

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-70134  
(P2008-70134A)

(43) 公開日 平成20年3月27日(2008.3.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
GO1N 31/00 (2006.01)	GO1N 31/00 Y	2GO41
GO1N 31/12 (2006.01)	GO1N 31/00 D	2GO42
GO1N 27/62 (2006.01)	GO1N 31/00 F	
	GO1N 31/12 A	
	GO1N 27/62 V	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-246547 (P2006-246547)  
(22) 出願日 平成18年9月12日(2006.9.12)

(71) 出願人 504194878  
独立行政法人海洋研究開発機構  
神奈川県横須賀市夏島町2番地15  
(71) 出願人 504132272  
国立大学法人京都大学  
京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
(74) 代理人 100064414  
弁理士 磯野 道造  
(74) 代理人 100111545  
弁理士 多田 悦夫  
(72) 発明者 小川 奈々子  
神奈川県横須賀市夏島町2番地15  
独立行政法人海洋研究開発機構内

最終頁に続く

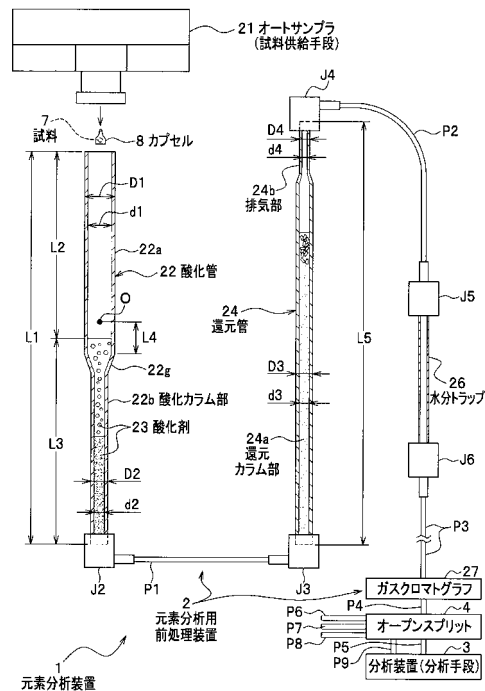
(54) 【発明の名称】 元素分析用前処理装置

(57) 【要約】

【課題】 元素分析装置における炭素・窒素安定同位体比等の検出能力を向上させることができる元素分析用前処理装置を提供すること。

【解決手段】 元素分析用前処理装置2は、試料中の元素を分析装置3で分析する測定用の測定ガスを生成するための装置であり、試料を供給するオートサンプラ21と、反応ガスを供給するための酸素ガスボンベ5と、試料を酸素ガスボンベ5から供給された反応ガスによって燃焼させてガス化させる燃焼部22aと、この燃焼部22aの下流側に形成され酸化剤23を入れた酸化カラム部22bとを有する酸化管22と、試料ガスを還元させる還元剤25を入れた還元管24と、を備えている。酸化管22は、燃焼部22aの流路断面積S1を酸化カラム部22bの下流部22dの流路断面積S2より大きく形成している。還元管24は、流路断面積S3を燃焼部22aの流路断面積S1より小さく形成している。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

試料供給手段から供給された試料を、反応ガス供給手段から供給された反応ガスにより燃焼炉内において燃焼させてガス化することで試料ガスを生成し、さらに、この試料ガスを管内の酸化剤で酸化させるための酸化管と、

この酸化管に接続され当該酸化管内で酸化した前記試料ガスのうち二酸化窒素を前記燃焼炉内において窒素ガスに還元させる還元剤を入れた還元管と、

この還元された試料ガスを分析用成分の測定ガスに分離して所定の時間間隔で分析手段に供給するガスクロマトグラフと、

を備えて、前記測定ガス中の元素を分析する前記分析手段に、前記ガスクロマトグラフで生成した前記測定ガスをオープンスプリットを介して供給する元素分析用前処理装置において、

前記酸化管は、前記試料が前記反応ガスによって燃焼される燃焼部と、この燃焼部の下流側に形成され前記酸化剤が充填された酸化カラム部とを有すると共に、

下流側よりも大きく形成された上流側の流路断面積でなる大径部と、この大径部より下流側に形成され前記上流側の流路断面積より小さい流路断面積でなる小径部と、を有することを特徴とする元素分析用前処理装置。

**【請求項 2】**

前記還元管は、流路断面積を前記燃焼部の流路断面積より小さく形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の元素分析用前処理装置。

**【請求項 3】**

前記還元管は、前記還元剤が充填され前記試料ガスが導入される還元カラム部と、

この還元カラム部の下流側に形成され当該還元カラム部で還元された前記試料ガスを導出する排気部と、を有すると共に、

この排気部の前記燃焼炉外における流路断面積を前記還元カラム部の流路断面積より小さく形成したことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の元素分析用前処理装置。

**【請求項 4】**

前記酸化カラム部は、前記大径部の下流部位から前記小径部にわたって設けられていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の元素分析用前処理装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば、超微量な試料における炭素と窒素の安定同位体比を測定する安定同位体比測定装置や、各元素成分の質量を分析する質量分析装置等の元素分析装置で使用する分析用成分の測定ガスを生成するための前処理を行う元素分析用前処理装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、海底に堆積している堆積物や、プランクトン等の動植物は、それらの物質に含有されている有機炭素・窒素の安定同位体比を測定することによって、過去の地球環境変動の推定および未来の予測や、物質循環の解明や、動植物の生成経路や、生物の栄養状態等を知ることができる。また、そのための炭素・窒素安定同位体比測定装置等の元素分析装置の開発も行われている。炭素・窒素安定同位体比測定装置は、試料である物質の炭素・窒素安定同位体比等を測定する質量分析装置と、その試料の前処理装置として、酸化管と還元管とを有する元素分析計と、を備えて構成されている（例えば、特許文献 1 参照）。

**【0003】**

図 6 は、従来の元素分析用前処理装置の設置状態を示す元素分析装置の概略図である。

図 6 に示す元素分析装置 100 は、試料の炭素・窒素の安定同位体比の測定、および、各元素成分の質量分析を行う装置である。この元素分析装置 100 は、試料を試料ガスにガス化するための燃焼酸化・還元・ガス分離システム（以下「元素分析用前処理装置」と

10

20

30

40

50

いう) 200と、その試料ガスを各分析用成分のガスに分離した測定ガスと各分析成分の標準ガスとキャリアガスとを供給するオープンスプリット300と、炭素と窒素の安定同位体比の測定または各元素成分の質量分析を行う分析装置400と、から主に構成されている。

#### 【0004】

元素分析用前処理装置200は、試料を高温で燃焼させて試料ガスにし、この試料ガスをキャリアガスで搬送させて酸化、還元、水分の除去を行った後に、炭酸ガスと窒素ガスとに分離する装置であり、元素分析計とも言われている。この元素分析用前処理装置200は、錫箔製のカプセルに入れた試料を順次に供給するオートサンプラ210と、このオートサンプラ210から投入された試料を包んだ錫(カプセル)と酸素とを反応させて燃焼して試料ガスを生成(ガス化)し、かつこの試料ガスを酸化剤230で酸化させる酸化カラム部を有する酸化管220と、この酸化管220から供給された試料ガスを還元剤250で還元させる還元カラム部を有する還元管240と、この還元管240から出た試料ガス中の水分を除去する水分トラップ260と、水分トラップ260を通過した試料ガスを窒素ガス(測定ガス)と炭酸ガス(測定ガス)との成分に順次に分離するガスクロマトグラフ270と、を主に構成されている。前記酸化管220および還元管240は、図6に示すように、寸胴な円筒状の石英管からなり、両者とも略同じものを使用している。

10

#### 【0005】

オープンスプリット(インタフェイス)300は、ガスクロマトグラフ270で試料ガス(混合ガス)を窒素ガスと炭酸ガスとの成分に分離した測定ガスと、キャリアガスとしてのヘリウムガスと、安定同位体比が既知で検査基準となる標準窒素ガスおよび標準炭酸ガスとを交互に分析装置400に供給する装置である。

20

#### 【0006】

分析装置400は、炭酸ガスと窒素ガスとに分離された測定ガスを、標準窒素ガスおよび標準炭酸ガスとに対比させて交互に所定回数繰り返して炭素と窒素の安定同位体比を測定する炭素・窒素安定同位体比測定装置、あるいは測定ガスの各成分の質量分析を行う質量分析装置である。

【特許文献1】特公平3-15984号公報(第1図)

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

30

#### 【0007】

しかしながら、前記特許文献1に記載されたような元素分析用前処理装置200は、超微量な試料を直径2~3mm程度の錫箔製のカプセルに入れてオートサンプラから酸化管に投入しているが、試料の重さが約50mg以上のものでなければ、元素分析装置100で炭素・窒素安定同位体比を測定できないという問題点があった。

#### 【0008】

このような元素分析装置100では、試料が少量の場合、分析装置400で検出される炭素成分および窒素成分の検出強度(ガス量)が弱く、応答曲線(クロマトグラム)も小さく表れるため、炭素・窒素安定同位体比の精密な測定が不可能であるという問題点があった。

40

#### 【0009】

一般に有機物では、窒素：炭素比が1：10程度であり、窒素の割合が少なくなっている。このように有機物の試料の成分を測定する場合、試料が少量のときには、特に窒素が少ないため、元素分析装置100で炭素・窒素安定同位体比を測定したくても測定することができないケースが多かった。

一方、窒素の量を補うために試料の量を多くした場合には、試料が酸化管内で燃焼せず、ガス化できないという問題点があり、元素分析装置100で測定できる範囲に限界があった。

#### 【0010】

そこで、本発明は、前記問題点に鑑み創案されたものであり、元素分析装置における元

50

素成分の分析能力を向上させることができる元素分析用前処理装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するために、請求項1に記載の元素分析用前処理装置は、試料供給手段から供給された試料を、反応ガス供給手段から供給された反応ガスにより燃焼炉内において燃焼させてガス化することで試料ガスを生成し、さらに、この試料ガスを管内の酸化剤で酸化させるための酸化管と、この酸化管に接続され当該酸化管内で酸化した前記試料ガスを前記燃焼炉内において還元させる還元剤を入れた還元管と、この還元された試料ガスを分析用成分の測定ガスに分離して所定の時間間隔で分析手段に供給するガスクロマトグラフと、を備えて、前記測定ガス中の元素を分析する前記分析手段に、前記ガスクロマトグラフで生成した前記測定ガスをオープンスプリットを介して供給する元素分析用前処理装置において、前記酸化管は、前記試料が前記反応ガスによって燃焼される燃焼部と、この燃焼部の下流側に形成され前記酸化剤が充填された酸化カラム部とを有すると共に、下流側よりも大きく形成された上流側の流路断面積でなる大径部と、この大径部より下流側に形成され前記上流側の流路断面積より小さい流路断面積でなる小径部と、を有することを特徴とする。

10

【0012】

かかる構成によれば、酸化管は、燃焼部の流路断面積が、酸化カラム部の下流部の流路断面積より大きく形成されている。これにより、元素分析用前処理装置は、試料ガスの流れが燃焼部から酸化カラム部を通過して下流側に流れる流れが良好になるため、試料の分析残渣の累積による1カラム当たりの分析可能な分析試料総数の減少を防ぐと共に、試料等の酸化反応による温度上昇のカラム流路（酸化カラム部）に及ぼす影響を極力小さくすることが可能となる。

20

その結果、微量試料の炭素・窒素の安定同位体比の測定や、各元素成分の質量分析等を行う場合であっても、従来の前処理装置を使用した場合と比較して元素（炭素および窒素）成分の検出強度と時間との応答曲線（クロマトグラム）が大きく現れて元素成分を正確に分析できるようになる（図3および図4参照）。

【0013】

請求項2に記載の元素分析用前処理装置は、請求項1に記載の元素分析用前処理装置であって、前記還元管は、流路断面積を前記燃焼部の流路断面積より小さく形成したことを特徴とする。

30

【0014】

かかる構成によれば、還元管の流路断面積が、燃焼部の流路断面積より小さく形成されたことにより、還元管内における拡散口を減少することが可能となる。

【0015】

請求項3に記載の元素分析用前処理装置は、請求項1または請求項2に記載の元素分析用前処理装置であって、前記還元管は、前記還元剤が充填され前記試料ガスが導入される還元カラム部と、この還元カラム部の下流側に形成され当該還元カラム部で還元された前記試料ガスを導出する排気部と、を有すると共に、この排気部の前記燃焼炉外における流路断面積を前記還元カラム部の流路断面積より小さく形成したことを特徴とする。

40

【0016】

かかる構成によれば、還元管の下流側に形成された排気部の流路断面積を上流側の還元カラム部の流路断面積より小さく形成したことによって、還元管内におけるエネルギーロスとしての拡散口をさらに小さくするが可能となる。

【0017】

請求項4に記載の元素分析用前処理装置は、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の元素分析用前処理装置であって、前記酸化カラム部は、前記大径部の下流部位から前記小径部にわたって設けられていることを特徴とする。

【0018】

50

かかる構成によれば、酸化管において、酸化剤が充填された酸化カラム部は、燃焼部がある上流側の径部の下流部位から小径部がある下流側にわたって設けられていることより、燃焼部での燃焼反応による圧力が大径部にある酸化剤の上面で受け止められる。さらに、酸化剤の上面に蓄積される試料の燃えカスが溜まる部分の面積が広がるので、燃えカスが酸化剤に目詰まりすることが減少されるため、燃焼部内の試料ガスが、酸化カラム部の下流側へスムーズに流れるように維持することができる。このため、酸化カラム部より下流側に及ぼされる燃焼反応による影響を小さくできると共に、燃焼反応によって酸化管が受ける腐食を抑制することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明の請求項1に係る元素分析用前処理装置によれば、酸化管おける燃焼部の流路断面積を下流部の酸化カラム部の流路断面積より大きく形成したことによって、炭素および窒素等の元素の検出能力が向上されて、微量の試料であっても炭素・窒素の安定同位体比の測定や、各元素成分の質量分析等を正確に行うことができる。

【0020】

本発明の請求項2に係る元素分析用前処理装置によれば、還元管の流路断面積を燃焼部の流路断面積より小さくすることにより、還元管内における拡散口スを減少させて、元素の検出強度が強くなるようにすることができる。その結果、今まで分析装置で元素分析が不可能だった微量な試料の元素分析が可能となる。

【0021】

本発明の請求項3に係る元素分析用前処理装置によれば、還元管内における拡散口スを小さくして、元素の分析能力を向上させた炭素・窒素安定同位体比測定装置等に使用される元素分析用前処理装置を提供することができる。

【0022】

本発明の請求項4に係る元素分析用前処理装置によれば、燃焼反応による温度上昇のカラム流路に及ぼす影響を小さくすることが可能となるため、微量の試料であっても、元素の分析を正確に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

次に、本発明の実施形態に係る元素分析用前処理装置を図1～図4を参照して説明する。

図1は、本発明の元素分析用前処理装置および元素分析装置を示す斜視図である。図2は、本発明の元素分析用前処理装置における配管の接続関係を示すブロック図である。

【0024】

試料およびカプセルの説明

元素分析装置1を説明する前に、まず、試料7について説明する。

試料7(図2参照)は、例えば、海底に堆積している堆積物や、プランクトン等の動植物からなる超微量な自然界の物質(有機化合物)であり、炭素( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ )と窒素( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ )とを含んでいる。その試料7は、重さが50mg程度の小さなものからなり、カプセル(サンプルコンテナともいう)8内に封入される。

そのカプセル8(図2参照)は、試料7を入れて包み込むようにして封入するための容器であり、例えば、外径が5mm、高さが9mmの底付円筒形状の容器からなる。このカプセル8は、酸素と反応して高温下で試料7を燃焼させるため、錫箔で形成されている。

【0025】

元素分析装置の構成

図1に示す元素分析装置1は、微量の試料7中に含まれている元素を分析する装置であり、例えば、質量分析装置や炭素・窒素安定同位体比測定装置等である。以下、元素分析装置1として、炭素・窒素安定同位体比測定装置の場合を例に挙げて説明する。

【0026】

元素分析装置1は、例えば、微量の試料7から生成される炭素( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ )およ

10

20

30

40

50

び窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) について、炭素・窒素安定同位体比を測定するための測定装置である。この元素分析装置 1 は、試料 7 を各分析用成分の測定ガス (基体試料) にガス化するための元素分析用前処理装置 2 と、ガス化された試料 7 を元素分析するための成分の測定ガスに分離するオープンスプリット 4 と、その測定ガスの元素成分を分析する分析装置 (分析手段) 3 と、から主に構成されている。

#### 【0027】

##### 元素分析用前処理装置の構成

図 1 に示す元素分析用前処理装置 2 は、超微量な試料 7 (図 2 参照) における炭素・窒素安定同位体比を分析装置 3 で分析する前の試料 7 の前処理を行う装置である。言い換えると、元素分析用前処理装置 2 において、試料中に含まれる元素 (C, N) の安定同位体比を分析装置 3 で測定するためには、予めそれぞれの元素が気体 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) になっている必要があり、そのために、試料 7 をガス化させる装置である。さらに、詳述すると、元素分析用前処理装置 2 は、試料 7 を燃焼させてガス化し、このガス化した試料ガス ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) を酸化させ、一部還元し、水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を除去した後、その試料ガス ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) を二酸化炭素ガス ( $\text{CO}_2$ ) と窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) との成分に分離してガスクロマトグラフ 27 とオープンスプリット 4 を介して分析装置 3 に送る装置であって、いわゆるフラッシュ式元素分析計である。

10

#### 【0028】

この元素分析用前処理装置 2 は、試料 7 を供給するオートサンプラ (試料供給手段) 21 と、試料 7 を燃焼させるための酸素 (反応ガス) を供給するための酸素ガスボンベ (反応ガス供給手段) 5 と、オートサンプラ 21 から供給されて錫 (Sn) 製のカプセル 8 に包まれた試料 7 を酸素と反応させることにより、燃焼炉 9 内において、燃焼させて試料ガス ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) にガス化させる燃焼部 22a と、この燃焼部 22a の下流側に形成され試料ガスを酸化させる酸化剤 23 を充填された酸化カラム部 22b とを有する酸化管 22 と、この酸化管 22 内で酸化した試料ガスを、燃焼炉 9 内において、一部還元 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) させる還元管 24 と、この還元管 24 を通過した試料ガス中の水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を除去する水分トラップ 26 と、この水分トラップ 26 を通過した試料ガスを測定用の測定ガス ( $\text{CO}_2$ ), ( $\text{N}_2$ ) の成分に分離するガスクロマトグラフ 27 と、を備えている。

20

#### 【0029】

##### < オートサンプラ (試料供給手段) の構成 >

オートサンプラ 21 は、カプセル 8 (図 2 参照) で包んだ試料 7 を、酸化触媒によって約 1050 に保持された燃焼炉 9 内の酸化管 22 の燃焼部 22a の上端開口部内に間欠的に連続して落下させて供給する自動供給装置である。このオートサンプラ 21 には、百数十個の試料 7 をセットして 1 個ずつ順番に酸化管 22 に供給させることができるようになっている。

30

オートサンプラ 21 によって酸化管 22 に供給される試料 7 は、小さな錫箔製の缶形状からなるカプセル 8 内に封入された状態で酸化管 22 の上流部 22c 内に落下されるようになっている。なお、このオートサンプラ 21 では、酸化管 22 での燃焼状態を確認するための覗き窓 (図示せず) が設けられている。また、オートサンプラ 21 は、手動式のものであっても構わない。

40

#### 【0030】

オートサンプラ 21 と、酸化管 22 との間には、オートサンプラ 21 と酸化管 22 と接続するためのステンレス製の酸化管上流継手 J1 が設置されている。この酸化管上流継手 J1 には、カプセル 8 の錫と反応させるための酸素が充填された酸素ガスボンベ 5 に連通して酸素を供給する酸素供給管 51 と、キャリアガスボンベ 6 に連通して一定流量のキャリアガスを供給するキャリアガス供給管 61 と、が接続されている。

#### 【0031】

##### 酸素ガスボンベ (反応ガス供給手段) の構成

酸素ガスボンベ (反応ガス供給手段) 5 は、試料 7 を燃焼させるための純酸素 (反応ガ

50

ス)を充填して、試料7の燃焼に必要な最適量の酸素を酸素供給管51を介して酸化管22の上流部22cに供給するためのポンペである。

【0032】

キャリアガスポンペ6は、キャリアガスとしてのヘリウム(He)が充填されたポンペであり、キャリアガス流量を一定にして送ることにより、試料7を連続して測定しても高いデータが得られるようにしている。なお、キャリアガスは、ヘリウム(He)以外のアルゴン(Ar)等の不活性ガスでも構わない。

【0033】

燃焼炉の構成

燃焼炉9は、酸化管22と還元管24とを加熱して高温の状態に保持するための炉である。この燃焼炉9内には、酸化管22と還元管24とが略U字状に配置されている。

10

【0034】

<酸化管の構成>

前記酸化管22は、投入されたカプセル8の錫を酸素供給管51からの酸素に反応させて試料7を完全燃焼させ、この燃焼で得られた試料ガスを、充填した酸化剤23を通過させることで酸化させる管である。この酸化管22は、下流部22d側が小径な段差を有する石英の透明な円筒管からなる。酸化管22では、燃焼時(酸化反応時)に約1800まで高温になるため、試料7が有機物でも無機物でも完全に燃焼するようになっている。この酸化管22は、上流部22c側に配設されカプセル8の錫と酸素とを反応させて燃焼させる燃焼部22aと、この燃焼部22aの下流部22d側に配設され燃焼部22aで発生した燃焼ガスを酸化させる酸化剤23が入っている酸化カラム部22bと、を有している。なお、酸化管22の燃焼部22aで燃焼した試料7は、燃焼ガスとなって酸化カラム部22b側に送られ、酸化剤23上に残った燃えカスが所定期間毎に酸化管22から取り除かれる。

20

【0035】

酸化管22は、下流側よりも大きく形成された上流側の流路断面積S1でなる大径部22eと、この大径部22eより下流側に形成され上流側の流路断面積S1より小さい流路断面積S2でなる小径部22fと、を有している。酸化カラム部22bは、大径部22eの下流部位から小径部22fにわたって設けられて、酸化剤23が充填されている。酸化管22において、上流部22c側に形成され燃焼部22aと酸化カラム部22bの上流側

30

は、流路断面積S1の大きい大径部22eからなり、この大径部22eより下流側に形成され酸化カラム部22bの下流部22dは、流路断面積S2の小さい小径部22fからなる。

酸化管22内において、大径部22eと小径部22fとは、内径が一定な円筒状に形成されている。そして、大径部22eと小径部22fとの間には、下流側に向かって徐々に径が細くなっているテーパ部22gが形成されている。

【0036】

酸化管22の上流側の端部には、酸化管上流継手J1が設置され、酸化管22の下流側の端部には、ステンレス製の酸化管下流継手J2が設置されている。その酸化管下流継手J2には、還元管24の上流側の端部に設置されたステンレス製の還元管上流継手J3に

40

【0037】

次に、図2を参照して酸化管22の各部の寸法の一例を説明する。

酸化管22は、例えば、長さL1が450mmで、燃焼部22aの長さL2が260mmで、酸化カラム部22bの長さL3が190mmで、厚さが2mmのものから形成されている。燃焼部22aは、例えば、外径D1が18mmで、内径d1が14mmに形成されている。酸化カラム部22bは、例えば、外径D2が10mmで、内径d2が6mmに形成されている。そして、燃焼部22a内で燃焼する燃焼中心Oからテーパ部22gまでの長さL4が約20mmになるように、酸化剤23が酸化管22内に設けられている。

【0038】

50

### < 酸化剤の構成 >

図 2 に示す酸化剤 2 3 は、燃焼ガスを酸化させるための酸化触媒であり、酸化管 2 2 の下流部 2 2 d 側の酸化カラム部 2 2 b に配置されている。この酸化剤 2 3 は、例えば、酸化カラム部 2 2 b の上側に配置され粒径が 1 ~ 2 mm の粒状の酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 2 3 a と、酸化カラム部 2 2 b の下側に配置され粒径が 1 ~ 2 mm の粒状の酸化銀コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{Ag}$ ) 2 3 b と、の 2 種類の試薬からなる。

【 0 0 3 9 】

### < 還元管の構成 >

還元管 2 4 は、酸化管 2 2 内で燃焼し、酸化された試料ガスのうち二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) を還元剤 2 5 によって還元させて窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) にするための管であり、例えば、石英の透明な管からなる。この還元管 2 4 は、還元剤 2 5 が充填されて上流側に形成された還元カラム部 2 4 a と、この還元カラム部 2 4 a の下流側に形成されてこの還元カラム部 2 4 a を通過した試料ガスを水分トラップ 2 6 に供給する排気部 2 4 b と、を有する。この還元管 2 4 の排気部 2 4 b から出る試料ガスは、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) および酸素 ( $\text{O}_2$ ) とが含まれた混合ガスとなっている。

10

この還元管 2 4 の流路断面積  $S_3$  ,  $S_4$  は、酸化管 2 2 の燃焼部 2 2 a の流路断面積  $S_1$  より小さく形成されている。そして、この還元管 2 4 は、燃焼炉 9 外における下流側の排気部 2 4 b の流路断面積  $S_4$  を、上流側の還元カラム部 2 4 a の流路断面積  $S_3$  より小さく形成している。

【 0 0 4 0 】

20

還元管 2 4 は、例えば、全長  $L_5$  が 4 7 5 mm で酸化管 2 2 の全長  $L_1$  より長く形成されている。還元カラム部 2 4 a は、例えば、外径  $D_3$  が 1 0 mm で、内径  $d_3$  が 8 mm で、厚さが 1 mm に形成されている。排気部 2 4 b は、例えば、外径  $D_4$  が 6 mm で、内径  $d_4$  が 3 mm で厚さが 1 . 5 mm に形成されている。このように、還元管 2 4 は、酸化管 2 2 と比較して細長く形成されている。

還元管 2 4 の下流側の端部には、ステンレス製の還元管下流継手  $J_4$  が設置されている。その還元管下流継手  $J_4$  には、水分トラップ 2 6 の継手  $J_5$  に接続された配管  $P_2$  が設置されている。

還元剤 2 5 は、例えば、直径が 0 . 5 mm 、長さが 2 ~ 4 mm のワイヤー状の還元銅からなる。

30

【 0 0 4 1 】

### < 水分トラップの構成 >

水分トラップ 2 6 は、還元管 2 4 を通過した試料ガス ( $\text{CO}_2$  ,  $\text{N}_2$ ) 中の蒸気状態になっている水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を除去する装置である。この水分トラップ 2 6 の上流側および下流側の各端部には、配管  $P_2$  ,  $P_3$  を接続するためのステンレス製の継手  $J_5$  ,  $J_6$  が設置されている。水分トラップ 2 6 の下流側は、継手  $J_6$  および配管  $P_3$  を介してガスクロマトグラフ 2 7 に接続されている。この水分トラップ 2 6 の長さは、特に限定せず、試料の性質に応じて適宜に調整する。例えば、水分トラップ 2 6 の長さは、試料ガスに水分成分が多く含まれているときには長くして、これとは逆に水分成分が少ない試料では短いものを使用する。

40

【 0 0 4 2 】

### < ガスクロマトグラフの構成 >

ガスクロマトグラフ 2 7 は、水分トラップ 2 6 を通過して導入された試料ガス (混合ガス) を分析用成分の測定ガスの成分 ( $\text{CO}_2$ ) , ( $\text{N}_2$ ) ごとに完全に分離する装置である。このガスクロマトグラフ 2 7 には、水分トラップ 2 6 から送られて来た混合ガスの試料ガス ( $\text{CO}_2$  ,  $\text{N}_2$ ) を、吸着剤により窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) 、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) の順でその窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) との成分に間欠的に分離して測定ガスを生成し、順次にその測定ガス ( $\text{N}_2$ ) , ( $\text{CO}_2$ ) をオープンスプリット 4 に送るように配管  $P_4$  が設けられている。

【 0 0 4 3 】

50



#### オープンスプリットの構成

オープンスプリット（「インタフェイス」ともいう。）4は、ガスクロマトグラフ27から送られて来た測定ガスと、キャリアガスとしてのヘリウムガス（He）と、検査基準となる標準窒素ガス（N<sub>2</sub>）および標準炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）とを交互に分析装置3に供給する装置である。オープンスプリット4には、配管P4，P5，P6，P7，P8，P9がそれぞれ設置されている。

#### 【0044】

配管P5は、配管P4によってガスクロマトグラフ27から送られて来た測定ガス（CO<sub>2</sub>），（N<sub>2</sub>）を配管P6のヘリウムガス（He）によって交互に送られるものである。この配管P5は、例えば、内径が0.12mmで長さが1200mmに形成したもので使用され、従来のもものと比較して太くて短いもの（一般には、例えば、内径0.05mm、長さ1500mmの配管が使用されている）を使用して測定ガスがより多く流れるようになっている。

10

配管P6は、キャリアガスとしてのヘリウムガス（He）をオープンスプリット4に導入するためのものである。配管P7は、窒素（N）の同位体比が既知の標準窒素ガス（N<sub>2</sub>）をオープンスプリット4に導入するためのものである。配管P8は、標準炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）をオープンスプリット4に導入するためのものである。

配管P9は、配管P7からの標準窒素ガス（N<sub>2</sub>）と、配管P8からの標準炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）が交互に分析装置3に流れるようになっている。

20

#### 【0045】

#### <分析装置（分析手段）の構成>

分析装置3は、ガスクロマトグラフ27で得られた測定ガスの元素成分の安定同位体比や質量を測定して、試料7中の元素成分の分析結果を電気信号に変換してモニタ（図示せず）で表示する装置である。この分析装置3での炭素（<sup>12</sup>C，<sup>13</sup>C）と窒素（<sup>14</sup>N，<sup>15</sup>N）の安定同位体比の測定にあたっては、測定ガス（CO<sub>2</sub>），（N<sub>2</sub>）と、キャリアガス（He）によって送られて来た安定同位体比が既知の各標準ガス（CO<sub>2</sub>），（N<sub>2</sub>）との炭素・窒素安定同位体比測定を交互に所望回数行って比較し、その偏差の平均値を算出している。

#### 【0046】

#### 作用

30

次に、図1～図4を参照して、本発明の実施形態に係る元素分析用前処理装置の作用を測定手順と共に説明する。

まず、初めに、分析する複数の試料7（図2参照）をカプセル8に封入して、図1に示すオートサンプラ21にセットする。試料7は、オートサンプラ21によって燃焼部22aの上端開口部内に間欠的に連続して落下して、1個ずつ酸化管22に自動供給される。

#### 【0047】

酸化管22の燃焼部22a内では、酸化触媒によって約1050℃に保持された状態にある。その酸化管22の燃焼部22aに供給された試料7は、錫箔製のカプセル8内に封入されているため、その錫が酸素ガスボンベ5から供給された酸素（O<sub>2</sub>）と反応して燃焼し、約1800℃に上昇される。試料7は、高温で燃焼されることにより、有機物および無機物が完全燃焼されて、炭素（C）が炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）となり、窒素（N）が二酸化窒素ガス（NO<sub>2</sub>）となって、ガス化される。

40

#### 【0048】

燃焼部22a内でガス化された試料7は、試料ガスとなり、キャリアガスボンベ6から供給されたキャリアガス（He）によって酸化カラム部22b内の粒子状の酸化剤23内に入り込む。なお、試料7の燃えカスは、燃焼部22a内の酸化剤23上に堆積して残り、測定が125回程度実施された後、酸化管22から除去する。試料ガスは、まず、酸化カラム部22bの上側に入っている酸化クロム23aによって酸化された後、さらに、その下側に入っている酸化銀コバルト23bによって酸化される。その試料ガスは、キャリアガス（He）によって酸化管下流継手J2、配管P1、および還元管上流継手J3を介

50

して還元管 2 4 に送られる。

【 0 0 4 9 】

還元管 2 4 に送られた試料ガスは、還元カラム部 2 4 a に入っている還元剤 2 5 によって還元される。還元カラム部 2 4 a において、試料ガス中の二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) は、酸素 ( $\text{O}_2$ ) が除去されて、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) となる。

【 0 0 5 0 】

還元された試料ガスは、キャリアガス ( $\text{He}$ ) によって還元管 2 4 から還元管下流継手 J 4、配管 P 2、継手 J 5 を介して、水分トラップ 2 6 に送られる。なお、還元管 2 4 から出たときの試料ガスは、蒸気状の水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) と、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) との混合ガスになっている。

【 0 0 5 1 】

水分トラップ 2 6 に送られた蒸気状の試料ガスは、その水分トラップ 2 6 内の吸着剤によって水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) が除去される。水分トラップ 2 6 を通過した試料ガスは、窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) との混合ガスとなっており、継手 J 6 および配管 P 3 を介してガスクロマトグラフ 2 7 にキャリアガス ( $\text{He}$ ) によって送られる。

【 0 0 5 2 】

ガスクロマトグラフ 2 7 に送られた試料ガスは、バルブ作動によって時間差で間欠的に、窒素ガス ( $\text{N}_2$ )、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) の順に分離されて配管 P 4 を介してオープンスプリット 4 に送られる。このオープンスプリット 4 では、ガスクロマトグラフ 2 7 から間欠的に交互に送られて来た窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) との測定ガスと、さらに、キャリアガスのヘリウムガス ( $\text{He}$ ) と、標準窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と、標準炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) とを交互に分析装置 3 に供給する。

【 0 0 5 3 】

分析装置 3 では、試料ガスである窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) と炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) とにおける炭素・窒素安定同位体比の測定と、標準ガス ( $\text{CO}_2$ )、( $\text{N}_2$ ) における炭素・窒素安定同位体比測定を交互に所望回数行って、その偏差の平均値を算出することによって、試料 7 の炭素・窒素安定同位体比を測定する。このように、分析装置 3 は、測定ガスを安定同位体比が既知の標準ガスと比較しながら交互に測定を行うことにより、測定ガスを単独測定した場合と比較して、測定装置のドリフトを解消して、短時間で正確に測定できるようになっている。

【 0 0 5 4 】

さらに、分析装置 3 では、元素分析用前処理装置 2 において、酸化管 2 2 が、燃焼部 2 2 a の流路断面積 S 1 を酸化カラム部 2 2 b の下流部 2 2 d の流路断面積 S 2 より大きく形成し、還元管 2 4 が、流路断面積 S 3 を燃焼部 2 2 a の流路断面積 S 1 より小さく形成したことによって、少量の試料 7 であっても炭素・窒素安定同位体比の測定ができるようになった。

これを図 3 ( a )、( b )、図 4 ( a )、および ( b ) に示すグラフを利用して、従来の場合と比較して分析装置 3 での測定結果を説明する。

【 0 0 5 5 】

図 3 は、元素分析装置で検出した窒素の検出強度を示すグラフであり、( a ) は従来の元素分析用前処理装置 2 0 0 を使用したときの元素分析装置 1 0 0 の窒素の検出強度を示す線グラフであり、( b ) は本発明の元素分析用前処理装置 2 を使用したときの元素分析装置 1 の窒素の検出強度を示す線グラフである。図 4 は、元素分析装置で検出した炭素の検出強度を示すグラフであり、( a ) は従来の元素分析用前処理装置 2 0 0 を使用したときの元素分析装置 1 0 0 の炭素の検出強度を示す線グラフであり、( b ) は本発明の元素分析用前処理装置 2 を使用したときの元素分析装置 1 の炭素の検出強度を示す線グラフである。

【 0 0 5 6 】

図 6 に示す寸胴形状の酸化管 2 2 0 を有する元素分析用前処理装置 2 0 0 を使用した元素分析装置 1 0 0 で窒素 ( $^{14}\text{N}$ 、 $^{15}\text{N}$ ) を測定した場合、図 3 ( a ) に示すように、

10

20

30

40

50

試料ガスの窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) の検出強度  $NA$  は、標準窒素の検出強度  $NB$  (約 2200 [mV]) より弱く、約 500 [mV] であった。このため、試料 7 の量が少ないときには、検出強度が弱いため、窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) を十分な精度で測定することができなかつた。なお、検出強度  $NA$  は、窒素原子 ( $\text{N}$ ) の量が 12.2 [ $\mu\text{g N}$ ] であった。

#### 【0057】

これに対して、図 1 および図 2 に示す本実施形態の元素分析用前処理装置 2 では、酸化管 22 が燃焼部 22a の流路断面積  $S_1$  より酸化カラム部 22b の流路断面積  $S_2$  を小さくしたことによって、ガス化された試料ガスが下流側全体にスムーズに流れるようになったため、下流側の影響が小さくなった。

そして、オープンスプリット 4 から分析装置 3 に測定ガスを供給する配管 P5 は、従来のものと比較して太く、短く形成されたものが配設されていることによって、計測ガスがより多く流れるようになった。

#### 【0058】

これによって、元素分析用前処理装置 2 を使用した元素分析装置 1 で窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) を測定した場合、図 3 (b) に示すように、試料ガスの窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) の検出強度  $NC$  は、標準窒素の検出強度  $ND$  (約 2500 [mV]) と比較して強く現れ、約 4000 [mV] であった。

その結果、試料 7 の量が微量であっても、検出強度が強く現れ、分析精度が向上されたため、窒素 ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) を検出することができるようになり、今まで検出することができなかつた物質の炭素・窒素安定同位体比の測定ができるようになった。なお、検出強度  $NC$  は、窒素原子 ( $\text{N}$ ) の量が 12.9 [ $\mu\text{g N}$ ] であった。

#### 【0059】

一方、図 6 に示す寸胴形状の酸化管 220 を有する元素分析用前処理装置 200 を使用した元素分析装置 100 で炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) を測定した場合、図 4 (a) に示すように、試料ガスの炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) の検出強度  $CA$  が約 6000 [mV] であり、標準窒素の検出強度  $CB$  が約 2000 [mV] であった。このため、試料 7 の量が少ないときには、検出強度が弱いため、炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) を検出することができなかつた。なお、検出強度  $CA$  は、炭素原子 ( $\text{C}$ ) の量が 52.2 [ $\mu\text{g C}$ ] であった。

#### 【0060】

図 1 および図 2 に示す本実施形態の元素分析用前処理装置 2 は、前記したように、酸化管 22 が燃焼部 22a の流路断面積  $S_1$  より酸化カラム部 22b の流路断面積  $S_2$  を小さくし、また、配管 P5 が太く、短く形成されていることにより、下流側の影響が小さくなったため、炭素の分析でも窒素の分析のときのように正確に分析できるようになった。

#### 【0061】

すわわち、元素分析用前処理装置 2 を使用した元素分析装置 100 で炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) を測定した場合、図 4 (b) に示すように、試料ガスの炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) の検出強度  $CC$  は、標準窒素の検出強度  $CD$  (約 2500 [mV]) と比較して非常に強く現れ、約 19000 [mV] であった。

その結果、試料 7 の量が超微量であっても、検出強度が強く現れ、分析精度が向上されたため、炭素 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) を検出することができるようになり、今まで検出することができなかつた物質の炭素・窒素安定同位体比の測定ができるようになった。なお、検出強度  $CC$  は、炭素原子 ( $\text{C}$ ) の量が 55.3 [ $\mu\text{g C}$ ] であった。

#### 【0062】

##### 変形例

なお、本発明は、前記実施形態に限定されるものではなく、その技術的思想の範囲内で種々の改造および変更が可能であり、本発明はこれら改造および変更された発明にも及ぶことは勿論である。

#### 【0063】

図 5 は、本発明の実施形態に係る元素分析用前処理装置の変形例を示す図であり、元素

10

20

30

40

50

分析用前処理装置における配管の接続関係を示すブロック図である。

本発明の実施形態に係る元素分析用前処理装置は、図 1 に示すように、還元管 2 4 の下流側の排気部 2 4 b の流路断面積  $S_4$  を上流側の還元カラム部 2 4 a に流路断面積  $S_3$  より小さくしたことに限定されるものではなく、酸化管 2 2 の上流側の燃焼部 2 2 a の流路断面積  $S_1$  を下流側の酸化カラム部 2 2 b の流路断面積  $S_2$  より大きく形成されていればよい。

【0064】

したがって、元素分析用前処理装置 2 A は、図 5 に示すように、酸化管 2 2 A の上流側の燃焼部 2 2 A a の流路断面積  $S_{A1}$  を下流側の酸化カラム部 2 2 A b の流路断面積  $S_{A2}$  より大きく形成されていればよい。このため、還元管 2 4 A は、図 5 に示すように、寸胴形状のストレート管であってもよい。

10

【0065】

この場合、酸化管 2 2 A は、例えば、長さ  $L_{A1}$  が 450 mm で、燃焼部 2 2 A a の長さ  $L_{A2}$  が 260 mm で、酸化カラム部 2 2 A b の長さ  $L_{A3}$  が 190 mm で、厚さが 2 mm のものから形成されている。燃焼部 2 2 A a は、例えば、外径  $D_{A1}$  が 18 mm で、内径  $d_{A1}$  が 14 mm に形成されている。酸化カラム部 2 2 A b は、例えば、外径  $D_{A2}$  が 12 mm で、内径  $d_{A2}$  が 8 mm に形成されている。

【0066】

還元管 2 4 A は、例えば、全長  $L_{A5}$  が 475 mm で、外径  $D_5$  が 12 mm で、内径  $d_5$  が 8 mm で、厚さが 2 mm のものから形成されている。還元管 2 4 A の流路断面積  $S_5$  は、酸化管 2 2 A の燃焼部 2 2 A a の流路断面積  $S_{A1}$  より小さく形成されている。

20

このように還元管 2 4 A をストレート管で形成した場合であっても、前記実施形態のときと同じような効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】本発明の元素分析用前処理装置および元素分析装置を示す斜視図である。

【図 2】本発明の元素分析用前処理装置における配管の接続関係を示すブロック図である。

【図 3】元素分析装置で検出した窒素の検出強度を示すグラフであり、(a) は従来の元素分析用前処理装置を使用したときの元素分析装置の窒素の検出強度を示す線グラフであり、(b) は本発明の元素分析用前処理装置を使用したときの元素分析装置の窒素の検出強度を示す線グラフである。

30

【図 4】元素分析装置で検出した炭素の検出強度を示すグラフであり、(a) は従来の元素分析用前処理装置を使用したときの元素分析装置の炭素の検出強度を示す線グラフであり、(b) は本発明の元素分析用前処理装置を使用したときの元素分析装置の炭素の検出強度を示す線グラフである。

【図 5】本発明の実施形態に係る元素分析用前処理装置の変形例を示す図であり、元素分析用前処理装置における配管の接続関係を示すブロック図である。

【図 6】従来の元素分析用前処理装置の設置状態を示す元素分析装置の概略図である。

【符号の説明】

40

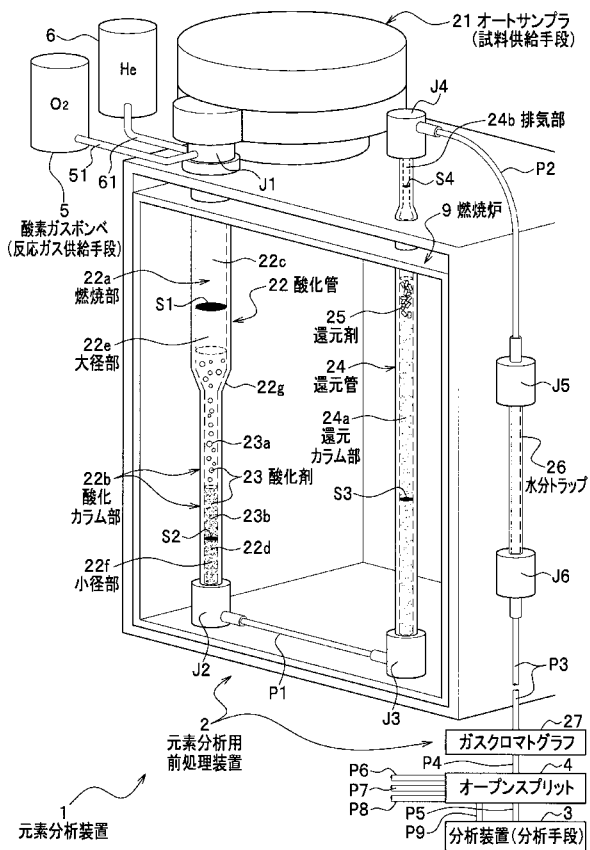
【0068】

- 1 元素分析装置
- 2, 2 A 元素分析用前処理装置
- 3 分析装置(分析手段)
- 5 酸素ガスポンプ(反応ガス供給手段)
- 7 試料
- 9 燃焼炉
- 21 オートサンブラ(試料供給手段)
- 22, 22 A 酸化管
- 22 a, 22 A a 燃焼部

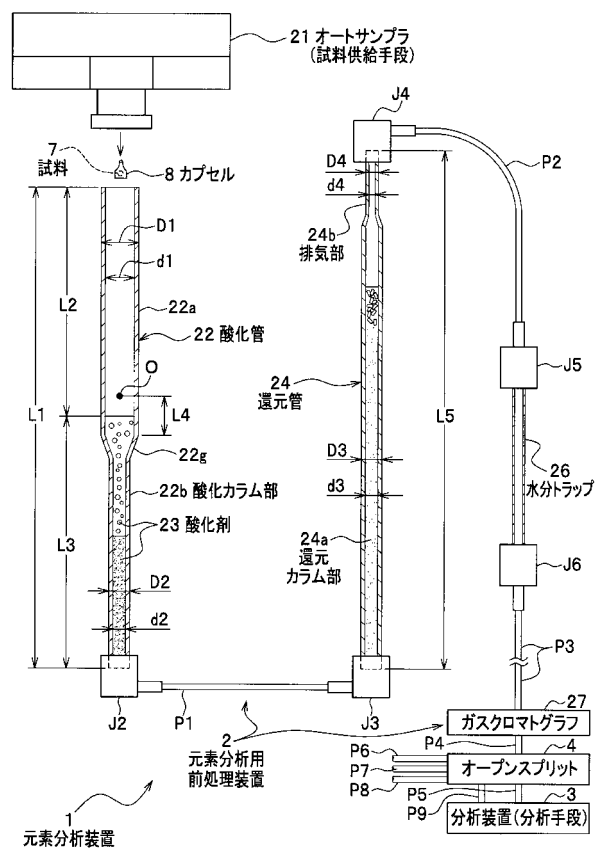
50

- 2 2 b , 2 2 A b 酸化カラム部
- 2 2 c 上流部
- 2 2 d 下流部
- 2 2 e 大径部
- 2 2 f 小径部
- 2 3 酸化剤
- 2 4 , 2 4 A 還元管
- 2 4 a 還元カラム部
- 2 4 b 排気部
- 2 5 還元剤
- 2 6 水分トラップ
- 2 7 ガスクロマトグラフ
- S 1 , S A 1 燃烧部の流路断面積
- S 2 , S A 2 下流部の流路断面積
- S 3 還元カラム部の流路断面積
- S 4 排気部の流路断面積
- S 5 還元管の流路断面積

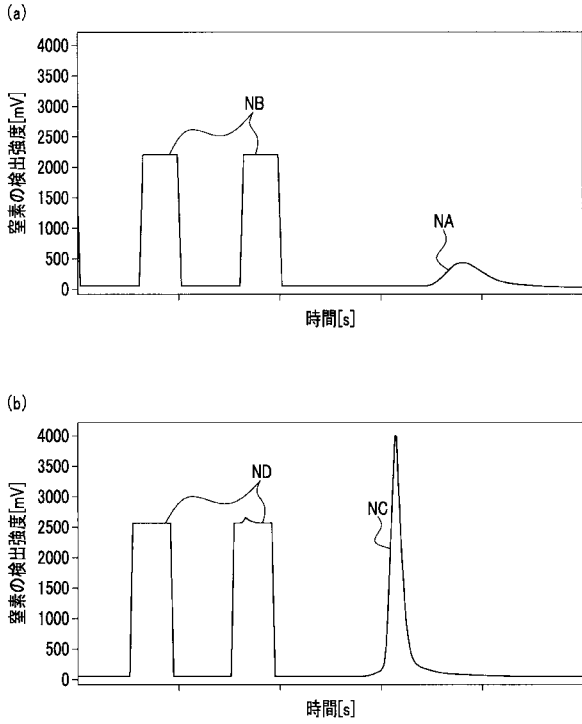
【 図 1 】



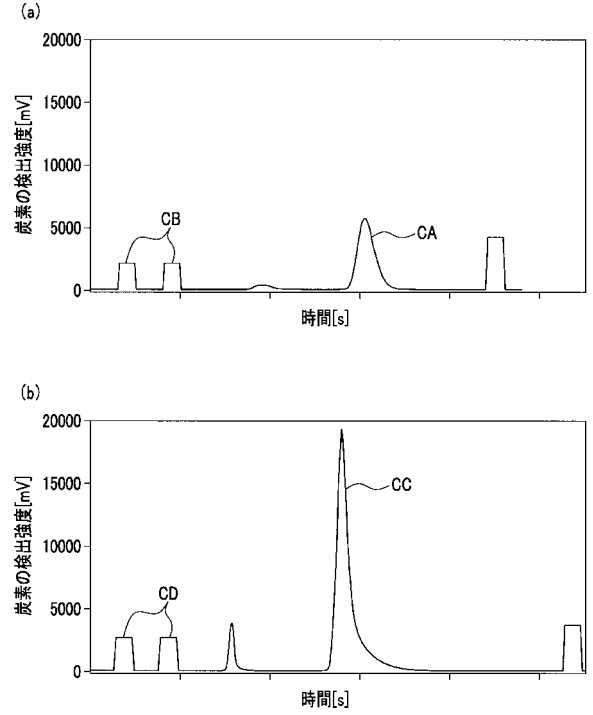
【 図 2 】



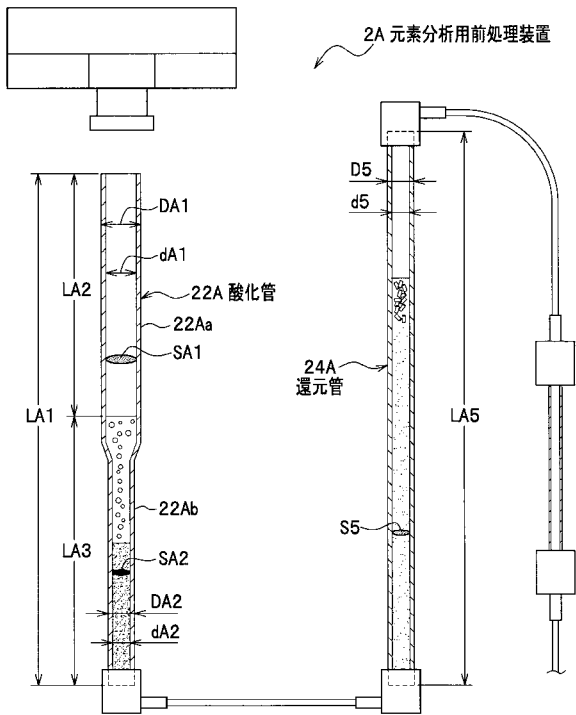
【 図 3 】



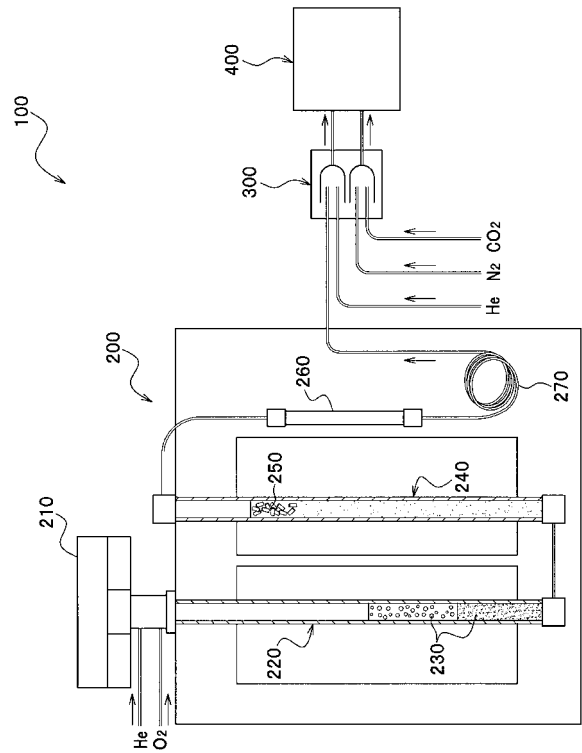
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
G 0 1 N 27/62 D

(72)発明者 大河内 直彦  
神奈川県横須賀市夏島町2番地15 独立行政法人海洋研究開発機構内

(72)発明者 永田 俊  
滋賀県大津市平野2丁目509-3 センター内 国立大学法人京都大学生態学研究

Fターム(参考) 2G041 CA01 EA12 FA03 FA05 FA22 FA24 JA02 LA08  
2G042 AA01 BA01 BA05 DA03 DA04 EA02 FA04 FA05 FB04 GA01  
HA03