

Perkin Elmer 2400II CHN Analyzer 簡易マニュアル (アンダーライン部のみ実行) (CHNモードのみ対応)

(1) ガスボンベ元栓とニードルバルブを開へ (He, 1.4 kgf; O₂, 1.0 kgf; Air, 4.0 kgf)

注意) 二次圧調整弁 (中央ねじ) は調整済みのため、通常はいじらない。2 次圧調整は実際にガスが流れている時に調整する。この時点で、酸素と AIR は流れてない。He は常時流れている。操作 (3) の 1 1) を実行中に He・O₂ 弁をそれぞれ調整すると良い。調整を何回もやり直したければ、操作 (3) の 1 1) のページ時間を短くして繰り返し行う。

(2) 装置右側面本体電源 ON → プリンター電源 ON

(3) 初期設定

- 1) **TIME 091000 ENTER** (9:10:00 の入力例、時分秒の順)
- 2) **DATE 210601 ENTER** (2001-06-21 の入力例、日月年の順)
- 3) **OPERATOR ID XXX ENTER** (そのまま ENTER)
- 4) **Fill Pressure 6.505 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
- 5) **REDC COUNTER 175 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
注意) ただし、30 回以下の場合、還元管を交換する。
- 6) **COMB COUNTER 968 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
注意) この残り回数では酸素無しの Blank 測定もカウントしている。
- 7) **VRCPT COUNTER 175 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
注意) この数値は記帳するが、無視して良い。還元管交換時に燃焼済スズ箔を清掃。
- 8) **COMBUST TEMP 950 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
注意) 炭素繊維、土、堆積物などの難燃性試料の場合 980-1000 まで上げる必要あり。
- 9) **REDC TEMP 640 ENTER** (【値を記帳後】そのまま ENTER)
- 10) **P. XXX TIME XXXXXX** (キャリアーガス圧力を自己診断。リークテストはしていない!)

'Check Pressure' と表示されたら → He 二次圧チェック (1.4 kgf) → リークテスト

→ リークは通常ガラスカラム接続部のガス漏れによる (→ カラム接続部増し締め)

(注意: 燃焼・還元管交換後は温度を上げないでまずリークテストをすること)

【リークテスト法】まずファーンレス昇温中でないことを確認! (Monitor → 1 & Monitor → 2)

Diagnostics → [1 HARDWARE 2 Gas] → 2 → [1 LEAK TESTS 2 VALVE] → 1

→ [ENTER CODE] → 2 ENTER → 'LEAK TEST PASSED' と表示・プリントアウトされれば OK

PASS しない場合、チェック時の圧力変動値が 2 ~ 3 mmHg であれば問題なし。10 程度でも測定精度に影響なし。

20 ぐらいになると測定精度に影響あり → カラム接続部の 4 つの固定ねじを専用治具で 45 度ぐらい増し締めする。

馬鹿力厳禁。4 つを同程度の力加減で! → リーク最テスト ENTER CODE の部分で 2 を入力したが、その意味は:

1=混合器部; 2=混合器+燃焼管+還元管; 3=混合器+燃焼管+還元管+ガス貯め部

- 11) **[HELIUM ? Y/N] → Yes → 120 ENTER → [OXYGEN ? Y/N] → Yes → 60 ENTER**

【解説】装置系内に以前燃焼した際に付着した試薬が存在する。それに由来する揮発成分をガスパーズにより除去する操作である。この問題は完全に回避することはできないが、パーズを頻繁に行うことにより、そのファクターを無視できる程度に抑えることができる。従って、装置立ち上げ後、何もしないで放置した場合には、その放置時間に応じてパーズすることが望ましい。本体操作パネル [Purge Gas] ボタンを押すことにより、いつでもこの操作に入ることができる (勿論、測定中はできない)。

- 12) **[Parameters] → 12 ENTER → 1 → [Parameters]** (ファーンレスが ON であることを確認)

- 13) **[Parameters] → 24 → [ACCESS NO. ?] → 2400 ENTER → [PRINT LIST Y/N ?] → YES → 工場出荷時の測定条件のリストがプリントアウトされる (修正しないこと)。**

- 14) **[Parameters] → 9 → 1 CONSTANT → 1 OXYFIL → 2 (sec) ENTER (→ [Parameters])**

(試料投入前の酸素導入時間の延長。試料の不完全燃焼を回避するための条件修正パラメーター 1 ; p.7 参照)

- 15) **([Parameters] → 9 → 1 CONSTANT) → 2 COMB → 10 (sec) ENTER → [Parameters]**

(試料投入後の焼成時間の延長。試料の不完全燃焼を回避するための条件修正パラメーター 2 ; p.7 参照)

(4) 装置安定化 (2.5 h 待つ)

この間、捨て焼き & KFACTOR 用のアセトアニリドを 15 ~ 20 個精秤し詰め込む 【1.8 ~ 2.2 mg にそろえる】
続いて、未知試料を 10 ~ 20 個ぐらいを精秤し詰め込む (測定を円滑に進めるために可能な限り多く)

(常温で重量変化を示さないものであれば、前日に準備し、デシケーター中で保管しておいても問題はない)

(5) [Monitor] → N → 5 → TCD カウントチェック 5000-15000 の範囲内なら OK (ずれていたら管理者に報告)

(6) 操作 (4) で準備した標準サンプル (アセトアニリド) を用いてベースラインの安定性、測定値の再現性をチェックした後、本測定に入る。この操作は全て連動して操作することが重要である。同一周期で同一条件の測定が実行されていることが、むらのない測定環境を獲得する秘訣である。言い換え

ると、以下の操作のどこかで一時操作を中断すると、測定環境に乱れを生じ、適切な実験値が得られない可能性が高まる。従って、以下の操作を段取り良く、全て連動し、一定周期で遂行することが重要である。後述のコンディショナル測定とは繰り返し測定の歩調を整えるための操作である。

【コンディショナル測定、標準試料測定、及び本測定の流れ】

酸素ガスの遮断

酸素無しの条件下での空焼き (酸素なし、試料なし) **【Blank Runs without O₂, x3 ~ 5?】**

→装置と検出器の安定度試験→再現性が得られるまで繰り返し行う。

酸素ガスを開く

酸素有りの条件下での空焼き (酸素あり、試料なし) **【Blank Runs with O₂, x3 ~ 5?】**

→装置と検出器の安定度試験→再現性が得られるまで繰り返し行う。

-----ここまでを、Single Run Mode で実行-----

-----これ以下を、Auto Run Mode で実行-----

酸素有りの条件下での捨焼き (酸素あり、試料あり) と空焼きを一組の連動操作として実行

→アセトアニリド捨焼きの CHN 分析値の再現性が得られるまで繰り返し行う。

【KFACTOR Run & Blank Run, x3 ~ 5?】

標準試料 3 連続測定

【KFACTOR Runs, x3】

未知試料 1 0 連続測定

【Sample Runs, x10】

標準試料 1 つ測定

【KFACTOR Run, x1】

未知試料 1 0 連続測定

【Sample Runs, x10】

標準試料 1 つ測定

【KFACTOR Run, x1】

未知試料 1 0 連続測定

【Sample Runs, x10】

標準試料 1 つ測定

【KFACTOR Run, x1】

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~~~~~

~~~~~

未知試料 1 0 連続測定

【Sample Runs, x10】

標準試料 1 つ測定

【KFACTOR Run, x1】

メモリー上のデータで再計算データを二通り追加出力

- 1：測定中随時平均化・更新される標準試料データで計算した分析値 (測定中同時出力)
- 2：測定ブロック直前に測定された標準試料データのみを採用して計算した分析値 (追加)
- 3：測定ブロック直後に測定された標準試料データのみを採用して計算した分析値 (追加)

【解説】測定時間は5分弱/サンプルなので、8時間で100サンプル近く測定可。例えば、朝9時に装置を始動し、順調に空焼き・捨て焼き操作が終了し、昼過ぎから本測定に入れたとして、夜8時過ぎまでの自動測定分の試料が自動測定を中断させることなくセットできれば(自動測定を遂行しつつ、先々のサンプルを準備してセットする)標準試料込みで約100件体(未知試料90件体)を測定できることとなります。ただし、還元管一本の寿命が200サンプル程度なので、残り100以上であることを測定開始時にチェックすることが必要となります。この点十分に注意して下さい。使用回数は本当は250回と設定されているものなので、使用状態・保管状態によっては230ぐらいまで計れる可能性もありますので、残り回数200をきってもまだしばらくは大丈夫な場合がありますので、計れるところまで計るという手もあります。還元管の寿命が尽きると突然分析値が大きく乱れるそうです。例えば、標準試料の分析値を基準に還元管が生きているか否かを検討するなどして下さい。あるいは、測定試料の予想値を見ながら測定するという手もあります。いずれにせよ、分析中に対処しなければならぬので、不安なときはつきっきりで検討しながら、自動測定を行うことを推奨します。でたらめな値がでていることに気付かないまま、無駄に何十回もの測定を遂行してしまうようなことのないよう気をつけましょう。

【Blank Runs、KFACTOR Runs、Sample Runs のまとめ】

	Run	Method	Sample	Oxygen	Parameters+20
Stage 1	1	Blank Run	None	×	OFF
	2	Blank Run	None	×	OFF
	3	Blank Run	None	×	OFF
	...	前回の数値からの変動がCarbon ± 30 , Hydrogen ± 100 , Nitrogen ± 16 となるまで繰り返す。			
Stage 2	1	Blank Run	None		ON
	2	Blank Run	None		ON
	3	Blank Run	None		ON
	...	前回の数値からの変動がCarbon ± 30 , Hydrogen ± 100 , Nitrogen ± 16 となるまで繰り返す。			
これより、その日のAuto Run の始まり。Auto Runの組み方は後述。ここでは詳細には触れない。					
Stage 3	1	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	2	Blank Run	None		ON
	3	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	4	Blank Run	None		ON
	5	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	6	Blank Run	None		ON
...	KFACTORの値が適正值の範囲にあるかを確認する。KFACTORの適正值は、それぞれ、KC=16.5 \pm 3.5, KH=50.0 \pm 20.0, KN=6.0 \pm 3.0である。また、KFACTOR の変動がKC \pm 0.15, KH \pm 3.75, KN \pm 0.16 となるまで [KFactor+Blank]の測定を繰り返す。Blank Runの安定性判定基準は上記と同様である。				
Stage 4	9	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	10	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	11	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	12	Sample Run	Sample1/Sn		ON
	13	Sample Run	Sample2/Sn		ON
	...				
	21	Sample Run	Sample9/Sn		ON
	22	Sample Run	Sample10/Sn		ON
	23	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON
	24	Sample Run	Sample11/Sn		ON
	25	Sample Run	Sample12/Sn		ON
	...				
	32	Sample Run	Sample19/Sn		ON
33	Sample Run	Sample20/Sn		ON	
...	途中省略				
79	Sample Run	Sample71/Sn		ON	
80	Sample Run	Sample72/Sn		ON	
...					
87	Sample Run	Sample79/Sn		ON	
88	Sample Run	Sample80/Sn		ON	
89	KFactor Run	Acetoanilide/Sn		ON	

【実際のコマンド入力操作】

1. [Purge Gas]→[HELIUM ? Y/N]→Yes→120 ENTER→[OXYGEN ? Y/N]→Yes→60 ENTER
→ 3分待つ→STANDBY
(この操作で酸素ガスは燃焼室のみにパージされる構造となっているので、還元銅の劣化の心配はない)
2. [Parameters]→20→2 OFF→[Parameters]【酸素OFF】
3. [Single Run]→1 BK→[NUMBER OF RUNS ?]→3 ENTER→[Single Run]→[Start]
4. 無酸素 Blank が 3 回実行されるので、各元素について変動値評価 ($C \pm 30, H \pm 100, N \pm 16$ 以内)
5. 変動が基準の範囲にある→操作 7 へ; 変動が大き過ぎる→操作 6 へ
6. [Single Run]→1 BK→[NUMBER OF RUNS ?]→1 ENTER→[Single Run]→[Start]→操作 5 へ
7. [Parameters]→20→1 ON→[Parameters]【酸素ON】
8. [Single Run]→1 BK→[NUMBER OF RUNS ?]→3 ENTER→[Single Run]→[Start]
9. 有酸素 Blank が 3 回実行されるので、各元素について変動値評価 ($C \pm 30, H \pm 100, N \pm 16$ 以内)
10. 変動が基準の範囲にある→操作 1 2 へ; 変動が大き過ぎる→操作 1 1 へ
11. [Single Run]→1 BK→NUMBER OF RUNS ?→1 ENTER→[Single Run]→[Start]→操作 1 0 へ
12. 装置上部カバーを開け、カルーセル 1 番が投入口と一致するように時計回りに回転させ合わせる。
13. 1 番、3 番、5 番に準備したアセトアニリドをピンセットで注意深く入れ、カバーを閉める。
14. [Auto Run]→4 RP→1 RESET→[RESET ALL? Y/N]→Y→
15. [AUTO RUN NO.1 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
16. [AUTO RUN NO.1 K1 WEIGHT _]→2.123 ENTER (1 番に入れた標準試料の精秤値を入力)→
17. [Auto Run]→START (分析を開始させる)→[Auto Run] (再度 Auto Run を組むメニューにもどる)→
18. [AUTO RUN NO.2 1B 2K 3S]→1→
19. [AUTO RUN NO.3 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
20. [AUTO RUN NO.3 K1 WEIGHT _]→1.976 ENTER (3 番に入れた標準試料の精秤値を入力)→
21. [AUTO RUN NO.4 1B 2K 3S]→1→
22. [AUTO RUN NO.5 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
23. [AUTO RUN NO.5 K1 WEIGHT _]→2.043 ENTER (5 番に入れた標準試料の精秤値を入力)→
24. [AUTO RUN NO.6 1B 2K 3S]→1→[Auto Run]
25. No.1, No.3, No.5 (あるいは、No.X) の KC/KH/KN 値を評価。適正值か否か? 変動が十分に小さいか否か? をチェック
適正な値範囲 : $KC=16.5 \pm 3.5; KH=50.0 \pm 20.0; KN=6.0 \pm 3.0$
変動許容範囲 : $KC \pm 0.15; KH \pm 3.75; HN \pm 0.16$
26. No.5 (あるいは、No.X) のデータプリントが行われたら、直ちに上記 25 を判定する。→
もし不十分の場合→操作 2 7 へ; 問題がなければ→操作 3 1 へ
27. カルーセル X 番に次の標準をセット(Xは奇数)→[Auto Run]→
28. [AUTO RUN NO.X 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
29. [AUTO RUN NO.X K1 WEIGHT _]→1.976 ENTER (X 番に入れた標準試料の精秤値を入力)→
30. [AUTO RUN NO.X + 1 1B 2K 3S]→1→[Auto Run]→操作 2 5 へ
31. カルーセル Y 番、Y + 1 番、Y + 2 番に順次標準をセット→[Auto Run]→
32. [AUTO RUN NO.Y 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→

33. [AUTO RUN NO. Y K1 WEIGHT _]→1.998 ENTER (Y 番に入れた標準試料の精秤値を入力) →
 34. [AUTO RUN NO. Y + 1 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
 35. [AUTO RUN NO. Y + 1 K1 WEIGHT _]→1.958 ENTER (Y + 1 番の標準試料精秤値を入力) →
 36. [AUTO RUN NO. Y + 2 1B 2K 3S]→2→[STANDARD S1 S2 S3 S4]→1→
 37. [AUTO RUN NO. Y + 2 K1 WEIGHT _]→1.937 ENTER (Y + 2 番の標準試料精秤値を入力) →

=====これ以降、未知試料の測定、すなわち、Sample Runs に突入します=====

=====ただし、10 Samples ごとに Kfactor Run を 1 回入れる=====

38. カルーセルにサンプルを 10 個、順序を間違えないように注意して入れる。
 39. [Auto Run]→[AUTO RUN NO. ? 1B 2K 3S]→3→
 40. [ID _ W]→ID SA1 ENTER (この場合、.19 → .01 → 1 の順に入力する；早見表参照) →
 41. [AUTO RUN NO. ? SA1 WEIGHT _]→2.113 ENTER→
 42. 以下同様に情報を登録する。
 43. 10 個おきに入れる KFactor については、操作 36、37 に同様。
 44. 最終ブロックの後にも KFactor Run を一つ入れる。
 45. 測定中、いつでも[Auto Run]ボタンを押すことにより、入力モードに入ったり、抜けたりすることができる。
 46. 未知試料及び標準試料のセットが全て終わったら、自動測定終了まで休憩。ただし、最低 1 時間に 1 回は測定に問題がないことを確認すること。
 47. 測定終了→STANDBY (次の再計算の操作に入るためには、STANDBY 表示でないとダメ)
 48. [Auto Run]→[AUTO RUN NO. _90](この場合 89 まで測定が終了している)→

A	.01	J	.10	S	.19
B	.02	K	.11	T	.20
C	.03	L	.12	U	.21
D	.04	M	.13	V	.22
E	.05	N	.14	W	.23
F	.06	O	.15	X	.24
G	.07	P	.16	Y	.25
H	.08	Q	.17	Z	.26
I	.09	R	.18		

[でカーソルを一つ右に移動]→11→ENTER→[11 ID SA1, WEIGHT 2.113]→Parameters→

(再計算するブロックの最初の RUN 番号を指定する)

[1 RESET 2 PR INFO, 3 PR RESULTS 4 RECALC]→4→

[1 BLANK 2 KFACTORS, 3 SAMPLE WEIGHT]→2→

[AUTO RUN, CARBON xx.xxx]→プリントアウト情報から、直前の標準測定で

求められた KC を読取り、xx.xxx に入力し、ENTER を押す→KH と KN についても同様に順次直前の KFactor を入力し、ENTER を入力する。全ての入力が終わると→

[NUMBER OF RUNS ? _]→指定した測定ブロック中未知試料総数を入力し、ENTER

【解説】本装置では KFACTOR RUN を行うたびに、新しく得られた K 値と前回保存の K 値を比較し、その差があるしきい値の範囲内に入っている場合、それらの平均値を算出し、最新情報としてメモリーに保存する。しきい値は Parameters+14 で設定し、default 値はそれぞれ 0.5 である。しかし、新しく測定された K 値が不採択の判定を受けることもある。これは、最新の K 値が前回の K 値から 0.5 以上かけはなれていたことを意味している。何回測定しても最新の測定値が採用されない場合には、Parameters+2 で新しい各 K 値を手入力した方が良い場合もある。通常は何もしないでも支障はないが、場合によっては手入力が必要となる。K 値採否の規則は以下のとおりである。

<ルール 1> 前回の K 値に近ければ、平均値を新たに採用する。

<ルール 2> しきい値以上にずれている場合、前回の値をそのまま採用し、最新の K 値を一時保留にする。

<ルール 3> 最新の K 値が現在採用されている K 値よりもむしろ一時保留となっている実質前回測定の K 値に近い場合、最新 K 値と一時保留 K 値の平均値を新たに採用する。

平均化などの評価ステージをパスして、最終的に現在採用された K 値は AVERAGE RESULTS として印刷される。他方、その測定から算出された K 値が AVERAGE RESULTS の左側に印刷される。

49. 今度は、同じブロックに対し、そのブロックの直後に取得した KC, KH, KN 値を用いて再計算を行う。方法は、操作 47 & 48 と同様である。

50. 全ての測定ブロックについて、操作 47 - 49 を行う。

全ての未知試料の C H N について、Found1, Found2, Found3 を取得したことになる。

(7) 【装置停止】[Purge Gas]→HELIUM ? Y/N→Yes→200 ENTER→OXYGEN ? Y/N→No→200 秒待つ

(8) [Parameters]→7 ENTER→[COMBUST TEMP 950]→100 ENTER→8 ENTER→

[REDUC TEMP 640]→100 ENTER→[Parameters]

(9) [Monitor]→1→ファーンレスモニター温度が 500 以下になるまで待つ

(10) 装置本体右側面の主電源→OFF

(11) 酸素ガスポンベ及び空気ポンベの元栓を閉じ、ニードルバルブを閉める。

(12) He ガス排出口のパブラーを見ながら、He ポンベのニードルバルブで流量を小さくセットする。常時 He を流しておくことにより還元銅の劣化を抑制し、ランニングコストを軽減できるよう努める。

禁止事項

- (ア) He を流さないで電源の ON / OFF をすること。
- (イ) ファーンレス温度昇温中のリークテスト。
- (ウ) 純度の低い酸素・He ポンベを使用すること (99.995%以上を使用すべし)。
- (エ) 装置安定化を 2.5 時間以下に短縮すること。

補足事項

装置安定度チェック→[Monitor]コマンドの利用

- [Monitor]→NO→1→燃焼管温度表示
- [Monitor]→NO→2→還元管温度表示
- [Monitor]→NO→3→ディテクターオープン温度表示 (制御温度は固定)
- [Monitor]→NO→4→オープン内圧表示 (mmHg)
- [Monitor]→NO→5→ディテクターカウント値表示 (TCD 検出器信号)
(装置始動から 2.5 h 以上経ってから確認し、5000-15000 の範囲を外れていたら、管理者に報告)
(管理者は、本体右側面パネルを外し、基板中央のデジタルスイッチを操作し、カウントを約 10000 に再調整)
- [Monitor]→YES→6→ディテクターカウントを 1 秒間隔でプリンターに印字させる
(→[Monitor]で STANDBY に戻れる)

知っている便利な Parameters コマンド一覧

- [Parameters]→2→現在の KFACTOR を見る・変更する
(KC, KH, KN が新規測定値に更新されないとき)
- [Parameters]→3→S1-S4 に登録されている C H N 理論値を見る・変更する
(デフォルトでは全てアセトアニリドの理論値が登録されている : C, 29.99; H, 11.66; N, 26.69%)
- [Parameters]→7→燃焼管温度の設定を見る・変更する
- [Parameters]→8→還元管温度の設定を見る・変更する
- [Parameters]→9→燃焼最適化用の追加パラメーターの設定を見る・変更する
【注釈】これらのパラメーターは燃焼が不完全であると考えられるときに修正購入時には全て追加時間はゼロであったが、テストランの際に業者と相談の末、1 OXYFIL→2 sec、2 COMB→10 sec を最適化パラメータとしてセットする方針を立てた。この他に、3 OXB1 及び 4 OXB2 というパラメーターがある (p.7 参照)。
- [Parameters]→13→プランク許容範囲の設定を見る・変更する (Default: 100 counts for C/H/N)
- [Parameters]→14→KFACTOR 許容範囲の設定を見る・変更する (Default: 0.5 % for KC/KH/KN)

- [Parameters]→17→日付の修正
- [Parameters]→18→時刻の修正
- [Parameters]→20→酸素バルブのON/OFF
- [Parameters]→22→ガス節約バルブのON/OFF

【解説】次の日に測定する場合には、燃焼管温度と還元管温度をそれぞれ100 にセットした後(暖機状態)、このパラメータを用いてHeガス節約バルブをONにする日時をセットし、引き続きHe節約バルブをOFFに戻す日時をセットする。指定した期間はHe節約バルブONとなり、Heの流量を極少量にとどめ、Heのランニングコストを下げる事ができる。時刻は時分秒、日にちは日月年の順に入力する。

- [Parameters]→23→パラメータの初期化(下表のパラメータが初期値としてセットされる)

パラメータ番号	パラメータ名	デフォルト値
2	K-ファクタ	C=16.5, H=48.5, N=5.9, S=7.4
3	理論値(試料1)	C=29.99, H=11.66, N=5.03, S=26.69
7	燃焼温度	975°C
8	還元温度	500°C
9	燃焼の最適化	0(追加秒数)
12	炉 ON/OFF	OFF
13	ブランク許容範囲	100(カウント)
14	K-ファクタ許容範囲	0.5(%)
15	試料落下基準	-1.0(オフセット、%)
16	キーボード応答音	ON
19	安定判断許容範囲	ブリッジドリフト=275(カウント)、還元温度=100°C、燃焼温度=100°C、検出器芽=20°C
20	酸素バルブ ON/OFF	OFF
21	還元バルブ ON/OFF	OFF
22	ガス節約バルブ ON/OFF	OFF
24	セキュリティ・エリア	値は付録E参照
25	分析表示モード	状態
28	信号検出タイミング	T1=8.0, T2=18.0, T3=65.0, T4=95.0, T5=110.0
29	試料分析有意桁指定	2
30	自動信号検出	OFF
31	多点検量法	OFF
32	フィルタ分析	NO
33	ポリマ	NO
34	元素比	NO
35	混合物	NO
36	組成式	NO
37	熱量計算	NO
38	結晶化溶媒	NO
39	乾燥重量ベースの計算結果	NO
42	ブランク選択	OFF

ただし、左表の Parameters 2, 3 に対するデフォルト値は全て CHNS モード(シスチン)に対する値であることに注意せよ。

CHNモード(アセトアニリド)の理論値は:
C=71.09, H=6.71, N=10.36%である。

また、以下のパラメータは初期化されない。

- ブランク
- 分析カウンタ
- オペレータID
- タイマ機能1
- タイマ機能2
- 日付
- 時刻
- ROM 識別
- ブランク、K-ファクタ延長時間プリント
- 充填時間プリント

- [Parameters]→24→セキュリティ・エリアのプリントアウト

SECURITY AREA		
1	BLEED	8.0
2	PORT OPEN	1.5
3	PURGE ON	60.0
4	AUXILIARY	30.0
5	VENT	15.0
6	OXYGEN ON	2.5 ← OXYFIL = 2 sec
7	SAMP DROP	2.5
8	OXY BOOST1	1.0
9	COMBUST	.1 ← COMB = 30 sec
10	OXY BOOST2	.1 ← OXB1 = 0 sec
11	MIX	30.0 ← OXB2 = 0 sec
12	SET	3.0
13	GSV	.1
14	T1	4.0
15	ZERO READ	2.0
16	T2	8.0
17	N READ	2.0
18	T3	20.0
19	C READ	2.0
20	T4	65.0
21	H READ	2.0
22	RESET	2.0
23	VOLTAGE DIFFERENTIAL	2.832
24	FILL PRESSURE	6.505

extended from 10 sec into 30 sec on 2003-05-13 in order to enhance the complete combustion of compounds involving P atoms

左は購入時の出力に Parameters-9 の設定情報との対応関係を図示したものである。前述のとおり、これら Security Area の設定は変更せず、Parameters-9 で燃焼条件を最適化する。現在の設定では、6行目の Oxygen ON が実質 [Oxygen ON]+[OXYFIL]=4.5 sec に設定されていることを意味する。試料投下前の酸素導入時間に相当する。また、COMBUST+COMB=0.1+30=30.1 sec は燃焼時間に相当する。Extended Combustion と呼ばれる後者 COMB に 30 sec を代入したことにより、燃

焼時間を大幅に延長することができる(平成15年度よりP含有化合物の完全燃焼を考慮し燃焼時間を10.1 sec から30.1に延長して行うこととしました。酒井)。この条件下にてほぼ適切な分析値が得られたので、今後はこの設定を基本設定とする。将来、問題が発生するとすれば、T1, T2, T3, T4の設定である。これは、積分型クロマトグラフ上のベースライン、窒素ガス、窒素+炭酸ガス、及び窒素ガス+炭酸ガス+水を順次読み取る時刻である(p.10参照)。本装置ではガスクロマトグラフィー同様の原理でこれら三種のガスを分離し分析を行うため、燃焼管、還元管の他にもう一つ隠れカラムが存在する。その充填剤の劣化にともないいわゆる保持時間が少しづつずれを生じると予想される。この問題が読み取り時間のずれを招くと考えられるので、将来分析値が合わなくなった際には、クロマトグラムをモニターし、より適切なT1 - T4を設定する必要があるであろう。方法は、何かを焼いている際に、Monitorの6番を選び、プリントアウトするか否かでYesと答えれば良い。そうすると、一秒刻みの検出器カウント数が印刷されると同時に、読取などの各実行イベントがその横に表示される。この結果を基に、読取時刻が適当であるか否かをチェックし、修正することができる。

- [Parameters]→27→Monitor/Parameters/Diagnosticsの項目リストをプリントアウトできる。

AUTO RUN について

Auto Runは一度測定を開始すると、登録済み試料の測定を次々と実行する。しかし、登録済みのものが全て測定済みとなるとSTANDBY表示で待ち状態となる。このとき、次のサンプルをカラーセルにセットし、Auto Run入力メニューで情報を登録すると、STARTを押さなくても、勝手に測定を実行する。サンプルのセットと情報登録が常に先行するようにならなければならない。

AUTO RUN 登録情報の修正(登録情報に入力ミスがあったら)

[Auto Run]→[AUTO RUN NO. _XX]→XXに修正したいRun番号を入力→ENTER→[Parameters]→
[1 BK 2KF 3S 4RP]の中から適切なものを選択→あとは上記操作同様
→[Auto Run]ボタンで抜ける

主電源ONのまま自動初期設定ルーチンに入り、日時条件などを確認修正

[Diagnostics]→1 ENTER (1ROMチェックをダミー操作として実行)→[Diagnostics]→Yes→
自動初期設定ルーチンに入る

CEキーの用途:カーソル表示領域をクリアーする

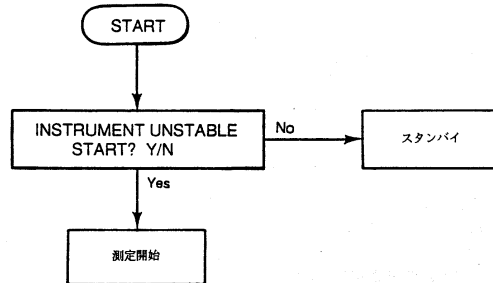
システムがフリーズして何もキー入力を受け付けなくなった。

【対処法】この場合、本体主電源をそのまま一端OFFにし、10秒程度待ってから、再度主電源をONにする。この間、燃焼管温度、還元管温度、カラム温度、検出器温度などが変動してしまうため、全ての操作を最初からやり直すしかない。ただし、装置の安定化には2.5hもかからない。20~30分後には、Blank Run, KFACTOR Run, Sample Runに入ることができる。このような事態に至った場合には、必ずその旨管理者に連絡すると同時に、測定記録の備考欄に記帳すること。でたらめなキー操作を行わなければ通常フリーズすることはありません。あてずっぽでキー操作をすることは禁止します。同一日に測定する他の測定者も被害をこうむることになります。

【補足】この装置は主電源がOFFにされたときの燃焼管設定温度と還元管設定温度をメモリーに記憶します。従って、次に装置の主電源をONにすると、それらの設定温度に向かいます。また、その際キャリアーガス(He)の流路には何も影響はありません。ガスセーバーを作動させない限り、Heの流路は常に開の状態です。従って、電源OFFの状態であってもHeキャリアーは流れたままとなっています。よって、装置は安全にON/OFFされています。

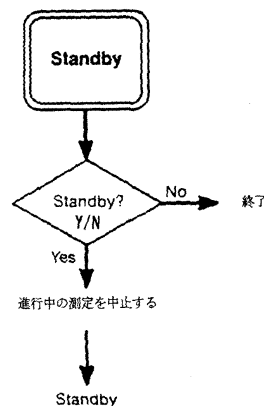
Start キー :

Auto Run 編集直後に[Start]を押すと、Auto Run で組んだジョブが実行されます。[Start]ボタンを直前に編集されたジョブが開始されます。従って、Single Run 編集直後であれば、Single Run で指定したジョブが実行されます。ただし、システムが Parameters+19 で決められた装置安定判断許容範囲を充足していないときには、[INSTRUMENT UNSTABLE, START Y/N?]という警告を表示します。これに対し、Yes を返すと、ジョブを強制的に開始します。No と答えるとジョブは実行されません。通常、No を選択し、しばらく装置を安定化させてから、再度[Start]ボタンを押すことを推奨します。



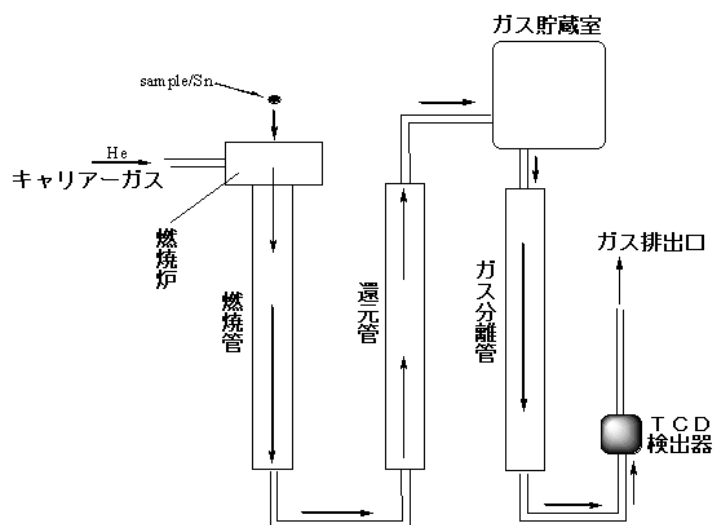
Standby キー :

現在進行中のジョブの中止命令として使用する。[Auto Run] または[Single Run]のジョブの一部が実行されているときに、[Standby]キーを押すと、[STANDBY ? Y/N]と表示される。[Yes]と答えると、ジョブは中止される。これが Auto Run 実行中であった場合、その測定は失敗に終わったものとして扱われ、[Start]ボタンでジョブを再開した際には、その失敗ジョブの次の試料に対する測定から Auto Run が再開される。すなわち、[Standby]によりジョブを中断し、[Start]ボタンにより再開できる。ただし、データを一つ失うということである。



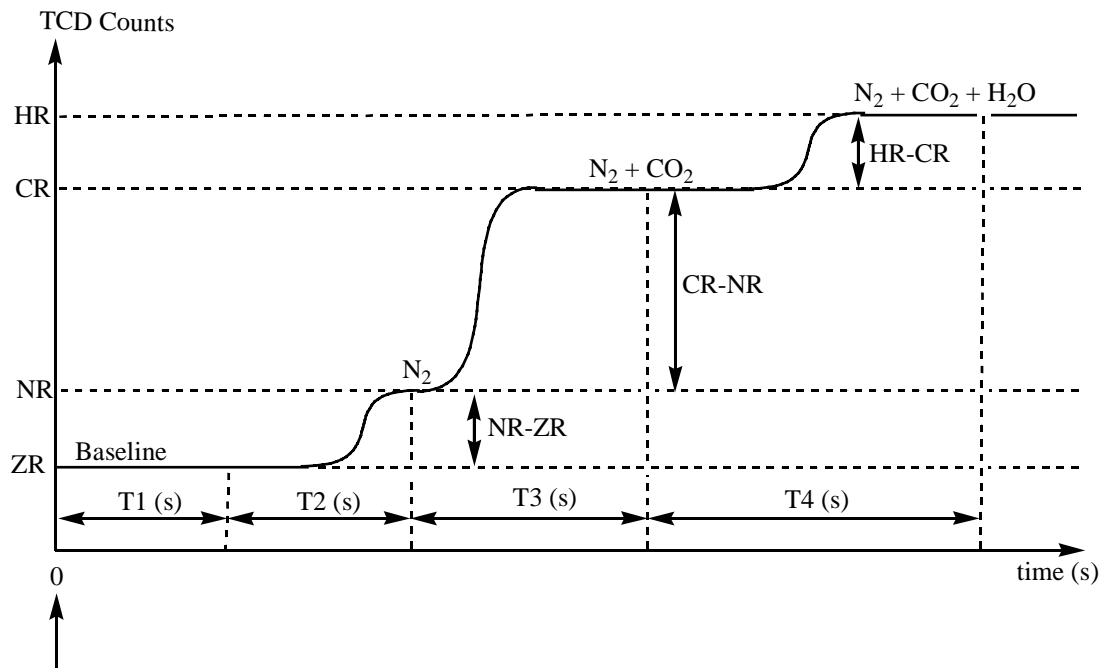
分析装置概要

本装置の構成の概略を右に図示した。圧力センサーは燃焼炉のみに接続されている。従って、圧力試験は全て炉を含む部分に対して行われる(p.1 (3)-10参照)。燃焼後、燃焼管でフッ素、塩素、ヨウ素、硫酸化物を除去したのち、NO₂、CO₂、H₂O の混合ガスが還元管に導入される。還元管を通過する際、NO₂のみが還元を受け、N₂に変換される。その結果得られる N₂、CO₂、H₂O の混合ガスは全てガス貯蔵室に一時蓄えられる。その後、ガス分離管を通過させ、三者を分離した後、熱伝導率検出計(TCD)にて分析定量する。その場合、TCDのカウントは積算型で累積される。



分析値の数値計算はどのように行われているのか？

前項 で述べたように、本装置では N_2 , CO_2 , H_2O ガスを分離定量することにより、それぞれ、N、C、Hの含有量を決定している。下図はその積分型クロマトグラムの概略である。



Presumably, this time corresponds to GSV (line 13th in Security Area Codes)

上図から、T1 - T4の設定の重要性が分かっていただけたと思う (Security Area の設定 ; p.7 参照)。窒素、炭素、水素の含有率がそれぞれ(NR-ZR)、(CR-N)、(NH-ZC)に比例することも分かる。ブランク測定でもやはりこれら3種の式でサンプル無しの際のブランクデータを測定し、メモリーに保存している。従って、実際には各元素の値について、ブランクを差し引いたものを定量計算に用いている。KN, KC, KH, 及び未知試料に対する N, C, H 含有率 (%) はそれぞれ以下の式で定義される。

$$\left\{ \begin{array}{l} KN = \frac{(NR-ZR)_{KF-RUN} - (NR-ZR)_{Blank-RUN}}{10.36 \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \\ KC = \frac{(CR-NR)_{KF-RUN} - (CR-NR)_{Blank-RUN}}{71.09 \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \\ KH = \frac{(HR-CR)_{KF-RUN} - (HR-CR)_{Blank-RUN}}{6.71 \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N (\%) = \frac{(NR-ZR)_{KF-RUN} - (NR-ZR)_{Blank-RUN}}{KN \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \\ C (\%) = \frac{(CR-NR)_{KF-RUN} - (CR-NR)_{Blank-RUN}}{KC \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \\ H (\%) = \frac{(HR-CR)_{KF-RUN} - (HR-CR)_{Blank-RUN}}{KH \times (\text{Sample Weight mg}) \times 10} \end{array} \right.$$

上式における、 $(NR-ZR)_{Blank-RUN}$, $(CR-NR)_{Blank-RUN}$, $(NH-ZC)_{Blank-RUN}$ は、本装置マニュアルにおいて、それぞれ、NB, CB, HBと簡略化した形式で表現されている。しかし、同じ意味なので混乱しないよう注意せよ。

九州大学 酒井 (2004/12/16)

国立大学法人 九州大学
大学院理学研究院 化学部門
教授 酒井 健

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

電話 / Fax: 092-642-2596

E-mail: ksakaiscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp