306. 小田仲彬, 加治有恒, 久保正二: 有機微量分析に関する研究 (第1報)
窒素定量法について

Nakaaki Oda, Aritune Kaji and Masaji Kubo:

Organic Microanalysis. I. Determination of Nitrogen.

(Research Laboratory, Takaoka Plant, Nihon Soda Co., Ltd.*)

マイクロデューマ法¹⁾は試料の取扱いその他の操作等が煩雑で工業上、迅速度、簡易性及び正確度等の点で不充分なので従来法を検討し改良を加えた。その結果、従来法よりも前記の要望を満し得た。改良法は部分的には必ずしも新規なものばかりではなく、既に何等かの形で知られているものもある。しかしこの様に部分的な事項を検討し進歩させて一つのまとまった方法として発表されたものがない様であるからここに報告する。

著者等の改良した点及びその主なる効果は次の通りである。

1. 試料の装填: 試料を白金ボートに入れて^{2,3)}、燃焼系を固定したままで次回の分析ができるようにした。
2. 燃焼管: C, H 用の側管付燃焼管を採用した^{3,4)}。前2項により従来法に比して、(1)「ミクロブラーゼン」を迅速化し且つ爾後の白金ボート並びに酸化銅螺旋^{3,5)}の出し入れに空気の侵入を防止し得るから直ちに次の操作に移ることができ、炭酸ガスの消費も節減される。(2)炭水素分析の場合と別種の管を要しない。(3)各回分析毎に煩雑な燃焼剤の灼熱操作を省略し得る等の特長が認められる。
3. 炭酸源の前処理及び炭酸ガスの精製: 前処理せる大理石及び塩酸を使用した。即ち大理石は空気を完全に駆逐するために常法通り水と共に煮沸後更に数

Fig.1 General View of Automatic Apparatus

回 2~3% 程度の稀塩酸につけて攪拌後、水洗して使用する。塩酸は約 25% 塩酸 1 L に対し粒状大理石約 20g を手早く投入し炭酸ガス発生**が終るのを待つて直ちにキップ中に装填する。キップと燃焼管の間に重曹飽和水溶液の洗壺を設けて酸性ガスによる燃焼剤の活性減退や燃焼管の破損を完全に防止し得た^{5,6)}。

4. 自動化: 装置の自動化については最近若干の報文があるが⁷⁻⁹⁾、著者等は従来の装置を Fig. 1 の如く可動炉をマイクロモーターと歯車装置によつて作動せしめ、固定炉に接した際にブザーが鳴ると同時に自働

* Mukaino-machi, Takaoka, Toyama.

- 1) Pregl, Roth: "Die quantitative organische Mikroanalyse", 4 Auflage 84; 落合, 津田: "有機微量定量分析法" p. 79 (1948).
- 2) Dubsky: "Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen" (1916).
- 3) Gygel: Helv. Chim. Acta **22**, 1088 (1939).
- 4) Kirsten: Anal. Chem. **22**, 359 (1950).
- 5) Noyce: Anal. Chem. **21**, 877 (1949).
- 6) 野口, 中里: 火薬協会誌 **8**.
- 7) Zimmermann: Mikrochemie ver Mikrochim. Acta **31**, 15 (1943).
- 8) Mangeny: Bull. soc. chim. France **1950**, 74.
- 9) Unterzancher: Chem. Ing. Tech. **22**, 128 (1950).

** 大理石と塩酸から発生する炭酸ガスは、吸蔵空気を追出すのに有効である。

Fig. 2(a)
Carbon Dioxide Generator

Fig. 2(b)
Open-manometer (Mercuric Manometer)

的に止る様に試作した。又、燃烧激烈な試料に備えて逆送り用の電気回路及び難燃性、易燃性いずれの試料でも常に完全に燃烧せしめ得る葡萄糖添加法⁹⁾を併用して、自動化の難点を除去し得た。本自動化装置は昭和24年来実用化して日常の工場分析の能率向上に著しく有効であることが認められた。5. 気泡附着防止: 分析に際し炭酸気泡が水銀とカリ液の境界面に附着して浮上しない場合の対策としては酸化銅粉或いは酸化水銀を使用する方法等があるが^{10,11,12)}、著者等は白金線をアゾトメーターの導入口より水銀表面まで挿入、或いはアゾトメーター内の水銀量を増して泡の附着を防止した。6. 爆発防止: 「ミクロブラーゼン」操作中の炭酸置換の際に Fig. 2 (a) K₁ 部の H₄ 栓が飛んで塩酸が飛散するような失敗を起しがちである。これを防止するために H₅ 栓とアスピレーターとの間に Fig. 2 (b) の如きマクロナンومترを挿入し、之により操作を管理して前記の失敗を根絶し得た。

本法の分析所要時間は連続操作の場合、秤量から計算を全部含めて約50分、分析精度は $\pm 0.2\%$ 以下である。終りに本研究の遂行に際し、熱心に協力された則島勝典君、沢辺重治君に厚く感謝する。

実 験 の 部

1. 使用器具及び試薬の調製

(1) 炭酸発生装置: 炭酸源には前記の大理石及び塩酸を使用し Fig. 2 の如きキップで発生せしめる。

(2) 燃焼管: 前記側管付燃焼管を用い燃焼剤は次の様に充填する。即ち管を常法通り洗滌し乾燥後先ず丸めた銀線を約0.4 cm 詰め更にその先を細長く尖らせて細管部にも1.5 cm 位入る様にする。次にゲーチ用アスベスト0.3 cm, 粒状酸化銅8 cm, アスベスト0.2 cm, 還元銅3.5~4 cm, アスベスト0.2 cm, 及び粒状酸化銅14 cm を順次に充填し、最後にアスベストの押えをする。以上の燃焼剤は管が破損又は燃焼剤が不活性になる迄めかえることなく連続使用に耐え得る。

(3) 粒状酸化銅: 市販の粉状酸化銅に葡萄糖を約3%混じ、900°前後に加熱すれば、一旦焼結し冷後多孔質の塊状体となる。これを粉碎して10 mesh 程度の粒状とした後、再び空气中で800~900°に加熱すれば本分析に適する多孔質粒状酸化銅を得る。

(4) 粉状酸化銅: 粉状酸化銅(国産品)を蒸発皿にて灼熱し約100 mesh 以下となして使用する。

(5) 酸化銅螺旋: 市販の銅線(No. B. S. 18)をNo. B. S. 7の銅線に密に巻きつけその15 cm を取扱いに便なる様に一端に約1 cm の鉤を付け使用前にバーナーで酸化する。

加熱装置は Fig. 1 の如く400~600 ワットのニクロム線電気炉を用い、スライダックスにより温度を調節する^{3,11)}。可動炉は700~800°, 固定炉は600~650°である。

10) Pomatti: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 63 (1948).

11) Trauz: Mikrochemie 9, 300 (1931); Flaschenträger: Mikrochemie 8, 1 (1930).

12) Nichols: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 149 (1933).

2. 操作法 (1)「ミクロブラーゼン」にする操作：先ず Fig. 2 (a) の H_1 , H_3 を閉じ, H_2 より変形キップ内の空気 (K_3 部) 及び塩酸の排気を行う。後, H_2 を開き H_3 をとじ, H_5 より $K_1 \sim K_5$ 系を排気する。減圧計が一定になったら開放型マノメーター (開放型水銀圧力計) で操作を管理しつつ H_7 をとじ, H_3 を徐々に開き常圧迄炭酸ガスを入れる。以上の操作を反覆する。

Table I. Experimental Data

Sample	N%		Δ	Sample	N%		Δ
	Found	Calcd.			Found	Calcd.	
Acetanilid	10.43	10.37	+0.06	3-Butylthiazolone- <i>p</i> -acetosulfanylimide(2)	11.94	11.89	+0.05
Phenacetine	8.50	8.49	+0.01	Sulfacyamide	21.35	21.32	+0.03
Sulfamerazine	21.04	21.18	-0.14	Acetylsulfathiourea	15.20	15.38	-0.18
Sulfamine	16.31	16.28	+0.03	Acetylsulfanylic acid guanidine salt	20.56	20.44	+0.12
3-Banzylthiazolone- <i>p</i> -acetosulfanylimide(2)	10.81	10.85	-0.04	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -diethyl-carbamylpiperazine citrate	10.59	10.74	-0.15
3- β -Hydroxyethylthiazolone- <i>p</i> -acetosulfanylimide(2)	12.31	12.32	-0.01	<i>o</i> -Nitrochlorobenzene	8.88	8.88	0

Table II. Analytical Precision

Sample	Found%	Δ	Probable Error*	Mean Squar Error**
Sulfamerazine	21.04	-0.15	$\pm 0.45\%$	$\pm 0.14\%$
	21.05	-0.14		
	21.25	+0.06		
	21.38	+0.16		
	21.21	+0.02		
Acetanilid	10.36	-0.04	$\pm 0.44\%$	$\pm 0.068\%$
	10.43	+0.03		
	10.40	0		
	10.32	-0.08		
	10.50	+0.10		

* Probable Error =

$$\pm 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}} \times \frac{100}{m}$$

n : Number of determination

m : Mean value

Δ : (Observed value) - (Mean value)

** Mean-Square Error =

$$\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}}$$

n : Number of determination

Δ : (Observed value) - (Mean value)

Fig. 3 Combustion System for Nitrogen

(2) 燃焼法：試料 3~5 mg を白金ボートに秤取し, 略々同量の葡萄糖を添加し³⁾, その上に粉状酸化銅をふりかける。第3図 H_6 を全開し H_5 を適度に開け, 後, H_6 をとじゴム栓をはずし先ず白金ボート, 次いで酸化銅螺旋を挿入しゴム栓を嵌める。以下は常法通り燃焼し, 固定炉及び可動炉を開き燃焼管を外部へ出し, 放冷後常法通りに測定する。

3. 実験例 本改良法による実験例の二, 三及び分析誤差を Table I, II に示す. 従来法ではとかく実験値が大きく出がちであるが, 本法によれば空気の混入する操作が殆んどなく, 炭酸気泡状態が良好なるため初心者といえども実験値と理論値の隔りが小さく, 又同一試料で求めた分析精度も $\pm 0.2\%$ 以下である.

日本曹達株式会社高岡工場

Summary

Micro-Dumas method of nitrogen determination was revised to give improved results. In this revised method, the sample is weighed in a platinum boat, the combustion tube of quartz having a side tube is used, and the movable furnace is operated automatically. By these improvements, the burning procedure becomes rapid and simplified. By preventing the adherence of bubbles on the mercury surface in the azotometer, pre-treatment of marble and hydrochloric acid, and by the control of the process by open-type mercury pressure gauge, microbubble procedure has been made more accurate and rapid. The present method is especially adapted for use with variety of samples, the error being within $\pm 0.2\%$. The total time required for analysis is approximately 1 hour per sample, in continuous operation.

(Received May 1, 1952)

307. 小田仲彬, 久保正二, 則島勝典: 有機微量分析に関する研究 (第2報)

炭素, 水素, 硫黄の同時定量法について

Nakaaki Oda, Masaji Kubo and Katsusuke Norishima:

Organic Microanalysis. II. Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen and Sulfur.

(Research Laboratory, Takaoka Plant, Nihon Soda Co., Ltd.)

有機微量分析に於いては, 一般に炭素, 水素を除く他の元素は独立の試料で別々に行われているが, 多数の分析試料を迅速に処理し或いは検体の犠牲を少なくするには全含有元素を1個の試料で同時に定量することが望ましい. このような見地から先ず炭素, 水素, 硫黄の三元素を同時定量する方法を検討し実用に値する方法を確立したので, ここに報告する. 同時定量法に関しては, 銀上に固定された硫黄を硫酸バリウムに変えて重量法又は滴定等で定量する等の方法¹⁻⁵⁾があるが, このような方法は必然的に精度の減退, 操作の煩雑等の欠点がある.

著者等は Stragand の硫黄定量法⁶⁾を追試し硫黄の定量法として優れていることを認めたので, これに若干の改良を加え従来の炭水素分析法を組合わせることによる炭素, 水素, 硫黄を同時定量する方法を実験した.

1) 燃焼系の形式 燃焼系の構成としては, 試料—白金ボート—銀線—過酸化鉛系が最適であることを認め, これを採用した.

燃焼管には燃焼接触系と窒素固定系を分離し, 前者には側管付石英燃焼管, 後者に硬質ガラス管を用いることにより材料費の節約と操作の簡便化を期した. 両管の接続には潤滑剤を必要としない摺合わせを試作し良好結果を得たので, これを採用した.

2) 酸素ガスの精製 酸素の精製に関しては⁸⁻⁹⁾ 著者等は五酸化磷—塩化カルシウム—ナトリウム—asbest

1) M. Dennstedt: "Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von Dennstedt", 4 Auflage 84; M. Dennstedt; Ber. 30, 1950 (1897).

2) E. W. Huffmann: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 53 (1940).

3) R. Belcher, Spooner: J. Chem. Soc. 1943, 313.

4) A. Locourt: Bull. soc. chim. Belg. 50, 67, 135.

5) M. O. Korshun: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 60, 63 (1948).

6) Stragand: Anal. Chem. 21, 625 (1949).

7) 阪本: 本誌 70, 699 (1950).

8) 阪本, 早津: 本誌 70, 287 (1950).