電子管制御法による微量元素分析の総括*

(長期試験及び総合分析の結果)

河 野 哲 郎 (東京大学農学部農芸化学科)

昭和 32 年 3 月 14 日 受理

I. 緒 言

著者は 1952 年以來、微量分析の研究に従事し、その間に試薬、装置及び操作法の改良を行なってきた。それらの結果は、その都度何種類かの試験試料を用いて、幾カ月の試験の結果から判断して実用に適すると推定されたものを報告してきた。

しかし、微量分析はその目的からいって、単に短期間の実験室的試験に合格しただけでは不充分であって、長期間に渉って故障なく、誰がやっても、常にバラツキの小さい、正確な結果を得られるものでなければならない。

その意味で著者は研究の成果を実用に供した後、分析者の方々に依頼試料の分析を行なう傍ら時々試験試料を分析するように依頼してきた。その結果をここに一括して報告する。また、初期の報告以来年月がたっているのでその間に幾つかの改良も行なっているの、その点も併せて記載する。

第 1 図 制御用毛細管

II. 自動制御装置

根本的な変更はなく、炭水素分析用に報告したもの⁽¹⁾は、そのまま窒素⁽²⁾・硫黄⁽³⁾・酸素⁽⁴⁾分析に応用できた。制御マノメーター中に入れる液は飽和芒硝液が総ての分析に用いて支障を来さなかった。毛細管は始め温度計の毛管を用いたが、製作に困難なため、穂積⁽⁶⁾及び三井⁽⁷⁾の流速計に習って、第 1 図の如き注射針付の活栓を用いた。本活栓は 90° 回転すると左右が短絡するため、炭水素分析の制動栓の充填及び窒素分析において速かにガス置換をする必要がある場合に便利である。

注射針の寸法は第 3 表に一括して示す。

III. 炭水素分析^(1,5)

装置⁽¹⁾に変更はない。長期試験結果も報告した⁽⁵⁾。結論のみ再録すると

炭素(C): $n=406$, $m\Delta\% = +0.025\%$, $\sigma\% = 0.15\%$

水素(H): $n=108$, $m\Delta\% = -0.03\%$, $\sigma\% = 0.19\%$

(但し試料は主に蔗糖 ($C\% = 42.10\%$, $H\% = 6.48\%$) を 2~4 mg, $n =$ 例数, $m\Delta\% =$ 誤差の平均値, $\sigma =$ 標準偏差)

IV. 窒素分析⁽²⁾

試料と酸化銅を入れる容器をニッケルから白金に変更した点と、移動炉の温度を 800~900° とした以外の変更はない。ニッケルは比較的短時に酸化して破損する。

長期試験の結果を第 2 図に示す。分析者は磯部育子氏、期間は 1954 年の 4 月から 1955 年の 7 月までの約 1 カ年であり、試料は主としてアスパラギン酸 ($N\% = 10.52\%$) を 2~4 mg 用いた。その結果は次の通りである。

窒素(N): $n=99$, $m\Delta\% = +0.072\%$, $\hat{\sigma} = 0.13\%$

V. 硫黄及びハロゲン分析⁽³⁾

ハロゲン分析の誤差が大きくなることは報告したが⁽³⁾、試料 3 mg 位ではどうしても誤差が大きき実用に適さなかった。試料を

第 2 図 窒素の長期試験結果

* Conclusion of Automatic Micro Elementary Analyses. (Long-Term and All-Round Analyses)
By Tetsuro KONO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
University of Tokyo)

第 3 図 硫黄の長期分析結果

金コンタクトを 10 cm とし、その両側に 5 cm ずつの石英毛層を設けたが、その方が長期間完全酸化能を保持する。

また酸素分析の知見⁽⁴⁾に基いて、銀網の周囲に白金線を巻いて、銀と石英管内面との直接接触を防ぎ、また銀網の電解後の処理を改めたが、これらの効果は余り現われなかった。硫酸根が銀の表面にのみ固着し、内部まで侵されたために、銀が余り傷まないためであろう。

第 4 図 酸素の連続分析結果(その 1)
(硫黄のデーターを含まず)

	<i>n</i>	<i>mΔ%</i>	<i>σ%</i>
O-1	45	-0.02	0.33
O-2	47	-0.006	0.21

第 5 図 酸素の連続分析結果(その 2) には *p*-toluenesulfonamide の

多量に用い得る場合、或いは誤差の許容範囲が 1~2% もある場合には有効であろう。

硫黄分析の長期試験結果は第 3 図の通りであった。分析者は鈴木瑞枝氏、期間は 1955 年 5 月から 1956 年 6 月までの約 1 カ年である。試料は主に *p*-toluenesulfonamide, $S\% = 18.73\%$ を 2~5 mg 使用した。その結果は次の通りである。

硫黄(S): $n=83$, $m\Delta\% = -0.037\%$, $\sigma = 0.41\%$

分析結果のバラツキは他の分析に比して大きい。なお白金コンタクトの能力が比較的速かに低下する。白

第 1 表

試料 (mg)	SO_4 (mg)*	$\Delta S\%$	$Ag_2SO_4^{**}$	$\Delta S\%$
3.466	1.316	-0.28	6.288	-0.09
3.198	1.798	-0.04	5.899	+0.23
4.863	2.614	-0.76(?)	8.867	+0.01
3.868	2.178	+0.07	7.131	+0.22
2.948	1.655	+0.01	5.442	+0.25
3.592	2.091	+0.70(?)	6.599	+0.17

* 銀網の増量 ** 熱水抽出による銀網の減量

またハロゲンが共存する際に硫酸銀を熱水抽出するが、その操作を三井、佐藤⁽⁸⁾の知見に基いて、銀網を試験管に入れ、15 ml の水を加え、煮沸湯浴中に 15 分間漬けるように改めた。鈴木瑞枝氏による測定例を第 1 表に示す。試料は *p*-toluenesulfonamide である。表の結果からは抽出法の方がバラツキが小さい。

VI. 酸素分析⁽⁴⁾

酸素分析の報文の測定 B 及び C のデーターを整理して第 4 図及び第 5 図に示す。分析者は河野、試料は蔗糖 ($O\% = 51.42\%$)、アスパラギン酸 ($O\% = 48.09\%$)、馬尿酸 ($O\% = 26.58\%$)、*p*-toluenesulfonamide ($O\% = 18.66\%$)、(但し第 4 図

第2表 依頼試料の分析結果

受付 番号	C%	H%	N%	O%	総和%	O の 分析者	推 定 構 造
2463	60.24 (59.99)	6.00 (5.75)		34.27 (34.26)	100.51	河野	
2464	56.53 (56.46)	5.73 (5.92)		37.71 (37.61)	99.97	河野	
2487	84.29 (84.75)	6.56 (6.57)		8.89 (8.68)	99.74	佐藤	
2496	62.82 (?)	8.34 (?)		{23.56} {23.57} (?)	96.2?	河野	?
2497	55.72 (?)	7.22 (?)		28.84 (?)	93.7?	河野	?
2512	60.93 (60.87)	4.70 (4.38)		34.96 (34.75)	100.59	佐藤	
2517	69.73 a(70.20) b(69.88)	6.70 (7.37) (6.84)	— (6.83)	24.36 (15.60) (23.28)	100.79	佐藤	a = ? b =
2534	67.66 (68.18)	4.41 (4.58)		28.76 (27.25)	100.83	佐藤	
2546	66.45 (66.36)	7.08 (7.28)	6.00 (5.95)	20.47 (20.40)	99.90	佐藤	
2553	62.93 (64.70)	3.75 (3.95)		{33.46} {33.22} {33.30} (31.35)	100.01	{河野 佐藤 鈴木}	
2554	69.47 (69.25)	5.39 (5.45)		24.43 (24.78)	99.29	佐藤	
2555	60.90 (60.87)	4.52 (4.38)		34.45 (34.75)	99.87	河野	
2577	52.68 (?)	9.05 (?)	— (?)	39.01 (?)	100.74	鈴木	?

{ } 内は分析を反覆し、平均値をとった。() 内は推定値である。

誤差をいかに判定したらよいであろうか？

この点に関して藤原と菅⁹⁾は統計学的計算から、分析値と推定値の差が、その分析室の誤差の標準偏差(σ)以内なら同定と判定し、 2σ 以上なら異物と判定し、 σ と 2σ の間ときは分析を反覆することを提案した。これはよい案であるが、その分析室における σ という値が、個々の場合に必しも一定でない点にやはり問題を残している。

これらの問題は、試料中の全元素を分析することによって相当程度まで解決できるのではなからうか？ すなわち、全分析値と推定値が皆一致した場合は問題ないが、全分析値の総和が100%であって個々の分析値が推定値と異るときは試料の不純が推定されるし、全分析値の総和が100%以上または以下になった場合は何れかの分析値に誤差があることが推察され、また100以下のときは未確認の元素の存在を考慮せねばならない。

そのような議論の例として第2表に1957年1月中に行なった総合分析の例を示す。

第2表について説明する。

1. 本データーは分析依頼者が全元素についての分析と推定したものについての測定であるから、必しも全元素を分析しているとは限らない。試料の純度も不明である。また推定値及び推定構造の多くは分析後に依頼者からきたものである。

2. No. 2496 と 2497 以外の分析値の総和は100%±1%以内に入っている。その両者を除いた11例について

データーを含まない)、を4~5mg用い、連続分析したものである。測定条件の差は報文⁽⁴⁾を参照されたい。

VII. 総合分析

以上で炭水素・窒素・硫黄(ハロゲン)及び酸素の各分析法の試験試料による検討を終えた。最終に残る問題は、実際の試料を分析した場合の誤差の判断である。以前、東大農化においては同一試料を2回分析して分析値の差が0.3%以内ならよいというような習慣であったが、それでは場合によっては2回ですまず、非常に能率が悪かった。著者の試薬及び装置の改良結果が良好と認められたので、数年前より、分析は1回で報告することとしたが、その場合の

て整理した結果は次のようになる。

総合分析: $n=11$, $m=100.21\%$, $\sigma=0.51\%$

3. No. 2496 と 2497 は同系統の天然物であり, 末確認の元素が存在する可能性が強い。但し, 何れかの分析に誤がある可能性を全く否定するわけではない。

4. No. 2487 は炭素値に 0.46% の差があるが, 他の分析値からみて同定と判定できよう。

5. No. 2517 と 2577 は窒素までの分析を依頼されたが, 窒素はなく代りに酸素があることが証明された。

6. No. 2517 の分析後の推定値からみると, 酸素の分析値に $+1\%$ の誤差があるようである。

7. No. 2553 は炭素値が推定値より 2% 小, 酸素値は 2% 大で, 総和が 100.01% であるから, 試料が不純と判定できよう。差が小さいが No. 2534 も試料不純と認めてよいであろう。

VIII. 結 語

以上で著者の微量分析の研究を終る。著者の指定した方式によれば, 第3表に示すように, 炭水素・窒素・硫黄(ハロゲン)・酸素の各分析が同一の基本装置を用い, 同一要領で同一テンポで進行し, 約 50 分で1回の分析が終了する。その 50 分のうち 30 分は電子管制御方式による自動燃焼及び追出であるから, 初心者も天秤の使用法を会得すれば容易に正確な分析を行なうことができ, また或る一つ分析を憶えたものはたやすく, 他の分析を行なうことができる。またこのことは多忙の場合に1人の分析者が2台の分析装置を運転する場合にも, 徒らな混乱を生ぜず, スムースに仕事を進めることができ, 分析者の精神的負担が軽減されて, それだけ, サンプルングや測定の精度が上昇すると推察される。

第 3 表

分析	ガ ス			炉 の 温 度		時 間			測 定
	種類	流 速 (ml/min.)	注射針 内径×長さ (mm)×(mm)	移動炉*	固定炉**	燃焼・追出 (min.)	測 定 (min.)	合計 (min.)	
炭水素	空気	5	1/5×17	750~800	750~800	30	10, 15	約50	吸接管・重量
窒 素	CO ₂	"	"	800~850	"	"	(10~)15	"	アゾトメーター
硫 黄	O ₂	10	1/4×20	750~800	"	"	(10~)15	"	銀網・重量
酸 素	N ₂	"	"	900~950	1150	正確に30	15	"	"

* 移動炉は長さ 8 cm. 速度は 13 mm/min. 動作は電子管制御方式による。

** 固定炉は長さ 20 cm.

但し, 2台の装置を1人が運転することは, 多忙の場合に限定すべきであって, 時間的に可能であっても, 1日中数分毎に次の操作をするということを連日続けることはやはり相当な負担となる。そして, 機械と試薬がいくらよくても, 分析者が精神的に過労になると, どうしても予期しない失敗や誤差を生じ易くなる。

終りに臨み, 種々お世話になった東大の舟橋三郎教授, 住木諭介教授, 松井正直教授並びにかつての上官であった後藤格次博士, 佐橋佳一博士, 田村三郎博士, 丸尾文治博士に感謝する。また京都大学の三井哲夫教授には種々御鞭撻をいただき, 三田村商店よりは種々御援助をいただいたことを感謝する。

また, 第2表の試料は, 宮野真光, 小林彰夫, 佐藤富一, 高宮和彦, 森謙治, 山西貞, 岡田栄子の諸氏のものであり, 引用を許されたことを感謝する。

最終に著者の研究・改良の結果を実地に応用し, その成果を確認, 或いは更に研究を進めるのに必要なデータ—または知見を与えられた分析者, 杉本美子, 飯田和子, 松本照代, 宮尾節子, 村瀬良子, 石井道子, 緒方美津子, 相良武子, 佐藤恵子, 鈴木瑞枝, 磯部育子の諸氏に心から感謝して筆をおく。

(1) 河野哲郎, 外: 分化, 3, 224 (1954).	(7) 三井哲夫: 京大食研報, No. 17, Oct. 20 (1955).
(2) 河野哲郎, 外: 本誌, 28, 744 (1954).	(8) 三井哲夫, 佐藤 弘: 第11回元素分析懇談会(1956); <i>Mikrochim. Acta</i> , 1956, 1603.
(3) 河野哲郎, 外: 本誌, 29, 559 (1955).	(9) 藤原 洋, 菅 正己: 武田研年報, No. 15, p. 16 (1956).
(4) 河野哲郎, 外: 本誌, 31, 587 (1957).	
(5) 河野哲郎, 外: 本誌, 29, 631 (1955).	
(6) 穂積啓一郎, 今枝一男: 薬誌, 73, 907 (1953).	