有機微量定量分析最近の進歩

J. A. Kuck*

穂積 啓一郎** 訳

昭和 43 年 8 月 28 日, Connecticut 大学教授 J. A. Kuck 博士の来日を機に, 大阪科学技術センターにおいて日本分析化学会近畿支部, 有機微量分析研究懇談会共催で “Recent Progress in Quantitative Organic Microanalysis” と題する講演会を開いた。はじめに京都大学三井哲夫教授から同博士の紹介があり, それを引用すると, 同博士は Cornell 大学で 1932 年学位を得, そののち市立 New York 大学に移られた。1936 年には同大学ではじめて微量分析の実習コースを取り入れられ, のちには同大学化学科の Associate Professor に進まれている。大学の経歴と並行して同博士は 20 年間 American Cyanamid 社の Stamford 研究所で微量化学部門のコンサルタントをつとめられている。

最近の同博士の研究では赤外分析計を応用する微量および超微量有機元素分析装置の開発が目だっている。またすばらしいデスクワークとしてはソ連, チェコスロバキアその他東欧諸国のロシア語文献の英訳があり, すでに 4 巻が完成している***。1 昨年現在の Connecticut 大学 Stamford 分校の教授に転出されてより, 分析化学, 物理化学のほか一般化学, 有機化学の講義を持ち, その博識とともに多忙な日常を送っておられる。

本稿は当日の講演内容を要約して本誌のために寄稿されたものである。詳しい説明が省いてあるので理解しにくい点もあるが, 表, 図で補足していただきたいとのことである。

はじめにこの講演の表題は “自動化への試み” という一語に集約してもよいかもしれない。それは私たちの領域における近年のすばらしい成果の多くがこの方向で行なわれたからである。しかしよく考えると, このような進歩はその道程で得られたかなりの原理的知識の積み重ねがなくては不可能であったことも明白である。

微量分析の歴史の始まりにおいては, 最大の利点は時間の節減にあった。わずか 2~3 mg の試料が分析に供され, 数分間でこれが焼却でき, 燃焼はこれによってずいぶん以前より迅速になったのである。

しかし今日では微量化学者に対する研究開発の要望ははるかに拡大されている。たとえば, いろいろの化学プロセスは細かく監視され, かつ精密に制御されなければならない。したがって, ここに化学工学と微量分析との

新しい協力関係が双方の学問領域から歓迎されることとなった。ここで要求される分析手順を自動的または半自動的にする工学をわれわれは自動化, “automation” と呼んでいるが, これの発展には機械, 電気技術と同様に分析化学の知識が特に要望されるのである。

さて自動化における微量分析の必要性はもっと一般的な問題, すなわち, なにゆえ分析が必要なのかということにまず結びつく。この疑問には二つの答えがあるのみである。(1) プロセスに関する情報を得るため, (2) 製品に関する情報を得るため (Table I)。このことを考えに入れば上のいずれの要求がある場合でも時間が最も重要な関心事であることが明白であろう。さらに二つの要求がいっしょになればまさに迅速を要することの適例となる。事実製造工場では待っておれないのである。このことは特に, 分析の仕事がその最大の利点を発揮しようとするとき, すなわち帰還動作のあるすべての作業にそのままあてはまる (Table II)。

たとえば, 一つのプロセスの生産物 (製品または副産物) がすぐに分析され, 結果が解析され, そのプロセスを再調整するように作業条件や原料供給量を変更するよ

* Chemistry Department, The University of Connecticut, Stamford Branch, Stamford, Conn., U. S. A.

** 京都大学薬学部: 京都市左京区吉田

*** J. A. Kuck: “Methods in Microanalysis”, Vol. 1~4, (Gordon and Breach, New York).

Table I Why is the analysis required?

- About the process
(Is it operating properly?)
- (1) Can the product be passed, or must it be rejected?
(Analysis for product control)
 - (2) Is an immediate adjustment in the process needed?
(Statistical analysis for allowable deviation)
- About the product
(Is it up to specification?)
- (1) Does it meet certain criteria of purity?
(Total elemental analysis=100%)
 - (2) Does it meet the printed statement on the label?
(Control analysis checks the warranty)

Table II Feedback loop

うな修正動作が行われなければならない場合がこれにあたる。大学における研究においても、工場のプロセスと同様に、この帰還の原理があてはまり、化学合成や構造の解明の仕事においては前段階がはっきりするまで次の段階へ進めないものである。したがって、微量分析における自動化とは必然的に現在では時間を節減するためのものということになる。帰還動作のある場合にはことさらこのことは重要である。

化学分析における自動化はしだいに機器計測によってささえられるようになってつつあり、最後にはコンピューター化されることになるであろう。われわれが分析情報

を電気信号に変換することができさえしたらこの信号は記録計に描かせることができ、また電磁バルブを作動させることもできる。またこれを増幅したり適当な微分方程式を解いて数学的に成分パルスを解析することも可能である。最後には信号をコンピューターに入れて情報処理や動作(デジタル化および印字)を行なわせ、あるいは記憶や呼び出しをさせたりする。

新しい自動化の特殊な実例をあげる前に述べておかなければならないことは、ここ 2~3 年の間に微量領域での基礎的研究で注目すべき進歩が見られたことである。これらの多くは方法の開発の形をとっており、いろいろの新しい分析方法が現われている。また同時に重要な点は、この方面の主要な貢献はソビエト連邦とその近隣国の熱心な微量化学者らの手でなされたことである。Gel'man と Terent'ev は最近有機微量分析に関するソビエトの科学者のすばらしい成果をまとめた本を出版している。それには 1948 年から 1968 年にかけてのソビエト文献 216 が収載されている。そのほかにも微量分析の特定のトピックに関するいろいろの本がソビエトの著者により出版されている²⁰⁻²¹。

Terent'ev は“湿式燃焼, wet combustion”法の改良において広範かつ有用な貢献をしている。この分析化学的研究は、銅、チタン、鉄のような重金属を含むものやリン、ケイ素の存在下で普通困難とされている有機化合物の分析に応用して特に効果的である。分析は Fig. 1 のような特殊な装置を使って行なわれ、この方法のいろいろの応用についての実験的な詳細はまとめて英語に翻訳されている²²。

さて簡単な機器分析の 1 例に目を転じよう。ここでは

Fig. 1 Apparatus for wet combustion according to Terent'ev

- 1: Bubble counter filled with conc. H_2SO_4 ; 2: Ascarite column for purifying O_2 ; 3: Reaction flask; 4: Catalyst (80 mm layer); 5: Loose asbestos stoppers; 6: Electric furnace ($700\sim 750^\circ\text{C}$); 7: Quartz tube (length 200 mm, diameter 10~12 mm); 8: Vessel containing glass rods (in the bulb, a plug of glass wool) moistened with an acetic acid solution of hydrazine hydrate; 9: Vessel containing glass rods moistened with conc. H_2SO_4 ; 10: Ascarite tube; 11: Tube with Ascarite and Anhydron

Fig. 2 Boric acid titration in the presence of sorbitol

ホウ素の微量定量を取り上げる。数年前にはこの定量はあるロケット燃料の分析において興味を中心となつたところである。本来が衝撃に感じやすい化合物であるから 22 ml 入りのステンレス鋼製のポンプ中で処理するのが最もよい。ポンプを炎で加熱し、開いてから内容物を洗い出す。この溶液の酸性を調節したのち、ホウ酸を sorbitol との錯化合物形成の原理を用いて pH メーターで電位差滴定するのである。すなわちまず強酸を中和し、sorbitol を加え、ホウ酸との錯化合物の生成する新しい強酸を滴定するのである。これで Fig. 2 のようなみごとな滴定曲線が得られる。同時にこの定量では decaborane (88.5% B) がすぐれた標準試料となっている。この化学構造 $B_{10}H_{14}$ (Fig. 3) は原子価の一般ルールから考えると不満足な点もあるが、とにかくこの化合物は高純度で得られる。

Fig. 3 Structure of decaborane

この簡単な機器分析の 1 例で重要な点は、電気信号によっていろいろな仕事ができることである。たとえば

Ruhr の Bochum Steel Works の Gräbner はこのホウ酸滴定がきわめて高い精度で可能であることを示している⁹⁾。電気信号を 40 倍に増幅したうえで定電位差滴定法を適用することにより、かれは小数位 3 けたまで鉄鋼中のホウ素を定量することができた。わずか 0.5 mV の変化が電気回路を少々強化することにより、かれのガルバノメーターの 1 目盛に相当するようにしたのである。

いろいろの形の機器分析を応用して自動元素分析を行なうことは、どこの微量化学者にとっても最初の興味の対象であった。たくさんの報文が炭素素、窒素素、酸素の定量を自動化する方法について出されている。最も巧妙で注目に価する装置の若干はここ日本で作り出されたも

Table III Automated elemental analysis

(Decomposition stage)	
(1) Combustion in an inert atmosphere (Oxygen from an oxidant) Necessary for a simultaneous C, H & N	
(2) Combustion in an oxygen atmosphere (Oxygen from gas envelope) Better for hetero-organic compounds	
(Determination stage)	
Gas chromatography (to separate)	Thermal conductivity (to determine)
CO ₂	C as CO ₂
H ₂ O	H as H ₂ O
C ₂ H ₂	H as C ₂ H ₂
O ₂	H as O ₂ ⇌ H ₂ O
N ₂	N as N ₂
CO	O as CO

Fig. 4 Completely automated C & H determination by IR gas analysis according to Gel'man and coworkers

1: Combustion tube; 2: Quartz container; 3: Movable furnace (900~1000°C); 4: Oxidizing furnace (800~900°C); 5: Furnace for heating absorption tubes for halogens and sulfur oxides (400~900°C); 6: Thermostated vacuum gasometer; 7: Capillary; 8: Optical-acoustical gas analyzer for water vapor; 9: Same for CO₂; 10: Vacuum forepump; 11: Manostat maintaining a constant pressure in the combustion tube and gasometer; EK1-EK11: Electromagnetic valves, which switch the gas connections during the analysis

のであって、毎日の仕事にすばらしい成果をあげているのを見ることができる。

炭水素分析の自動化については、問題を二つの部分に分けられる。(1) 分解系、(2) 定量系 (Table III)。

分解系においてまず問題となることは試料を燃焼するのに不活性ふんい気中で行なうかそれとも酸素存在下で行なうかということである。炭水素の同時定量をしようとするときは前者の方法が必要であるが、この場合適切な酸化剤を準備しなければならない。酸化コバルト (cobaltous-cobaltic oxide, Co₃O₄) または過マンガン酸銀の熱分解物を不活性ふんい気中で用いるのが最もよいといわれている。一方、もし酸素中で試料を燃焼するならば窒素は別に定量しなければならないこととなる。たとえば、ammeline や ammeline のような難燃性の窒

ammeline

ammeline

素異項環化合物には後者の方法が推奨されよう。

同時分析における定量系の問題に関しては、われわれはまずいろいろの反応生成ガスの分離を行なう必要がある。ガスクロマトグラフィーはこれに最もよい方法のように思われ、凍結法よりもすぐれている。しかしこれに応用するには装置の扱いが複雑になる。またガスクロマトグラフィーによる水の分離はあまりうまくいかない。この水は他の物質に変換し、それを分離するほうが実際的である。このような理由で水素の定量のために1分子の水を1分子のアセチレンまたは1/2分子の酸素に変換する試みがなされている。他の種類のガスについては問題はない。すなわち炭素は CO₂ に、窒素は N₂ に、酸素は CO に変換される。

反応生成ガスがいったん分離されたならば熱伝導度法が応用できる。それぞれの成分は特有の電気信号を発生するから、これを普通のレコーダーに記録すればよい。

一方、数種元素を同時に定量することを目標として赤外ガス分析計を応用する研究はまだよく進んでいない。これは赤外分析法に原理的に備わった高い正確度に背馳(馳)する。しかしこの方法はすでに二つの単純な定量法

Fig. 5 Gas collection syringe for the oxygen determination by IR gas analysis according to the procedure of Kuck, Andreatch and Mohns

すなわち炭素と酸素の定量では成功している^{10)~12)}。さらに Gel'man と協力者らは約3年前二酸化炭素と水の両成分に赤外ガス分析計を適用して完全自動の炭水素分析装置を完成したことを発表した (Fig. 4)。ここでかれらはハロゲン存在下の分析に成功したことを報告している。

正確度以外の赤外分析の長所は個々のガスに対する特殊性である。二酸化炭素、一酸化炭素、酸化窒素、硫化水素、アセチレンが列举できるが、他のガスも可能であろう。したがって一つの分析計があるガスに感ずるよう

にしてあれば、いろいろの混合物中のそのみのはかり出される。このようにして、数個の分析計をいっしょに用いると、分離の問題なしに混合物中の個々のガスをそれぞれ定量することが可能である。こういう方法ではガスクロマトグラフィーは不要となる。

最近2, 3年の間に酸素分析がいろいろの研究者の間で注目を集めているが、この元素に対する完全自動の方法はまだ報告されていない。この分析には二つの方法がある。(1) 水素中での燃焼 (Ter Meulen 法) および (2) 赤熱炭素による還元 (Unterzaucher 法)。いずれの

方法においても個有の問題があり、また個有の魅力がある (Table IV).

Table IV Oxygen determination

(Ter Meulen method)	
Phys. or chem. method (to separate)	Physical measurement (to determine)
	Gas volumetric determination
H ₂ O from H ₂ ; H ₂ O from NH ₃ (freeze out) (CaH ₂)	H ₂ ⇌ H ₂ O ⇌ O (CaH ₂) (H ₂)
H ₂ O from H ₂ S - (Cu)	
	Gas volumetric determination
H ₂ O from NH ₃ (thermal dissociation)	N ₂ ⇌ NH ₃ ⇌ H ₂ O ⇌ O (CuO) {Ba(CNO) ₂ } (H ₂)
H ₂ O from HCl; H ₂ O from H ₂ S (NH ₃) (Ni)	
(Unterzaucher method)	
Gas chromatography (to separate)	Physical measurement (to determine)
	Flame ionization detector
O ₂ from H. C.'s	O as CH ₄ ⇌ CO
—	Conductometric titration
	O as CO ₂ ⇌ NaOH
	Thermal conductivity
O ₂ and N ₂ from He	O as O ₂ ; N as N ₂
CO from He	O as CO

Mlinko¹³⁾, Mietasch および Horáček¹⁴⁾, Gal'pern および協力者ら¹⁵⁾ はこの Ter Meulen 法のいろいろな誤差原因を克服しようと試みているが、どの場合でも試薬類が複雑すぎるように思われる。したがって、Unterzaucher 法がやはり好適のものとして残ってきている。

Compiglio は普通に用いられる Unterzaucher 法の問題について詳しい検討を行っており¹⁶⁾、酸素の分析値が高く出たり、低く出たりするいろいろの理由をあげている (Table V)。一方、Kuck および Andreatch¹¹⁾ は酸素定量において赤外ガス分析計をガス捕集および圧力制御系に組み合わせて正確度、精度ともに得ることができ、この方法によってめんどろな不安定なから試験値を処理することができた。この装置における成功のポイントはガス捕集用シリンジであって、完全気密と耐摩滅性が要求される (Fig. 5)。長さ 6 インチ、内径 2 インチの研摩ガラス管をシリンドーとし、2 インチのテフロン棒をピストンとし、DuPont の Viton A フッ素ゴムの O-リング 2 個をピストンリングとしている。

以上の記述は、ここ 2~3 年間に有機微量定量分析の領域でなされた比較的目的だった進歩を限られた紙数のなかに盛り込んでみたものである。

Table V High and low oxygen values with the Unterzaucher technique

High values	
Cause	Cure
O ₂ in N ₂ carrier	Use adequate purification
Dissociation of CuO formed	Use B. S. T. catalyst
H ₂ in N ₂ carrier	Use P ₂ O ₅ on pumice
Air diffusion through diaphragm of gas reducing valve	Use special needle valve
Air diffusion through rubber connections	Use ground joints (Metal or glass) and Cu or glass tubing
Quartz divitrification	Use brazilian quartz
Wall reaction between quartz tube and carbon filling	Remove catalytic impurities in quartz (40% HF); Reheat
Contaminated carbon	Use Fe-free carbon (Degussa "Gasruss CK3 geperlt")
Temperature drop in the carbon near the exit of furnace	Use a SiC filling for this region; a closer heating coil
Reduction of I ₂ O ₅ by H ₂	Use HI ₂ O ₈ instead of I ₂ O ₅
Reduction of I ₂ O ₅ by olefins	Protect with "Bromac" and use an 18-cm carbon layer
Reduction of I ₂ O ₅ by HCN	Protect with ascarite and P ₂ O ₅ on pumice
Extra CO from HF and quartz (when F is present)	Protect with Mg ₃ N ₂ at several hundred degrees
Introduction of adsorbed air with the platinum boat	Use an evacuation chamber
Introduction of adsorbed air with the long glass rod	Use an electromagnetic pusher
Carbon temperature too high (Carborundum reaction begins; silica transport occurs)	Use thermoelectric controller and thermocouples for 1120°C
Low values	
Cause	Cure
Carbon temperature too low (Incomplete CO conversion)	Use thermoelectric controller and thermocouples for 1120°C
Loss of O as adsorbed CO and CO ₂ in the carbon layer	Reduce length of carbon layer to 18 cm
N ₂ flowrate too high (Incomplete CO conversion)	Reduce N ₂ flowrate to 10 ml per min
Loss of O as COS (when S is present)	Protect with Ni at 600°C and thus decompose the COS

文 献

- 1) N. E. Gel'man, E. A. Terent'eva : *Zh. Analit. Khim.*, **22**, 1762 (1968).
- 2) A. A. Akhrem, A. I. Kuznetsova : "Thin Layer Chromatography", (1965).
- 3) V. G. Berezkin : "Analytical Reaction Gas Chromatography", (1966).
- 4) N. A. Izmailov : "The Electrochemistry of Solutions", (1966).
- 5) E. K. Kiseleva : "The Analysis of Fluorine Containing Compounds", (1966).
- 6) A. P. Kreshkov : "The Titration of Inorganic and Organic Compounds in Non-Aqueous Solution", (1965).
- 7) A. P. Terent'ev : "Organic Analysis (Collected Works)", (1966).
- 8) J. A. Kuck, K. Gingold : "Wet Combustion and Catalytic Methods in Microanalysis", Vol. 2 (1965), (Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York).

- 9) H. J. Gräbner : *Z. anal. Chem.*, **184**, 327 (1961).
- 10) J. A. Kuck, J. W. Berry, A. J. Andreatch, P. A. Lentz : *Anal. Chem.*, **34**, 403 (1962).
- 11) N. E. Gel'man, P. I. Bresler, B. N. Ruzin, N. V. Grek, N. S. Sheveleva, A. A. Mel'nikova : *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **161**, 107~110 (1965).
- 12) J. A. Kuck, A. J. Andreatch, J. P. Mohns : *Anal. Chem.*, **39**, 1249~54 (1967).
- 13) S. Mlinko : *Mikrochim. Acta*, **1961**, 833~853.
- 14) P. M. Mietasch, J. Horacek : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **30**, 2889~90 (1965).
- 15) C. D. Gal'pern, I. K. Chudakova, M. V. Egorushkina : *Zh. Analit. Khim.*, **19**, 598~606 (1964).
- 16) A. Compiglio : *Farmaco (Pavia)*, *Ed. Sci.*, **19**, 385~407 (1964).

☆

☆

☆

☆