



有機元素分析の概要

今井 尚洋

1. はじめに

元素分析は、まさしく元素の組成の分析である。化学情報のうち最も重要な一つは元素組成であろう。元素組成は、環境、材料、生物、医薬品などの試料を対象に現在でも分析されている。微量元素定量の重要性が高まるにつれて、多くの機器分析法が元素分析に利用されるようになった。

元素分析は、19世紀に確立された古典分析法に基礎のある、重量法・容量法が用いられる。そして炭素、水素、酸素、窒素、ハロゲン元素などの組成を測定する有機元素分析は、重量法の一つである。

一方、19世紀又は20世紀に基礎が築かれ発展した、主に金属元素を測定する機器分析も元素分析の方法であり、電気化学分析、X線分析、原子スペクトル分析、クロマトグラフィーなどが利用される。無機元素の微量あるいは超微量定量分析に原子スペクトル分析が広範に用いられており、最近ICP質量分析が最も高感度な微量元素分析法として広く普及してきた。

上掲のうち、有機元素分析がこの記事のテーマである。

2. 有機元素分析

1831年ドイツのユストゥス・フォン・リービッヒ(1803~1873)により炭素・水素定量法が、1833年フランスのジャン＝バティスト・アンドレ・デュマ(1800~1884)により窒素の定量方法が開発された。この二つの出来事が、有機元素分析の幕開けと言っても過言ではないだろう。

その後19世紀になってからフリッツ・プレーグル(1869~1930)による微量分析法の開発とハロゲンや硫黄などの微量分析法の研究が行われ、微量有機元素分析法として集大成された。

有機元素分析とは、有機化合物の組成式を知るための手法である。例えば分子式 $C_6H_{12}O_6$ で表されるグルコースを元素分析すると、炭素(C)：水素(H)：酸素(O)の比率が1：2：1と分かり、組成式は CH_2O と示される。

未知の有機化合物について分子構造を解き明かすため、まず初めに組成式を知らねばならない。そのため有機元素分析は、有機化合物の組成を決める最も重要な方法となっている。

3. 有機元素分析の原理

図1にリービッヒの炭素・水素定量法、図2にデュマの窒素定量法の模式図を示す。

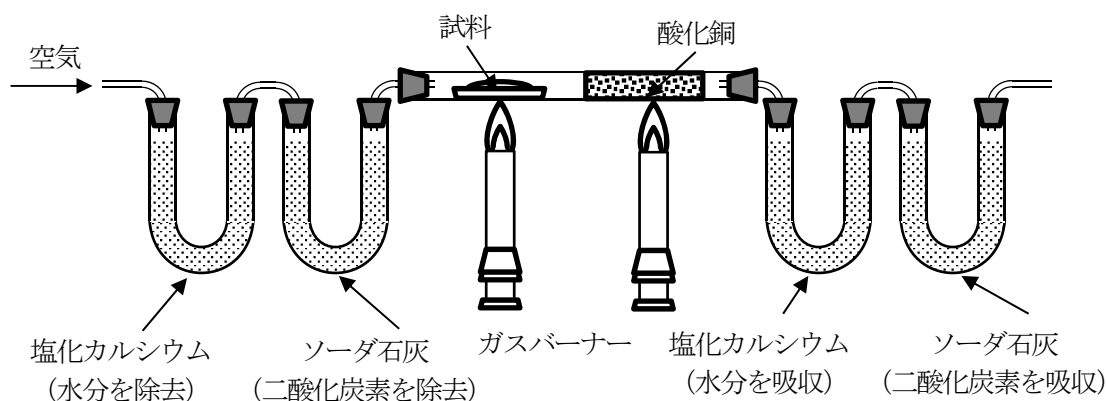


図1. リービッヒの炭素・水素定量法

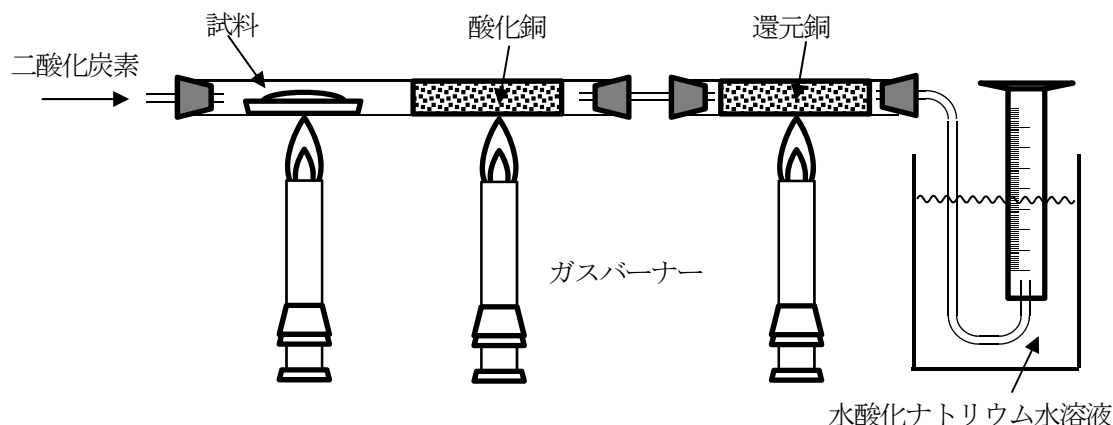


図2. デュマの窒素定量法

リービッヒの炭素・水素定量法は、水と二酸化炭素を除去した空気により試料を燃焼し、発生した水を塩化カルシウムに、二酸化炭素をソーダ石灰に吸収する。そして塩化カルシウムに吸収した水(H₂O)の重さから水素(H)を算出し、ソーダ石灰に吸収した二酸化炭素(CO₂)の重さから炭素(C)を算出し、試料を構成する炭素(C)と水素(H)の量を把握する。

デュマの窒素定量法は、二酸化炭素気流下で試料を分解し、発生した NO_x を還元銅により窒素ガス(N₂)に変換し、次いで発生ガスを水酸化ナトリウム水溶液中で水上置換し、得られた窒素ガス(N₂)の体積から、試料中に含まれる窒素(N)を定量する。

即ちこれら二つはいずれも、分解により発生する二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)と窒素ガス(N₂)を定量し、元素である炭素(C)と水素(H)と窒素(N)に換算する手法である。

4. 秤量とプレーグルの業績

有機元素分析において最も重要な作業となるのが秤量である。古典的なリービッヒ法は、試料の秤量だけでなく、吸収した二酸化炭素及び水分の秤量も、結果に大きく影響を及ぼした。

スロベキア出身の医師フリッツ・プレーグル(1869～1930)は、大量に入手することが困難な胆石の加水分解物について分子構造の研究を行っていた。微量な試料で研究を進めるため、プレーグルはドイツのパウルブンゲ社技師ヴィルヘルム H.F. クールマン(1867～1945)に微量秤の製作を依頼した。クールマンの完成させた微量秤は、機械式であるにもかかわらず 1μg までの秤量を可能とした。このクールマンの微量秤を入手したプレーグルは 1917 年に微量分析技術の著書を発表し、1923 年にノーベル化学賞を贈られた。

同様に、プレーグルはデュマ法を改良し、有機物の窒素定量法をも確立した。20 世紀初めに行った研究により、プレーグルは有機元素分析法を完成させたのである。

また、このように天秤の性能向上は有機元素分析の進歩に大きく関わってきたが、1970 年代以降、熱伝導度法による定量技術の導入と改良が行われ、現在の高速そして正確な分析が可能な連続自動分析機器に繋がっていく。

5. 機器分析 (CHN計)

炭素(C)・水素(H)・窒素(N)の元素分析を行う装置を、文字通り CHN 計と呼ぶ。原理はリービッヒ及びデュマの方法と概ね同じで、酸素雰囲気中で試料を燃焼し還元管を通過させ、発生する二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)と窒素ガス(N₂)から炭素(C)と水素(H)と窒素(N)を定量する。

1974 年ごろから重量法に代わり熱伝導率法が実用化されたため、CHN 計においても、従来の重量法や容量法ではなく、熱伝導度型検出器(通称: TCD)による定量法が多く用いられるようになった。TCD を用いる場合、キャリアーガスとしてヘリウム(He)を用いる。

少数ではあるが、二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)を同時に検出する赤外線吸収検出器を搭載した機種もある。赤外線吸収検出器は、混合ガス中の二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)を、同時に異なる波長を用いて検出するため、吸着・脱着などによる分離を必要としない点が利点とされる。ただし、赤外線吸収検出器による機種は、窒素(N₂)の検出に必要な TCD も必ず搭載される。

図3に TCD の原理を模式的に示す。検出器は、ホイートストンブリッジを利用した仕組みとなっており、電気抵抗(ヒーター)上にガスが流れる。リファレンスとサンプルに含まれる気体の熱伝導度により電気抵抗の抵抗値が変化し、電流計の指示が変わる。その際の電流の変化をシグナルとして、サンプルガスの成分濃度に換算し、定量を行う。

二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)と窒素ガス(N₂)の分離は、①ガスクロマトグラフ型と②吸着・脱着型と③吸着型の3種の方法が一般的となっている。

図4に①ガスクロマトグラフ型 CHN 計の模式図を示す。

ガスクロマトグラフ型 CHN 計は、サンプルガスの各成分をガスクロマトグラフにより分離し、その分解ガスを順次検出器(TCD)で定量する。

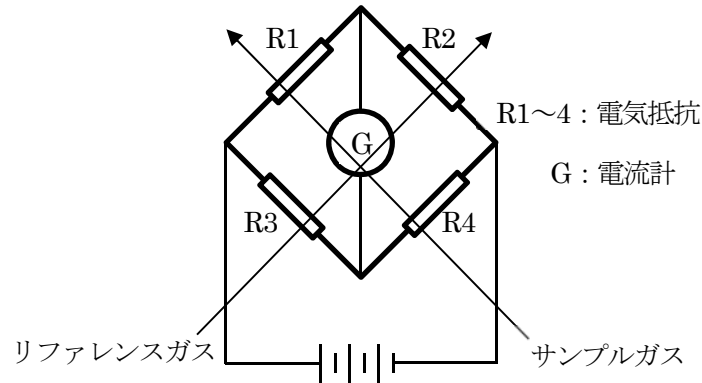


図3. TCD の原理

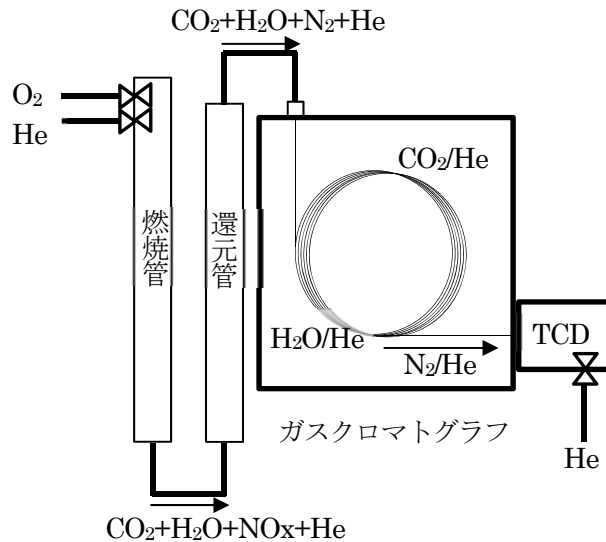


図4. ①ガスクロマトグラフ型 CHN 計

図5に②吸着・脱着型 CHN 計の模式図を示す。

吸着・脱着型は、サンプルガスが流れる経路を切り替えることで各成分の吸着と脱着を行い、順に検出器(TCD)へ送る点の特徴となっている。還元管から出た二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)と窒素ガス(N₂)から、まず、二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)を吸着し、窒素ガス(N₂)のみを検出器へ送り窒素(N)を定量する。次いで、水(H₂O)の吸着管を加熱し、バルブを切り替えて脱着した水(H₂O)を検出器に送り水素(H)を定量する。最後に、二酸化炭素(CO₂)の吸着管を加熱し炭素(C)を定量する。

図6に③吸着型 CHN 計の模式図を示す。

吸着型の特徴は、交互に繋がれた吸着管と検出器(TCD)である。検出器が対象元素毎に個別に設置されており、炭素(C)・水素(H)は、各吸着管の吸着前後の成分の差をそれぞれの検出器で読み取って定量し、残った窒素(N)を更に別の検出器で定量する。構造上、各検出器に流す電流を個別に調節できるため、特定の元素の高感度分析が可能である。また脱着しないため、炭素(C)・水素(H)・窒素(N)を概ね同時に定量できる。

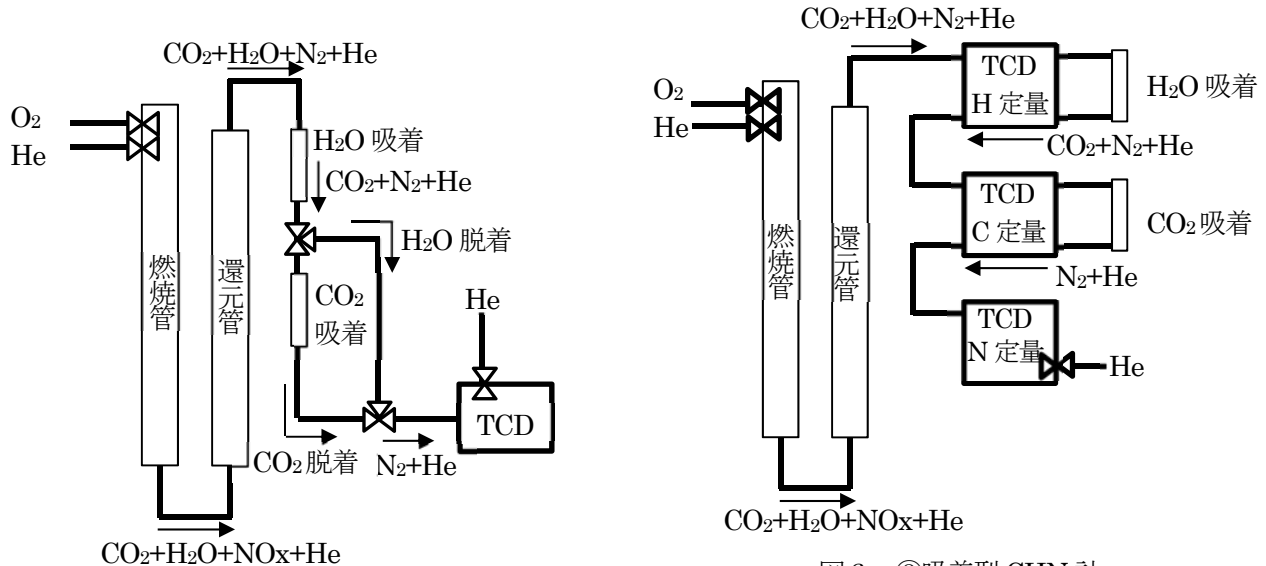


図6. ③吸着型 CHN 計

図5. ②吸着・脱着型 CHN 計

6. おわりに

CHN 計は、1830 年代から現代まで、熱分解により発生するガスなどによる根本的な定量の原理に大きな違いがない。しかし、リービヒとデュマの時代から検出方法と秤量が進歩し感度が向上するとともに、微量試料の分析に適した機能に進化している。

本来 CHN 計は、組成式を知るため開発されたが、実務的な用途にも用いられるようになってきた。例えば、植物の栄養分としての土壌中の炭素(C)及び窒素(N)の確認、燃料の燃焼により発生する水分を算出するために燃料の水素(H)を定量する、などの目的でも用いられている。

更に特殊な事例としては、炭化の進行を確認するためにも用いられる。有機物が完全に炭化したことを、水素(H)と窒素(N)の消失から確認する。

また燃料の分野では、JIS M 8819「石炭類及びコークス類—機器分析装置による元素分析方法」や JIS Z 7302-8「廃棄物固形化燃料—第8部：元素分析試験方法」などの規格分析にも CHN 計が採用されている。

有機元素分析は人の手によらねばならぬ「正確な試料秤量」と「絶乾」の2点が完璧でなければ正しい組成式を導き出せない。時代が変わり、高性能な装置が作られるようになっても、大切なことは変わることなく人の手なのではないだろうか。

参考文献

1. 石川薫代 関宏子：「有機元素分析の歴史的背景と基礎」
化学と教育 Vol.60, No.12, p520-523, 2012
2. 白木邦子：「元素分析装置」．熊本大学薬学部附属創薬研究センター
<http://iac.kuma-u.jp/equipment/details/pdf/03.pdf>
3. 穂積敬一郎：「コラム CHN 講座 微量分析の生い立ち」
株式会社 ジェイ・サイエンス・ラボ
<http://www.j-sl.com/columns/chn/background.php>



ものづくり支援技術部
試験二課
今井 尚洋



古い旅行記 ～ミャンマー編～

長屋 悦樹

1. 旅立ちの前に

皆さんは、バガン遺跡をご存知でしょうか？東南アジアの三大仏教遺跡に数えられますが、カンボジアのアンコールワット、インドネシアのボロブドゥールに比べ知名度が低い遺跡です。これは遺跡のあるミャンマーの国情に大きな原因があります。この国はつい最近まで軍事政権下にあり、私が訪れた十数年前はその真只中でした。旅行者には様々な制約が課されていたのです。まず国内の自由旅行は許可されません。ミャンマー国営旅行社を通じて希望する訪問地ごとに許可を取らねばならないのです。

また入国の際、定額の強制両替を義務付けられていました。これが旅行者にかなりの負担でした。ミャンマー政府の決めた両替レートは実際の貨幣価値とかけ離れており、実に十倍以上の高値でミャンマーチャット（ミャンマー貨幣単位）に両替させられるのです。

我々の希望は、唯一の窓口、首都ヤンゴンから入り、東部の少数民族の暮らすシャン州→北部旧ビルマ王朝の古都マンダレー→西部遺跡の町バガンを廻るといって国内を東西南北と大移動する旅程でした。これはかなりの長距離移動となり飛行機での移動を考えての計画でした。申請して数週間後現地旅行社から連絡が入ります。各地への訪問許可は得られたが、国内線飛行機は使用しない方が良いという話です。便数が少ないとか、安全性に問題があるという訳ではありません。折角予約した席を土壇場で取り上げられることがあり、当てにならないというのです。出発間際であっても特権階級である軍人が「その飛行機に乗る。」と言い出せば席を明け渡す義務があるというのです。私は出発の前から軍事政権下での旅の難しさを実感しました。

2. 夜行列車と深夜のクラシック

兎にも角にも、ヤンゴン国際空港に降り立ったのは、晩秋の夕暮れ時でした。入国審査に続き腹立たしい強制両替です。ドル札を渡し現地通貨チャットを受け取ります。両替したチャットは再両替不可、全部国内で使い切らねばなりません。

さて、ここで当時のミャンマーの流通貨幣について説明をいたします。軍事政権は国民からお金を集める手を様々考えました。

その一つに頻繁におこなわれた紙幣の変更があります。新札を発行した際、一人当たりの両替額に限度を設け、猶予期日以後旧札の使用を禁止したのです。これにより換金できなかった貨幣はただの紙切れになってしまいます。庶民が爪に火を灯して蓄えた財産が消え失せるのです。しかし政権の思う通りにはなりません。旧札とはいえ元々政府が発行した紙幣。額面が同じであれば良いじゃないか！と旧紙幣も使われ続けました。数回にわたる紙幣変更が繰り返され様々なデザインのお札が入り乱れ流通する事態となったのです。自ら蒔いた混乱に業を煮やした政権は、こりもせずまた新紙幣への変更を断行しました。その最新紙幣発行に当たり何と額面を変えてしまったのです！その額面というのが、15、45、90などという前代未聞の額面でした。頻繁に利用する10、50、100という紙幣は廃止です。新札の額面以外の紙幣を使えば犯罪となります。例えば170という額を支払おうとすれば、 $90+45+15+15+5$ という大変面倒な計算をせねばならないのです。たまげますね。

意味不明な額面のお札を財布に収め、我々は深夜特急に乗り込みました。最初の目的地はミャンマー中央部、大戦の激戦地メッティーラという町です。乗り込んだのは国内を南北に走る幹線の特急車両でした。特急車両は一般車両と違い椅子がリクライニングになるのです。それ以上何も特典はありません。これが大変な移動でした。問題は車両ではなく線路にあります。出発すると同時にダンダダン、ダンダダンと大きな音と振動。これが移動中途切れることなく、ず～～～っと続きます。時計は十二時、一時と進みます。その間中ずっとダンダダン、ダ



ンダダンです。とてもではないが眠れません。刻み続ける連連続音。何かに似ています。

ダンダダン、ダンダダン、ダンダダンダダダ…このリズムはカルメン組曲の冒頭ではありませんか！一度こう聞えてしまうと、他の音には聞こえません。朝まで、ず〜とず〜とカルメンです。勘弁してください。私は今でもカルメン組曲が嫌いです。



カルメン電車

3. 軍政の脅威

到着は夜明けとなりました。メッティーラは先の大戦で多数の日本人死者がでた町です。町には民間レベルで「日緬友好パコダ」という寺院が建立されており、我々も手を合わせました。

ここから先の列車はローカル線、各駅停車。直角椅子でノロノロ運行という短期の旅人には使えないものしかありません。それを聞いていた我々は事前に車をチャーターしておりました。ここから東部にある国内最大の湖インレー湖の湖上浮村、数百の仏像がひしめく異空間ピンダヤ洞窟、シャン族のバザールなどを廻ります。軍政ばかり注目されがちなミャンマーですが、仏教に深く帰依する国民の優しさ、民度の高さは特筆すべきことでした。人と触れ合うごとに、軍政権下での旅を危惧していた我々の心は軽くなっていくのです。

しかし、一度だけ軍の圧力を実感することがありました。地方の小さな食堂で昼食をとっていたときのことで。食事中に店の主がすまなさそうにやってきて言いました。「すぐに店外のテーブルに席を移ってくれ」我々は食べ始めたばかり。どういうことか？と店の外を覗くとそこには十名ほどの軍服を着た者たちが厳しい表情で立っているのです。三組しか席のない店。軍人全員が食事を取るために席を明け渡せということです。我々は、この横暴に抗議すべく、立ち上がると「いい加減にしろ！」と心の中で叫び、へこへこと席を譲りました。些細なことですがこの国の大衆は、こういう扱いを日々受けているのでしょう。



バガンのチャーター馬車

4. 遺跡の町バガン

それでもミャンマーでの旅路は楽しいものでした。このあともいくつもの名勝を廻りついに我々は目的のバガン遺跡へと到着したのです。そこは私の想像を遥かに超える場所でした。十四世紀に王朝の都であった町で、王族・庶民にいたるまで敬虔な仏教徒でした。彼らは私財を投げ打って多数の仏塔を建立し、当時五千以上、現在でも千五百を超える仏塔が遺跡として残っています。大きなものでは五十mを超える巨大仏塔が密林の中に屹立する姿は息を呑む光景でした。

ここでは馬車をチャーターし四日間を過ごしました。最大の仏塔タビニユ寺院の頂上から眺めた夕日は今も記憶の中に鮮明に残っています。東南アジア三大仏教遺跡は一通り全部廻ってきましたが、断トツでここが一番と感じます。



バガン遺跡

5. 終わりに

数々の見所を持つミャンマー。その素晴らしさが今もって日本に広く知られていないことはとても残念です。

現在のミャンマーはスー・チー女史の活躍もあり、やっと民主化を手に入れました。経済発展の波が押し寄せ、日本からも様々な企業が進出を始めました。少数民族問題など未解決の懸案は残っていますが、かつてのような軍政に逆行しないよう祈るばかりです。ミャンマーの旅をサポートしてくれた美人ガイドさんの言葉を思い出します。尊敬する人物を尋ねたところ、軍政下にありながら民主化を諦めないスー・チーさんの名を上げました。物静かで柔らかい表情の彼女でしたが、心中にはこの国を変えなくては・・・という思いが燃えていたのです。

営業部
長屋 悦樹

トピックス

種子島・南種子町に絵はがきを寄付



贈呈式（南種子町役場・町長室）
南種子町 名越修町長（右）
当社代表取締役会長 濱地光男（左）

平成29年6月1日、種子島宇宙センターを有する鹿児島県南種子町に観光PR用の絵はがき1万5000枚を寄付しました。この絵はがきは3種類からなり、南種子町にある広田遺跡、赤米館、南種子町郷土館でそれぞれ来館者に配布されます。今後、種子島全域に広げ順次史跡巡りシリーズとして拡大する予定です。



お悩み ユニケミー事例簿

当社は社名の由来である「ユニーク&ユニバーサルなケミストリー」をモットーとする分析会社として、お客様から日々寄せられる種々様々な悩みに対して、独自の発想と技術により問題解決の提案に取り組み続けています。本コーナーでは実際にあったご相談や調査事例を紹介いたします。今後、当社をご利用いただく際の参考として気楽にお読み下されば幸いです。

お悩み No. 19 ユニケミーの名工

「方々に相談したが断られました」と、さる部品メーカー様が当社を訪ねて来られました。

その内容は、製品内部に出来た微小な空隙を調査する為、空隙観察用の断面研磨試料を作製してほしいとのご依頼。断面研磨とは、供試品を樹脂で包埋して固めた後に砥石等で研磨し、調査したい部位（面）を露出させる技法です。鍍金等の複層被膜構造、溶接部内の組成、金属組織、材料内部の異物等を分析する前処理としてよく行われます。しかし、今回のご相談は空隙サイズが数十ミクロン程度、X線でも内部が確認出来ても外からは位置が分からず、なにより供試品が1個で空隙が1箇所しかありません。難題です。

そこで当社の名工の登場です。研磨一筋28年のA技術員。X線写真を観て脳内でイメージした3D像を基に、見えずとも狙った一点に向けて慎重に、かつ確信的に研磨していきます。誤って削り過ぎてしまえばそれで終わりです。そこに特別な技法やノウハウはありません。熟練の職人技と、ただお客様の期待に応えたいという想いが有るだけです。結果、断面研磨処理は成功し、微小な空隙が半割り状態で現れた観察用試料をお渡しする事が出来て、お客様に喜んで頂けました。

CP加工やマイクロトムなど、様々な断面処理装置が発達していますが、熟練工の凄技でなければ成し得ない領域がまだまだあります。A技術員はお客様の「ありがとう」の声を糧に、今日も一人黙々と研磨機と格闘しています。

“お悩みごと”お気軽に当社営業部まで、ご相談ください。

株式会社ユニケミー営業部

TEL : 052-682-5619 FAX : 052-679-6281

E-mail : eigyobu@unichemy.co.jp