{g/count} \end{aligned} \quad (27)$$

次に式(25)~(27)の感度を用いて、逆にアンチピリンの元素含有率を式(22)~(24)の順に計算する。

$$\begin{aligned} Q_H &= 134.5 \mu\text{g} & H &= 6.43\% & \Delta &= 0.00\% \\ Q_C &= 1468.8 \mu\text{g} & C &= 70.19\% & \Delta &= 0.00\% \\ Q_N &= 311.4 \mu\text{g} & N &= 14.88\% & \Delta &= 0.00\% \end{aligned}$$

このようにアンチピリンを未知試料と考えて元素含有率を計算しても理論値と完全に一致する。

3・2 旧計算法による分析値の偏差

旧計算法では初期においてモル分率相互補正に簡単な補正表を用いた³⁾⁶⁾⁷⁾。そこでは水素、炭素、窒素の成分量を一定間隔に刻み、それぞれの量から計算される H_2O , CO_2 , N_2 のモル分率を式(5)~(7)に代入して補正係数を求めている。その後コンピュータ計算が普及して、この補正表の数値を次の連続式で近似し、

$$\delta_H = 1.005 + C \mu\text{g} \times 10^{-5} \quad (28)$$

$$\delta_C = 1.0002 - H \mu\text{g} \times 9.968 \times 10^{-5} + N \mu\text{g} \times 6.934 \times 10^{-6} \quad (29)$$

$$\delta_N = 0.9998 - H \mu\text{g} \times 10^{-4} - C \mu\text{g} \times 1.642 \times 10^{-5} \quad (30)$$

$$H \mu\text{g} = f_H \times Y_H = 0.01451 \times 9088 = 131.9 \quad (34)$$

$$C \mu\text{g} = f_C \times Y_C = 0.13800 \times 10764 = 1485.4 \quad (35)$$

$$N \mu\text{g} = f_N \times Y_N = 0.03359 \times 9636 = 323.7 \quad (36)$$

をプログラムに組み込んで, H, C, N μg を入力するのみで瞬時に補正係数が計算されるようになった⁹⁾.

今 3・1 節のアンチピリンの例を旧方式で計算すると次のようになる. 感度 f_i は式(28)~(30)を組み込んで,

$$f_H = Q_H / (Y_H \times \delta_H) = 134.5 / (9088 \times 1.0197) = 0.01451 \quad (31)$$

$$f_C = Q_C / (Y_C \times \delta_C) = 1468.8 / (10764 \times 0.9889) = 0.13800 \quad (32)$$

$$f_N = Q_N / (Y_N \times \delta_N) = 311.4 / (9636 \times 0.9622) = 0.03359 \quad (33)$$

式(28)~(30)より,

$$\delta_H = 1.0050 + 1485.4 \times 10^{-5} = 1.0198 \quad (37)$$

$$\delta_C = 1.0002 - 131.9 \times 9.968 \times 10^{-5} + 323.7 \times 6.934 \times 10^{-6} = 0.9893 \quad (38)$$

$$\delta_N = 0.9998 - 131.9 \times 10^{-4} - 1485.4 \times 1.642 \times 10^{-5} = 0.9621 \quad (39)$$

故に,

$$Q_H = f_H \times Y_H \times \delta_H = 134.5 \mu\text{g}$$

$$Q_C = f_C \times Y_C \times \delta_C = 1469.5 \mu\text{g}$$

$$Q_N = f_N \times Y_N \times \delta_N = 311.4 \mu\text{g}$$

となる. この感度の数値は旧補正表の値を点綴する近似式で求めたものであるから, 新計算法で式(25)~(27)の数値と微妙な違いがある.

このように設定した感度を用い, 逆にアンチピリンを未知試料として分析値の計算を行ってみる. 未知試料であるから成分含有量が不明であるが, 概算値はシグナル強度に感度を乗ずれば求められる.

試料量は 2092.6 μg であるから各元素含有率は,

$$H = 6.43\% \quad \Delta = 0.00\%$$

$$C = 70.22\% \quad \Delta = +0.03\%$$

$$N = 14.88\% \quad \Delta = 0.00\%$$

水素と窒素については理論値に対する分析値の偏差が小

Table 1 Mathematical error in analytical results derived from conventional calculation

Sample	Signal/counts	Element/ μg	Composition, %	Theor., %	Δ , %
Hippuric acid 2086.3 μg	$Y_H = 7150$	105.6	5.06	5.06	0.00
	$Y_C = 9206$	1259.0	60.35	60.33	+0.02
	$Y_N = 5016$	163.2	7.82	7.82	0.00
Sulfathiazole 2033.6 μg	$Y_H = 4908$	72.2	3.55	3.55	0.00
	$Y_C = 6269$	861.2	42.35	42.34	+0.01
	$Y_N = 10185$	334.7	16.46	16.46	0.00
Benzoic acid 2105.3 μg	$Y_H = 7044$	104.2	4.95	4.95	0.00
	$Y_C = 10612$	1449.8	68.86	68.85	+0.01
	$Y_N = 7593$	111.9	5.19	5.19	0.00
Caffeine 2156.3 μg	$Y_C = 7783$	1067.2	49.49	49.48	+0.01
	$Y_N = 19072$	622.0	28.85	28.85	0.00
	$Y_H = 12049$	177.7	8.44	8.44	0.00
Cyclohexanone semicarbazone 2105.6 μg	$Y_C = 8378$	1140.9	54.18	54.17	+0.01
	$Y_N = 17618$	570.0	27.07	27.07	0.00
	$Y_H = 16204$	240.3	11.99	11.99	0.00
Cholesterol 2003.8 μg	$Y_C = 12474$	1681.5	83.92	83.87	+0.05
	$Y_H = 17454$	258.6	12.76	12.76	0.00
	$Y_C = 11446$	1539.9	76.03	76.00	+0.03

Sensitivity factors were predetermined by antipyrine ($\mu\text{g}/\text{count}$): $f_H = 0.01451$ $f_C = 0.13800$ $f_N = 0.03359$

数点 2 けた以下であるが、炭素値は 0.03% 正の偏りを示す。この偏りは式 (37)~(39) の計算に式 (34)~(36) のような概算値を用いたことによる。

同様の計算を元素含有率の異なるほかの試料に適用すると Table 1 のようになった。これらの計算にはアンチピリンで求めた感度を用いた。どの試料についても水素と窒素値には理論含有率との偏差は現れず、炭素値のみについて認められた。通常扱う試料では 0.01~0.03% の正の偏りが認められるが、コレステロールのような高炭素物質では 0.05% に達することがある。

一方実際の分析値はサンプリング、燃焼過程、検出過程で物理的、化学的な誤差要因を雑多に含み、同じ試料を繰り返し分析してもその値はばらつく。古くは $\pm 0.3\%$ を許容誤差としていたが、現在はもう少し狭い範囲を指向しているものの、Table 1 に現れる計算上の偏りはばらつきの中に埋没する程度と考えられる。しかし新計算法によって旧方法の数理的な矛盾が一掃されたことと、将来分析装置の精度が向上しても計算法からくる誤差を回避できる点は進歩と思われる。本計算法のソ

フトウェアを現在利用されている各種のデータ処理装置になるべく広く応用できるよう準備を進めている。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 45 年会において一部発表)

文 献

- 1) W. Simon, P. Z. Sommer, G. H. Lyzzy: *Microchem. J.*, **6**, 239 (1962).
- 2) J. T. Clerc, W. Simon: *Microchem. J.*, **7**, 422 (1963).
- 3) K. Hozumi: *Microchem. J.*, **10**, 46 (1966).
- 4) R. D. Condon: *Microchem. J.*, **10**, 408 (1966).
- 5) K. Hozumi, O. Tsuji, H. Kushima: *Microchem. J.*, **15**, 481 (1970).
- 6) 日本分析化学会有機微量分析研究懇談会編: “有機微量定量分析”, p. 334 (1969), (南江堂).
- 7) 穂積啓一郎: “有機定量分析”, p. 80 (1974), (共立出版).
- 8) 国立天文台編: “理科年表”, p. 480 (1990), (丸善).
- 9) ヤナコ分析工業編: “CHN コーダーの素顔”, p. 51 (1993), (さんえい出版).

要 旨

自己積分型炭素、水素、窒素分析計では有機試料の燃焼ガスを一定体積の円筒型ポンプに採取し、次いでこのガスを 3 連の差動熱伝導度計に押し出し、水、二酸化炭素、窒素のシグナルを得るが、これらのシグナル強度は各成分の真の濃度に比例せず、目的以外の成分の存在によってわずかな離反を生じる。従来は未知試料中の各成分の量をシグナルの大きさから概算で求め、この値を各成分のモル分率に直して相互にシグナル強度を補正したが、それでもごくわずかな分析誤差が残ることが計算上認められる。今回各成分の真のモル分率を含む成分量計算式を連立方程式として代数演算を試みたところ、シグナル強度を代入するのみで正確にモル分率の相互補正を行った成分量が求められる計算式が得られた。