

ぶんせき 2004 年 第 1 号 投稿原稿

創案と開発

加熱乾燥式水分計の現状

(株)エーアンドディ 設計開発本部 出雲直人

発行所：(社)日本分析化学会

1、はじめに

その是非についての議論とは関わりなく、世界市場のグローバル化が進んでいる。この動向により、特に国内では穀物の輸入実績がエネルギーレベルで50%を大きく超えるという影響が出ている。また、同じ動きの中で食品・医薬品を含めISO/GLP/GMP/HACCP/Part11など各種規制強化が進み、工業製品一般にも開発段階から生産現場までより高いレベルの品質要求が強まっている。

グローバル化による穀物取引市場の拡大と上記規制による品質管理の強化要求が顕著になり、素材・2次加工品・最終製品の品質測定機として水分計の使用が増えている。

水分計には効率よい品質管理手法として、短時間で再現性良く水分率を測定したいとの潜在的な要求がある。各種測定方式のなかで比較的容易に、精度よく、また検量線を必要とせず水分率の測定が可能となる加熱乾燥式水分計の現状・問題点及び新しい測定条件の決定方法について説明する。

2、加熱乾燥式水分計の位置付けと技術上の問題点（1）

加熱乾燥式水分計は試料の質量変化から蒸発・揮発成分を求め、加熱前後の質量差から計算により水分率を測定する機器である。具体的には試料を赤外線ランプ、ハロゲンランプ、シーズヒーター、マイクロ波により加熱し、水分を気化させ加熱前後の質量変化から蒸発成分を水分と仮定して水分率として表示する。比較的短時間で、また少量サンプルにて高精度の水分率が得られる為、使用現場ではJIS規格で規定されるオープン法に代わる現場での測定方法として注目されている。また、現在では0.01%の水分率まで表示する機器が販売され、微量水分測定方法として技術確立されたカールフィッシャー方式に迫る方法と認識されている。

一方、製品化する上では0.01%の水分率を確定する為の質量センサー技術がベースとなるため、分析天びんの設計技術が必要となる。この技術背景から、加熱乾燥式水分計（以後水分計と表記）は、すべて電子天びんの技術を持つメーカーが生産している現状がある。

微量量（例えば1g）のサンプル量で0.01%の水分率を確定する為には、質量センサー部に0.1mgの感度が必要となり、同時に加熱による天びんの温度ドリフトを押えるための高度な技術が要求される。

弊社でも長年水分計を生産・販売してきた実績があり、上記問題点の解決に苦労していた。また、ユーザーからの情報として、その試料に適した加熱温度がわからない、加熱温度と加熱時間の決定に多大な時間を要する、測定結果の妥当性が不明であるとの指摘もあった。

3、加熱乾燥式水分計の問題点解決について

技術上の問題点及び市場要求への対応として以下の具体的解決方法がある。

1) 水分計としての基本性能改善について

基本性能の改善対策としては

①安定した高精度質量センサーを開発する。

②最大200℃前後の高温となるサンプル皿から、質量センサー部を熱的に遮断する為の手法を確立する。

③質量センサー部に加わる温度を検出・補正し計量値の誤差を減らす。

などがある。最適に設計された製品では、必要とされる測定精度に対しサンプル量が減ら

せる為サンプルの熱容量も減り、その結果短時間での高精度水分率測定が可能となる。

参考として加熱乾燥式水分計の外観図例、加熱源の構成と断熱部材としてステンレス材料を多用した例、質量センサー部に利用される電磁平衡式天びんの質量センサー部構成例を以下に示す。特に空気層を利用した断熱設計と耐熱樹脂及びステンレス材を利用した熱伝導設計が、加熱源から質量センサー部への熱を遮断する為の重要な技術となる。



Fig. 1 水分計の外観図



Fig. 2 加熱ランプ部



Fig. 3 高精度質量センサー

2) 計測時間短縮、測定結果の妥当性証明への提案

未知のサンプルに対して加熱条件を容易に決定できれば、水分率の測定はだれにでも簡単に再現性よくできる事になる。過去水分計の販売に伴いユーザーから未知サンプルについての水分率測定依頼がたびたびあり、この時加熱温度を決定する為に多大な測定時間が必要となっていた。また同様な問題はユーザーサイトでも起きているのではとの疑問がわいた。

そこで過去10年以上蓄積された加熱温度決定の為の膨大なデータを見ながら、何らかの具体的対策はないかと考えた。蓄積されたデータを分析すると、どのサンプルに対しても少しずつ加熱温度を変えて測定を繰り返し、最終的には一定時間後に水分率が最も安定していると思われる温度を妥当な加熱温度としていた。

加熱温度が高すぎたり、加熱時間が長すぎると水分以外の熱分解・炭化が始まり水以外の揮発成分が見えてくる事も理解された。そこで未知のサンプルに含まれる成分について推測すると主に以下の複数成分があると考えられた。

- 1、100℃以下の比較的低温で揮発する成分：例えばアルコール、活性水分などサンプル表面に付着した揮発成分が主となるもの
- 2、100℃前後の温度に伴ない揮発する成分：結晶水などサンプル内部に取り込まれた水などが主成分となるもの
- 3、熱的に水よりも安定した成分：サンプルに含まれる油分など
- 4、固体有機物成分：糖分、蛋白質、樹脂成分などの溶解、炭化とそれに伴う気化が主となるもの
- 5、無機成分：200℃程度の温度では加熱しても変質しない成分

以上の構成成分には揮発・蒸発に必要なエネルギーレベルが異なり、熱エネルギーを段階的に加えて

その時の応答を解析する事で、最も安定して蒸発成分の出る温度を決定できるのでは、との結論に達し、この仮定を実証するプログラムを作成した。具体例を見ながら、新しい考えを採用した加熱温度決定方法について説明する。なお上記推測をプログラム化したソフトを使用する事で、経験者でも半日以上を必要とした最適加熱温度の決定が、サンプルを試料皿に載せるだけでわずか30分で終了する。また水分率測定を担当者が多くのデータを取りそれを分析し、まとめる負担を軽減し、判定された数値及びグラフにより測定条件の妥当性が確認できる。以下実際に水分率(蒸発成分)確定の難しい“大豆粉”と水分率の標準物質となる“酒石酸ナトリウム”について測定実例をあげて説明する。

例えば100℃から200℃まで20℃きざみで各5分間の加熱を行う。この時の質量変化から水分率(蒸発率)をグラフ化し、同時に水分率の時間変化(水分率の単位時間当りの変化率)も求めグラフ化する。この水分率の単位時間変化率が最小となる温度がその試料にとって最も安定した変化率最小の温度条件となる。

グラフ. 4をもとに大豆粉について説明する。大豆粉は加熱後10分以内(120℃以下)または25分以降(200℃以上)の温度では水分率(蒸発成分)の変化が大きく、従って120℃以下では十分に蒸発成分が出きらず、逆に200℃付近では新たな成分の蒸発(揮発)がおきる事が理解される。加熱後10から25分(140、160、180℃)の水分率変化を見ると、140℃と160℃での加熱時に水分率の変化がともに0.04%/minと最小値を示している。大豆粉には蛋白質などの熱分解物質が多く、水分率(揮発成分率)の確定が困難な穀物の一つとなるが、140~160℃での加熱により最も安定した測定値の得られる事がわかる。最終的にはこの付近の温度で10分間程度の加熱測定を行ない、追加データを得て加熱条件を確認すべきと思われる。しかしこの過程で提案した“加熱温度決定プログラム”を使用することにより、おおよその評価が可能となる。

また酒石酸ナトリウムのデータからは同様に160℃以上の加熱が有効と判断され、この場合は標準物質として、できるだけ高温(この場合は200℃)による加熱条件で、最短時間の測定が可能となる事が理解できる。参考として表記すると、分子量から計算し得られた酒石酸ナトリウム二水和物の水分率は15.66%となる。

以上から水分率の測定では色々な物性を持った材質がサンプルとして想定され、すべてが加熱乾燥方式で測定できるとは言えない。しかし、確立された解析手法を利用することでその試料の物性評価、測定可否を含め、温度変化に対する応答特性など、有用な情報が短時間で得られる。酒石酸Naの例では100℃で放出される水分と160℃以上で揮発する水分のあることがグラフから確認される。

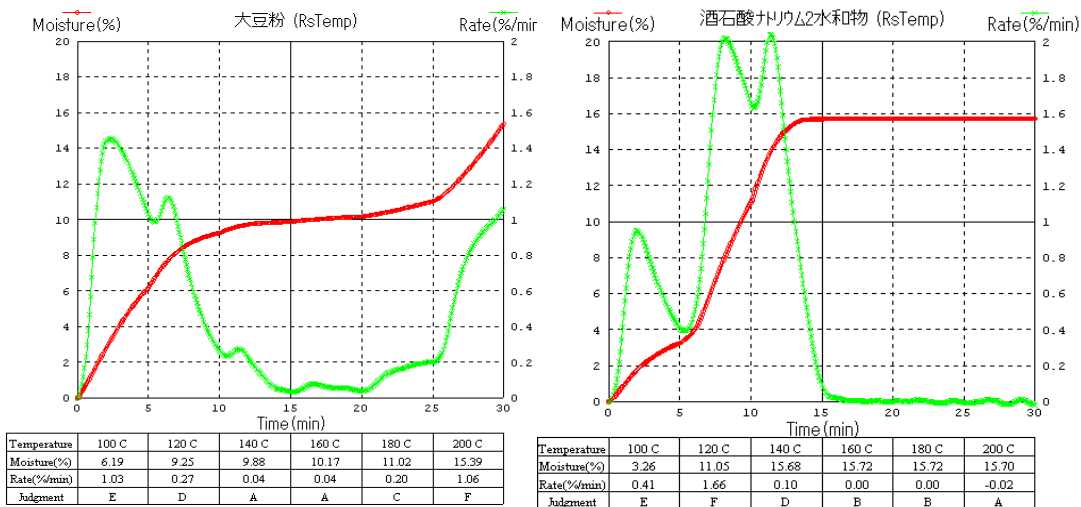


Fig. 4

Fig. 5

4、電量滴定カール・フィッシャー方式との性能比較について

微量水分計として使用した場合の例をPET(ポリエチレンテレフタレート)樹脂ペレットの場合について説明する。従来1%以下の水分率は加熱方式の水分計では測定困難との常識があった。しかし、新しい技術を用いた加熱乾燥式水分計にて、最適加熱温度を180°C・測定モードを自動終了設定として測定を行なった結果、以下のデータが求められた。参考としてカール・フィッシャー方式での同一試料の測定結果を添付する。

使用機器	試料	加熱温度	水分率 % (n=5)			測定時間
			平均値	再現性	CV値(再現性/平均値)%	
加熱乾燥式	10g	180°C	0.298%	0.0045%	1.34%	6.8分×5
カールフィッシャー法	0.3g	180°C	0.307%	0.0065%	2.12%	約19分×5+α

Tab. 1

この測定結果から1%以下の微量水分測定分野にも、サンプル材質の特性により加熱乾燥式の使用が有効と考えられる。特に日常の簡便な管理手法として、有害な物質を使用せず、精度良く、熟練を必要とせず、また短時間で測定可能な管理手法であると判断できる。

5、まとめ

素材の管理をより正確に行ないたいとの市場要求は益々増加するものと考えられる。特に精度良く短時間で低コストに、なおかつ測定結果の妥当性が確認できる事は品質管理を目的とした計測業務には必然の状況となりつつある。新しい技術を採用した水分率測定機として、これらの市場ニーズに合致した加熱乾燥式水分計の技術が既に確立されている。

今後も計測器業界は、その責任として測定機器そのものの性能改善と測定結果の妥当性について公開し、社会への責務を果たしていくべきと思われる。また、このことが使用者に利便性を提供する具体的提案になると考えられ、新しい水分計が研究開発分野及び品質管理現場での計測業務改善の一助となる事を期待している。

参考文献1) 各種水分率の測定方法について：実用工業分析：松山裕 著 (財)省エネルギーセンター発行

以上