

# 高性能窒素・炭素測定装置 - スミグラフNCシリーズ -

(株)住化分析センター 科学機器事業部  
松井 精司  
中村 勝雄

## はじめに

有機物の構成元素である窒素、炭素、水素等は、その構造解析、物性評価のため、あるいは食品のタンパク質含量管理に代表される各種製造工程における品質・工程管理のための必須の基礎データである。また最近注目されているディーゼル排出粉塵、環境保全型有機肥料、土壌診断等の環境関連分野でも、炭素、窒素測定の実用性が増している。(株)住化分析センター(SCAS)では、住友化学工業(株)の分析技術を継承し、さらにSCASの新たな発想を加味した元素分析装置を製造し、「スミグラフ」として販売してきた。スミグラフには、各種の用途に最も適した機種を選択していただくために、成分・試料形態、測定領域の違いに対応して数種の機種がある。本稿では、窒素・炭素測定装置スミグラフNCシリーズを紹介させていただく。その代表機種の性能を第1表に示す。

第1表 スミグラフの主要機種

型式	NC-80	NC-900 ( / NCH-900 )	NC-1000
測定原理	酸素循環燃焼・TCDガスクロマトグラフ検出法		
測定成分	TN、TC	TN、TC (TN、TC、TH)	TN、TC
試料量	有機物	1 ~ 30mg	1mg ~ 約1g
	無機物	1 ~ 300mg	1 ~ 500mg (1 ~ 1000mg)
測定時間	N単独	4 ~ 5分	約10分
	NC同時	8 ~ 13分	15 ~ 20分
	(NCH同時)	-	(11 ~ 16分)
測定範囲	N	0.002 ~ 10.0mg	0.01 ~ 100mg
	C	0.0015 ~ 70.0mg	0.001 ~ 35.0mg (0.002 ~ 70.0mg)
	(H)	-	(0.005 ~ 1.0mg)
オートサンプラー	なし	40試料	20試料
操作方式	手動	全自動	全自動

注) ( )内は、NCH-900の仕様(その他はNC-900と共通)

## 1. 装置の概要と特長

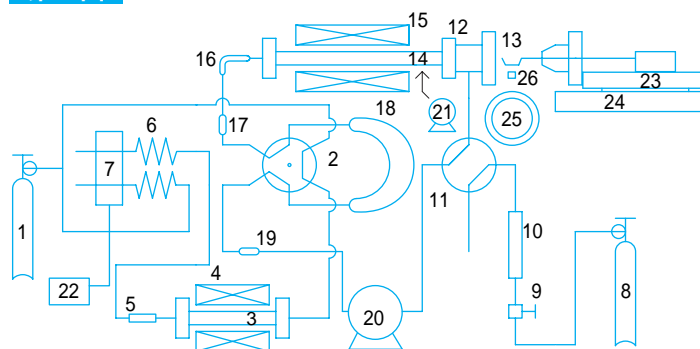
### (1) 測定原理

本装置は、固体および液体試料を酸化触媒の存在下で、助燃ガスとして酸素ガスを循環させながら熱分解・酸化した後、燃焼ガスの一部を分取し、窒素成分は窒素ガスに、炭素成分は二酸化炭素に変換し、TCDガスクロマトグラフで検出・定量するものである。第1図および第2図に本装置の外観および流路の概略を示す。

第1図 NC-900 外観



第2図 NC-900流路概略



- |              |              |               |
|--------------|--------------|---------------|
| 1: ヘリウムボンベ   | 10: 流量計      | 19: 第二フィルター管  |
| 2: ディテクターバルブ | 11: リアクターバルブ | 20: 循環ポンプ     |
| 3: 還元管       | 12: 試料導入口    | 21: 空冷ポンプ     |
| 4: 還元炉       | 13: ポート保持棒   | 22: データ処理器    |
| 5: ガス吸収管     | 14: 反応管      | 23: 試料挿入シリンダー |
| 6: 分離カラム     | 15: 反応炉      | 24: 試料導入シリンダー |
| 7: TCD       | 16: 燃焼確認管    | 25: サンプルトレイ   |
| 8: 酸素ボンベ     | 17: 第一フィルター管 | 26: リフト       |
| 9: 酸素流量制御弁   | 18: 計量管      |               |

(2) スミグラフNCシリーズの特長

スミグラフNCシリーズは、前述のような新規な測定原理により、従来装置にはない優れた多くの特長を有している。

- ① 従来の元素分析装置のほとんどは、試料部から検出器までガスの流れが一方通行であり、助燃ガスと試料との接触反応が1回である。それに対してスミグラフでは循環燃焼を採用しているため、助燃ガスと試料の接触反応回数を任意に設定でき、難分解・難燃性の試料に対しても広く適用できる。
- ② 従来装置は、反応生成ガスの全量が検出器まで流通するため、各種吸収剤等をきわめて多量に消費する。これに対してスミグラフは、反応生成ガスの一部を分取して処理し、検出器へ導入するため、消耗が極めて少く経済的である。また、消耗品の交換等の保守のために装置を停止する時間が短縮され、高い稼働率が維持できる。
- ③ 機器分析のほかに湿式分解法によって窒素測定(ケルダール法)や炭素測定(チューリン法)が行われているが、湿式分解法では分解時に硫酸ミスト等が発生し、分析者に対する安全対策や環境対策が必要である。スミグラフではこのような問題は発生しない。また、危険な廃液が出ることもなく、環境面での測定以外の作業が大幅に軽減される。
- ④ 試料を比較的少量で測定できる機種(NC-80、NC-900、NCH-900：1～50mg)と多量の試料を測定できる機種(NC-1000：Max.1g)があり、目的に応じて機種を選定できる。
- ⑤ 通常の測定では、燃焼は1～2分で終了

し、全測定時間はN、C同時測定で9～14分、N単独測定で5～6分と極めて迅速である。(NC-900)

- ⑥ 固体試料はもとより、溶液試料も簡便に測定できる。特にNC-1000では、有機物試料量を約1gまで測定に供することができるため、試料の偏りの影響を軽減でき、不均一試料でも試料の前処理を簡素化できる。

2. 測定例

(1) 直線性

第3図に、元素分析用標準試薬アセトアニリドを使用した場合の検量線の例を示す。窒素、炭素ともきわめて良好な直線性が確認される。

(2) 試薬の測定例

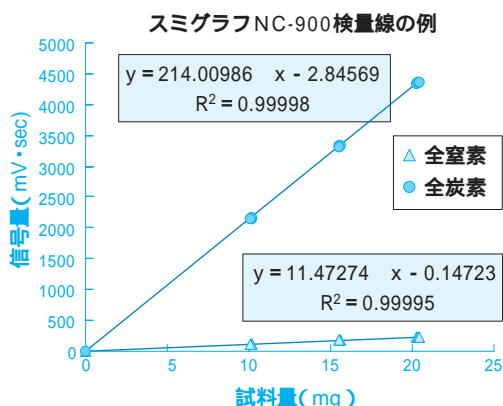
第2表に、市販されている元素分析用標準試薬を、アセトアニリドを基準として測定した結果を示す。

第2表 NC-900による標準試薬の窒素炭素測定例

試薬名	分子式	窒素測定結果(W/W%)				炭素測定結果(W/W%)			
		理論値	測定値	平均値	CV	理論値	測定値	平均値	CV
アンチピリン	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	14.88	14.88 14.90 14.87	14.88 (100.0)	0.10	70.19	70.03 70.13 70.00	70.05 (99.8)	0.10
フェナセチン	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	7.82	7.79 7.81 7.78	7.79 (99.6)	0.20	67.02	66.98 67.08 66.84	66.97 (99.9)	0.18
8-ヒドロキシキノリン	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	9.65	9.59 9.60 9.60	9.6 (99.5)	0.06	74.47	74.10 74.14 74.08	74.11 (99.5)	0.04
p-ニトロアニリン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20.28	20.10 20.07 20.07	20.08 (99.0)	0.35	52.17	51.82 52.05 52.03	51.97 (99.6)	0.25
ニコチン酸	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	11.38	11.41 11.43 11.44	11.43 (100.4)	0.13	58.54	58.69 58.80 58.84	58.78 (100.4)	0.13
スルファニルアミド	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	16.27	16.20 16.18 16.21	16.2 (99.6)	0.09	41.85	41.71 41.69 41.76	41.72 (99.7)	0.09
スルファチアゾール	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	16.46	16.50 16.57 16.51	16.53 (100.4)	0.23	42.34	42.23 42.40 42.27	42.3 (99.9)	0.21
m-ジニトロクロルベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> Cl	8.89	8.80 8.79 8.85	8.81 (99.1)	0.36	45.74	45.68 45.65 45.71	45.68 (99.9)	0.07
p-フルオロ安息香酸	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> F	-	- - -	-	-	60.01	59.95 59.97 59.75	59.89 (99.8)	0.20
アントラセン	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	-	- - -	-	-	94.34	94.92 94.48 94.73	94.71 (100.4)	0.23

注) 平均値欄の( )内は、理論値に対する回収率を示す。

第3図 検量線の直線性



測定結果は、窒素含有、窒素不含、含ハロゲン、含イオウの各化合物について化合形態に関係なく、いずれも理論値に対して $100 \pm 1\%$ 以内で、かつ再現性もCV0.3%レベル以下で、精度、再現性ともに良好な結果が確認できる。

(3) 各種分野における適用例

第3表に、各種分野における試料の測定例を示す。表に例示したごとく、きわめて広範な領域の試料に適用できるものであるが、特長的な例を紹介する。

① 含フッ素化合物

一般にフッ素を含む有機化合物の機器分析は、フッ素含量が比較的低い試料にしか適用できないとされている。例えば、PTFEのようなフッ素樹脂中の炭素含量測定の場合には、CF<sub>4</sub>の生成のため理論値との乖離が大きくなる。スミグラフでは、新規な測定法を導入し、第3表に例示したごとく、理論値に近い良好な測定値が得られている。(特許出願中)

② 大容量

有機元素分析装置は、一般的に極微量の試料量に対応できるよう設計されている為、不均一系試料に

対しては適用が困難となる。SCASでは、廃棄物等の環境関連試料、植物体・土壌等の農業関連試料、さらには、医薬研究に関連する動物の排泄物試料等の不均一試料を対象としてNC-1000を販売している。第3表に例示したごとく、動物排泄物、米、土壌等で再現性の良好な測定値が得られている。(特許出願中)

① 環境

最近、発ガン性の疑いから、ディーゼルエンジンから排出される粉塵中の炭素測定の必要性が高まっている。第3表では、全炭素の測定例を示しているが、有機炭素と元素炭素および炭酸塩炭素に分離定量することが求められている。各研究機関では、温度条件を変えることによって分離定量を定義しようとする動きがあり、スミグラフではこのようなニーズにも簡便に対応できるものである。

一方、海域や湖沼域でも富栄養化対策の研究の一環として浮遊有機物の窒素・炭素の測定が行われているが、スミグラフNCシリーズは十分な性能を発揮し、これらの研究に貢献している。

第3表 各種分野における試料測定例

分野	試料	試料量	TN 測定値(%)		TC 測定値(%)		測定機種	備考
			平均値	CV	平均値	CV		
工業製品	フッ素樹脂(PTFE)	2mg			24.03	0.06	NC-900	理論値：24.02%
	フェノール系ポリマー	20mg	4.762	0.19	74.01	0.10	NC-900	N系硬化剤含量管理
	AS樹脂	20mg	7.192	0.51	85.32	0.08	NC-900	結合アクリロニトリル管理
	生ゴム	15mg	0.112	0.51	88.42	0.71	NC-900	残留タンパク測定
	ニトリルゴム	20mg	10.52	0.42			NC-900	結合アクリロニトリル管理
	炭素繊維	10mg	4.98	0.20	94.91	0.10	NC-900	焼成度管理
	ガラスクロス	200mg	0.007	0.0	0.034	0.0	NC-900	微量C管理
薬品	動物排泄物	1g	3.566	0.20	36.52	0.14	NC-1000	薬物代謝研究
	合成医薬原料	20mg	8.359	0.34	46.91	0.60	NC-900	含イオウ化合物
	血液製剤	20 μL	0.512	0.70			NC-900	成分検査
食品	精米(粒)	1g	0.921	2.12			NC-1000	食味研究
	玄米(粒)	1g	1.300	1.08			NC-1000	食味研究
	小麦(粒)	1g	1.937	1.16			NC-1000	タンパク質管理
	大豆(粗粉)	1g	5.652	0.14			NC-1000	"
	濃口醤油	40 μL	1.635	0.24			NC-900	製造工程管理
	薄口醤油	"	1.216	0.28			NC-900	"
	ビール	200 μL	452 mg/L	0.76			NC-900	製品品質管理
	発泡酒	"	201 mg/L	0.55			NC-900	"
環境	大気浮遊粉塵		5.5 μg/m <sup>3</sup>		12.2 μg/m <sup>3</sup>		NC-900	ハイボリュームサンプラー
	雨水中粒子状物質		27.2 μg/L		765.0 μg/L		NC-900	石英ろ紙捕集
	海水浮遊物(表層)		314 μg/L		2480 μg/L		NC-900	"
	同上(底層)		162 μg/L		856 μg/L		NC-900	"
農林畜産	砂丘未熟土	3.2g	0.013	4.56	0.050	4.00	NC-1000	2mmふるい通過
	黒塵土	1.5g	0.470	1.23	6.561	1.36	NC-1000	2mmふるい通過
	配合飼料	1g	3.784	0.36	40.43	0.16	NC-1000	飼育管理

おわりに

スミグラフNCシリーズは、多様な分野の試料を、精度良く、迅速に測定できる装置であり、広く皆様方のお役に立てるものと確信している。今後も更なる性能向上を目指し開発を進めると共に、さらに安価に提供出来るよう日々開発に努める。

お客様のニーズにきめ細かく対応した改良開発を積み重ねて行きたいと考えている。