ルミニウムとの分離を行なわねば本法の適用はできない。

終わりに、本研究を行なうにあたり、終始ご懇篤なご指導をいただいた金沢大学理学部木羽敏泰教授に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) J. Růžička: *Talanta*, **11**, 887 (1964).
- 2) 日本化学会編: “実験化学講座”, 15 巻下, p. 270 (1958), (丸善).
- 3) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 205, 224, 247, 256, 274, 278, 321 (1965), (南江堂).
- 4) 上野景平: 同上, p. 138.
- 5) 田中信行, 杉 晴子訳: “錯形成反応”, p. 305 (1965), (産業図書).
- 6) 田中信行, 杉 晴子訳: 同上, p. 333.
- 7) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 139 (1965), (南江堂).
- 8) 田中信行, 杉 晴子訳: “錯形成反応”, p. 320 (1965), (産業図書).

☆

Extractive titration of iron(III) with cupferron using tiron as an indicator. Yoshimi SASAKI (Fukui Technical College, Sabae-shi, Fukui-ken)

An extractive titration of iron(III) was attempted with a standard aqueous solution of cupferron as a titrant and tiron as an indicator. Chloroform was used as the extractant of iron(III) cupferrate. The titration was carried out at pH 3 of the initial aqueous solution, and only two or three rejections of the lower organic layer after each one minute's standing were sufficient for the satisfactory result. The standard cupferron solution was prepared by dissolving the reagent in water and standardized against a known amount of iron(III). By this method, 27 $\mu\text{g/ml}$ or more of iron could be determined. The effects of diverse metallic ions by the application of this method for rock salt, hydrochloric acid, potassium fertilizers and limestone, were examined.

(Received Apr. 17, 1967)

金属中の酸素分析用アーク融解-ガスクロマトグラフ法の研究

鎌 田 仁, 岩田 幸一, 小鹿原 猪一*

アルゴン送気中のアーク融解を用いて金属中のガス成分を一酸化炭素, 窒素, 水素として抽出し, モレキュラーシーブ 13X を用いたガスクロマトグラフにより, 一酸化炭素を窒素および水素から分離し, 定量する簡便な金属中酸素分析装置を試作研究した。

またデータ処理を迅速にし測定精度を上げるために簡単に精度のよいデジタル積分装置を試作し使用した。この積分装置は一安定マルチプライプレーター回路を使用したもので, 入力電圧と計数率との直線性はよく, ズれは 1% 以下であった。

一酸化炭素を用いて作成した検量線によって得られた鉄鋼中の酸素の定量値は真空融解法による値とよく一致した。分析所要時間は約 4.5 分であった。

1 緒 言

金属中のガス成分は金属のかたさや展伸性などの物理的性質に影響を与える。そしてその分析は製鋼, 原子力, 航空などの諸工業において重要な位置を占めている。

金属中のガス分析, すなわち水素, 酸素, 窒素の分析法としては, 湿式法, 真空融解法, 不活性ガス融解法, アーク融解法, 発光分光分析法, 質量分析法, 放射化分析法などいろいろな方法があるが, それぞれ一長一短が

ある。

アーク融解法については各分野ですでにいろいろな応用が試みられている^{1)~4)}。われわれは, 従来行なわれているような密閉されたふんい気中でのアーク融解でなく, アルゴン送気中のアーク放電で試料を黒鉛電極内で融解し, 酸素は一酸化炭素として, 窒素, 水素はそれぞれガスとして放出させ, 抽出されたガス成分を含むアルゴン気流をそのままガスクロマトグラフに送り込んで, 試料から放出されたガス成分の全量を測定することにより簡便な金属中ガス分析装置を作ることを試みた。本報告では特に酸素定量の可能な装置の試作について述べる。

* 東京大学工学部工業分析化学教室: 東京都文京区本郷 7 丁目

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

- (1) Argon bomb, (2) Pressure gauge, (3) Pressure resistance, (4) Thermal conductivity detector, (5) Six way metal cock (solid line : degassing, dotted line : measuring), (6) Gas extraction chamber, (7) Column, (8) Gas flow meter, (9) Integrator, (10) Recorder

2 装置および実験

2.1 装置全体の構成

装置の構成は Fig. 1 のとおりである。破線で囲った部分はガスクロマトグラフで大倉理研製 Model-1900 を改造して使用した。

抽出管とあるのは、アーク放電によるガス抽出を行なう石英製の容器（約 50 ml）で Fig. 2 のような形状である。使用した電極は分光分析用黒鉛電極で、その形状については Fassel らの報文²⁾を参考にした。

測定と電極から焼きその他との切り替えには Fig. 3 に示すような構造の金属製六方コックを用いた。またデータ処理の簡単化と誤差を少なくするために、ガスクロマトグラフ用の積分装置を設計試作して使用した。

2.2 抽出管内空気の置換

本装置では抽出管内に、試料および電極を出し入れする際にはいる空気をアルゴンで置換して追い出す方法を取っているが、実際にどの程度の時間で置換できるかを知るために高周波放電による発光スペクトルを用いて残留する空気の量を調べた。すなわち、抽出管内に満たした空気を流速 300 ml/min のアルゴン気流で追い出す際抽出管の出口における窒素の濃度変化を、窒素バンドスペクトル (2970 Å) の強度変化として求めた。その結果アルゴンを 1 分間流せば完全に抽出管中の空気を追い

出せることがわかった。

2.3 アルゴン送気中でのガス抽出時間

ガス抽出の際抽出管内の圧力はカラムを直列につないでいる関係上、約 1 気圧加圧になっている。このようなふんい気中でガス成分の放出はどのように行なわれるかを知るため、Fig. 1 のガスクロマトグラフの部分を取りはずし、抽出管の出口の水素、窒素、一酸化炭素の濃度変化を高周波放電検出器⁵⁾を用いて観測した。この場合抽出管内のガス成分の放出状況に対する応答をすみやかにするため、アルゴン流速を大きく (300 ml/min) した。こうして求めたガス抽出曲線を Fig. 4 に示す。Fig. 4 中左側は第 1 回目の放電で、右側は第 1 回目の放電終了後 1 分間たってからさらに放電させたときのものである。

から焼きについては、2 回目もピークが出ているが、これは電極が高温になるため蒸発する炭素に基づくスペクトル線が、一酸化炭素バンドの位置に重なってくるためである。試料をのせた場合は炭素の蒸発がおさえられるのでこのピークは出なくなる。この結果より、から焼き時間は 1 分間でじゅうぶんということになる。またガス抽出については、水素、窒素、一酸化炭素ともに抽出の様子は多少異なるがほとんど大部分の量は 30 秒以内に出てしまうことがわかる。試料の種類によって差があるとしても放電時間は 1 分間でじゅうぶんである。一度放電させたものをもう一度放電させても、ガス成分は抽

Fig. 2 Gas extraction chamber

(1) Gas outlet, (2) Stainless steel, (3) Brass, (4) Quartz, (5) Metal sample, (6) Graphite electrode, (7) Stainless steel, (8) Brass, (9) Gas inlet, (10) O-ring

Fig. 3 Gas sampling cock

出されなかった。

2.4 積分装置

本装置では、アルゴン送気系で測定を行なうのである

Fig. 4 Gas extraction curve (recorded by radio-frequency discharge detector)

(a) Degassing, (b) Carbon monoxide, (c) Hydrogen, (d) Nitrogen

が、ガス抽出が時間幅をもって行なわれるため、ガスクロマトグラム上のピークの形は、通常の場合よりも幅が広がる (Fig. 9)。そのためピーク面積をチャート上で計算することや、ピークの高さによる定量は誤差が大きくなりやすい。したがって検出器の応答を積分装置で積分することが、データ処理の迅速性とあいまって必要となる。ガスクロマトグラフの積分装置については従来から、いろいろな原理と応用例が報告^{6)~12)}されている。デジタル型の場合、装置のおもな性能を決定するのはアナログデジタル変換部である。電気-機械的な方法は応答速度、計数速度に限界があり、装置が複雑になるうえ、可動部分が多いので故障が起こりやすい。電子管回路による方法は応答速度、計数速度、精度および応用

性などにおいてすぐれている。われわれの場合、簡便さと、適当な高速性および精度の点より、一安定マルチバイブレーター回路を使用することにした。

カソード結合一安定マルチバイブレーターの基本回路は Fig. 5 (a) に示すもので、この回路の等価回路については、すでに詳細な計算が行なわれている。また数字式電圧計として応用された例もある¹²⁾。Fig. 5 (b)において、出力のく形波 E_{p1} のパルス幅 T_w は入力電圧 E_{g1} と近似的に直線関係にある。この場合 E_{g2} の波形の斜めの部分の直線性を利用していることになるので、

Fig. 5 Cathode coupling one shot multivibrator circuit (a) and voltage signals at plates and grids (b)

(1) Trigger signal; (2) E_{p1} plate signal, Tube V_1 ; (3) E_{p2} plate signal, Tube V_2 ; (4) E_{g2} grid signal, Tube V_2

完全な直線性とはいえないが、 V_1 , V_2 に 12-AU 7 を使い、 $R_{p1}=R_{p2}=10\text{ k}\Omega$ としたとき $E=0\text{ V}\sim 10\text{ V}$ における直線性は R_k が $3\sim 15\text{ k}\Omega$ の範囲内で $\pm 0.5\%$ の範囲内にあることが報告されている。

E_{g1} と T_w の関係を

$$T_w = aE_{g1} + b$$

とおくと、 a は $C \cdot R$ によって決まり、 b は R_k によって決まる。したがって R_k を調節することにより、入力に関係なく、積分のベースラインを設定できることになる。こうしてできた T_w の幅を持つく形波で、これとは別に一定周波数のく形波発振器を作り、その出力をゲートすると、その出力の単位パルス数は入力電圧に比例したものとなる。これを計数回路で計数させれば積分装置として使用できるわけである。Fig. 6 にブロックダイアグラムを示す。Fig. 6 でく形波発振器 (約 20 kc)

Fig. 6 Block diagram of integrator

(1) Gas chromatograph detector, (2) DC amplifier, (3) Pulse width modulator, (4) Sweeping pulse generator, (5) Square wave generator, (6) Gate circuit, (7) Counting circuit, (8) Recorder

にはウィーンブリッジ型 CR 発振器を、計数回路にはデカトロンを用いた。0~1 mV の入力に対する 20 秒間の計数値において直線からのずれは 1% 以下であった。

ところで、同一の一酸化炭素量に対して、ピークの形が異なっても積分値が同じにならなければならない。実際に、サンプリングコックとカラムの間に適当なガスだめをそう入して、ピークの形をくずした場合同一一酸化炭素量に関して、積分値がどのように変わるか実験したところ Fig. 7 のような結果を得た。すなわち積分値はたいへんよい一致を示している。

2.5 検量線

金属中のガス成分定量における標準試料の作製については各方面でいろいろな試みがなされているが、じゅう

Fig. 7 Comparison between deflection of gas chromatograph recorder and count of integrator (a) With gas diffusing chamber, (b) Without gas diffusing chamber

ぶん信頼できる標準試料はないので本装置では、標準試料によらない検量線を作ることが必要である。アーク融解において、標準試料によらない検量線の作成についてはすでに報告されているが、われわれは一酸化炭素を用いて次のようなやり方で検量線を作成した。Fig. 3のような金属製六方コックを用い、これに接続するパイプの太さおよび長さを変えてパイプの内容積を変化させる。このコックで高純度一酸化炭素ボンベからガスを適当量採取してガスクロマトグラフに入れる。そして一酸化炭素のピークについての積分値を縦軸にとり、横軸にその

Fig. 8 Analytical curve obtained by using carbon monoxide as standard gas

ときの一酸化炭素量を酸素量に換算した値をとって、検量線を作成する。このようにして作成した検量線を Fig. 8 に示す。

3 鉄鋼中の酸素定量

以上述べたような装置を用いて鉄鋼試料について分析を行なった。ガス抽出はアルゴンガス流量 120 ml/min で DC アーク 20 A で放電開始後 1 分間行ない、それをガスクロマトグラフのカラム (モレキュラーシーブ 13X, 1.5m) に通したところ Fig. 9 のようなチャートが得られた。ここでピーク①は放電の際のノイズおよび圧力変動によるピーク、②が水素のピークと窒素ピークの重なったもの、③が一酸化炭素のピークである。本報では一酸化炭素にのみ注目しているので水素と窒素を

Fig. 9 Gas chromatogram of extracted gases

(A) Degassing of electrode (first time), (A') Degassing of electrode (second time), (B) Sample: Ni-Cr steel (first time extraction), (B') Same above (second time extraction)

分離することは行なわなかった。この一酸化炭素のピークについての積分値により 2.5 で作成した検量線を用いて定量を行なうわけである。電極のから焼きをくりかえしても、試料をのせない電極の放電で、わずかに一酸化炭素のピークが出る。このピークの大きさは、から焼きを 1 回行なったあとではあと何回くりかえしてもだいたい同じ大きさなので、この値をから試験値として差し引くことが必要である。から焼きを一度行なったあとの電極をもう一度放電させたときの値をから試験値とすると、平均値は 550 カウント(積分値)で変動係数は 8%, これを酸素の量に換算すると $3.5 \pm 0.3 \mu\text{g}$ に相当する。また一度から焼きした電極に試料をのせるときに、空気と接触するわけであるが、一度から焼きをした電極を 2 分間空気にさらした場合、から試験値の増加は認められなかった。

本装置による定量値と、現在比較的確な方法とされ

Fig. 10 Comparison with vacuum fusion method

○ Electrolyzed iron, △ Al-killed steel, □ Carbon steel, ▲ Ni-Cr steel, ● Stainless steel

Table I Experimental conditions

Sample weight : 0.5~1.5 g		
Extraction	Air purge	Ar 600 ml/min., 60 sec.
	Electrode degassing time	60 sec.
	DC arc current	20 A
	Argon flow rate	120 ml/min.
	Arcing time (extraction time)	60 sec.
Gas chromatograph		
Column	Molecular sieve 13X, 1.5m	
	CO retention time about 4 min.	

Input range of integrator and sensitivity of gaschromatograph are chosen according to the oxygen content in the sample.
Time from arc breakdown to counting stop : 4.5 min.

ている真空融解法による値との比較を Fig. 10 に示す。このときの分析操作, 所要時間, および操作条件を Table I に示す。Fig. 10 で見られるように両者はたいへんよい一致を示している。

4 結 果

アルゴン送気中で黒鉛電極内でアーク融解して酸素を一酸化炭素として抽出し、ガスクロマトグラフで同時に抽出される水素、窒素と分離し、一酸化炭素のピーク面積を試作した積分装置を用いて精度よく計数することにより比較的短時間に簡単に酸素定量が可能な装置を作製した。この方法では検量線は酸素量既知の標準試料を用いることなく、一酸化炭素の標準ガスを用いて作成することができ、また感度調節により定量可能範囲を容易に広げることができる。しかし水素と窒素との分離はこの方法では困難であり、これらを分離しようとする一酸化炭素の保持時間が長くなり、分析時間が長くなる。現在本装置をさらに改良し操作を簡単にし分析時間をより短縮することができ、3 元素同時定量が可能になるよう検討中である。

終わりに、本装置の試作にご協力いただいた離合社のたがたに厚く感謝する。

文 献

- 1) F. M. Evens, V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **33**, 1056 (1961); **35**, 1444 (1963).
- 2) V. A. Fassel, H. Kamada, J. Goetzing, R. Skogerboe, F. M. Evens: IX colloq. Spectr. Inter.
- 3) R. K. Winge, V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **37**, 67(1965).
- 4) P. Höller: *Arch. Eisenhüttenwesen*, **34**, 425 (1963).
- 5) 鎌田 仁, 国分信彦: 本誌, 投稿中.
- 6) L. M. Addison, L. H. Lane: *Z. Anal. Chem.*, **189**, 80 (1962).
- 7) G. Kateman: *J. Chromatog.*, **8**, 280 (1962).
- 8) A. P. H. Jennings: *J. Sci. Instr.*, **38**, 55 (1961).
- 9) I. Halasz, W. Schneider: *Z. Anal. Chem.*, **181**, 382(1961).
- 10) O. Weber: *ibid.*, **194**, 334 (1963).
- 11) Infortronics Corp. Houston, Tex. "CRS-1 Digital Chromatograph Integrator", Bull. CRS-102.
- 12) 不破 博, 木村 磐, 実川卓次: 電試集報, **21**, 889 (1957).

☆

Arc melting-gas chromatographic method for the determination of oxygen in metals. Hitoshi KAMADA, Koichi IWATA and Iichi OGAHARA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

A simple and convenient apparatus for the determination of gases in metals is studied. Gaseous com-

ponents in metal samples, i. e. oxygen, hydrogen, nitrogen are extracted in the form of CO, H₂ and N₂, respectively, and are separated by a gas chromatograph to be determined. To enhance rapidity and precision of measuring, a simple digital integrator using one-shot-multivibrator is added to the apparatus. The counting rate of integrator is 2000 count/sec for 10 mV input voltage. The bias from the linearity between

input voltage and counting rate is less than 1%. Analytical curve for oxygen is obtained by injecting pure carbon monoxide into argon flow. The values of oxygen content in steels obtained by this method are well congruent with those obtained by the vacuum fusion method. The necessary measuring time is 4.5 minutes.

(Received Apr. 25, 1967)

銅 錯 体 中 の 銅 の け い 光 X 線 分 析*

庄野 利之, 田 中 稔, 新良 宏一郎**

銅錯体中の銅の定量を行なうためにポリ塩化ビニルフィルムあるいはポリエステルフィルム中に銅錯体を分散または溶解させ、けい光X線強度を測定する方法を検討した。標準試料として純粋なアセチルアセトン銅を分散させたフィルムを用いて検量線を作成し、検量線法により数種の銅キレートおよびキレートポリマー中の銅の定量を行ない満足できる結果が得られた。この方法は微粉化しうる銅錯体または可塑剤を含むポリ塩化ビニルフィルムに溶解する銅錯体およびキレートポリマーのように微粉化できないが、フィルム状に成形しうる試料中の銅の定量法として簡便な方法であることを認めた。

1 緒 言

有機溶媒などに不溶性であり、酸分解にも長時間を要する各種金属錯体が多数存在する。これらの金属錯体中の金属の簡単な定量法として、ポリ塩化ビニルフィルムまたはポリエステルフィルム中にこれらを分散または溶解し、標準試料との比較によりこれらの金属のけい光X線法により定量する方法を検討した。一般にけい光X線分析においては基質効果と吸収効果を慎重に取り扱わねばならないが、ろ紙・プラスチック薄膜その他の適当な一次X線照射面上に微量の試料がじゅうぶん薄く分散されている状態では共存元素の励起効果は無視でき、また吸収効果も一定と考えられ無視できる。分析元素のけい光X線強度(I_d)と分析元素の濃度に比例する係数(k)の間には(1)式のような関係があり、薄膜の厚さ(d)が一定なら I_d を測定して濃度を決定することができる。 d がじゅうぶん大きくないと分析元素のけい光X線強度は厚みに無関係となる。ポリ塩化ビニルフィルムではその厚みは約3 mmとなるが、実際の少量の試料で厚さ3

mmの均一な試料を作成するのは困難であるので、本法ではポリエステルフィルムとともに薄膜として測定を進めた。

本研究では数種の銅キレートを試料として用いた。

$$I_d = k \operatorname{cosec} \theta I_0 d \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 I_d : 分析元素のけい光X線強度。

k : 分析元素の濃度に比例する係数。

I_0 : 一次X線強度。

d : 薄膜の厚み。

θ : 一次X線の入射角。

2 実験と結果

2.1 装置および試料

2.1.1 装置 理学電機製けい光X線分析装置 DC6型を使用し、X線管球はタングステン対陰極、分光結晶はフッ化リチウム、X線の検出はシンチレーションカウンタを使用した。

2.1.2 試料 けい光X線分析用試料としてポリ塩化ビニルフィルムおよびポリエステルフィルムの厚さ0.20±0.01 mmのものを調製し、その中に種々の濃度に銅キレートを分散または溶解させた。

ポリ塩化ビニルフィルム: 重合度800のポリ塩化ビニル粉末100 g, 可塑剤としてジオクチルフタレート47 g, 安定剤としてジブチルスズジラウレート3 gを

* 金属錯体中の金属のけい光X線分析 (第1報)

** 大阪大学工学部応用化学教室: 大阪市都島区東野田町9丁目