最近の有機元素分析の展望

増 田 昭 三*

Recent Aspects on Quantitative Organic Elemental Analysis

Shozo MASUDA*

I. はじめに

有機炭素、窒素元素分析は有機化学の曙時代に始められていらい、その発展と共に歩み続けてきた分析法である。Wöhler の尿素合成 (1828 年) から 3 年後の 1831 年、J. von Liebig¹⁾ は Lavoisier の燃焼説に基づく一方、彼の師 Gay-Lussac の示唆によって酸化剤として酸化銅を用い、有機化合物の酸化燃焼を行ない、生成する水と二酸化炭素を直接秤量することによって有機化合物の炭素分析を確立した²⁾。その後間もなく Dumas は有機化合物中の窒素分析を確立 (1833 年) したが、この両者の分析法が今日の発達した有機化学ならびに物理化学的手段による紫外、赤外、核磁気共鳴、電子スピン共鳴、質量分析、諸クロマトグラフィーなど中にもあっても重要な分析法として使用されるのは、有機化合物の元素組成、実験式、分子式を求める唯一の手段だからである。

図 1 に示した装置は古典的マクロ炭素分析装置³⁾で、二酸化炭素吸収管には Liebig のカリ球を使っている。

図 1 古典的炭素分析装置

その後 1914~16 年に至り F. Pregl は有機微量炭素分析法を確立したが、彼はこの微量化の成功によって有機化学の進歩に多大の貢献をした。今日、研究室で常用している分析法および装置は多少の改良はあるにして

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo ()

も、ほとんどこの Pregl 法⁴⁾に基づいている。

しかしながら Pregl 以来 50 余年を経た今日二三の新しい傾向が目立ちはじめ、分析の超微量化、炭素、水素、窒素の同時定量化などの研究が盛に行なわれ、わが国でもすでに数年前よりこれが実用化されている。

この資料においては、現在わが国で実施している標準的な有機元素分析法を選んで略述し、個々の分析法の要点に触れながらまとめてあるので、問題点の解決策に少しでも役立てば幸である。この資料をまとめるに当たって分析関係の成書^{4~13)}も参考にさせていただいた。

II. 微量元素分析

元素分析では用いる試料の量の大きさによって次のように区別しているが、微量分析が研究目的に良く合致するので、元素分析といえほとんどこの微量分析を指している。

1. 小量分析 (Semimicro-analysis) 15~100 mg
2. 微量分析 (Micro-analysis) 3~5 mg
3. 超微量分析 (Ultramicro-analysis) 1 mg 以下

III. 炭素分析

1. 原理^{4,5,8~12)}

微量天秤を用いて有機化合物を白金ボートに秤量し、これを石英燃焼管中で酸素を毎分 8 ml づつ通しながら白金または酸化銅を触媒として 900°C で完全燃焼させ、生成する水は脱水過塩素酸マグネシウム (アンヒドロソ) に、二酸化炭素は水酸化ナトリウム (アスカライト) に吸収させ、これらを充てんした吸収管の増量を微量天秤で秤量する。図 2 は炭素、水素分析装置の概要を示すものである。

図2 炭水素分析装置

吸収管の増量から次式にしたがっておのおのの百分率を求める。

$$H(\%) = \frac{W_{H_2O}}{W_{\text{sample}}} \cdot \frac{2}{18} \times 100$$

$$C(\%) = \frac{W_{CO_2}}{W_{\text{sample}}} \cdot \frac{12}{44} \times 100$$

ただし W_{sample} は試料の, W_{H_2O} は水の, W_{CO_2} は二酸化炭素の重量をそれぞれあらわす。

2. 妨害元素の除去 有機化合物中には炭素, 水素, 酸素のほか窒素, ハロゲン, イオウ, 時にはリン, ヒ素, 諸金属元素を含んでいるから, [1] 式で示すこれらの酸化物を炭水素分析の妨害にならないように燃焼管内で除去しなければならない。

i. ハロゲン, イオウの吸収試剤 粒状銀, 銀網を用い 450°C に加熱し [2] 式のように吸収除去する。ヘリ

X_2 または $SO_2(SO_3) \xrightarrow{O_2/Ag} AgX$ または Ag_2SO_4 … [2]
ウム気流中で燃焼するような場合は銀・酸化コバルト混合粒 (サルフィックス)⁹⁾ を推奨する。

ii. リン吸収試剤 酸化タングステン (WO_3)¹⁴⁾ を用い $P_2O_5 \cdot n \cdot WO_3$ の形で捕集する。この試剤はアルカリ, アルカリ土類金属を含む化合物の場合も使用する¹⁰⁵⁾。

iii. ヒ素 粒状鉛丹 (Pb_3O_4)⁹⁾ を用い吸収除去する。

iv. フッ素の吸収試剤 酸化マグネシウム (MgO)¹⁵⁾ により MgF_2 として除去する。有機化合物中のフッ素は燃焼後フッ化水素, フッ素分子になるが, 石英燃焼管中で式 [3], [4] により四フッ化ケイ素を生成し, これが水の吸収管中で水蒸気に触れると [4] の逆反応によってフッ化水素とコロイドケイ酸を生成し, 水, 二酸化炭素両吸収管の重量を増加させる。

別法として 280°C に加熱したフッ化ナトリウムでフッ化ケイ素を捕集する場合もある^{8, 12)}。

v. 窒素酸化物の吸収試剤 窒素酸化物は二種類の方

法で除去している。その一つは燃焼管内で過酸化鉛を使う方法で, 他は燃焼管外で二酸化マンガンを吸収法である。

a. 過酸化鉛法 Pregl¹⁾ は燃焼管の管尾に過酸化鉛層 (図 2-A 参照) を設け, 窒素酸化物を吸収除去した⁹⁾。

b. 二酸化マンガ手法^{5, 6, 8, 10~12)} 過酸化鉛法は水分を保留する欠点があるため, これに代る吸収試剤として Belcher と Ingram¹⁷⁾ は二酸化マンガンをを使うことを提案した。この方法は多くの研究者によって認められ, わが国でも a) の方法と並んで広く使用している。図 2-B

は吸収管の接続法も同時に示したものである。

vi. 金属元素 アルカリ金属, アルカリ土類金属を含む場合はこれらの炭酸塩が生成するため, 炭素の値に影響する。これは酸化タングステンを使用することによって解決できる^{6, 105)}。水銀以外の金属は酸化物または単体として残留するから炭水素分析には支障ない。水銀は金箔を燃焼管尾に充てんし, 予熱でアマルガムとして除去する。

3. 備考

i. 元素分析の燃焼温度は近年燃焼困難な化合物が増加しているため, できるかぎり高温に保つべきである。わが国では酸化銅触媒を用いているところが多く, この温度を 800~850°C と指定している場合が多いが, 930°C まで上昇しても差支えない。これ以上になると酸化銅が融け, 石英燃焼管を破損する。白金触媒はこれらの欠陥が無く取り扱いも便利なので, 元素分析の酸化触媒として推奨できる⁹⁾。Belcher¹⁸⁾ は最近白金網を触媒として 1100°C で分析している。

ii. ミクロ炭水素分析の空試験の際の吸収管の増量誤差のうち, 水の吸収管は 40⁹⁾~50¹⁾ μg, 炭酸ガス吸収管は 20 μg^{4, 9)} 以内に留めなければならない。

iii. 分析誤差は種々の要因によって生ずるが、元素分析の誤差は常に理論値の $\pm 0.30\%$ 以内に納めなければならぬ⁴⁾。誤差は試料の秤取量、化合物中の炭素含有率などによって変動するもので、三井⁶⁾は次の仮定に基づいて許容誤差を表 1 のように提案した。この表は試料を 3 mg 用い $H=10\%$, $C=50\%$ の有機化合物を分析した時の誤差をそれぞれ $\pm 0.30\%$ と規定し、微量天秤の標準誤差を $\sigma=3 \mu g$ と仮定して算出したものである。

ある分析者が 0.30% を超える分析結果を得た場合でも、試料の量、含有率などからその妥当性をこの表に求めることができ大変便利である。しかしこの表はむしろ誤差範囲を示す表として活用し、化合物の推定 $C, H\%$ を考慮し、 0.30% 以内に納め得る試料の量を選定し、分析してはどうであろう。

表 1 許容誤差表⁶⁾

試料量 (mg)	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000	8.000
H%							
5.00	0.43	0.29	0.22	0.17	0.15	0.12	0.11
6.40	0.44	0.29	0.22	0.17	0.15	0.12	0.11
10.00	0.45	0.30	0.23	0.18	0.15	0.13	0.11
15.00	0.47	0.31	0.24	0.19	0.19	0.13	0.12
20.00	0.49	0.33	0.25	0.20	0.17	0.14	0.13
試料量 (mg)	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000	8.000
C%							
42.10	0.42	0.28	0.21	0.17	0.14	0.12	0.11
50.00	0.45	0.30	0.23	0.18	0.15	0.13	0.11
60.00	0.49	0.33	0.25	0.20	0.16	0.14	0.12
70.00	0.53	0.35	0.27	0.21	0.18	0.15	0.13
80.00	0.57	0.38	0.29	0.23	0.19	0.16	0.14
90.00	0.61	0.41	0.31	0.24	0.20	0.17	0.16

IV. 窒素分析法

炭水素分析について広く行なわれているのが Dumas 法窒素分析である。窒素分析にはこのほか Kjeldahl 法 Warburg 法, Van Slyke 法などあるが、ここでは Dumas 法と Kjeldahl 法について説明する。

1. Dumas 法の原理^{4,6,8~12)} 有機窒素化合物を石英燃焼管の中で炭酸ガス雰囲気下 (通気速度 5 ml/min.) 酸化銅と共に $800^\circ C$ に加熱、分解し、生成する窒素酸化物を $550^\circ C$ の還元銅で還元して気体の窒素とし、これをアゾトメータに導き気体を捕集する。アゾトメータにはあらかじめ 50% アルカリ液を充満させておく。容積は 0.001 ml まで読み取り⁴⁾、標準状態に換算し定量する。この反応をまとめると次の [8] 式となる。

図 3 は Dumas 法の装置で、炭酸ガス発生にはドライアイスを入れたデュワーびんを使う。燃焼管の充てんの仕方にも最近の方法 (図 3-A)^{8,10~12)} と Pregl の方法 (図 3-B)^{4,6,9)} の二通りがある。

i. 計算 分析専門書^{4,5,8~12)}には計算の便宜のための表が用意されているが、ここではそれらをあげることができないので計算の基本のみを説明する。

ある温度 $t^\circ C$ (アルカリ液の温度) 気圧 P mmHg (補正済み) の下で $v_{\text{obs.}}(\text{ml})$ の窒素をアゾトメータで測定した時、これを標準状態に換算する前に次の補正を行

図 3 窒素分析装置

なう。

- アゾトメーターの容器補正值 (C_1 ml)
- 空試験の補正值 (C_2 ml)
- アルカリ液によるアゾトメーター内壁の濡れの補正。三井¹⁰⁾によれば真の体積の0.53%。したがって

$$v_{cor.} = (v_{obs.} - C_1 - C_2)(1 - 0.0053)$$

標準状態の真の体積 V は

$$V = v_{cor.} \times \frac{273}{(273 + t)} \times \frac{P - p}{760}$$

ただし p は $t^\circ\text{C}$ における水の蒸気圧をあらわす。したがって窒素含有率は試料を W mg 使えば

$$N(\%) = \frac{V}{W} \times 1.2505 \times 100$$

ただし 1 ml の窒素は 1.2505 mg に相当する。

ii. 備考 窒素分析は炭素分析と異なり、天秤の秤量操作も一度で済み、初心者でも比較的操作しやすく、正確な分析値を得やすい。しかし二酸化炭素中で燃焼するため、次の誤差を内在している。

a. 不完全燃焼による誤差^{5, 6, 8, 10, 12)} ヘテロ芳香核を有する化合物たとえばピリミジン、チアゾール等は、窒素の分析値が酸化不完全のため低く出る。このため一般に難燃焼性化合物の場合は酸素供給添加剤として酸化コバルトを使用する⁶⁾。この解離反応は¹⁹⁾

と報告され、その解離圧は 825°C で 20 mmHg に達し、同温における酸化銅の 2 mmHg よりはるかに大きい¹⁰⁾。

酸化コバルトの代りに酸素ガスを炭酸ガスに混合して燃焼する場合もある^{8, 9)}。

b. 二酸化炭素の還元による誤差¹²⁾ 図 3-A のように燃焼管末端に還元銅層を設ける場合、次の [10] 式の二酸化炭素と還元銅の反応が予想できる。

この反応は $500 \sim 600^\circ\text{C}$ では無視できるが、 700°C 以上になると顕著になる¹⁰⁾ので、末端の還元銅は規定の 550°C に保つべきである。 500°C 以下では NO が残り分析値が高い²⁰⁾。

c. Pregl 法において酸化銅層を炉から 3 cm^{4, 9)} 突出する理由 (図 3-B 参照)¹⁰⁾ 二酸化炭素は高温において [11] のように解離し、近くに酸化銅が存在すれば、一

酸化炭素は [12] によって炭酸ガスに戻るし、酸素も [13] によって還元銅に吸収される。しかし中央の還元銅以後で [11] の解離が起った場合、一酸化炭素は酸化銅で前回同様酸化されるけれども、酸素を吸収する試剤が燃焼管管尾には見当らない。

種々研究した結果、三井²¹⁾は市販の酸化銅がこの酸素を吸収するという結論を下した。すなわち市販の酸化銅の分析結果から 75% は亜酸化銅 (Cu_2O) で、酸化銅は 22% に過ぎないことが判明した。この亜酸化銅が [14] により酸素を吸収するが、その最適温度は $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあるので、末端の酸化銅を炉から 3 cm 突出し、酸素がアゾトメーターに移行するのを防止するのである。

2. Kjeldahl 法の原理^{4~7, 9, 10, 12)} 有機窒素化合物

を濃硫酸と共に加熱し、[15] のように硫酸アンモニウムに変え、アルカリ性で水蒸気蒸留するとアンモニアを遊離するから、これをホウ酸溶液に吸収し、塩酸で滴定する。この反応は [16], [17] となる。

濃硫酸で分解する際、触媒として銅、セレン、水銀を使い、分解液の沸点を上昇するため硫酸カリウムを加える。硫酸銅も使用する。

備考

a. Kjeldahl の反応機構はアニリンをモデル化合物として Schwab ら²²⁾が研究したが、未だ最終的結論に至っていない。彼らは Kjeldahl 反応開始後 15 分と 60 分の反応溶液から $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ なる組成の化合物を単離した。これによってスルホン化、酸化の起ることが判明した。しかしこれから酸化の条件の下で C-N 結合が還元的に切断し、N-H 結合が生成するかについての明確な結論を得ていない。

b. 窒素の構造上の違いによって触媒および操作が変わるので、これらを分類して表 2 に示した。

V. 酸素分析法

従来有機化合物中の酸素は直接定量せず、各元素の含有率の総和を 100 から差し引いて残りを酸素含有率としてきた。しかし高分子化合物などで酸素を直接定量する必要を生じ、わが国でも 1956 年頃より研究¹⁰⁾に着手し、現在実用化している。この分析は炭素、窒素定量に比べると正確な結果を得るためにかなりの困難を伴っている。

分析は容量法^{5,12)}, 電位差滴定法^{5,44,45)} などいずれが適当かを選んで実施する。

ii. 塩素, 臭素, ヨウ素の容量分析

a. 水銀滴定法^{46,47)} この方法は Mohr 法, Volhard 法, Vieböck 法より簡単で精度も優れている。Schöniger 法の原理で述べた方法で試料を燃焼する。吸収液には 0.1 N 水酸化カリウム溶液 1 ml と 30% 過酸化水素 0.5 ml を加える。燃焼後 30 分放置して開栓し, 100 ml のエタノールで洗い (非水度 90%⁴⁸⁾ 以上) 0.1 N 硝酸で中和 (指示薬ブロムフェノールブルーの淡黄色) し, さらに 0.5 ml 同硝酸を過剰に加えて液の pH を 3.6 とする。金属指示薬ジフェニルカルバゾン (0.1% エタノール溶液) 0.5 ml をこの溶液に加え, 0.01 N 硝酸第二水銀でハロゲンイオンを滴定する。終点において水銀 (II)-ジフェニルカルバゾン錯体の鮮明な赤紫色を呈する。

ヨウ素の定量には吸収液に 1% ヒドラジン水溶液 0.1 ml を加え^{43,49)} 常法で燃焼後中和し, 酸性にしてから過酸化水素 0.5 ml を加え, 数分放置してから滴定する¹²⁾。

塩素, 臭素の高い含有率の化合物には吸収液に水素化ホウ素ナトリウムを用いる⁴⁹⁾。0.01 N 硝酸第二水銀の 1 ml は塩素 0.3545 mg, 臭素 0.7990 mg, ヨウ素 1.2690 mg に相当する。

b. Leipert 法^{5,6)} ヨウ素の定量は精度の高い本法を用いる方がよい。Schöniger フラスコ法で生成するヨウ素を臭素水で酸化しヨウ素酸イオン (IO_3^-) にする。一方過剰の臭素をギ酸で除き, 酢酸または硫酸酸性でヨウ化カリウムを加え, 遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する。反応は [23], [24] 式で示される。液が

$$\text{I}_2 + 5\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{HBr} \dots\dots\dots [23]$$

$$2\text{HIO}_3 + 10\text{HI} \longrightarrow 6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots [24]$$

淡黄色を呈した時, 新鮮な 1% でんぶん液数滴を加え, 紫色が消え無色となる点を終点とする。

0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml は 0.2155 mg のヨウ素に相当する。

iii. イオウの定量⁵⁰⁾ 吸収液として蒸留水 5 ml に 30% 過酸化水素 1 ml を加え, Schöniger 法で燃焼し, イソプロピルアルコールで洗う (非水度は 80% 以上)。金属指示薬トリンの 0.2% 水溶液 3 滴, 0.0125% メチレンブルー水溶液 3 滴を加え, 硫酸イオンを 0.01 N 過塩素酸バリウムで滴定する。液が淡黄緑色からバラ色に変色する点を当量点とする。

0.01 N 過塩素酸バリウム 1 ml は 0.1603 mg のイオウに相当する。

iv. 備考

a. ジフェニルカルバゾンはフェニルアゾギ酸-2-フェニルヒドラジド ($\text{Ph-N=N-C(=O)-NH-NH-Ph}$) でその酸

解離定数⁵¹⁾は 25°C において $K_1 = 3.4 \times 10^{-8}$ である。古くから水銀 (II) と濃紫色の錯体を作ることが知られているが, 錯体の構造研究は最近であって未だ明確な結論がでないように思われる。

Feigl, Lederer⁵²⁾ は水銀 (II) 錯体生成の一般式として [25] 式を与え, その構造を (1) とした。しかし (1)

の構造はその後の研究⁵³⁾から錯体の正しい構造でないことがわかってきた。ジフェニルカルバゾンと類似の構造を有するジチゾン ($\text{Ph-N=N-C(=S)-NH-NH-Ph}$) の水銀

(II) 錯体の X-線結晶構造解析の結果⁵⁴⁾によれば, 錯体内に S-Hg-S の共有結合と, $-\text{N}=\text{N} \cdots \text{Hg} \cdots \text{N}=\text{N}-$ 型の配位結合の存在することが判明し, $\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}$ 型の分子内水素結合は認められなかった。一方ジフェニルカルバゾン-水銀 (II) 錯体の赤外線吸収スペクトルの結果⁵⁵⁾からは, 錯体中に $-\text{O} \rightarrow \text{Hg}-$, $-\text{N}=\text{N} \rightarrow \text{Hg}$ 型の配位結合を, また銅, ニッケルなどの錯体では $\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}$ 型の分子内水素結合を示唆する結果も得ている。X-線と赤外では分子内水素結合の点で未確定であるが, 仮に赤外の結果から水銀 (II) 錯体の構造を推定すれば (2) が妥当なのではなかろうか。

b. トリン (Thorin, Thoron) は 1-(2-アルソノベンゼンアゾ)-2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸 (3) で, Margerum⁵⁵⁾ らは酸解離定数を測り, アルソノ基に対し $pK_3 = 3.7$, $pK_4 = 8.3$ を, ナフトール水酸基に $pK_5 = 11.8$ なる値を得た。

バリウムイオンで硫酸イオンを滴定する際, 当量点付近の pH を仮に 4 とすれば, トリン (H_2L) は H_2L^{3-} で

表わせるから、バリウム-トリン錯体形成を〔26〕の一般式によって表わすことができ、その構造を(4)と推定す

$$\text{H}_2\text{L}^{3-} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow \text{HL}^{2-} + \text{Ba} + \text{H}^+ \dots\dots\dots [26]$$

ることができる。

c. イオウ定量の金属指示薬にはアルセナゾ III⁵⁶⁾, スルホナゾ III⁵⁷⁾, カルボキシアルセナゾ^{58, 59)}等が使われている。Buděšínský ら⁵⁷⁾はスルホナゾ III の解離定数を表 4 のように測定し、pH 2.4 における錯体生成反応の一般式として〔27〕式を、またバリウム錯体の構造を(5)と推定し、Ba(II)イオンはこの条件下では一方のスルホン酸基の水素結合を切って置換することはできないと報じている。

表 4 スルホナゾ III-プロトン錯体の解離定数 K_n

	フェノール性 OH	オルト位の SO ₃ H	3,6-位の SO ₃ H	アゾ基に付加した H				
n	1	2	3	4	5	6	7	8
$-\log K_n$	14.5	11.7	2.9	2.3	1.9	0.9	0.3	-2.0

ただし $K_n = \frac{(\text{H}_{n-1}\text{L}^-)(\text{H})}{(\text{H}_n\text{L})}$

(5)

v. フッ素の定量^{5, 6)} 有機化合物中のフッ素は Schöniger 法を適用して分解後生成するフッ素イオンを比色法、吸光光度法、容量法などによって定量する。

a. 容量法 アリザリン-S⁹⁾ またはエリオクロムシアニン R を指示薬として、硝酸トリウムで非水滴定する⁶⁰⁾。リンが妨害するから酸化銀で除去する。

b. 吸光光度法^{61, 62)} ランタン(III)-アリザリン錯体(市販品)の 5% 水溶液を用い、フッ素イオンと複合錯体を作らせ、620 nm の吸光度を測定し、作成した検量線によって定量する。

VII. リンの定量

有機化合物中のリンも Schöniger 法を適用してリン酸イオンに変え、これにモリブデン酸塩を加えてリンモリブデン酸塩((たとえば $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3(\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)$) に導き、重量法、容量法、比色、吸光光度法によって定量する。

1. 重量法^{4, 6, 9)} リンモリブデン酸アンモニウムまたはキノリン錯体⁶³⁾ $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3(\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3)$ の沈殿を生成させて秤量する。ろ過や沈殿の乾燥などは雑

で現在あまり用いられていない。

2. 容量法⁶⁴⁾ リンモリブデン酸キノリン錯体を一定過剰のアルカリで溶解し、残存するアルカリを塩酸で逆滴定する。反応は次式にしたがう⁶⁵⁾。

3. 吸光光度法^{65, 66)} 原理⁵⁾ 六価のモリブデンは錯化合物に変えると錯体内でいちじるしく酸化力の増大することが知られている¹³⁾。したがって酸性中、適当な還元剤(たとえば塩化スズ(II), ヒドラジン, 2,4-ジアミノフェノール-亜硫酸ナトリウム)によって容易に五価に変わり¹³⁾, いわゆるモリブデン青になる。この構造はいぜんとして不明であるが、分光光度計によって吸収極大 $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ nm}$ の吸光度を測定し、別途にリン標準液で作成した検量線から定量できる。

バナジン酸アンモニウムを発色試薬とするリンバナドモリブデン酸法⁶⁷⁾は、操作条件が簡単で再現性も良いとされている。 $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ の吸光度を測定する。

VIII. 新しい炭水素素同時定量^{5, 11, 12)}

気体の熱伝導度を測定し記録する技術の進歩に伴って古典的炭水素、窒素分析は大きく変化し、従来の別個に分析してきた元素分析も、熱伝導度法によって炭水素素の同時定量ができるようになった。Liebig-Dumas 時代の元素分析の第一の変革は Pregl によって遂行されたが、現代の三元素同時定量は正に第二の変革というべきであろう。

燃焼によって生成する水、二酸化炭素、窒素の気体分離法はその原理上の相違によって、二つの系統に区別することができる。その一つはガスクロマトグラフィーを応用した物理的分離法⁶⁸⁾、他の一つは伝統的な方法即ちアンヒドロン、ナトロンアスベストを用いる化学的分離法⁶⁹⁾(これを特に熱伝導度式 Pregl-Dumas 法と仮称する)である。前者の原理に基づく装置は成書^{3, 11, 12)}を参考にせられ度い。

1. 熱伝導度式 Pregl-Dumas 法

原理^{5, 12)} この原理は Simon⁶⁹⁾ の提案を経て穂積⁷⁰⁾, Condon⁷¹⁾ がのおの独立に確立した分析法である。

穂積の方法⁷²⁾は図 7-A に示すように、燃焼管にヘリウムと酸素の混合気体を送り、1.5~2.5 mg の試料を酸化銅、還元銅で順次酸化、還元し、過剰の酸素も吸収してから二酸化炭素、水、窒素とヘリウムの混合気体を定量ポンプ(容積 150 ml)に吸入する。ここで均一混合気体にしてから定速で気体を送り出し、水、二酸化炭素の各吸収管から窒素の遅延コイルを経て外部に排出す

る。この時吸気管の前、後で混合気体の熱伝導度を測定し、図 7-B の記録を得る。分析所要時間は 18 分で、計算は既知試料の分析から得た炭素、水素、窒素の検量値を尺度として未知化合物の元素含有率を算出する。

A 炭水素窒素同時定量装置

B 同装置の記録結果

図 7 熱伝導度式 Pregl-Dumas 法

2. 備考 ガスクロマトグラフ法、熱伝導度式 Pregl-Dumas 法の両分析装置で最近目立ってきたことは、燃焼困難な化合物に見られる不完全燃焼である。このような化合物は例外なく炭素値が低く、窒素値も変動して正確な値が得られない。問題は酸素を充分供給し、高温で燃焼させれば解消するが、酸素供給に関しては原理上および装置上の制約もあって余り多くを望めない。したがって有効な触媒を使ってかつ燃焼炉の温度を高温

にし、有機化合物の完全酸化をはかることが問題の解決策である。

ここに最近の元素分析の触媒と燃焼温度に関する若干の報告を資料としてまとめてみると、次の表 5 のようになり、酸化コバルト触媒方式以外は、ほとんど傾向として 1000°C 以上の酸化温度を採用している。炭素分析の備考 (III-3-i) でもすでに述べたように、酸化銅触媒はこの目的に合致しない。著者の研究室では穂積式の装置^{70,72)}を用い、酸化触媒として Culmo⁷⁴⁾ の報告したタングステン酸銀-酸化マグネシウム触媒⁷³⁾を用い、燃焼温度を 1080~1100°C に保ち、試料付近の酸素濃度を高めるため、供給酸素を試料の近傍に吹き出すよう改良したところ、難燃性化合物に関する諸問題はすべて解決した。過去一年半以上この条件で使用した現在でも、装置、分析結果に何らの支障もなく、難燃性のポリアクリロニトリル等精度はきわめて良い。

タングステン酸銀-酸化マグネシウム触媒の性質は明かではないが、この触媒は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{MgO}$ として見ることができるのではなからうか。一応このように仮定すれば、 Ag_2O は P 型 (電子受容形) 半導体、 WO_3 は N 型 (電子供与形) 半導体、 MgO は I 型 (中性形) 半導体触媒であるから、半導体触媒の三形式⁷⁸⁾をすべて備えた触媒ということができる。

このような性質を有する金属酸化物と有機化合物との間にどのような相互作用が起って酸化されて行くかは、酸化の温度も関係してきわめてむづかしい問題であるが、触媒表面の酸化を定性的に考えて、吸着、酸化の過程で進行するとすれば、水素、一酸化炭素、炭化水素、アルコール等の吸着状態はカチオンと知られている⁸²⁾から、P 型半導体が高い活性を示すことが予想され、これら吸着物質を酸化して水、二酸化炭素を生成するであろう。一方、酸素や亜酸化窒素の吸着状態はアニオンと知られているから、N 型半導体への吸着が支配的で、吸着

表 5 炭水素分析の触媒と燃焼温度

触 媒	燃焼温度 (°C)	使用気体	分析形式または使用装置	文 献
$\text{Ag}_2\text{WO}_4-\text{MgO}$, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{WO}_3$	950	O_2	Perkin Elmer-240	74
$\text{MnO}_2-\text{Ag}_2\text{O}$ -硅藻土	1000~1050	He	F & M CHN-Analyser	75
$\text{MnO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$	1060	He	同 上	76
無触媒、石英綿	1060~1080	O_2 , He	ガスクロマトグラフ方式	77
Pt	1100	O_2	ガス体積測定方式	18
$\text{Co}_3\text{O}_4-\text{AgMnO}_4$	850	"	Pregl 法	79
$\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MgO}$	900	"	同上 (フッ素用)	80
Co_3O_4	650~700	"	同上 (ケイ素化合物用)	81
Co_3O_4	900	"	伝導度方式	82
$\text{Ag}_2\text{WO}_4-\text{MgO}$	1080~1100	O_2 , He	柳本 CHN Corder-MT-1	83

した活性の強い酸素が高温とあいまって気相の炭化水素を酸化して行くのではないかと考えられる。

またこの触媒の別の機能として酸化マグネシウム、酸化タングステンがフッ素、リン吸収試剤ともなる。

お わ り

元素分析の概要を炭素、水素、窒素、ハロゲン、イオウ、リンにわたって記述してきたが、その他の元素ならびにここに取り上げるのできなかった分析法と有益な研究の数々は、三井^{85,86)}、阪本⁸⁷⁾、今枝⁸⁸⁾、福田⁸⁹⁾、Ma, Gutterson⁹⁰⁾の総説を参照されたい。また元素分析と平行して実施する官能基、原子団の定量分析^{4,5,7,9,12,91)}物理定数の諸測定と分子量測定^{4,5,9,92~95)}いろいろな置換基の定性分析^{7,52b,96~103)}も扱うことができなかったのので、上に示した文献を参照されたい。微量天秤^{4,5,8~10)}試料の調製法^{5,10,104)}結果の処理^{5,12)}もまた同様である。

終にこの資料執筆に際し有益な示唆を下された東京大学助教授(理学部)徳丸克己博士に深く感謝致します。

(昭和46年10月8日受理)

文 献

- 1) 山岡望, 化学史談Ⅱギーセンの化学教室(昭和27年)内田老鶴圃
- 2) 都築洋次郎, 化学史—その思想と技術—(昭和41年)朝倉書店
- 3) O. Diels, "Einführung in die organische Chemie" s. 4 (1951) Verlag Chemie GMBH., Weinheim.
- 4) Pregl/Roth, "Quantitative organische Mikroanalyse" 7 Aufl. (1957); Springer-Verlag, Wien.
- 5) 穂積啓一郎, 有機微量定量分析, 有機微量分析研究懇談会編集(1969)南江堂
- 6) G. Ingram, "Methods of Organic Elemental Microanalysis" (1962); Chapman & Hall, London
- 7) N.D. Cheronis, T.S. Ma, "Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods." (1964); Interscience, John Wiley & Sons, New York
- 8) 三井哲夫, "実験化学講座" 16巻 "有機分析法" 日本化学会編(1959)丸善
- 9) 落合英二, 津田恭介, 阪本秀策共著, 有機定量分析法, 微量編改訂第5版(1956)南山堂
- 10) 元素分析懇談会編, 最近の元素分析法(1955)南江堂
- 11) 小野江敏浩, 有機分析—機器による定性定量—"元素分析", 津田恭介編(1965)産業図書
- 12) 穂積啓一郎, "有機定量分析" 基礎分析化学講座11 日本分析化学会編集(1965)共立出版
- 13) 斎藤信房, 分析化学(1961)裳華房
- 14) R. Belcher, J.E. Fildes, A.J. Nutten, *Anal. Chim. Acta.* **13** 431 (1955)
- 15) R.N. McCoy, E.L. Bastin, *Anal. Chem.* **28** 1776 (1956)
- 16) W.R. Kirner, *Anal. Chem.* **10** 342 (1938)
- 17) R. Belcher, G. Ingram, *Anal. Chim. Acta.* **4** 401 (1950)
- 18) R. Belcher, "Submicro Methods of Organic Analysis" p. 33 (1966); Elsevier, Amsterdam
- 19) P.D. Sternglanz, R.C. Thompson, W.L. Savell, *Anal. Chem.* **23** 1027 (1951)
- 20) K. Hozumi, S. Amako, *Mikrochim. Acta.* **1959** 230
- 21) 三井哲夫, 第六回元素分析懇談会講演, 2月(1955), 於九州
- 22a) G.M. Schwab, E.S. Agallidis, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 803 (1951)
- b) G.M. Schwab, S. Caramanos, *Monatsh* **86** 341 (1955)
- 23) T.S. Ma, R.E. Lang, J.D. McKinley, Jr. *Mikrochim. Acta.* **1957** 368
- 24) L.P. Pepkowitz, *Anal. Chem.* **24** 900 (1952)
- 25) C.H. Vanetten, M.B. Wiele, *Anal. Chem.* **23** 1338 (1951)
- 26) A. Konovalov, *Ind. Chim. Belge.* **18** 329 (1953)
- 27) E.L. Rose, H. Ziliotto, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17** 211 (1945)
- 28) R. Marenelli, *Ann. Chim. Appl.* **30** 243 (1940)
- 29) J. Unterzaucher, *Chem. Ber.* **73** 391 (1940)
- 30) J. Unterzaucher, *Mikrochim. Acta.* **1956** 822
- 31) Al. Steyermark, "Quantitative Organic Microanalysis" 2nd Ed. (1961); Academic Press
- 32) I.J. Oita, H.S. Conway, *Anal. Chem.* **26** 600 (1954)
- 33) R. Belcher, D.H. Davies, T.S. West, *Talanta* **12** 45 (1965)
- 34) 今枝一男, 薬誌 **77** 1192 (1957), **78** 386 (1958); 分析化学 **15** 762 (1966)
- 35) 三井哲夫 "有機化学の進歩" **10** 33 (1955)
- 36) W. Schöniger, *Mikrochim. Ichnoanal. Acta.* **1965** 679
- 37) R. Levy, *Mikrochim. Acta.* **1956** 906
- 38) 近藤朝土, 分析化学 **7** 232 (1958)
- 39) 江本栄, 分析化学 **15** 312 (1966)
- 40) W. Schöniger, *Mikrochim. Acta.* **1955** 123; **1956** 869
- 41) H.W. Safford, G.L. Stragand, *Anal. Chem.* **23** 520 (1951)
- 42) T. Mitsui, H. Sato, *Mikrochim. Acta.* **1956** 1603
- 43) 木下盛雄, 穂積啓一郎, 分析化学 **14** 352 (1965)
- 44) 奈良明雄, 伊東和子, 分析化学 **11** 454 (1962)
- 45) R. Megillivray, S.C. Woodger, *Analyst* **91** 611 (1966)
- 46) W. Cheng, *Microchem. J.* **3** 537 (1959)
- 47) D.C. White, *Mikrochim. Acta.* **1961** 449
- 48) K. Ono, H. Shimada, N. Yamamuro, *Ann. Sankyo Res. Lab.* **18** 51 (1966)

- 49) E. Celon, S. Bresadola, *Mikrochim. Acta.* **1969** 441
50) H. Wagner, *Mikrochim. Acta.* **1957** 19
51) K.B. Yatsimirskii, B.D. Berezin, *C.A.* **53** 3982b (1959)
52a) F. Feigl, A.F. Lederer, *Monatsh. Chem.* **45** 63, 115 (1924)
b) F. Feigl, "Spot Test" Vol. 1, p. 61 (1954) Elsevier Pub. Comp. Amsterdam, London, New York
53) W. Kemula, A. Janowski, *C. A.* **63** 12650a (1965)
54) M.M. Harding, *J. Chem. Soc.* **1958** 4136
55) D.W. Margerum, C.H. Byrd, S.A. Reed, C.V. Banks, *Anal. Chem.* **25** 1219 (1953)
56) K. Hozumi, K. Umemoto, *Microchem. J.* **12** 46 (1967)
57) B. Buděšínský, D. Vrzalová, *Z. anal. Chem.* **210** 161 (1965)
58) K.F. Novikova, N.N. Basargin, M.E. Jsýganova, *J. Anal. Chem. USSR* **16** 359 (1961)
59) 水上聡, 家城忠義, 化学の領域 **20** 111 (1966)
60) F.H. Oliver, *Analyst* **91** 771 (1966)
61) M.E. Fernandopulle, A.M.G. MacDonald, *Microchem. J.* **11** 41 (1966)
62) 橘谷博, 吉田秀世, 武藤博, 分析化学 **16** 44 (1967)
63) H.N. Wilson, *Analyst* **76** 65 (1951); **79** 535 (1954)
64) R. Belcher, A.M.G. MacDonald, S.E. Phang, T.S. West, *J. Chem. Soc.* **1965** 2044
65) R.J.L. Allen, *Biochem. J.* **34** 858 (1940)
66) 中村道徳, 農芸化学誌 **24** 197 (1951)
67) 奈良明雄, 漆畑喜子, 大江直子, 分析化学 **12** 294 (1963)
68) O.N. Hinsvark, *Chem. Eng. News* **41** 62 (1963)
69) W. Simon, P.F. Sommer, G.L. Lyssy, *Microchem. J.* **6** 239 (1962)
70) K. Hozumi, *Microchem. J.* **10** 46 (1966)
71) R.D. Condon, *Microchem. J.* **10** 408 (1966)
72) 松原功, 岡真澄, 分析機器 **4** No.7, 7 (1966)
73) S.C. Yeh, *Microchem. J.* **7** 303 (1963)
74) R. Culmo, *Mikrochim. Acta.* **1969** 175
75a) F. Scheidl, *Microchem. J.* **13** 155 (1968)
b) F. Scheidl, *Z. anal. Chem.* **245** 30 (1969)
76) E. Celon, S. Bresadola, *Anal. Chem.* **40** 972 (1968)
77) G. Dugan, V.A. Aluisse, *Anal. Chem.* **41** 495 (1969)
78) 寺西士一郎, "固体触媒" 岩波講座 現代化学 p. 38 (1956) 岩波書店
79) A. Pietrogrande, G. Dalla Fini, *Mikrochim. Acta.* **1968** 228
80) L. Helesic, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32** 2660 (1967)
81) L. Uhle, *Z. anal. Chem.* **231** 194 (1967)
82) G. Kainz, K. Zidek, G. Chromy, *Mikrochim. Acta* **1968** 235
83) 増田昭三, 関俊子, 中村喜美代, 未発表
84) 鍵谷勤, 化学 **23** 1131 (1968)
85) 三井哲夫, 分析化学進歩総説 **6** 75R (1957)
86) 三井哲夫, *ibid.* **9** 62R (1960)
87) 渡辺敬三, 阪本秀策, *ibid.* **12** 86R (1963)
88) 今枝一男, 三輪昭次, *ibid.* **14** 9R (1965)
89) 福田穰, *ibid.* **17** 99R (1968)
90) T.S. Ma, M. Gutterson, *Anal. Chem.* **42** 106R (1970)
91, 92) E. Müller (Houben-Weyl), "Methoden der Organischen Chemie" 4 Aufl. Band I Band II (1953) G. Thime Verlag
93) 松浦輝男, "微量物質取扱法" 実験化学講座 16 卷, 日本化学会編 (1959) 丸善
94) N.D. Cheronis (A. Weisberger) "Technique of Organic Chemistry" Vol. VI, "Micro and Semimicro Methods" Interscience, New York (1954)
95) 増田昭三, "現代有機化学実験の基礎", 末広唯史, 徳丸克己, 吉田政幸編 (1971) 技報堂
96) R.L. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds" 4th Ed. (1970); John Wiley & Sons, Inc. and Maruzen Ltd., New York, Tokyo
97) 久保田尚志, "官能基の定性確認法" 実験化学講座 16 卷, 日本化学会編 (1959) 丸善
98) 船久保英一, "有機化合物確認法" 第2版 (1956) 養賢堂
99) 杉山登 "有機化合物の微量確認法" (1954) 倍風館
100) 宇野豊三, "有機定性分析" 基礎分析化学講座 7 (1966) 共立出版
101) 百瀬勉, "有機定性分析" 第3改稿版 (1967) 広川書店
102) 坂口武一, "有機定性分析" 分析ライブラリー 9 (1967) 東京化学同人
103) 日本化学会編, "有機化合物の定性確認法, 上, 中, 下" 実験化学講座 続 5 (1966) 丸善
104) 増田昭三, 化学教育 **18** 333 (1970)
105) E. Kissa, *Microchem. J.* **1** 203 (1957)