

# 有機微量分析に関する研究 (第1報)

## 同一燃焼管による炭水素、窒素定量法について

板谷芳京, 斉藤佳子

(薬品製造学教室)

### Organic Microanalysis. I. Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen using the Same Combustion Tube.

By Yoshitaka Itatani and Yoshiko Saito.

#### I) 緒言

炭水素分析に関しては, 1912年 Pregl<sup>1)</sup>が微量化に成功して以来, 種々の改良がなされて来た. 特に Belcher, Ingram<sup>2)</sup>は, 所謂 Externanal absorbent の使用を提案し, その改良法<sup>3)</sup>も種々報告されているが, これにより燃焼管は, 銀線と酸化銅 (或いは白金コンタクト) を充填するのみとなり, 従来使用されていた過酸化鉛の管理, 調節に要する操作が省かれるようになった.

一方窒素分析では, ミクロジューマ法<sup>4)</sup>が一般に行われているが, 試料をボートに秤取し, 燃焼管を固定したままで分析を行う方法<sup>5)</sup>のものも

広く実施されるようになって来た. 又阪本, 平井<sup>6)</sup>は還元銅を管末尾に置くことが合理的であると述べ, 河野は, 酸化銅を充填した燃焼管の末尾に, 還元銅を充填した別の管を接続する方法を採用している.

以上のような炭水素並びに窒素分析の改良法は, 装置及び操作において, 全く共通な部分を有するので, 我々はここで同一装置を用いて, 僅かの部分品の取換えのみで, 炭水素及び窒素分析の実施が可能であるとの推定に基づき実験を進め, 満足な結果を得たので, ここに報告する.

#### II) 装置及び操作

##### A) 窒素分析

a) 装置 我々は, 阪本式炭水素自動燃焼装置を一部改造して, 本実験を行った. この分析状態における装置は Fig. 1 に示してある. 三方活栓 (A) は燃焼管と接続し, 他端は, 酸素精製用 U 字管と炭酸ガス発生装置に夫々接続する.

石英燃焼管 (B) 中には, 後尾より銀線 0.5cm, 制動栓アスベスト, 銀線 8cm, 網状酸化銅 24cm

(固定炉端より 1cm 外に出る位) を充填する.

可動炉 (C) は, 長さ 8cm, 200W = クロム線を用い, 800~850°C に加熱する.

固定炉 (D) は, 650~700°C に加熱する.

銀線加熱炉 (E) は, 長さ 8cm, 200W = クロム線を用い, 300~350°C に加熱する.

還元銅管加熱炉 (F) は, 長さ 8cm, 450~500°C に加熱する.

還元銅管 (H) は, 破損した燃焼管を利用し,

管尾細管中に銀線を入れ、還元銅を約 10cm の層に填め、後一端を引伸し細管とし、この部分にも銀線を填める。管長は 16cm である。

ニッケル舟(G)は、長さ 3.5cm、深さ 0.5cm を用いる。

なお接続のすべてには、パラフィン浸ゴム管を用いる。又炭酸ガス発生源には、ドライアイスを用いる。

#### b) 操作

窒素分析を行うには、先ず還元銅管(H)を燃

焼管(B)に接続し、炉(D)(E)及び(F)に点火する。ニッケル舟に試料を秤取し、酸化銅粉〔線状酸化銅を乳鉢ですりつぶしたもの〕をふりかけてから、燃焼管(B)中に挿入し、固定炉より 4cm 手前に置く。アゾトメーターを取りつけ、炭酸ガスを通じ、マイクロラーゼンを確めてから、以下常法に従って手動燃焼を行う。分析時間は、1 回約 50 分である。

この装置を用いての分析結果を、Table 1. に示す。

Table 1. 分析結果

試料	秤取量	C %	ΔC%	H%	ΔH%	秤取量	N%	ΔN%
Acetanilide	mg	* 71.08		* 6.71		mg	* 10.36	
	3,300	71.23	+0.15	6.57	-0.14	4,603	10.32	-0.04
	3,297	71.04	-0.04	6.77	+0.06	3,990	10.50	+0.14
	3,859	70.87	-0.21	6.78	+0.07	4,098	10.44	+0.08
	4,723	70.81	-0.27	6.69	-0.02			
Palmitic acid		* 74.94		* 12.58				
	2,815	75.11	+0.17	12.26	-0.32			
	4,126	74.90	-0.04	12.46	-0.12			
Galactose		* 40.00		* 6.71				
	3,614	40.00	±0.00	6.68	-0.03			
	3,246	40.05	+0.05	6.74	+0.03			
6-nitroquinolin		* 62.06		* 3.47			* 16.09	
	3,549	61.82	-0.24	3.36	-0.11	3,729	16.11	+0.02
S-benzylthiuronium chloride		* 47.40		* 5.47			* 13.82	
	3,358	47.19	-0.21	5.58	+0.11	2,950	13.98	+0.16
	4,564	47.79	+0.39	5.35	-0.12	3,519	13.87	+0.05
P-nitro-phenylserine hydrazid							* 23.33	
						2,651	23.24	-0.09
						2,733	23.08	-0.25

\* 印 計 算 値

#### B) 炭水素分析

##### a) 装置

炭水素分析時における装置は、Fig. 2 に示す。酸化窒素吸収管(M)は、穂積<sup>2)</sup>に従う。水分吸収管(L)にはアンヒドロンを、炭酸吸収管(N)にはナトロンアスベストを用いる。両吸収

管は阪本の型<sup>3)</sup>を用いる。

##### b) 操作

炭水素分析操作は、阪本の法<sup>3)</sup>で行う。但し通気速度は 6cc/分とし、水分吸収管と炭酸吸収管の間に、酸化窒素吸収管を接続する。この装置を用いての分析結果を Table 1. に示す。

Fig. 1. 窒素分析装置略図

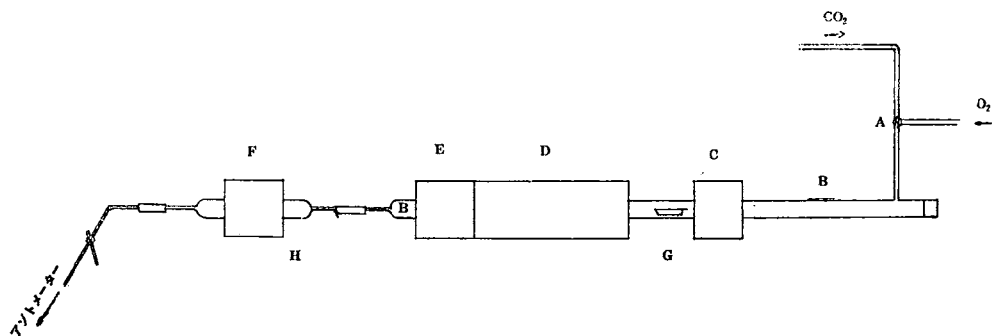
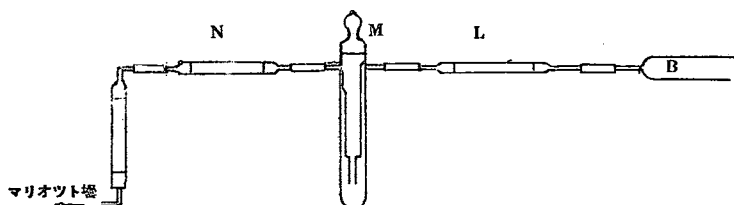


Fig. 2. 炭水素分析装置略図



## III) 切換時の影響

## a) 窒素分析に切換えた場合

炭水素分析を行った後に、切換えて窒素分析を行う場合は、吸収管を取りはずし、直ちに三方活栓(A)を回転し、炭酸ガスを通ずる。通気速度 10cc/分、15分間でマイクロラーゼンとなる。即ち通気量 150~200cc にて、燃焼管内の酸素は、完全に炭酸ガスと置換されることを確認した。

## b) 炭水素分析に切換えた場合

窒素分析を行った後に、切換えて炭水素分析

を行う時は、Fig. 1の(H)以下を取りはずし、マリオート壺を燃焼管(B)に接続する。次に、三方活栓(A)を回転して酸素と置換する。この場合、酸素を 6cc/分の速度で30分間通ずる。その後炭酸、水吸収管を取りつけ、30分空焼を行い、両吸収管の増加量を検べた。なお更に30分空焼後の増加量も検べた。この際における水分並びに炭酸の増加量は、Table 2. に示す通りである。

TABLE 2. 吸収管の増加量 (単位γ)

	切換えて30分後の盲検値 (30分)		切換して1時間後の盲検値 (30分)		連続分析時の盲検値 (30分)	
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
	43	18	20	26	33	29
	26	22	38	15	28	26
	38	32	22	13	48	21
	31	29	16	23	18	13
	23	20	24	23	20	28
	25	22			35	13
					22	25
平均	31.0	23.8	24.0	21.0	29.1	22.1

窒素分析終了後、炭水素測定に切換えて30分後における、炭酸並びに水分の増量は、連続炭

水素測定時における空焼30分のそれら増量と比較して、余り差異を認めなかつた。

#### IV) 結

以上の実験より、炭水素分析後に窒素分析を行う場合には、吸収管の秤量中に炭酸ガスを通して置けば、吸収管秤量後直ちに窒素分析が可能である。又窒素分析後に炭水素分析を行う場合には、30分間空焼後において可能であること

#### 語

を確認した。ここにこの装置は、充分実用に供し得るものと思う。

終りに、本研究に御指導を賜わつた荒田教授、東大農学部河野哲郎氏に、深く感謝の意を表する。

#### 文

- 1) Pregl-Roth : Die Quantitative Organische Mikroanalyse.
- 2) Ingram : Analyst, **73**, 548 (1948).
- 3) 穂積啓一郎 : 炭水素微量分析の改良に関する研究, P-62.
- 4) Gysel : Helv. chim. Acta **22**, 1088 (1939).
- 5) Colson : Analyst, **75**, 264 (1950).

#### 献

- 6) 三井哲夫 : 京大食研報告, **11**, 24 (1953).
- 7) 阪本秀策・平井通博 : 薬誌, **72**, 1363 (1952).
- 8) 阪本秀策 : 薬誌, **59**, 627 (1939).
- 9) 落合・津田・阪本 : 有機定量分析法 (微量篇) 新訂第5版 P-60

#### Summary

It was concluded that apparatus for determination of carbon and hydrogen was able to be applied for determining nitrogen, too. For that purpose, by attaching the reduced copper tube to the apparatus, and passing carbon dioxide gas into its train, it was proved that, after

the determination of nitrogen had finished, there is no wrong effect to determining carbon and hydrogen.

By the use of this apparatus determination of those elements was successfully established.

昭和31年6月30日受理