液体および吸湿性試料の有機元素分析法

Organic Elementary Analysis of Liquid or Hygroscopic Samples

三 井 哲 夫*

Tetsuo MITSUI

有機元素分析に従事しているものにとって、液体や吸湿性の強い試料を分析させられることは、なかなか手間がかかる上に、普通の試料のときのように揃った分析値が得られにくいので、あまり喜ばれない。筆者の研究室では、研究の必要上従来から行なわれていた Pregl の液体試料の秤取法によってときどきこのような試料を分析してきたが、その手数のおそろしさは骨身にこたえて感得しているところであって、なんとかもっと簡便な方法がないものかと考えていた。今般一つの方法をみつけることができ、実際に分析を行なって、その満足すべきことを確信するに至ったので、ここに記述して読者諸賢のご批判を得たい考えである。

I. 液体試料の秤取と分析方法

たとえ試料が液体であっても、揮発性とほしく、大気中で秤量して重量の変化を生じないようなものではない。固体試料の場合と同様に白金舟中にとればよいので問題は。この場合には 図 1 A に示したように先端を細く

引き伸ばしたガラス管の末端に試料を付着させて、白金舟底中に移すことで十分である。ところが揮発性に富むものでは、その重量は秤量中にどしどし減ってゆくので正確な値が得られない。このような場合には、Pregl は 図 1 B 以下に示したような毛細管の使用を教えている。すなわち、図 B のように一端を閉じた毛細管をつくる。つぎに内径約 1 mm の毛細管の一端を粉末塩素酸カリウム中にさし込んで、管内にとり、外側をよく拭ってから管内に挿入して(図 C)、針金 b によって塩素酸カリウムを管底に押し出す。底を小焰でわずかに加熱して粉末を底に融着させる(図 D)。他端を引き伸ばして E のようにする。これが秤取管である。使用にさいしては E 管の外側をよく拭って、天秤にかけて正確に秤量する。つぎに管胴(図 E の C のところ)を少々加熱し、F のように液体試料中に毛細管端を接触させると、管の冷却につれて液は管内に吸引される。適量になったときに液面から離し、手回し式遠心分離機にかけて、液を底に落ちつかせ毛細管端を火焰にかざし融封する(図 G)。外壁を

い拭、秤量して、試料の量を算出する。試料の秤量値は正確でなければならないので、これらの操作は特に入念に行なう必要がある。試料量は図 G の重量から、E の重量(容器重)を差引いて求めるものであるから、容器重に変化があるのは正確な値が得られないのは当然である。ところが、塩素酸カリウムは加熱されると酸素を放出するから、管胴に塩素酸カリウムが付着しては加熱することによって重量の減少をきたすことになる。分析を行なうには、G の毛管部を金剛砥石の破片できづをつけて折り、これを磁製またはニッケル製の試料舟(白金はガラスが融着するので不可)中に折りとった毛管とともに入れ、毛管部を先頭にして燃

図 1

* 京都大学農学部(京都市左京区北白川追分)

焼管中に挿入する。この Pregl 法では試料秤取管の製作が相当にめんどうで、しかも1回の分析に1本を必要とすること、試料を予定に近い量に秤取管内に入れることが困難であること、試料を管底に入れるのに、遠心機を必要とし手間がかかること、燃焼管に挿入前開管するとき、管を破損させて役に立たなくすることがあり、また燃焼中に、秤量管がロケットのようになって移動し舟からとび出て、燃焼管壁に融着し、そのために燃焼管を台無しにすることがあること、などの欠点があり、さらに窒素分析では、秤量管内の空気が炭酸ガスで置換されにくいので、誤差の原因となることや、酸素分析には全く使用できないことも欠点である。もしこの管に塩素酸カリウムを入れないで試料を分析するときは、加熱によって試料管の毛細部分が軟化し融封してしまうので、内部に試料が若干残るおそれがある。

筆者は両端開放の毛細管を使用することを考えて、つぎに述べるような方法を考案した。

両端開放の内径一様な毛細管に液を入れるときは、図 2 (a) に示したようになるが、この管をかたむけると、内部の液は傾いたほうに自由に移動する。内部に揮発性の液を秤量しても、取り扱い中に液が左右に動くために、揮発が盛んになって、液量はすみやかに減少する結果となる。内径が一様でなくテーパーがついているときは、液は内径の小さいほうに進み、図 2 (b) に示したようになる。この場合には、大気と接触するために揮発は盛んになって液量はすみやかに減少する。揮散を防止するには、液を毛細管のほぼ中央に、移動しにくい状態に保持する必要がある。図 1 (c) のように、中央がくびれている管では、このことが可能であり、(c) のものを傾けても、液は移動しないので揮発性の液体でも、両端から大気中への拡散はすくなくなる。図 2 (a) のものでも同様である。要は管内に入れた液の両端のメニスカスの径を異ならしめ、細いところを中央付近に持ってゆく考案を施せばよい。ところが実際問題として、元素分析で使用するような微量の試料を秤取するごく細い管に (c) や (d) のようなテーパー加工を施すことは至って困難である。内径を細くするかわりに、毛細管に細い針金を挿入することによって同じ効果が期待できる。内径の一様な毛細管中に針金を挿入して、液を入れるとき、図 2 (e) に示したように、液がちょうど針金の両端に達する量であれば、この液は管を傾けても移動はしないが、これよりもすくなくて (f) のようになれば $2 \times D$ だけ左右に移動し、また (g) のように多すぎると、やはり $2 \times D$ だけ左右に移動するために都合が悪い。(h) に示したように、片側だけに針金を挿入すると挿入部を

図 2

上にして立てたとき (i) は、液は降下移動しないが、反対に立てると液は下降する (j) のでこれも好ましくない。液が両端のメニスカス面において、異なった径で保持するには、挿入する針金の数を左右で異なるようにすればよい。図 3 はこの考えから製作したものであって、管の内部には2本の白金線をよじり合わせて、その一端をおり返したものを挿入する。気体が毛細管を通過して大気中に拡散する量は毛細管の長さに比例して減少し、また内径の2乗に反比例して減少することが知られており¹⁾ このことから、両端開放の毛細管内に挿入された揮発性の液の減量をすくなくするには、毛細管を細く、かつ長くすることが有効である。有機元素分析では、試料の量は 3~7 mg 程度が適当であり、これだけの量を毛細管内にとって、分析装置の燃焼管に挿入する

図 3

には、むやみに長い称取管であっては使用できないことになる。炭水素分析における吸収管端の毛細管の内径から考えて、称取管の内径は 0.5 mm 程度であればよいと考えられる。そこで内径を 0.5 mm とし、長さ l を 30 mm とすると

$$v \approx 6 \text{ mm}^3$$

となり、液の比重を 1 とすれば、6 mg に相当することになって適当である。また内部に挿入する白金線の径を 0.07 mm、長さを 40 mm とすると、針金 2 本としてその体積 v' は 0.077 mm^3 となり、上記の v に比していちじるしく小さいから、針金を挿入しても内容量にはあまり影響しないことがわかる。これらの値から、図 3 (b) に示したような、全長 70 mm、内径 0.5 mm、外径約 3.5 mm の毛細管が適当と考えられ、この管の内部に 0.07 mm の白金線 40 mm をよじり合わせ、一端を 10 mm だけお返しして挿入した。毛細管の材質は、炭水素、窒素、酸素などの分析のときのように、高温に加熱する必要のあるときは、透明石英製でなければいけないが、液体試料を称取して、溶剤で容器へ洗い込むようなとき（たとえばアルコキシル基分析）では、ガラス製でよい。このような内径均一な石英の毛細管は、ガラスに比して製作は困難であるが、最近よいものが製作され、元素分析用として市販されるようになってきた。毛細管の両端の切り口は金剛砂で面取りをしておく。加熱して丸くすることは、内径に影響するから好ましくない。毛細管は白金線を挿入するに先立って、クロム硫酸に浸漬しよく水洗する。毛細管の一端を水流ポンプにつなぎ、少量のアセトンを引き通過させて、そのまま少時放置して通気乾燥する。白金線 8 cm をとり、ガスバーナーで赤熱したのち、半分に折り、よじり合わせ、さらにおり目のところ約 10 mm をお返しす（図 3 (a)）。これを毛細管内に挿入し、細い針を用いて所定の位置に

押し込む。前回同様アセトンを通わせて（クロム硫酸で洗ってもよい）、通気乾燥する。石英製のものでは使用に先立って微熱し、刀架上に置いて放冷する。

試料をこの称取管にとるには、まず管内を上記の方法で乾燥して、放冷後表面を鹿皮で拭いて天秤内に置き、15 min 後秤量する（容器重）。つぎに管を右手でつまんで、管の上端（白金線が折り込んであるほうで、図 3 では右側）をひとさし指でおさえて下端を液体試料中にわずかに浸し、管内を見ながら上端からゆびを離すと、液は管内に上昇してくるのがわかる。液のメネスカスが白金線の下端に触れる程度にまで上昇（2 cm で約 4 mg）したときに液から離し、管を横にして傾けると、液は管内の白金線の部分にゆきわたる。もし吸引量が多過ぎたときは管の上端をゆびで閉じ、液から離して、下端をろ紙に接触させて、ゆびを離すと、管内の液はろ紙に吸収されて減少する。液に浸した管外の部分を清潔な布でよく拭き、さらに管外および管端を鹿皮で清拭して天秤内に約 15 min 放置したのち正確に秤量する。この値から容器重を差引いて試料の量とする。天秤にかけはしするときは、吸収管を取り扱うときのガーベルを用いる。試料称取は、分析開始の直前に行ない、称取後は長く放置しないようにする。この管による液体の称取操作は、固体試料を白金舟中に称取する場合よりも簡単であり、時間もかからない。

この称取管に、種々の液体試料を入れたときの重量変化の実測例を図 4 に示した。図中 (a) は称取管だけを清拭して、ただちに天秤にかけて測定した値であって、この図のように、他の物体と同様約 15 min で恒量に達することがわかる。図 (b) は管内にメタノール (bp. 65°) を入れた場合であって、この図から計算すると、メタノールの拡散減少量は 1 min 当り $1.6 \mu\text{g}$ になり、実際に炭水素分析を行なうさいには、2~3 min で燃焼管内に挿入できるから、たいして問題となるほどの減少量ではない。図 (c) は phenetole (bp. 172°), (b) は anethole (bp. 235°), (e) は *p*-phenetidine (bp. 254°), (f) は *o*-nitroanisole (bp. 272°) を称取したときの変化を示しており、いずれも安心して使用できることがわかる。

1. 液体試料の炭水素分析 上記の称取管に試料をとり、これをそのまま（試料舟などは使用せず）燃焼管内に挿入する。このとき、普通のピンセットでは取り扱いにくいから、ピンセットの先端を加工して丸い溝をつけて、はさみやすくしたものを自製する。称取管を挿入したのち、所定の位置に押し入れ、図 5 に示したように焼却炉端近くに銅網ロールを挿入する。このロールは約

図 4

40メッシュの銅網をニクロム線をシンにして巻いたもので、使用に先立って稀硝酸および水で洗い、赤熱して表面を酸化銅にしたものである。以後の燃焼操作は固体試

料の場合と同じであるが、液体試料のとき特に注意を要することは通気の速さであって、液体試料は相当に注意して温度上昇を行なっても、固体試料の場合に比して試料の揮発が沸点近くで急激におこり、ややもすると燃焼管内と逆方向に拡散することが認められ、その結果試料またはその分解物が燃焼管外の冷たいところに付着することがある。固体試料の場合には通気速さは4 ml/min または6 ml/min 程度で行なわれているが、液体試料では、上記の流速では不足であり、8~9 ml/min 程度に上昇させるべきである。また本法で使用している銅網はこの逆流を防止する目的のためであるが、通気の速さがかなりすみやかであれば必ずしも必要ではない。筆者は安全のために液体試料に限り挿入することにして

焼却終了後には、金網を取り出し、適当な台に置き、秤取管を取り出してつぎの管に入れかえ、ふたたび金網を挿入する。この金網は、その都度赤熱したりする必要はない。取出した秤取管は架台上に置いて放冷する。本法で実施した分析例を表1に示した。これらの値は、得られた分析値のすべてを掲げたものであって、除去したものは一例もない。この表で明らかなよう

に、実用分析に使用して満足すべきものと思われる。

2. 液体試料の窒素分析 液体試料を Dumas 法によって窒素分析する場合、この秤取管が特に有用なこと

図 5

表1 液体の炭水素分析結果

試料	S (mg)	C (%)	ΔC (%)	H (%)	ΔH (%)
Aniline (bp. 184°) C%: 77.38 H%: 7.58	5.831	77.58	+0.20	7.50	-0.08
	5.994	77.39	-0.01	7.75	+0.17
	6.270	77.50	+0.12	7.69	+0.11
	5.993	77.42	+0.04	7.57	-0.01
	5.951	77.56	+0.18	7.65	+0.07
	5.763	77.36	-0.02	7.66	+0.08
	5.452	77.50	+0.12	7.64	+0.06
Methanol (bp. 65°) C%: 37.49 H%: 12.58	5.695	77.31	-0.07	7.64	+0.06
	5.042	37.75	+0.26	12.64	+0.06
	5.890	37.36	-0.13	12.58	± 0.00
	5.170	37.25	-0.24	12.56	-0.02
	4.629	37.61	+0.11	12.57	-0.01
	5.108	37.45	-0.04	12.53	-0.13
<i>o</i> -Nitro-anisole (bp. 272°), C%: 54.90 H%: 4.61	4.268	37.73	+0.24	12.59	+0.01
	6.382	54.99	+0.09	4.65	+0.04
	6.539	54.96	+0.06	4.62	-0.01
<i>p</i> -Phenetidine (bp. 254°) C%: 70.04 H%: 8.08	6.526	54.99	+0.09	4.67	+0.06
	4.260	70.24	+0.20	8.03	-0.05
	4.727	70.11	+0.07	8.28	+0.20
	3.666	70.16	+0.12	8.37	+0.19
	4.638	70.16	+0.12	8.10	+0.02
	4.994	69.94	-0.10	7.91	-0.17
	4.286	70.16	+0.12	8.15	+0.07
	4.917	69.89	-0.15	8.04	-0.04

は前述の通りである。炭水素分析の場合と同様に、管内に試料をとり、これを燃焼管内に挿入し、ひきつづき試料送り棒を入れてセンをする(図6)。このとき、燃焼管内には炭酸ガスを管尾から管頭に向かって流すことは固体試料のときと同様である。²⁾ 試料送り棒はガラスまたは石英製の管に、鉄片を封じ込んだものでもよいが、これらは破損しやすいから、筆者は直径6mmの黄銅製の管(筆者の炭水素用金属吸収管²⁾用の銅管が利用できる)内に丸やすりの破片を入れ、両端に金属センをしてハンダ付けしたものをを用いている。約3~4min炭酸ガスを逆流させれば管内の空気は完全に除去できる。つぎに炭酸ガスの流れを順方向に切りかえ、窒素計などを分析開始の状態にしたのち、図(b)のように、マグネットを管の上から送り棒に近ずけて左方向に移動させるときは、秤取管に押されて左に進行する。試料管の左端が固定炉右端の1~2cmのところきたとき、送り棒をマグネットによって元の管口にもどす(置き忘れないように注意する)。以後の焼却操作は固体試料の場合と同様である。窒素分析のときは、前記の炭水素分析のときのように銅網は使用しないが、炭酸ガスの通気流速を8ml/min以上に保てば心配はない。秤取管を最初から焼却位置に挿入せず

図 6

に、管内の空気を追い出した後で、送り棒によって試料を押し込むのは、固定炉からの副射熱によって、揮発性試料が蒸発することを防ぐためである。分析終了後は炭酸ガスを逆流状態にして管口からまず送り棒をマグネットに取り出し、つぎに秤取管をかき出して架台上に置いて放冷する。本法で行なった分析結果を表 2 に示した。

表 2 液体の窒素分析結果

試料	S (mg)	V (ml)	N (%)	ΔN (%)
Aniline (bp. 184°) N%: 15.04	6.476	0.831	14.89	-0.15
	5.355	0.701	15.17	+0.13
	7.335	0.951	14.99	-0.05
	7.228	0.948	15.16	+0.12
	5.738	0.748	15.06	+0.02
	6.737	0.887	15.14	+0.10
	5.618	0.737	15.10	+0.06
	6.144	0.804	15.02	-0.02
<i>p</i> -Phenetidine (bp. 254°) N%: 9.14	6.727	0.889	15.18	+0.14
	5.734	0.461	9.13	-0.01
	5.589	0.452	9.18	+0.04
	4.911	0.404	9.34	+0.20
<i>o</i> -Nitro-anisole (bp. 272°) N%: 9.15	7.440	0.581	8.93	-0.22
	7.853	0.645	9.41	+0.26
	7.105	0.572	9.23	+0.08
	6.172	0.495	9.22	+0.07
	7.851	0.635	9.25	+0.10

3. 他の元素分析 この方法によるハロゲン、イオウの分析および酸素分析は、筆者はまだ試みる暇を持たないが、十分使用できることは当然予想している。

4. アルコキシ基の分析 以上のように、秤取管をそのまま分析の装置内に挿入して使用する用途以外にも、秤取管としての使用がある。筆者はこの種の秤取管をガラスで製作して液体試料のアルコキシ基分析に使用している。図 7 はこれを示したものであって、前述の秤取管と異なるところは、材質がガラスであることと、目的に適するように管の両端を若干加工したことである。すなわち、図 (a) で明らかなように、上端を金剛砥で円錐形に、下端を斜めにすり落してある。試料を吸引する方法は前述と全く同様である。反応ビン(図 (b))中に反応液(ヨウ化水素酸、フェノールおよびプロピオン酸混液)を所定量(2 ml)入れ、これに秤取管を挿入し、さらに反応液 2 ml をスポイドにとって、秤取管の内管を通して反応ビン中に入れると、試料は完全に反応ビン中に移し込まれる。スポイドの先端にはポリエチレン管をはめ込んで、その下端が秤取管の上端にはまり込

図 7

むようにしておく。秤取管の上端を円錐状にしたのは、このポリエチレン管がはまり込みやすいようにするためである。また秤取管の下端を斜めに切っているのは、内管を通った液がフラスコ内に出やすいためである。反応液を入れたのちは、スポイドを去り、秤取管は反応ビン中に残したまま蒸留装置をとりつけて(図 (c))加熱反応させる。なお、筆者の方法によるアルコキシ基の分析方法³⁾については、目下報文を執筆中である。本法によって液体試料のアルコキシ基分析を行なった結果の例を表 3 に示した。

5. その他の用途 液体試料を正確に秤り取る必要はしばしばおこる。液体試料がそのまま操作されることは希れであって、普通は秤取した試料を溶剤によって一定容にうすめられたり、また分解液によって反応容器中に移される。たとえば、ある液体の一定濃度の溶液をつくるときは、定容フラスコ中に秤量した液体をうつす。また Kjeldahl 分析では、液体試料を分解フラスコ中に硫酸で移し込めばよい。これらの用途に、上記の液体試料秤取管は便利に使用しうるものである。

て 15 min 後に正確に秤量する (容器重) (このときは白金舟は管内に入れる必要はない)。つぎに、白金舟中に適当量の試料を入れてフタをして天秤にかけ、秤量する。この値は正確である必要はなく、試料量が略適当であるか否かが判定できればよい。つぎに、フタをしたまま、横型の減圧加熱乾燥器中に入れて、水流ポンプで減圧にして、適当な温度に加熱する。乾燥中、2~3 度乾燥器内に空気を入れ、再び減圧にする操作を行なえば、たとえ保護管にフタが施されていても、管内の水分は毛細管を通して出てゆき、十分に乾燥できる。終了後室温に放冷し、乾燥器からとり出し、天秤にかけて 15 min 後に正確に秤量する。前回の容器重を差引いて試料の量とする。分析を開始するにさいしては、燃焼管のフタをはずし、保護管を開いて手早く白金舟を燃焼管に移せばよい。この保護管は上記のように、フタをしたまままで乾燥や秤量の操作ができるので至極便利である。また、試料中の水分量をこの方法で定量することも可能である。しかし、毛細管によって外気と連通している以上、大気中の湿気の拡散侵入は当然考えられる。図 11 の保護管について、白金舟中に無水過塩素酸マグネシウ

図 12

ムを約 20 mg 入れてフタをして、時間の経過と共に増量する様子を実測した結果を図 12 に示した。このように明らかに増量は認められるが、この程度であれば元素分析に支障をきたすことはないことがわかる。

文 献

- 1) 穂積啓一郎, 今枝一男, 薬学雑誌 74 570 (1954)
- 2) 三井哲夫, 実験化学講座 16 巻参照
- 3) 三井哲夫, 第 16 回元素分析討論会発表 (1959)
- 4) C. J., Rodden, *Anal. Ed.* 11 405 (1939)
- 5) D. F., Hayman, *Anal. Ed.* 10 55 (1939)

正 誤 訂 正

通 頁	訂 正 箇 所	誤	正
第 17 巻第 5 号			
306	左下 4 行目	Naphthoe	Naphthol
"	右上 17 行目	不振は	不振と
307	左上 2 行目	羊毛無色	羊毛染色
"	"	アメリカ産	国産にない
"	左下 1 行目	考えうる	考える
"	右上 17 行目	止まって	とどまり
"	" 18 行目	大正年代	しかし大正年代
"	右下 4 行目	染料工業に呈する	染料に関する
"	右下 2 行目	ないほど	ない, それほど
"	右下 1 行目	期待は荷重である	当面の課題は多い。
第 17 巻第 7 号			
415	左上 7 行目	チオールを酸エステルを	チオール酸エステルを
"	左上 13 行目	収量を高め	収量で高め
424	右下 4 行目	セドロキ	ヒドロキ
425	右下 1 行目	a-amino	amino
427	右下 7 行目	04	さ
428	右下 3 行目	フラクトフス	フラクトース
429	右下 11 行目	有効である。	有効であるが,
430	文献 3-6)	Seod	Second
"	" 4)	Corgdon	Corngdon
"	" 6)	Banon	Barron
"	" 7)	Bachofei	Bachofer
"	"	Hartuing	Hartwing
"	" 26)	uss Auses	Uses
"	" 35)	B	3
"	" 36)	Peacetul	Peaceful
431, 2, 4	表 3, 4, 8	円/t	円/kg
433	左上 9 行目	$C_6H_5-C-CH_2OH$ C_2H_5	$C_6H_5-CH-CH_2OH$ C_2H_5
433	左下 15 行目	紹介 ²⁾	紹介 ²⁾
"	右上 20 行目	研究がある。	研究がある ³⁾ 。
"	右上 27 行目	すげれた	すげれた
434	左下 7 行目	大して	大いに
"	右下 9 行目	可塑工業	可塑剤工業