

乳鉢・粉砕機・凍結粉砕機

1 はじめに

化学分析においては試料調製として、粉砕（混合）から始まり、縮分、乾燥の過程を経て何らかの前処理を行うのが一般的である。この場合の対象試料はセラミックス、金属、有機物であり、その形状は固まり（焼結体）、粉末、フィルム状など多種多様である。近年では金属と有機材料の複合材まで存在し、このような複合材は形態や材質により解体を含めた前処理が必要になっている。これらの試料調製の過程では、①試料の一部が飛散しないこと（全量必要な場合）、②粉砕容器からの汚染を最小限にすること、③含有成分の変質が起きないこと、を心掛ける必要がある。ここでは粉砕容器の特徴を知った上での粉砕方法や有機物の微粉化に使用できる凍結粉砕機について説明する。

2 粉砕の流れ

粉砕前の試料の一例として岩石などの固まりの粉砕の流れを表1に示す。この粉砕の過程を、破碎→粉砕→微粉砕の3段階とし、それぞれの段階で使用する器具を「人による粉砕」と「機械による粉砕」に分けている。参考に、粉砕時に使用する手動式スタンプミルを図1に示す。これは上部筒を引き抜き、試料を投入し、筒を戻してハンマーで上部を叩いて粉砕するという使い方である。

機械により粉砕を行う場合は次の点も考慮したい。
①狭い範囲の粒径分布に粉砕できること（まばらな粒径分布にならないこと）、②摩耗が少ないこと（汚染が少ないこと）、③掃除が容易で隔々まで行えること（他の

表1 粉砕の流れ（例）¹⁾

	粒径	人による粉砕	機械による粉砕
破碎	大きな塊 ↓		ジョークラッシャー ハンマー クラッシャーなど
粉砕	40 mm ↓	手動式スタンプミル ハンマーなど 鉄または 鋼鉄製乳鉢など	小型ジョークラッシャー ハンマークラッシャー ボールミルなど
微粉砕	2~3 mm ↓ 100 メッシュ 以下	メノウ乳鉢 B ₄ C 乳鉢 アルミナ乳鉢など	小型ボールミル 電動式メノウ乳鉢 遠心力粉砕機など



図1 手動式スタンプミル

試料からの汚染防止）、④構造が単純で故障が少ないこと。

人による粉砕では①人による粉砕のばらつき②摩耗が少ないこと（汚染が少ないこと）、③掃除が容易で隔々まで行えること（他の試料からの汚染防止）を特に考慮したい。

3 微粉砕時の汚染に注意

化学分析には試料の組成分析、不純物分析を目的とする場合が多く、その場合、試料をなんらかの手法で分解する必要がある。また、中にはある条件下で抽出した際の溶出量を見るという場合もある。試料微粉砕の目的は、分解、溶解、抽出をしやすくし、試料の均質化を行うことである。当然のことながら微粉砕されたもののほど分解は容易となるが、粉砕時に粉砕容器と大きな機械的な力で接触するため、粉砕容器からの汚染が多くなることを頭に置いて頂きたい。粉砕時に粉砕容器からの汚染をゼロにすることは不可能である。いかに汚染を減らし、目的元素によって粉砕容器を使い分けられるかがポイントとなる。

粉砕容器からの汚染元素例を表2に示す。注意したいのは主成分元素だけではなく、他の不純物成分である。粉砕容器の純度表記はあまり見かけたことはなく、主成分以外に他の元素も混入していることがあるため、あらかじめ粉砕容器の成分を確認しておく必要がある。当然であるが、微量ケイ素を分析するために、メノウ乳鉢を使用したり、微量アルミニウムを分析するために、アルミナ乳鉢を使用したりはできない。

図2に炭化タングステン（WC）乳鉢で、粒径を変えたけい砂粉末を一定時間、人の力で粉砕した時のWC汚染量を調査した結果を示す。WCのような高硬度の乳鉢でも、粉砕時間が長くなると粉砕容器からの汚染量が

表2 粉砕容器からの汚染元素例²⁾

粉砕容器材質	主なコンタミネーション
メノウ (SiO ₂)	Si, Al
炭化タングステン (WC 96 %-Co)	W, C, Co
アルミナ (Al ₂ O ₃)	Al, Si, Fe
炭化ホウ素 (B ₄ C)	B, C, Cu, Zn
ステンレス	Fe, Ni, Cr
ジルコニア	Zr, Hf
铸铁	Fe
炭素鋼	Fe, Mn, Si, C
磁器	Si, Al

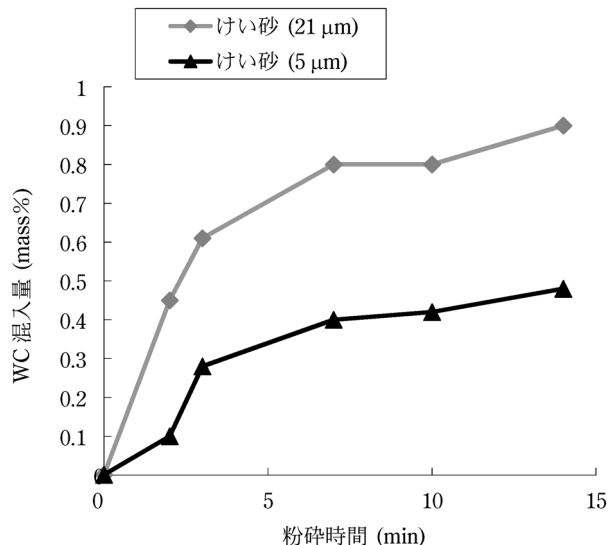


図2 粉砕時間による汚染量³⁾

多くなる傾向がある。微粉末でも粉碎容器によっては容器からの汚染があることを認識していただきたい。また、粉碎を行っても粒子径は均一ではないので、場合によっては粉碎後に分級等で粒子径を揃えた方がその後の分解も容易になる。

4 粉碎容器の摩耗と汚染

セラミックスの粉碎には特に注意が必要である。セラミックス試料は硬度が高いものも多く、粉碎容器よりも硬度が高いものも多い。粉碎時には一般的に試料よりも硬度が高い粉碎容器を用いるが、セラミックスの場合、粉碎容器自体を摩耗させ試料を汚染させることが多い。粉碎容器の表面は使い込んでいる物ほど荒れていることが目視でも分かることがある。表面の荒れている部分に試料が食い込みやすくなったり（二次汚染）、荒れた部分が削れやすくなっていたりすることもある。高価な粉碎容器が多いので、表面が荒れるほど試料を乳棒で叩いたりして使用しないよう注意が必要である。粉碎時の汚染をゼロにすることはできないため、特にセラミックスを粉碎する場合は、その容器の成分が混入することを考慮して使い分けなければならない。試料を粉碎する前には、あらかじめ同じ試料で前粉碎（共洗い）して使用したほうが容器からの汚染の影響を低減できる場合がある。

5 微粉碎による均質化と成分の変化

試料の均質化という意味では粉碎は有効であるが、一方で蛍光 X 線分析時には分析値に影響するため注意が必要である。蛍光 X 線分析時には、粒度効果（粒度による蛍光 X 線の強度変化）により、試料の粒度分布と粉碎時の再現性が精度に影響するため、あらかじめ確立された粉碎条件で統一することが必要である。

また、微粉碎時には発熱、吸湿、酸化、CO₂の吸着などにより、試料中の一部が変化することがあるので注意が必要である。結晶水や吸着水に増減が起きたり、例えば FeO の一部が Fe₂O₃ に酸化されたりすることもある。SiN を微粉碎した時の酸素量の変化を表 3 に示す。微粉になるほど酸素量も増加していることがわかる。

6 粉碎機の清掃

粉碎機の清掃は、試料を粉碎する際に前回行った試料からの汚染を防ぐ上で重要な作業である。粉碎機械の場合には粉塵を集める粉塵用掃除機、細かなところの粉塵を吹き飛ばす圧縮空気等によるエアージェットがある。また、試料が接触する面は清浄なものでふき取り乾燥しておく。乳鉢類の清掃は、乳鉢と同一素材の不純物の少ない粉碎した粒と水を用い、何回か粉碎することでこびり付いた汚れも取ることができ、無い場合は共洗いの回数を増やす必要がある。

7 分析用試料量

実際に分析にはどの程度試料量が必要なのか。組成分析であれば 100 mg、不純物分析であれば 5 g 程度あれば十分と思われる。組成分析用試料を得たいのであれば、短時間で粉碎し、分級して上記試料量を得られれば良い。過度の微粉碎は試料汚染や変質を起こす可能性が高くなるだけなので避けるべきである。

8 凍結粉碎機

凍結粉碎とは主に、有機系工業製品（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド合成樹脂（ナイロン）、フッ素樹脂（テフロン）、ゴム製品）、生体試料および食品等の試料を微粉化および均質化するために用いられる粉碎方法である。凍結粉碎によって微粉化された試料は、イオンクロマトグラフ法、蛍光 X 線分析法、ガスクロマトグラフ質量分析法などで定性・定量分析を行う場合がある。

特に樹脂系試料中のハロゲンおよび金属成分を分析するための熱水抽出分析（ある条件下での水による抽出法）において、試料を均一で粒径が揃った粉末にするには凍結粉碎が適している。凍結粉碎の原理は、液体窒素を用いて試料を約 -196℃ まで冷却することによって、ガラス転移温度以下となり、脆化したところに衝撃を加えて微粉化するというものである。大きな特徴としては、低融点の材料や水分、油分等を含んだ試料でも粉碎可能であること、乳鉢やボールミルによる粉碎とは異なり、約 -196℃ という低温下での粉碎なので粉碎時に熱がかからず、酸化や形態変化等の試料の変質を抑えることが可能な点である。また、凍結粉碎により粉碎した試料は、手粉碎した試料よりもより粒径が小さく、均一な粉

表 3 微粉碎した SiN の酸素量 (mass %)

粒径 (μm)	粉 碎 時 間		
	1 min	5 min	10 min
≥630	1.2	—	—
630~290	1.2	1.3	—
290~150	1.2	1.4	1.5
150~112	1.3	1.5	1.5
112~50	—	1.5	1.5
<50	—	1.5	1.5



図 3 凍結粉碎用容器

ポリカーボネート筒と金属製インパクト

末が得られる。また、粉碎時間も人の手による粉碎よりも短時間である。

凍結粉碎容器の一例を図 3 に示す。ポリカーボネートの筒に、インパクト（粉碎棒）と呼ばれる金属の棒を入れ、ここに試料を入れてインパクトが高速往復運動することによって試料が粉末となる。ポリカーボネートの筒はステンレス製の筒もあるので、分析対象元素によって変えることも可能である。乳鉢を用いた粉碎と同様に、試料の一部を同じ条件で粉碎し、共洗いをしてから分析試料の粉碎を行う必要がある。試料は目的の試料量よりも多めに準備しなければならない。実際の粉碎条件は試料ごとに検討が必要であり、試料によっては粉碎できないものもある。インクリボンテープ（繊維状のナイロン）とフィルム状のポリエチレンは、あらかじめ細かく裁断した状態で粉碎を行っても、筒内部で伸びて一つの塊となってしまい、完全な粉末化ができなかった。上記 2 例の他にも、材料によっては、粉碎は可能だが、すぐに水分を吸着し、凝集してしまうものもある。そのような材料に対しては、粉碎後、時間を空けずにデシケーター等に保存し、水分の吸着を防ぐなどの工夫が必要である。

9 おわりに

化学分析における粉碎とは、試料調製の第一段階であると同時に、その分析自体を左右するものと言っても過言ではない。粉碎しないと試料自体の分解ができずに分析自体が進まないものも多く、粉碎することで均質化をはかることもできる。ただし、過剰な粉碎は粉碎容器や環境からの汚染を招き、試料の変質を起こす可能性もあり、どちらかといえばリスクが大きい操作とも言える。上に述べたような粉碎時の注意点を参考に、容器の選定などの粉碎知識や粉碎技術を身につけて頂けると幸いである。

文 献

- 1) 石井 一：分析化学大系“試料調整”，p. 361 (1978)，（日本分析化学会編）。
- 2) 中村 洋：“分析試料前処理ハンドブック”，p. 87 (2003)，（丸善）。
- 3) 小沼雅敬，小塚祥二：ぶんせき，2013，710。

東芝ナノアナリシス株式会社 小沼雅敬
東芝ナノアナリシス株式会社 宮澤美香