

炭・水・窒素自動元素分析装置

永田松三・村田富子

1. ま え が き

いままで 無機・有機化合物中の炭素・水素および窒素の分析法としては Pregl-Dumas 法として知られる乾式法の外 炭素・窒素については 試料を酸化分解したのちに容量法によって分析を行なう いわゆる湿式法が採用されてきた。もちろんこれらの方法は 日本工業規格 (JIS 法) に規定され一般的分析法として広く採用されている。しかし 以上の方法は分析に熟練を必要とし また試料の分析処理に時間がかかるため難点とされていた。

最近分析操作の自動化 迅速化 簡易化などの要望が大きくなり 機器分析も急速に発達してきた。元素分析法もこれらの要求を満足するために C・H・N 3 元素の自動元素分析装置が1962年頃よりパーキンエルマ社などで開発研究された。わが国でも1965年 柳本統一、日立などがこれを製品化し市販されるようになった。この方法は 試料を適当な助燃剤と共にヘリウム (He) 気流中で燃焼させ 炭素・水素および窒素など有機化合物を分解 ガス化して それぞれの熱伝導度検出器を通じて定量を行なうものである。

地質調査所でも 本装置の購入に当っては 最近試料における多様化の傾向を考慮に入れ 各研究分野の要望を十分に満足できる機種を検討を行なった。その結果 柳本製 MT500型 C・N 自動分析装置の改良を行なって 一応所期の目的を達することができた。

本装置のおもな特徴をあげると

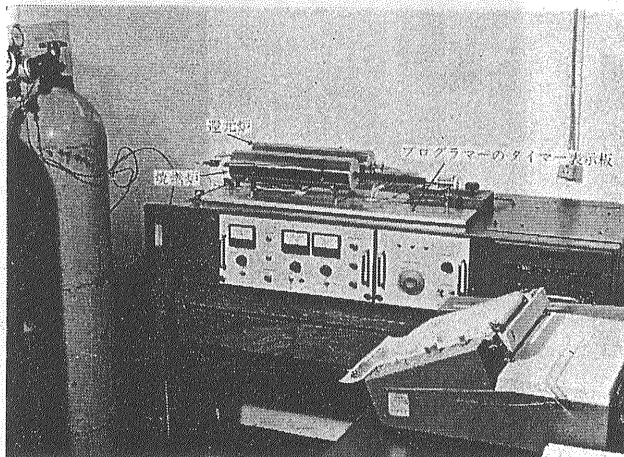
- 1) C・H・N 3 元素同時定量
- 2) 分析処理の迅速化 (1 試料は15分)
- 3) 試料採取量10~1,000mg
- 4) 燃焼温度1,200℃まで
- 5) 感度3段階切換えによる能率化
- 6) 精度は絶対誤差 0.3% 以内

などである。本装置を中心としてその測定の原理や構造など分析例について紹介をしたいと思う (写真①)。

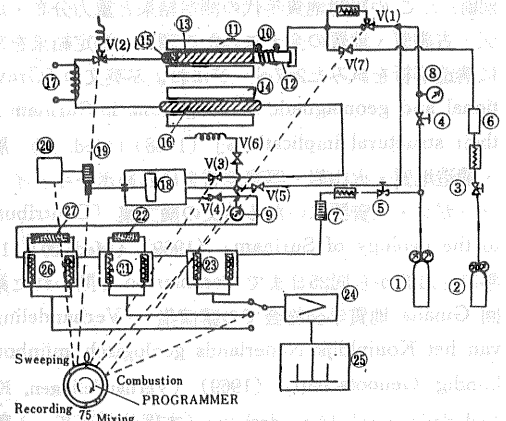
2. 本装置の原理

本装置の概要と測定系統の原理を第1図に示した。試料は燃焼を容易にするために助燃剤 (CuO 粉末) を試料と混合し 燃焼部導入口よりフラッシュヒーターの部分に試料ポートを入れる。ここで約3分間キャリアガス (He) によりポート内および燃焼管内の空気などの追い出しを行なう。この操作は プログラマーの掃引 (Sweeping) 区間内で行なわれる。

次に燃焼 (Combustion) 区間に入るとキャリアガスとともに O₂ ガスも同時に流入し フラッシュヒーター (900~1,200℃) により試料を加熱分解し 生成したガスは高温の酸化銅層 (約 850℃) を通過することにより



写真① MT-500S型 炭・水・窒素自動元素分析装置



- | | | |
|------------|---------------------------|-------------------------|
| 1. キャリアガス | 10. フラッシュヒーター | 18. ポンプ |
| 2. 酸素 | 11. 燃焼炉 | 19. ギア |
| 3. 酸素調圧バルブ | 12. 燃焼管 | 20. モーター |
| 4. 定圧バルブ | 13. 酸化銅層 | 21. 検出器 (C) |
| 5. 窒素調圧バルブ | 14. 還元炉 | 22. CO ₂ 吸収管 |
| 6. 酸素流量計 | 15. ハロゲン・イオウ除去剤 (スルフィックス) | 23. 検出器 (N) |
| 7. 窒素流量計 | 16. 還元銅層 | 24. 増幅器 |
| 8. 圧力計 | 17. 保温管 | 25. 記録計 |
| 9. ポンプ圧力計 | | 26. 検出器 (H) |
| | | 27. H ₂ O吸収管 |

第1図 原 理 図

CO₂ H₂O N₂ などになる さらに過じようの O₂ など
は還元銅層（約550℃）を通過させ除去される。

これと同時に 差動ポンプは 吸引を始め 次に拡散
（mixing）区間に入るとキャリアガスがポンプ内に導
入され その圧力が1.5~2.0kg/cm²になるまで加圧を続
けた後 ポンプ内のガス圧が大気圧と等しくなるように
外気に放出される。次に記録（Recording）区間に入
ると ポンプ内の希釈された混合ガスは一定速度で流出
をはじめ あらかじめ一定温度に保たれた3対の熱伝導
度検出器に一定の流速で流される この時の吸収前後に
おける熱伝導度差が各成分量に比例したシグナルとして
記録計に記録される。この場合熱伝導度検出器（H）
における混合ガスの組成は 次のようになる。

入口側 H₂O+CO₂+N₂+He
出口側 CO₂+N₂+He

したがって 出口側と入口側とでは H₂O の除去された
分の熱伝導度が入口側のセルフフィラメントを含むブリ
ジ回路から H₂O 濃度に対応する不平衡電気信号が得ら
れる。次に熱伝導度検出器（C）においては

入口側 CO₂+N₂+He
出口側 N₂+He

となり 同様にして 出口側と入口側とでは CO₂ガス
が除去された分の CO₂ 濃度に比例したシグナルが 記
録計に移し出される。次の熱伝導度検出器（N）にお
いては

入口側 N₂+He
出口側 He

となり 同様にして N₂ 濃度に比例したシグナルが記録
計に移し出される。

このようにして記録計に H₂O CO₂ N₂ の3元素の量
に応じたグラフを順次記録される。これらの操作はプ
ログラマーにより自動的に行なわれる。

3. 構造のあらまし

いままでは原理についてのべたが これらを作動する
ための装置のしくみは 次のようになっている。

本装置の機構は大別すると

1. 燃 焼 部
2. ポンプ機構部
3. 検 出 部

の3つからなっている。

イ 燃 焼 部

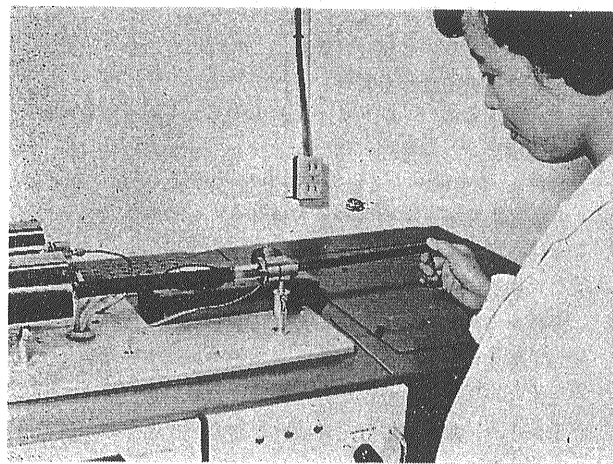
この部は 燃焼炉と還元炉とに別れており 試料はフ
ラッシュヒーター部での燃焼分解を行ない（写真②）燃
焼炉（約850℃）の部分は CuO（線状）をつめて分解ガス
を完全酸化させる。なお末端にはイオウ・ハロゲン類
を除くためスフィックス層がある。還元炉は燃焼炉
と同様に石英管を用い これに還元銅（線状）をつめて
分解ガス中の窒素酸化物や過じようの O₂ を取り除く。
炉は通常分析時に約550℃で行なう（写真③）。

ロ ポンプ機構部

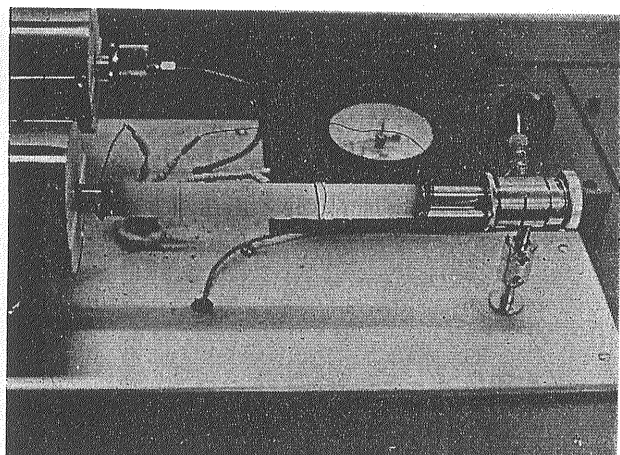
還元炉を通過した分解ガスはキャリアガスと一緒に
全量を差動ポンプ（容量500ml）内に吸引する。ポン
プ内の圧力は定圧バルブで通常1.5~2.0kg/cm²程度に過
じようの He ガスによって希釈される。このポンプは
恒温槽内に内蔵される。

ハ 検 出 部

H・C・Nの3個の熱伝導度検出器はポンプと同様に



写真② 試料ポートは燃焼管の右はしからそう入する



写真③ フラッシュヒーターを加熱して試料を分解する

恒温槽内にあって一定温度（約55℃）に保たれる（写真④）。差動ポンプより一定速度で流出された分解ガスはこの検出器に送り込まれ その中にはそれぞれ2対のフィラメントが内蔵されている。すなわち（H）の検出器の間には H_2O を取除くためにアンヒドロン（無水過塩素酸マグネシウム）をつめた吸接管を用い（C）の検出器の中間に CO_2 を取り除くソーダーアスベストと少量のアンヒドロンをつめた吸接管を用いる。また（N）の検出器は出口側にヘリウムガスが送られている。このようにガス組成が異なるため熱伝導度の差として記録計に検出される。

以上の構造部分はプログラマーの動作によっていずれも自動的に作動し 1周15分の周期で連続動作する。このプログラマーの時間の内容は 次のとおりである。

- | | | |
|-----------------|-------------------------------------|--|
| 燃 焼 (Combation) | 1～5分 | フラッシュヒーターの加熱と同時にポンプ吸込み |
| 拡 散 (Mixing) | 5～7 $\frac{1}{2}$ 分 | ポンプ圧を一定にし分解ガスをキャリアガスで希釈し大気圧と平衡するまで排気する |
| 記 録 (Recording) | 7 $\frac{1}{2}$ ～12 $\frac{1}{2}$ 分 | ポンプ押し出し熱電導度検出器に送り、記録計に検出する |
| 掃 引 (Sweeping) | 12 $\frac{1}{2}$ ～15分 | 流路洗浄 |

4. 分析の操作

分析機器を取り扱う上に最も望まれることは 操作が簡単で能率的であること しかも精度がすぐれていることなどである。本装置はこれらの条件をみたしたものである。次にこれの操作法について順を追ってのべてみることにしよう。

イ 準備操作

試料の分析を行なう前に準備操作として まずキャリアガスを通じながら加熱炉 還元炉を所定の温度に上げ同時に検出器などを内蔵する恒温槽を一定の温度に安定させる。その後 O_2 を通じながらプログラマーを働かして装置内 Sweeping 区間で十分に洗い Combution から Recording 区間までの操作を行なう。この時にブランクのベースシグナルとして記録計に記録されるこのシグナルが安定（通常2～3回）したことを確かめた後に次の操作にうつる。この操作の始めにあらかじめ各熱伝導度検出器のフィラメント電流値を一定の条件に決めておく必要がある。また キャリヤガスと O_2 の流速も一定に決めておく。

ロ 検量線の作成

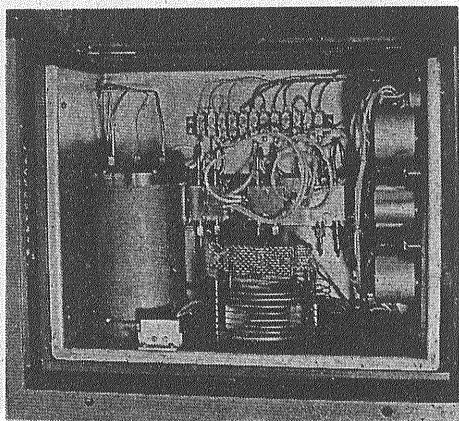
各成分（H・C・N）の定量を行なうには まずそれぞれの検出感度を求めておかねばならない。一般には既知組成の純物質 たとえば 馬尿酸 ($C_6H_5CONCH_2 \cdot COOH$) などを用いて行なわれる 秤量は10～40mg程度 (0.01mgまで読取り)で数回分析して検量線を作成する。

本装置の記録は棒グラフで指示されるため その読取りは高さ (mm) で測定され純物質の組成がわかっているため 各成分の高さに対する含量を求めておけばよいわけである。すなわち 記録された H・C・N の理論 mg を横軸にとり xH xC xN mm を縦軸にプロットする (第2図)。この検量線の勾配 F (mg/mm) を検出感度という。この検出感度は次の試料を分析するための計算基礎となる。

ハ 試料の分析

地質調査所で本装置を使って分析を行なう試料は現世たい積物（土壌類を含む）たい積岩（石炭類）変成岩および火成岩類など多くの種類にわたる。このために各成分の含有する割合が異なり 試料によってその採取量や燃焼温度なども考慮して行かねばならないことはもちろんである。たとえば 石炭類など大部分が有機物質で構成 (C含量60～90%) されている試料は10～50 mg採取し 岩石類のようにその含有量の少ない試料は200～1,000mg 程度の範囲で秤量を行なう。さらにこれらの各成分比に応じた感度切換えなど併用することによって 一層の測定感度を上げることが可能である。

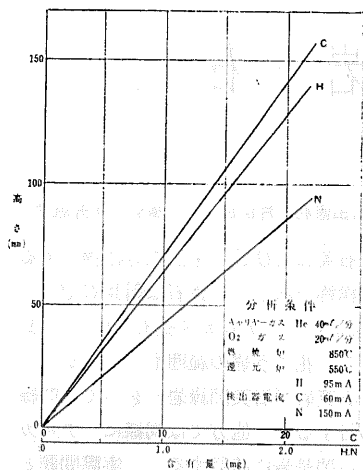
試料は一定量をポート (ニッケル製) に秤り 助燃剤 (CuO 粉末) を2～3 g 加えてよく混合して燃焼管内にそう入し 検量線作成の条件と同様にして記録シグナルを画かせる (第3図)。各成分の百分率を求めるには次の計算による。



写真④ 恒温槽内の熱電導度 検出器 (3対) と差動ポンプ (円筒)

第1表 本装置 (MT-500S型) と従来の分析法で行なった分析値の比較

| 試料品名 | 試料量 (mg) | 成分 | C・H・Nコーダー (MT-500S型) (%) | 従来の分析法 (%) | 偏差 (%) |
|---------------|----------|----|--------------------------|------------|--------|
| 常磐地区 頁岩 | 500 | H | — | — | — |
| | | C | 0.24 | 0.27 | -0.03 |
| | | N | 0.05 | 0.05 | ±0.00 |
| 沖縄本島 泥岩 | 500 | H | — | — | — |
| | | C | 1.76 | 1.70 | +0.06 |
| | | N | 0.08 | 0.07 | +0.01 |
| 穴道湖 湖泥 | 500 | H | 0.64 | 0.59 | +0.05 |
| | | C | 1.72 | 1.60 | +0.12 |
| | | N | 1.82 | 1.76 | +0.06 |
| ざくろ片岩 | 500 | H | 0.67 | 0.64 | +0.03 |
| | | C | 0.35 | 0.34 | +0.01 |
| | | N | 0.02 | — | — |
| 常磐炭田 褐炭 | 20 | H | 3.51 | 3.90 | -0.39 |
| | | C | 62.21 | 61.95 | +0.26 |
| | | N | 0.59 | 0.54 | +0.05 |
| 高島炭田 涯青炭 | 36 | H | 5.65 | 5.90 | -0.25 |
| | | C | 79.52 | 79.20 | +0.32 |
| | | N | 1.10 | 1.23 | -0.13 |
| コロンビア国 無煙炭 | 20 | H | 5.39 | 5.38 | +0.01 |
| | | C | 82.98 | 82.39 | +0.59 |
| | | N | 1.61 | 1.46 | +0.15 |



第2図 馬尿酸による検量線

$$H(\%) = FH \times \alpha H \times 100 / W$$

$$N(\%) = FN \times \alpha N \times 100 / W$$

F = 検出密度 (mg/mm)

W = 試料採取量 (mg)

$\alpha C = C$ の記録シグナルの長さ (mm)

$\alpha H = H$ の記録シグナルの長さ (mm)

$\alpha N = N$ の記録シグナルの長さ (mm)

$$C(\%) = FC \times \alpha C \times 100 / W$$

以上の分析法により 本装置で行なった各種試料の分析値と 従来の分析法 (JIS法を含む) で行なった分析値との比較を第1表に示した。

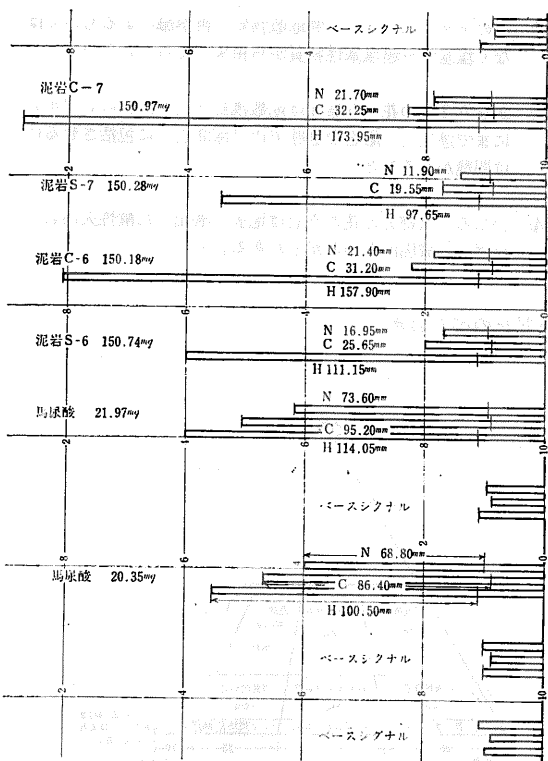
この分析結果から 従来の分析法による分析値と比較した場合その偏差が少なく 泥岩類は0.01~0.12% 石炭類0.01~0.59%位の誤差で測定される。また 1個の試料による繰り返し分析の結果も満足できる値が得られた。

6. むすび

本装置は昭和43年末購入以来分析法の確立とあわせて現在まで分析処理した個数は石炭類 たい積岩および岩石など約1,000個におよび これらの関係したグループのおもなものは沖縄天然ガス 海底地質および地球化学その他依頼分析など各分野の調査研究に使用された。

今後其本装置の利用は一層増大すると思われる しかしまだいくつかの問題点もあり これらの解決と今後なお一層精度の向上に努力して行きたい。

(筆者らは 技術部化学課)



第3図 試料分析の記録例