

# 有機元素分析測定を行うために

近藤 一元\*

名古屋大学工学部・工学研究科技術部

## 1. はじめに

有機元素分析とは有機化合物中の炭素、窒素、水素（CHNモード）の重量百分率を測定する分析です。分析により有機化合物の主な構成元素のC、H、Nの組成を正確に定量され、化合物の同定及び化学構造の推定をすることが出来ます。

## 2. 測定原理

機器分析室にはパーキンエルマー社製 2400II CHNS/O全自動元素分析計（図1）が設置されています。この機器を部分に大きく分けると オートサンプラ 燃焼管部 還元管部 混合部 分離部 検出部 となります。分析計はキャリアーガスとしてヘリウムガスを使用しています。

通常の有機物サンプルを超微量天秤で、1.6～2.0ミリグラムをスズカプセルに入れ、1/1000単位まで秤量し、試料が入ったスズカプセルを丸めて、990℃に加熱された燃焼管内に落下させ、純酸素ガス中で静的燃焼させます。スズの燃焼発熱反応は1800℃以上となり、試料は分解燃焼します。生成したガスは、燃焼管内の酸化触媒で完全に燃焼酸化され、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>となります。同時に生じたハロゲン等の妨害元素は種々の試薬で除去され、ガスは還元管（640℃）へと流れてゆきます。還元管では、還元銅によってNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>に還元され、試料の燃焼に用いられた酸素の過剰分が吸収されます。燃焼ガス（CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>）は混合瓶に集められて混合され、一定圧力、一定温度に正確に制御されます。そしてガスは、完全に均一化されます。均一化されたガスはフロントクロマトグラフ法で各成分の保持時間の差によって分離し、各ガスの検出は、熱伝導度検出器（TCD検出器）が用いられています。（図5）

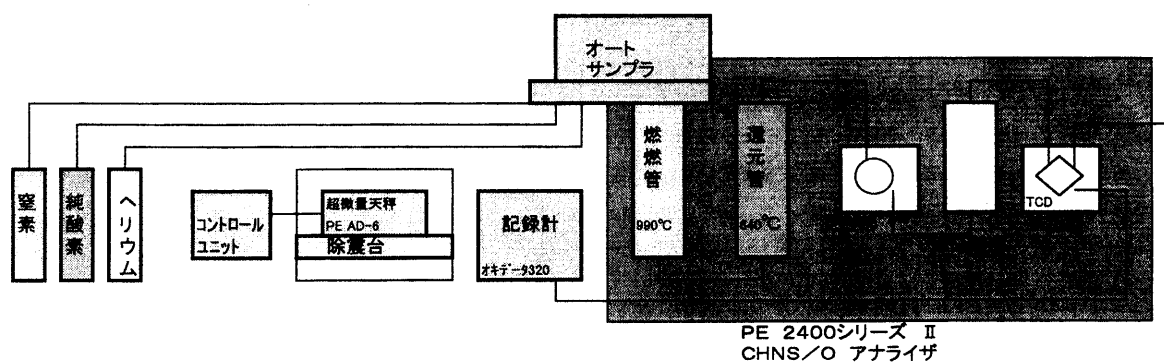


図1. 元素分析装置の構成

\* 分析・物質技術系

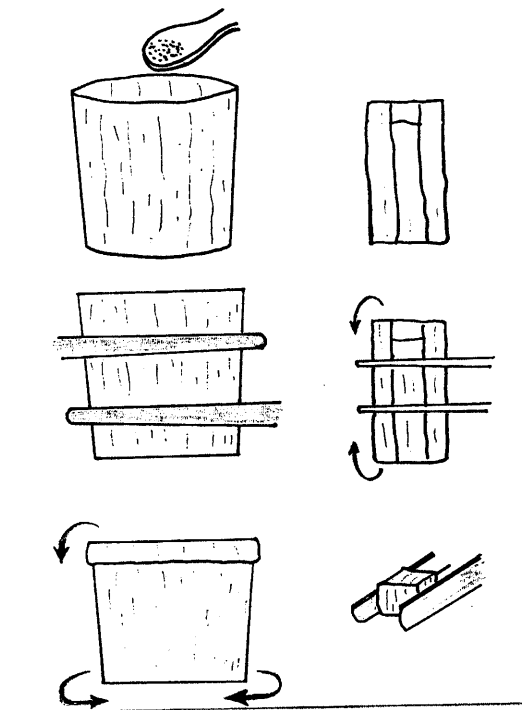


図2. 固体の測定試料作成方法

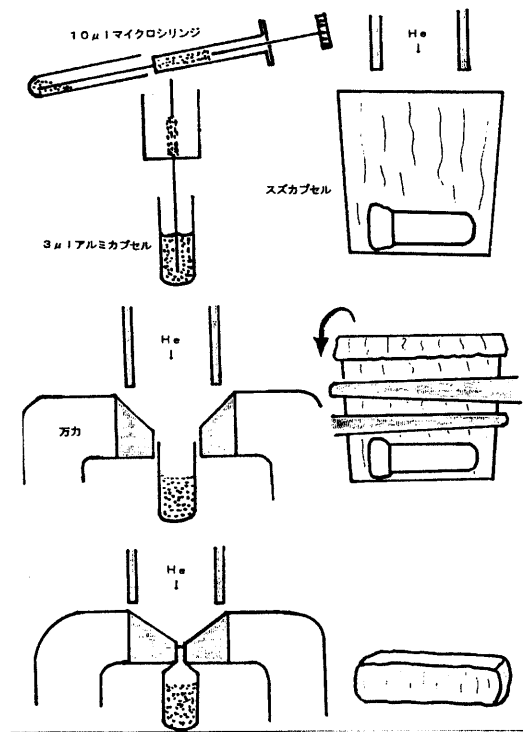


図3. 液体で粘度の低いときの測定試料作成方法

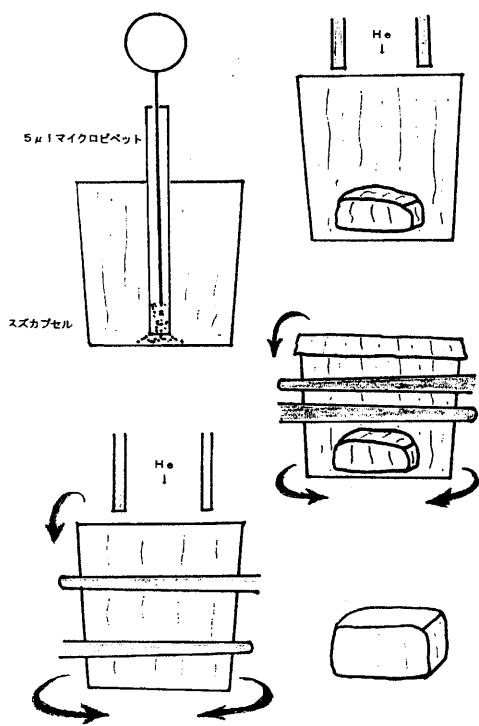


図4. 液体で粘度の高いときの測定試料作成方法

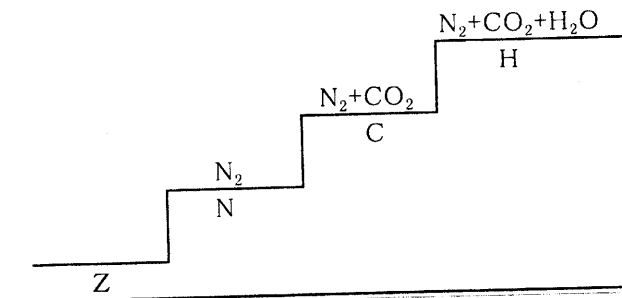


図5. ガス成分の検出

HELIUM PURGRE COMPLETED  
OXYGEN PURGRE COMPLETED

ヘリウムブランク 再現性 炭素:±30 水素:±100 窒素:±16

1 BLANK CARBON -11  
HYDROGEN 345  
NITROGEN 163

2 BLANK CARBON -15  
HYDROGEN 248  
NITROGEN 63

3 BLANK CARBON -14  
HYDROGEN 211  
NITROGEN 48

4 BLANK CARBON -20  
HYDROGEN 209  
NITROGEN 49

酸素ブランク 再現性 炭素:±30 水素:±100 窒素:±16

5 BLANK CARBON -11  
HYDROGEN 218  
NITROGEN 58

6 BLANK CARBON -16  
HYDROGEN 194  
NITROGEN 42

7 BLANK CARBON -16  
HYDROGEN 201  
NITROGEN 42

8 BLANK  
試料2mg位をスズカプセルに入れ焼く

9 BLANK

10 BLANK  
試料2mg位をスズカプセルに入れ焼く

スズカプセルのブランク

11 BLANK CARBON 4  
HYDROGEN 249  
NITROGEN 41  
SUGNALS ZR 15635  
NR 15676  
CR 15680  
HR 15929

K-ファクタ分析

範囲 炭素:16.5±3.5 水素:50±20.0 窒素:6.0±3.0  
再現性 ±0.15 ±3.75 ±0.16

12 K1 WEIGHT 1.799 mg SUGNALS  
KC 13.222 ZR 15635  
KH 30.585 NR 16534  
KN 4.604 CR 33448  
HR 37389

13 K1 WEIGHT 1.741 mg SUGNALS  
KC 13.218 ZR 15635  
KH 32.032 NR 16510  
KN 4.624 CR 32874  
HR 36866

14 K1 WEIGHT 1.866 mg SUGNALS  
KC 13.226 ZR 15632  
KH 31.795 NR 16566  
KN 4.619 CR 34115  
HR 38345

K-ファクタ

KC : 13.222  
KH : 31.914  
KN : 4.622

K-ファクタ計算

炭素のK-ファクタ計算

$$\begin{aligned} \text{炭素のK-ファクタ} &= \frac{[(CR-NR)-CB] * 100}{(SW * C \text{ Theory Wt. \%})} \\ &= \frac{[(34115-16566)-4] * 100}{(1866 * 71.09)} \\ &= 13.226 \end{aligned}$$

CR=炭素の読み取り値 NR=窒素の読み取り値  
CB=炭素のブランク値 SW=試料の重量(μg)

水素のK-ファクタ計算

$$\begin{aligned} \text{水素のK-ファクタ} &= \frac{[(HR-CR)-HB] * 100}{(SW * H \text{ Theory Wt. \%})} \\ &= \frac{[(38345-34115)-249] * 100}{(1866 * 6.71)} \\ &= 31.795 \end{aligned}$$

HR=水素の読み取り値 CR=炭素の読み取り値  
HB=水素のブランク値 SW=試料の重量(μg)

窒素のK-ファクタ計算

$$\begin{aligned} \text{窒素のK-ファクタ} &= \frac{[(NR-ZR)-NB] * 100}{(SW * N \text{ Theory Wt. \%})} \\ &= \frac{[(16566-15632)-41] * 100}{(1866 * 10.36)} \\ &= 4.619 \end{aligned}$$

NR=窒素の読み取り値 ZR=ゼロ読み取り値  
NB=窒素のブランク値 SW=試料の重量(μg)

他の標準試薬の分析

シクロヘキサノン2:4ジニトロフェニルヒドラノン (C12 H14 N4 O4) 炭素:51.80% 水素:5.07% 窒素:20.13%

BLANK CARBON CB: 4  
HYDROGEN HB:249  
NITROGEN NB: 41

K-ファクタ KC : 13.222  
KH : 31.914  
KN : 4.622

15 K1 WEIGHT 1.704 mg SUGNALS  
CARBON 51.62% ZR 15634  
HYDROGEN 5.08% NR 17259  
NITROGEN 20.23% CR 28894  
HR 31875

$$\begin{aligned} \text{炭素の重量\%} &= \frac{[(CR-NR)-CB] * 100}{(SW * KC)} \\ &= \frac{[(28894-17259)-4] * 100}{(1704 * 13.222)} \\ &= 51.62 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{水素の重量\%} &= \frac{[(HR-CR)-HB] * 100}{(SW * KH)} \\ &= \frac{[(31875-28894)-249] * 100}{(1704 * 31.914)} \\ &= 5.02 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{窒素の重量\%} &= \frac{[(NR-ZR)-NB] * 100}{(SW * KN)} \\ &= \frac{[(17259-15634)-41] * 100}{(1704 * 4.622)} \\ &= 20.11 \end{aligned}$$

図6. 測定結果の出力と計算

### 3. 測定の準備

燃焼管、還元管及び充填用ロートは洗剤で洗浄後、アセトンを通して洗剤の油脂を取り除き、ガスバーナで加熱し有機物を除去する。試料等に触れるピンセット等はアセトンで洗浄し乾燥して用いる。標準試薬のアセトアニリド等は、1ヶ月ごとにデシケータに入れて五酸化リン存在下で真空乾燥し、デシケータ内で保管する。

### 4. 測定試料の作成

固体試料(図2)はスズ箔カプセルに一定量を入れ、内に空気(窒素)が残らない様に押しつぶし、折りたたんでサイコロ状にしてばりを生じない様にし、オートサンプラ等のすれ合う部分に箔が食い込まない様にする。測定試料が平状であると正常に落下せず、燃焼管の上部に付き設定温度で燃焼せずに不完全燃焼しやすい。

液体試料(図3)ではマイクロシリンジで採取出来る試料はアルミカプセルを利用する。アルミカプセルは1\*4mmと小さいので、ピンセットの先の両内側をV字に削りここに挟み5mm位の耐圧ホースに差し込んで力点とし、保持し作業すると良い。アルミカプセルを台形の金具を取り付けた小さな万力に挟んで、ヘリウムガスを吹き付けながら押しつぶし密閉する。ペンチでは押しつぶした両端に開部を生じていて完全に閉じれない。同様にアセトンをアルミカプセルに入れ密閉して秤量し、1時間後に秤量しても総重量に変化は無かった。密閉したアルミカプセルをスズカプセルに入れ、ヘリウムガスを吹き付けてスズカプセルを密閉し折りたたむ。

その他粘度の高い試料(図4)ときは、マイクロピペットでスズカプセルに採取する。それ以上の粘度の高い試料はスズカプセルに棒で塗りつけ採取する。ヘリウムガスを吹き付けてスズカプセルを密閉し折りたたみさらに他のスズカプセルに入れヘリウムガスを吹き付けてスズカプセルを密閉し折りたたむ。この測定試料作成方法で窒素成分を含まない試料を測定すると、窒素を0~0.02%で測定された。

### 5. 測定について

図6に示す様にブランク測定、燃焼管内を均一な状態にする捨て焼き、K-ファクタ測定を数回づつ行い機器の安定性も調べる。標準試料としてアセトアニリド( $C_8H_9NO$ )を用いています。各元素の重量%は C:71.09% H:6.71% N:10.36% です。標準試料を秤量し、燃焼してこれらの元素の1マイクログラムあたりの検出器の出力(K-ファクタ)を求めます。

図6. の $C_{12}H_{14}N_4O_4$ の測定で炭素、水素、窒素の重量%は、論文の投稿規定(差0.3%以下)以内ですので、各々のK-ファクタを用いて依頼試料の測定を行います。4回測定するたびにアセトアニリドでK-ファクタを測定し、機器の安定性を調べながら測定を行う。

### 6. まとめ

測定には測定系内の汚染を生じない様にし、絶えず機器の安定性に注意する事が大切である。

### 7. 参考文献

元素分析計のパフレット、ユーザ・マニュアル：(株)パーキンエルマージャパン