

# 千葉勉強会—元素分析—

永田陽子

分析物質系

- はじめに 機器分析室においては、有機化合物に含まれる炭素、窒素、水素等の元素の重量比を定量する元素分析を依頼業務として行っている。有機物の元素分析は、燃焼法が一般的に用いられる。まずサンプルを、酸素を混合したヘリウム気流下で、高温に加熱し（酸化炉）、構成元素のうち炭素は  $\text{CO}_2$ 、窒素は  $\text{NO}_x$ 、硫黄は  $\text{SO}_x$ 、水素は  $\text{H}_2\text{O}$  に変換する。このガスを別の炉（還元炉）に移し、Cu 存在下で加熱すると  $\text{NO}_x$  が還元されて  $\text{N}_2$  となる。この  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  を定量することによって、それぞれの元素の比率を算出する。燃焼して気化しない元素は灰分として残る手法である。この元素分析は有機物の精密な分析には欠かせないものである。しかし、最近、機器分析室での元素分析による窒素の測定値が低く出る傾向にあることが分かった。そこで平成 19 年 10 月 2 日に千葉大学分析センターにて開催された「元素分析基礎講座」に参加し、基礎知識を得ると共に現在の機器の不調の原因を調査した
- 実験 標準物質としてアセトアニリド(分子式  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ : C=71.09%, H=6.71%, N=10.36%)、アントラセン(分子式  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ : C=94.34%, H=5.66%, N=0%) を測定し、それぞれの C、H、N の値が許容誤差  $\pm 0.3\%$  以内かどうか確認した。ちなみにこの誤差は絶対誤差である

表 1. アントラセンの測定結果(機器分析室)

9月26日	測定番号	C %測定値	94.34%をひいた値	H %測定値	5.66%をひいた値	N %測定値
	14	93.91	-0.44	5.66	0.00	-0.17
	15	93.72	-0.62	5.47	-0.19	-0.20
	16	83.05	-11.29	4.82	-0.84	-0.17
	17	93.38	-0.96	5.65	-0.02	-0.19
	18	93.66	-0.68	5.50	-0.16	-0.24
	19	93.67	-0.67	5.51	-0.15	-0.14
	20	93.47	-0.87	5.79	0.13	-0.19
	21	93.14	-1.20	5.79	0.13	-0.13
	22	92.94	-1.40	5.74	0.08	-0.20
	23	93.45	-0.89	5.61	-0.05	-0.21
	24	93.46	-0.88	5.73	0.07	-0.17
	25	94.08	-0.26	5.58	-0.08	-0.21
	平均	92.66	-1.68	5.57	-0.09	-0.19
	標準偏差	2.83	2.91	0.25	0.25	0.03
9月28日	測定番号	C %測定値	94.34%をひいた値	H %測定値	5.66%をひいた値	N %測定値
	14	93.33	-1.01	5.99	0.33	-0.29
	15	93.15	-1.19	5.80	0.14	-0.28
	16	93.03	-1.31	5.79	0.13	-0.34
	17	92.75	-1.59	5.79	0.13	-0.26
	18	93.65	-0.70	5.77	0.11	-0.26
	19	93.11	-1.23	5.63	-0.03	-0.36
	20	93.12	-1.22	5.71	0.05	-0.32
	21	92.79	-1.55	5.61	-0.05	-0.33
	22	92.30	-2.04	5.61	-0.05	-0.15
	23	92.97	-1.37	5.78	0.12	-0.29
	24	92.78	-1.56	5.76	0.10	-0.37
	25	93.05	-1.29	5.75	0.09	-0.26
	平均	93.00	-1.34	5.75	0.09	-0.29
	標準偏差	0.47	0.32	0.10	0.10	0.05

表 2. アセトアニリド分析結果(機器分析室)

日付	測定番号	C %測定値	71.09%を ひいた値	H %測定値	6.71%を ひいた値	N %測定値	10.36%を ひいた値
9月14日	1	70.89	-0.20	6.74	0.03	9.99	-0.38
	2	70.91	-0.18	6.90	0.19	9.97	-0.39
	3	70.87	-0.22	6.96	0.25	9.97	-0.39
	4	70.98	-0.11	6.54	-0.17	9.87	-0.49
	5	71.02	-0.07	6.91	0.20	9.95	-0.41
	6	70.97	-0.13	6.84	0.13	10.04	-0.32
	7	70.86	-0.23	6.95	0.24	10.07	-0.29
	8	70.28	-0.81	6.81	0.10	9.97	-0.39
	9	70.87	-0.22	6.86	0.15	10.06	-0.30
	10	70.88	-0.21	6.82	0.11	9.94	-0.42
	11	70.63	-0.46	6.93	0.22	10.00	-0.36
	12	71.07	-0.02	6.92	0.21	10.06	-0.30
	13	70.96	-0.13	6.93	0.22	9.98	-0.38
	平均	70.86	-0.23	6.86	0.15	9.99	-0.37
	標準偏差	0.22		0.12		0.12	
9月18日	1	70.84	-0.25	7.00	0.29	10.02	-0.34
	2	70.94	-0.15	7.54	0.83	10.01	-0.35
	3	70.92	-0.17	7.21	0.50	9.91	-0.45
	4	70.92	-0.17	7.02	0.31	9.91	-0.45
	5	70.95	-0.14	7.06	0.35	9.96	-0.40
	6	70.98	-0.11	6.92	0.21	9.94	-0.42
	7	71.01	-0.08	6.86	0.15	9.93	-0.43
	8	70.87	-0.22	6.92	0.21	9.92	-0.44
	9	70.92	-0.17	6.97	0.26	9.97	-0.39
	10	70.88	-0.21	6.97	0.26	10.03	-0.33
	11	70.90	-0.19	6.99	0.28	10.12	-0.24
	12	70.97	-0.12	7.05	0.34	10.04	-0.32
	13	70.93	-0.16	6.85	0.14	9.96	-0.40
	14	71.18	0.09	7.10	0.39	10.07	-0.29
	15	70.96	-0.13	6.93	0.22	9.98	-0.38
	平均	70.94	-0.15	7.03	0.32	9.98	-0.38
	標準偏差	0.08		0.12		0.12	
9月26日	1	70.98	-0.11	6.77	0.06	10.17	-0.19
	2	70.96	-0.13	6.84	0.13	10.07	-0.29
	3	70.31	-0.78	6.67	-0.04	10.07	-0.29
	4	70.95	-0.14	6.84	0.13	10.08	-0.28
	5	70.80	-0.29	6.73	0.02	10.24	-0.12
	6	70.86	-0.23	6.84	0.13	10.01	-0.35
	7	70.96	-0.14	6.87	0.16	10.13	-0.23
	8	70.97	-0.12	6.82	0.11	10.18	-0.18
	9	70.92	-0.17	6.85	0.14	10.06	-0.30
	10	71.10	0.01	6.73	0.02	10.13	-0.23
	11	71.11	0.02	6.74	0.03	10.07	-0.29
	12	71.18	0.09	6.85	0.14	10.26	-0.10

	13	71.37	0.28	6.86	0.15	10.25	-0.12
平均	平均	70.96	-0.13	6.80	0.09	10.13	-0.23
	標準偏差	0.24		0.07		0.10	
9月28日	1	70.62	-0.47	6.88	0.17	9.93	-0.43
	2	70.74	-0.35	6.85	0.14	9.89	-0.47
	3	70.97	-0.12	6.82	0.11	9.86	-0.50
	4	70.93	-0.16	6.66	-0.05	9.81	-0.55
	5	71.00	-0.09	6.88	0.17	9.97	-0.40
	6	70.81	-0.28	6.84	0.13	9.87	-0.49
	7	71.36	0.27	6.81	0.10	10.14	-0.23
	8	71.21	0.12	6.94	0.23	9.94	-0.42
	9	71.27	0.18	6.92	0.21	10.06	-0.31
	10	70.72	-0.37	6.91	0.20	9.89	-0.47
	11	71.02	-0.08	7.09	0.38	9.97	-0.39
	12	70.66	-0.43	7.07	0.36	9.80	-0.56
	13	71.12	0.03	7.06	0.35	10.02	-0.34
	平均	70.96	-0.13	6.90	0.19	9.93	-0.43
	標準偏差	0.23		0.13		0.15	

3. 元素分析基礎講座（有機合成化合物の分析） 有機化合物はこの世に多く存在している。そして有機化合物を産み出す有機合成は、更に無限大の可能性を持っている。医薬品などの人間社会になくなくてはならない有用な化合物はそのほとんどが有機合成の産物である。しかしそれらが全て有用な化合物であるとは限らない。特に医薬品の分野では構造のほんのわずかな違いが薬を毒に変える場合もある。そこで、合成した化合物は予想通り正しく合成されているのか、きれいに精製されているのかのような不安や疑問を解決するために元素分析を初めとする MASS、IR、NMRなどが利用されている。元素分析では、有機化合物中に含まれる元素の含有率を求め、その化合物の組成式や純度を知ることができる。元素分析の主な分析目的としては、合成した化合物の確認、不純物の有無、精製乾燥の確認である。また、元素分析より得られた組成式と純度および MASS の分子量より分子式が決定される

表 3. 有機合成化合物の分析方法と得られる情報

分析方法	得られる情報
元素分析	組成&純度
MASS（質量分析法）	分子量
IR（赤外分光法）	官能基の存在
NMR（核磁気共鳴）	原子のつながり等の微細構造

今回の元素分析基礎講座にて下記のような誤差原因があることがわかった

- 共通項目としての有機合成化合物の分析における誤差の要因として以下のものが挙げられる
  - 秤量誤差
  - 標準試料の変質
  - 吸湿性などによる変質
  - 精製、乾燥の不備
  - 不純物の混入
- 元素分析において誤差が出る要因として以下のものが挙げられる

- ・ 酸素の量は十分であるか、不完全燃焼を起こしていないか
- ・ 燃焼管の温度
- ・ He ガスの純度
- ・ 試料挿入棒やスパークチュラなどからの汚染
- ・ 化学反応の不完全さ（試料の作成ミス？）

4. 計量基礎講座 秤量についての講義であり、元素分析だけではなく、応用化学教室からの依頼業務「分析化学学生実験」における重量実験に対して有意義な講義であった。

天秤で正しく秤量するには下記のことを注意する必要がある

- ・ 天秤を水平にする事
- ・ 天秤のさらの真ん中に試料を乗せること
- ・ 温度を一定に保つ事
- ・ フード付きの天秤の場合、フードは出来るだけ開けない
- ・ フードを出来るだけ開けずに、試料を出し入れする。手は入れない
- ・ 値が安定しない時には、静電気の可能性もある

講演中簡単な実験があった。その概要を下記に示す

#### —計量実験—

計量対象： 200ml ビーカー

使用天秤： 目量 0.1mg で計量

読み取り時間： 風防を閉じてから 20 秒後に軽量 ←実験→

計量実験： 素手で 1 分間保持した時の計量値を、ピンセットで保持した時と比べる

- 推定
- ①増加する
  - ②変わらない
  - ③減少する

保持手段	計量値
ピンセット	102.7241 g
素手	102.7203 g
差	-38 g

参考：指紋一つは約 10 mg

結果は、「③減少する」となった。これは、実験において手の温度により温められたビーカーは、天秤の風防内で上昇気流の対流が起こし、計量値は実際の重さより低く出るという現象である

この実験は、簡潔な上に、天秤の扱い方を知る上でわかりやすく有意義な実験であると考え、今後は分析化学学生実験第一における「重量分析実験 1」で採用したいと考える

## 6.謝辞

千葉大学関先生および田辺三菱製薬前橋様より、現在の機器分析室の元素分析の問題について、元素分析値が合わない原因をいくつかあげていただいたことに対し感謝いたします

## 参考文献

1. 機器分析のてびき（第一版）、泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫、化学同人