

CHN元素分析装置による有機化合物の分析 (YANACO MT-3を使用)

科学機器共同利用センター
安積典子

有機化合物試料の構造を決定する手段としては、赤外線スペクトル、NMRスペクトル、質量スペクトル、X線構造解析などの他、今回実習する元素分析法がある。元素分析法は化合物の中の特定の元素（C、H、N、他にO、S、ハロゲン等）の組成比を求める方法である。通常はこれらの手法をいくつか組み合わせ、得られた手掛かりを元に化合物の構造を明らかにしていく。

元素分析装置による元素の組成比の測定は、以下の手順で行われる。

- 1) 測定系にはキャリアガスとしてヘリウムが一定速度（180 ml/分）で流れている。
- 2) 化合物の質量を測る。2 mg ~ 3 mg を、 μ g 単位で測る。
- 3) 化合物を燃焼し、気体にする。約 950°C の燃焼管に純粋な酸素を送り込んで化合物を完全に燃焼させ、CはCO₂に、NはN₂に、HはH₂Oにする。燃焼中はポンプが作動し、燃焼気体を測定系に送り込んでいく。
- 4) 気体を分離する。余分な酸素は還元管の還元銅に酸化銅として、ハロゲンと硫黄は銀粒カラムにハロゲン化銀、硫化銀としてそれぞれトラップされる。
- 5) 残った気体はCO₂とN₂とH₂O、およびキャリアガスのヘリウムの混合気体である。順番に置かれた測定セルの中を混合気体が通っていく。セルにはフィラメントが置かれている。ヘリウムは非常に熱伝導度の良い気体であるが、そこに他の気体の不純物として混じると熱伝導度が下がり、セルのフィラメントの温度が高くなり、抵抗値が上がる。抵抗値の大きさが計数として記録計に出力される。
- 6) H₂Oの吸収管を気体を通り、H₂Oが取り除かれる。その前後に測定セルがあり、抵抗値の差が計数に変換され出力される。
- 7) CO₂の吸収管を気体を通り、CO₂が取り除かれる。その前後の抵抗値の差が計数に変換され出力される。
- 8) N₂の抵抗値を測定する前に、ディレーコイルの中のヘリウムが先に測定セルに届き、抵抗値が測定され、そのあとN₂が測定セルに届き、抵抗値が測定される。その差が変換され、計数値が算出される。
- 9) 計数値は気圧によって影響を受けるので、測定時の気圧を記録しておく。

- 1 0) あらかじめ組成比の分かっている標準物質によって得られた計数を用い、気圧による補正を行ったのち元素ごとの感度係数を決定する。一連の計算はP Cのプログラムで行う。
- 1 1) 1 0) によって決められた感度係数を用いて未知試料の組成比を計算する。

計算法

YH : 水素の計数値、 Y C : 炭素の計数値、 Y N : 窒素の計数値

F H、F C、F N : 混合成分に対する補正係数

P : 気圧

まず既知試料の測定を行い、計数の検出感度S H、S C、S N ($\mu\text{g}/\text{count}$) を求める。同じ試料で通常4回程度測定し、その平均値を使用する。

$$SH = H \mu\text{g} / (YH \times FH \times P / 760)$$

$$SC = C \mu\text{g} / (YC \times FC \times P / 760)$$

$$SN = N \mu\text{g} / (YN \times FN \times P / 760)$$

S H、S C、S N を用いて、下式により組成比を求める。

W : 試料の採取量 (μg)

$$H\% = YH \times SH \times FH \times (P / 760) \times 100 / W$$

$$C\% = YC \times SC \times FC \times (P / 760) \times 100 / W$$

$$N\% = YN \times SN \times FN \times (P / 760) \times 100 / W$$

補正計数F H、F C、F N は下のよう求められる。

$$FH = 1.005 + C \mu\text{g} \times 10^{-5}$$

$$FC = 1.000176 - (C \mu\text{g} \times 9.968 \times 10^{-5} - N \mu\text{g} \times 6.934 \times 10^{-6})$$

$$FN = 0.99977 - (H \mu\text{g} \times 10^{-4} + C \mu\text{g} \times 1.642 \times 10^{-5})$$

既知試料の場合、H μg 、C μg 、N μg は秤量値に組成比を掛けたもの。

未知試料の場合は

$$H \mu g = YH \times SH$$

$$C \mu g = YC \times SC$$

$$N \mu g = YN \times SN$$

と、補正係数を掛ける前のおおよその質量を用いる。

試料 2 ~ 3 mg をこの白金ボートの上におき、秤量ののち
試料導入棒の先端に載せる。



白金ボートを載せた試料導入棒の先端。



導入棒を燃焼管の中に挿入する。燃焼管には酸素ガスとヘリウムガスが送り込まれている。試料を焼き、気体化する。



燃焼管と酸化管を通り試料は燃焼ガスとなり、
続いて通る還元管で余分な酸素とハロゲンなどが除去される。



燃焼管で水素は H_2O に、炭素は CO_2 に、窒素は N_2 の気体になる。これは H_2O と CO_2 の吸収管。1種類ずつガスを取り除きながら測定セルを順番に通っていく。



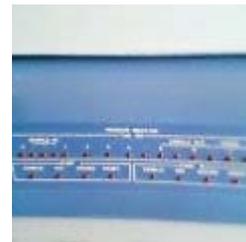
燃焼炉、酸化炉、還元炉の温度コントローラー



酸素、ヘリウムガスの流量コントローラー



測定の流れを表示するランプの指示に従ってサンプルを手動で出し入れする。オートサンプラーはありません ^^ ;



シグナルはこの紙に打ち出されます。データを写し取っていただきPCに手入力、解析は自作プログラムで ^^ ~ ^ ㍻ 旧式ですが使いやすい、じょうぶな装置です。

