

分析精度向上のための試料前処理粉碎

—信頼性の高い分析結果を得るための最初の一步—

二宮 苗 央

1 はじめに

信頼性のある正確な分析結果は、いかにして試料前処理を適切に行うかにかかっている。分析に供試する少量試料に信頼性がなければ、高度化された分析機器、分析技術をもってしても正しい分析は行えない。対象試料が不均質である場合、または大きすぎる場合には、抽出、ろ過、吸収面積、材料表面の化学状態、熱分析等に直接影響を与える。これらの効率を上げるためには粉碎を行い、均質で代表性のある試料、あるいは目的に適した粒度の試料を作製する必要がある。粉碎を円滑に行うために大切なのは、まず試料の性質を把握することにある。大きさ、形状、硬さ、均質性、耐熱性、粘弾性、水分、脂肪分、摩耗性、腐食性など、その性質は多岐に渡る。例えば、「硬い」という性質を一つ取っても、岩石やスラグの様な脆性^{ぜいせい}試料もあれば、金属の様な延伸性試料もある。「柔らかい」という性質も、植物の様に繊維が強いものもあれば種実類の様に油分の多いものからゴム、プラスチックの様に粘弾性を有したものもある。この様に試料の性質は時として複合的であり、しかも一義的ではない。この様な対象物を効率よく粉碎するためには、それらに適した粉碎機を選択することが必要である。また、熱に弱い試料や凝集しやすい試料など、粉碎が困難なものに対して、どの様な対策を講ずるか、経験則と知見を付け加えることにより、試料作製を必要最低限の労力で行える。本項では分析用試料を適切に調製するための、代表性と再現性を有して、分析結果に影響を与えない粉碎方法について解説する。

2 前 処 理

鉱物試料や食品中のカビ毒の様に成分が偏在する試料の分析を行う際には、多量に粉碎し、最終的な分析のための必要量を分取する必要がある。この操作を「縮分」と言う。また、そのままの状態では適切な粉碎ができない試料に対しては前処理が必要となる。例えば、粘弾性のある試料や揮発成分を含む試料には「凍結」、チョコレートの油脂分測定、メカノケミカル反応には「加熱」、含水率の高い試料には「乾燥」、凝集性のある試料には

「粉碎助剤」、金属など粉碎が困難な試料の「異物除去」などの前処理がある。但し分析の内容によっては、これらの前処理で試料が変質したり、不純物になり得ることもあるので、併せて、使用の可否を確認する必要がある。

2・1 縮分

電子部品の破砕品などの混合試料はもちろん、単一試料であっても試料は不均質であることが多い。これは粒度、比重、形状等、物性の違いにより偏析してしまう場合があるからである（図1）。

縮分とは、元の試料から化学分析に使用する代表性のある試料を分取することである¹⁾。鉱石などの資源系試料の場合、一次粉碎（粗粉碎）品から、2次粉碎（微粉碎）用の代表試料をサンプリングする際に必要な工程となる。分析の第1歩は正確な縮分から始まる。代表的な縮分法には二分法、貴金属の分析など標準偏差の少ない精度の高い縮分が求められる場合は、回転分割式縮分法（図2）などがある。適度な流動性と付着性のある試料に対してはインクリメント縮分法などがある。縮分は成分分析、元素分析、ふるい分け（粒子径測定）など様々な分析の前処理として使われている。

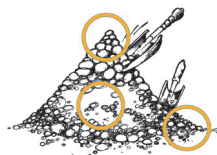


図1 試料の偏析



図2 回転式縮分機

2・2 凍結粉碎

試料は冷却・凍結することで崩壊性が高まり、粉碎効果が向上する。試料の凍結には液体窒素、ドライアイスが広く使われている。常温で粉碎可能な試料でも凍結により、粉碎効果が向上することは知られているが、プラスチックの様な粘弾性試料に対しては常温粉碎では塑性変形で留まることが多い。しかし、液体窒素でプラスチックを予備凍結することで材料基質ストレスがピーク

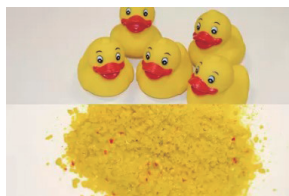


写真1 玩具の凍結粉碎

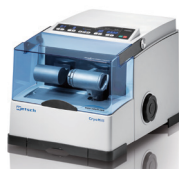


写真2 クライオミル



写真3 ファン対流式オーブン



図3 流動層乾燥機

に達して脆性破壊を起こし、試料を粉碎することが可能になる(写真1)。また、ベンゼン、トルエン、PCBなど揮発性の高い成分を含む感熱材料の粉碎にも凍結粉碎が有効である。液体窒素を用いた粉碎には試料を直接冷やす方法と間接的に冷やす方法がある。ロータミルなど開放型の粉碎機の場合は前者で、少量(約20 mL)~大量(約4 L)の粉碎が可能である。ボールミル(例:凍結粉碎機クライオミル)などの密閉型の粉碎機の場合は後者で、微量(約1 mL)から少量(20 mL)粉碎が可能である。クライオミル(写真2)は試料の飛散もなく微量試料を粉碎できるので、手乳鉢、回転刃式ホモジナイザーの代替としても使用できる。また、液体窒素に直接触れずに粉碎作業を行えるので、昨今求められている安全性にも対応している。ドライアイスを試料に混合して粉碎することもできる。食品分析などに広く採用されている手法で、カカオ豆やコーヒー生豆の様に油脂が多い試料やドライフルーツなどの様な試料の粉碎に効果を発揮する。ミキサー型の粉碎機で併用されることが多い。

2.3 加熱粉碎

カカオニブは多くの油脂分を含んでいるので粉碎すると固着する。このような場合は試料、及び乳棒、乳鉢を乾燥機で50℃に加熱しておく、粉碎時に油脂分の粘性が抑制され、粉碎が促進され分析用に代表性の高い試料を採取できる。

有機合成の分野では、ボールミルを使って常温下で固体反応剤同士を機械混合して反応させるメカノケミカル反応が注目されている。一方で熱を加えることにより反応がより促進される手法もある。

2.4 乾燥

水分が多い試料の粉碎は多くの場合、困難を要する。乾燥されていない土壌を加圧粉碎のジョークラッシャーで粉碎すると、試料が押し固められる。含水量の多い穀類を衝撃粉碎のロータミルで粉碎すると、スクリーンの目詰まりがおきてしまう。結果として、試料の粉碎、回収もままならないばかりか、多くの時間を清掃に費やすことになってしまう。したがって多くの場合、水分の多い試料は乾燥させてから、粉碎作業に取り掛かることが賢明である。ファン対流式オーブン(写真3)は自然対流

式に比べて良好な温度均一性を保てる。流動層乾燥機(図3)は試料を温風で吹き上げながら乾燥させるため、局所的な乾燥が少ないといわれている²⁾。但し微粉末の乾燥には適していない。乾燥方法を選択するにあたっては、測定する試料の性質がこの工程により、変質しないか、留意する必要がある。

2.5 粉碎助剤

試料の性質によっては粉碎された試料が粉碎室内に固着、又は凝集する場合がある。このような場合には粉碎助剤を併用することで軽減できる。但し粉碎前には、これらの助剤が分析に支障をきたす不純物とならないことを確認する必要がある。助剤は粉末、顆粒、ペレットなどの「固体」、水、アルコール、ベンジンなどの「液体」に大別される。XRF分析のための試料を作製する場合、固形錠剤のスペクトロメルト[®](主成分はセルロース)などがボールミルや振動ディスクミルの粉碎助剤として使用される。このような助剤を適量加えることで、粉碎時における粉碎容器、ボールへの試料の固結を低減し、粉碎を促進させる。後にプレス機でペレットを作製する際も、この粉碎助剤が結合剤の役割をも果たす。ゴムやゼラチン質の様な粘着性のある試料はタルクをまぶして、粉碎すると試料同士の付着を低減できる。

ガラス、セメント供試体の様な付着性のある試料には粉碎時にメタノール、イソプロパノールなどを数滴、粉碎物に滴下することで、乾式粉碎でもケーキング(固結)を和らげることができる。

2.6 異物の除去

リサイクル廃棄物などの試料は金属片を含んでいることがある。延伸性のある金属は機械的粉碎手法では粉碎できない。ネジやくぎの様な金属部位が混入した試料を粉碎すると、刃などが破損するばかりでなく、過負荷により、機器そのものが損傷する。粉碎前に金属部位は除去し、それらは王水による溶解などの手法で別に処理することを推奨する。

3 粉 碎

3.1 粉碎方式・粉碎機の選定

様々な粉碎方式があり、どの粉碎方式を選択するかは対象試料の性質と崩壊性を考えることが必要である。

表1に示した様に、硬く、脆い試料は、一般的に衝撃力、加圧力、摩擦力による粉砕が効果的で、柔らかく、弾性のある試料は切断力、剪断力がうまく作用する。但し、実際はこれらの力が複合的に作用する場合が多い。最も一般的な粉砕方式と試料別粉砕機選択ガイドを表2に示す。選択に際しては最低以下の五つを確認する。①粉砕する試料の性状②粉砕する試料の大きさ③粉砕する試料の量④目標とする粉砕後の粒度⑤分析の目的（コンタミネーションが生じた場合を想定して、粉砕セットの

表1 試料の性質と粉砕方法

粉 碎 機	硬質、脆い試料	軟質、弾力、繊維質の試料	粉砕方式
ジョークラッシャ	■		加圧
超遠心粉砕機		●	
クロスビータミル	■		
ロータビータミル	●	●■	衝撃、剪断
ナイフミル（ミキサー）		●	切断
カッティングミル		■	衝撃、切断
自動乳鉢	●		加圧、摩擦
ディスクミル	●		加圧、摩擦
ボールミル	●	●	衝撃、摩擦

■ 予備粉砕
● 微粉砕

材質を選択する。）

【加圧】³⁾

二つの硬い物体の間で、直接または試料どうしをはさんで押しつぶす方法。

（例：ジョークラッシャ、自動乳鉢、プレス機、ローラーミル）

【衝撃】³⁾

硬い物体に衝突させる方法。粉砕容器やボールだけでなく、試料どうしでの衝突でも粉砕される方法。

（例：ボールミル、超遠心粉砕機、ロータミル、ジェットミル）

【摩擦】³⁾

硬い物体をすり合わせて粉砕する方法。

（例：自動乳鉢、振動ディスクミル、ディスクミル、乳鉢）

【剪断】³⁾

反対方向に動く複数の硬い物体（少なくとも一つは固定されている）の間で剪断する方法。

（例：超遠心粉砕機、ロータミル）

【切断】³⁾

反対方向に動く複数の鋭利な刃（少なくとも一つは固定されている）の間で切断する方法。

（例：カッティングミル、ナイフミル、シュレッダー）

表2 試料別粉砕機選択ガイド

	ジョークラッシャ	ロータミル	ナイフミル	カッティングミル	振動ディスクミル	自動乳鉢	ボールミル
粉砕区分	粗粉砕	中粉砕	中粉砕	中粉砕	微粉砕	微粉砕	微粉砕～超微粉砕
処理量	中～大	小～大	小～中	小～大	小	小～大	小～大
投入粒径 (mm)	130～35	15	130～10	80	20	8	10
最少粉砕粒度 (mm)	5～0.5	0.05	0.3	20～0.25	0.1	0.01	0.001
建築材料	○				○	○	○
鉱物・鉱石・岩石	○	△			○	○	○
ガラス・セラミックス	○				○	○	○
石炭・コークス	○	○		△	○	○	○
土壌・汚泥	△		△		○	○	○
化学製品	△	○	△	△	△	○	○
電子材スクラップ				○	△		○
二次燃料				○			△
木材、骨、紙				○	△	△	○
プラスチック、ゴム				○			
飼料		○	○	○			△
食品		○	○	○		○	△
医薬品			○	○	○	○	○
革製品、布地				○			△
植物		△	△	○	○	△	○

3.2 粉碎部材の選択

粉碎機に使用される材質は大きく下記に分けられる。

■金属

ステンレス、クロム鋼、スチール、タングステンカーバイド、鋳鉄、チタン

■セラミックス

酸化ジルコニウム、焼結酸化アルミナ、硬質磁器

■自然石

メノウ

■プラスチック

テフロン

試料の化学的物性的特性により、適切な粉碎部材（材質）を選定する必要がある⁴⁾。ステンレスは多くの粉碎方式に採用されている部材である。ステンレスよりも比重が大きいタングステンカーバイドは、投入エネルギーが大きく作用し、ボールミルや振動ミルなどで硬質な試料の粉碎に用いられることが多く、粉碎効果も高い。適切な材質を選択するためには、試料の硬度やどのような崩壊性を有したもののなかを確かめる必要がある。後述する、コンタミネーションについても、もちろん考えなければいけない。

3.3 コンタミネーション（汚染）

試料作製において、元の試料に不純物や異物が混入するのは避けたい。コンタミネーション（汚染）の定義は二つに分けられる。一つは異なる試料を続けて同一の粉碎機で粉碎する際に生じ得る、試料間の汚染を指す、クロスコンタミネーション（相互汚染）そしてもう一つは、粉碎機部材からのコンタミネーション（機械汚染）がある。後者に関しては不可避なものであるため、対応法を講ずる必要がある。

3.3.1 試料間のコンタミネーション

粉碎機の種類、構造により、清掃方法が異なる。ジョークラッシュャに類する粉碎機の場合は基本的に水洗いが行えない。この場合は次の試料を粉碎する前に、その試料を少量、洗い用として、粉碎し、廃棄する。一般的に「とも洗い」と言われている手法である。つまり、粉碎機部材に付着している前の試料を粉碎により、洗い落とすという考え方に基づいたものである。ミキサーや一部ロータミルは水洗いが可能である。滅菌が可能なタイプもある。ボールミルは密閉した容器内で粉碎を行うので、比較的このクロスコンタミネーションの程度が低い種類の粉碎機と言える。

3.3.2 粉碎機からのコンタミネーション

まず、材質は部材からの摩耗を考えて、粉碎する試料よりも硬いものでなければならない。耐摩耗性もまた、重要な制限要因である。タングステンカーバイドとジル

コニアは耐摩耗性に優れた材質である。しかし、摩耗は粉碎する試料の特性、及び粉碎方式により、その程度や具合が変わってくる。まず、機械的に粉碎する以上、摩耗は避けられないということを前提におくべきである。摩耗により「粉碎能力の低下」と「粉碎物へのコンタミネーション」が生じることを念頭に、適切な粉碎機部材を選択する必要がある。有効手段として、もうひとつあげられるのは、必要最低限の粒度に粉碎することである。なぜなら細かく粉碎すればするほど、大きな粉碎エネルギーが必要となり、粉碎機の磨耗が大きくなるからである。試料の形状、性質をしっかりと見極めた上で、いかにして粉碎時の負荷を低減し、均一な代表試料を作製するかを考えることが大切である。

粗粉碎（一次粉碎）、微粉碎（二次粉碎）といった段階的な粉碎手順をとることで、粉碎エネルギーが分散され、無用なコンタミネーションの低減につながる。

もうひとつの考え方は、その後の分析内容を考えて、その分析の妨げにならない材質の部材をあらかじめ選択することである。重金属分析を行うための試料作製をするのであれば、クロム、ニッケルが含まれるステンレスは適当ではない材質であることが分かる。したがって、クロムを含まないチタン、タングステンカーバイド、スチールなどの部材を選ぶことで、コンタミネーションを回避できる。

4 ケーススタディ（ボールミル粉碎）

これまで述べてきた内容を総括するため、例として稲わらをテスト試料として説明する。まず下記の項目を確認する。粉碎結果は表3に示す。

- ①試料の性状＝繊維質、乾燥（乾燥機で水分除去）
- ②試料の大きさ＝長さ 最大＝200 mm、幅＝約 8 mm
- ③分析に必要な試料量＝1 g
- ④希望の粉碎粒度＝150 μ m
- ⑤分析＝クロムのコンタミを避けたい

稲わらは長尺であるため、一工程では希望の粉碎粒度を求めることはできない。試料は繊維質であることを考え、切断式のカッティングミル（カッティングミル SM300 レッチェ製）（写真4）で1次粉碎を行う。回転刃はクロムのコンタミを考慮してスチール製を用いる。目詰まりによる回収率の低下と微粉発生の抑制（清掃）を考慮し、この段階では必要以上に細かくせず、4 mm のスクリーンを装着し、8 mm 程度の粉碎物を回収するのが賢明である。次に希望粒度である 150 μ m の粉体を作製するためにボールミル（ミキサーミル MM400 レッチェ製）（写真5）を用いて2次粉碎を行う。粉碎時間は3分、振とうは 28 HZ に設定した。コンタミ対策として粉碎容器とボールはジルコニア製を使用する。この際再び試料の性状に留意する。粗粉碎されても稲わらは高張^{かさ}のため、投入する試料量を例外的に調整する必要が

表3 稲わらの粉砕

	
粉砕前：稲わら	粉砕後：稲わら(SM300で粉砕)
	
ボールミル ミキサーミル MM400 による粉砕	
①粉砕前 ②粉砕後 ③粉砕後 (③=助剤あり イソプノパノール滴下)	
試料を 2/3 投入した場合	回収率=99 % d90 = 100 μm
試料を 1/3 投入した場合	回収率=59.6 % 凝集物が多い
	
1次粉砕物 2g	2次粉砕物 1.98g



写真4 カuttingミル SM300

ある。通常ボールミル粉砕の場合、容器容量に対し、1/3 がボール、1/3 が試料、残りの 1/3 が空間と言う目安があるが、高張る試料の場合は粉砕後に嵩が大きく減



写真5 ミキサーミル MM400

ることを想定し 2/3 程度を試料で満たすことが望ましい。投入量が少ないと試料の凝集などが起こり、回収率が顕著に低下、及び部材からコンタミが助長される、又は破損する場合がある。容器やボールへの試料の付着を極力低減したい場合は助剤を用いる。

5 まとめ

試料調製は料理に置き換えると良く分かる。材料選び (= サンプルの性質の見極め) から始まり、適切な器具、道具 (= 粉砕機の種類) を使い、必要に応じて下ごしらえ (= 粉砕前の前処理) を行い、レシピを参考に (= 粉砕条件) にひと皿 (= 分析試料) 作り上げる。最後は器具などをきれいに洗って後片付け (= 試料へのコンタミ防止) を行う。この一連の工程が粉砕作業に相当する。

一方、この料理にはしばしば失敗が伴う。分量や火加減 (= 試料投入量、粉砕力の調整) を誤ると、鍋底への焦げ付きなど (= 試料の付着による回収率・代表性の低下、部材からのコンタミ、試料の変質) が起こる。

レシピは多様なので限られた本紙面での説明は出来ないが、一言にまとめると「出来るだけ細かく」ではなく、「必要な限り細かく」することが肝要である。重要なのは分析で要求される粒度である。分析手法などにもよるが、一般的な理化学分析において、求められる粒度は 20 μm から、2 mm の範囲である。加えて、試料に適合した粉砕機を選択すること、また機器の能力だけにすべてを頼るのではなく、それぞれの経験やノウハウも駆使して、粉砕と言う作業を複合的に組み立てることにより、代表性と再現性を有し、分析結果に影響を与えない試料を有効に作製して頂ければ、なによりも幸いである。

文 献

- 1) 粉体工学会編：“粉体工学用語辞典”，第2版，p.147 (2000)，(日刊工業新聞社)。
- 2) 味の素㈱：“粉の技術便利帳”，林恒美編著，p.138 (2005)，(工業調査会)。
- 3) Retsch gmbH: *The Art of milling*, p.12-p.13 (2017)。
- 4) 伊藤光弘：粉体と工業，37，43 (2005)。



二宮 苗央 (NINOMIYA Nao)
ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社
(レッチェ) (〒151-0061 東京都渋谷区初台1丁目46番3号). 《主な著書》“ケムシエルパ”を活かした規制化学物質のリスク管理, 第5章 (日刊工業新聞社). 《趣味》水泳, 落語.

E-mail : ninomiya@verder-scientific.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.retschi.jp/>

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]