塩素ガス中の水素の定量

下村 滋*，井口 正男**

水素を含んだ塩素ガスに光化学反応活性の光をあて、 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ のように塩化水素ガスとしたのち赤外分光光度計で 2980cm^{-1} ，または 2840cm^{-1} を中心とする塩化水素に特有なきょ歯状の吸収を測定し，基線法によって定量しようとする方法について検討した．この方法は水分ならびに二酸化炭素ガスの影響を受けることなく，したがって電解塩素ガス中の水素の定量に適しており，実際に電解塩素製造工程中のガス分析を行なったが，いずれも爆発法による分析値と一致した．

1 緒 言

従来食塩電解工場において塩素ガス中の水素ガスを定量する方法としては，試料ガス中の塩素ガスを水酸化ナトリウム，ヨウ化カリウム，またはチオ硫酸ナトリウムなどの溶液で反応除去したのち，爆発法，ならびにパラジウムアスベストまたは特殊な薬剤に吸収させるなどの方法がとられている．しかしながらこれらの方法は連続的に測定することが不可能であり，食塩電解工程において混入する水素ガスの濃度変化を追跡することが困難である．また試料ガスに光化学反応活性の光を照射して塩素と水素を塩化水素ガスとしたのち塩化水素ガスを選択的に吸収するような液体で捕そく定量することはすでに発表されているが，これも連続化することは困難である．

そこで迅速に精度よくかつ連続的に定量できる可能性をもつ定量法として次の基礎実験を行なった．

すなわち，試料の塩素ガスに光化学反応活性の光を照射して反応させ， $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ のように塩化水素ガスとしたのち赤外分光光度計で波長 2980cm^{-1} または 2840cm^{-1} を中心とした塩化水素に特有なきょ歯状の吸収を描かせ，一方同様な方法で得られた検量線から定量を行なうものであって，電解そうを出た塩素中にはこの波長において妨害する物質もなく，かつある程度の水，炭酸ガスの混在においても定量可能である．

2 装置および試料

2.1 装 置

反応装置：Fig. 1 に示し，その操作法については 3.1

* 徳島大学薬学部：徳島市庄町 1 丁目

** 東亜合成化学工業株式会社徳島工場：徳島市川内町中島

で述べる．

ガス分析装置：Orsat 装置とガラス製爆発ビュレットを組み合わせて用いた．すなわち試料ガスを Orsat にとり約 25% 水酸化ナトリウムに吸収させたのち，残ガスを爆発ビュレットにとり，清浄な空気を適量加えたのち白金線火花間げきに感応コイルより電気火花を与えて爆発させ，その減量より水素ガス濃度を算出するものである．

赤外分光光度計：日立 EPI-2 型 100 mm のガスセルに石英製の窓ガラスを付けて使用した．

水銀燈：400W 東芝 H400P 型．

2.2 試 料

液体塩素：東亜合成工業株式会社坂出工場で充てんしたもので，JIS K 1102 により定量したところヨウ化カリウム液にほとんど吸収され残存のガスのない純度 99.9% 以上のものを使用した．

水素：東亜合成徳島工場で製造され新日本理化学株式会社徳島工場で充てんしたもので，Rauter 分析計（三鷹工業）により純度 99.8% 以上の指示のものを使用した．

3 実験方法

3.1 反応装置の説明

Fig. 1 は塩素ガスと水素ガスの濃度既知の混合ガスをつくり，それによって基礎研究を行なった装置の略図であるが，以下その図に基づき説明する．

保安のためあらかじめ導管 a より窒素ガスを水素流通経路に通じて装置内の空気を置換したのち，塩素ガスおよび水素ガスをそれぞれ導管より装置に導入する．これらのガスはそれぞれ T 字管により二方に分けられ，一方は圧力調節用びん c, c' に導かれ，余分なガスの塩素は約 25% 水酸化ナトリウム溶液に吸収させ，水素は大気中

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

a: Nitrogen gas inlet; b: Chlorine gas inlet; b': Hydrogen gas inlet; c, c': Pressure regulator; d, d', f, f', p, r: Gas washing-bottle, empty; e: Olifite meter, Daifloil #1 (Daikin) was used; e': Soap-film flow meter; g, g': Silica gel dryer; h, h': Back stopper; i: Gas mixing bottle; j: Quartz reactor tube; k: 400W mercury lamp (Toshiba H400P); l: Bypass; m, n: Inlet and outlet of sample gases for I. R. cell; o: Gas cell, 100 mm pass; q: Gas washing-bottle (concentrated sulfuric acid); s, s': Gas absorption bottle (25% sodium hydrochloride solution); I~VI: Needle valve and stop cock

に流れ去るようにしてある。一方圧力調節びんには飽和塩化ナトリウム溶液を入れ、それにそう入したガラス管の深さによって流量を調節するが(本実験では塩素ガスを 860~1000 ml/min で流した)、この深さによって調節されたガスは、塩素ガスはマノメーター型オリフィス(ダイフロイル #1 を使用) e で、水素ガスは石けん膜流量計 e' により流量が測定される。それぞれのガスは逆流防止びん f, f', 乾燥塔 g, g', 逆流防止弁 h, h' を通じて混合びん i で混合される。混合されたガスは直径 1 cm, 長さ約 30 cm の石英ガラス管 j を通過する際に横から水銀燈によって照射され、塩化水素ガスとなる。そののち赤外用ガスセル o 中を流しガスセル中に捕そくする。

反応後の廃ガスは、逆流防止びん p, q, r を経て塩素吸収のため 25% 水酸化ナトリウムを入れたびんを通して大気中に流れ出る。なおガス採取以外のときのガスの流通のためバイパス l を作っている。

3.2 操作

Fig. 1 の装置を次のようにして操作した。

① 水素ガス導管 b' のバルブ (II) とガスセル o に連結されたコック (III), (IV) を閉じておき、それ以外のコックは開く。

② 窒素ガス a のバルブ (I) を開いて水素ガス流通経路に窒素ガスを流し、装置内の空気を除いておく。このとき石けん膜流量計 e' と逆流防止びん q の濃硫酸によりガスが流通しているかどうかを調べる。

③ 装置内の空気が窒素でじゅうぶん置換されたらバルブ (I) を閉じる。

④ 塩素ガス流通装置のコックをすべて開き、バルブ (VI) をあげ塩素ガスをマノメーター型オリフィス流量計 e により一定量流す。本実験は 860~1000 ml/min 流したが、このとき e と q で塩素ガスが流れているかどうかを確認する。

⑤ バルブ (II) を開いて水素ガスを所定の流量を流す。このとき流量は石けん膜流量計で調べる。

⑥ 塩素ガスと水素ガスの調節はそれぞれ圧力調節びん c, c' にそう入されたガラス管の深さによって調節する。そして両流量計の読みから水素ガスの濃度を計算する。

⑦ 導管 m にガス分析装置を連結し、水素ガス濃度を爆発法で測定し、⑥ による濃度と一致した値が得られるまでガスを流す。

⑧ 一致した値が得られたならばまず m, n にガスセルを付け、未反応ガスを採取し暗所に保存する。

⑨ ついで水銀燈 k を点燈し、反応を行なわせる。

⑩ 水素ガスが完全に塩化水素になったころ、ふたたびガス分析を行ない、水素ガスの残っていないことを確かめる。

⑪ ガス分析装置をとり、赤外用ガスセル o を導管 m, n に連結し、コック (III), (IV) を開き、(V) を閉じてガスが o 中に流れるようにする。

⑫ o に一定時間ガスを流したのち(本実験では 10 分間)コックを元にもどし、ガスをバイパス l に流す。

⑬ 一連の実験が終了すれば k の照射を止め、水素ガスを必ず先に止め、そののち塩素ガスを止める。

なお、実験中に次の諸点に注意する必要がある。

(1) なるべく装置は直射日光を避け、特に混合びん i 付近を絶縁テープでしゃ光した。

(2) 両ガスは常に圧力調節びん c, c' よりオーバーフローした状態がよい。さもなければ一定した流量で動かすことは不可能であった。

(3) 廃ガス吸収びん s では反応によって生じた結晶性物質がたまり、特に管の先で詰まった際に装置が危険であるので、管の先の詰まりを注意するとともに、実験中は q におけるバブリングの状態をいつも観察した。

(4) 水素ガスの流量調節がよくないときは d' の前に温度計を切断して作った抵抗をそう入した。

(5) 爆発の危険から避けるため, 装置の前に透明のアクリル樹脂のつい立てを立て, 実験者はアクリル製防爆用マスクをかぶって行なった.

3.3 吸光度測定

赤外用ガスセルに捕そくした反応後の試料ガスは, 赤外分光光度計を用いて未反応のガスを入れたガスセルを対照にし $3400 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ の間について吸収曲線を描かせる. その1例を Fig. 2 に示したが, 短波長側の直線をのばして基線とし 2980 cm^{-1} または 2840 cm^{-1} から基線法によってその位置における吸光度を算出する.

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of hydrochloric gas

3.4 水分の影響の検討

水を含有することによりどのような影響を及ぼすかを検討した. Fig. 1 において水素ガス濃度を 2.00% に一定に保ち, f, f' に冷却トラップを入れたり, または乾燥塔 g, g' をはずしたりして水分の量を変化させたが, 得られた吸光度は 0.0573, 0.0588, 0.0588 と変わらなかった. なおその際の水分含量は, 試料ガス中の水分を冷却捕そくしたのちクロロホルム-エタノール混液で溶出, その 1.9μ における吸光度から測定したが²⁾, それぞれ $7.1 \mu\text{l/l}$, $6.5 \mu\text{l/l}$, $8.2 \mu\text{l/l}$ であった.

3.5 二酸化炭素の影響の検討

食塩電解工程より発生する塩素ガスは, 水素ガスとともに電極に使用する炭素が酸化されて生ずる二酸化炭素を含有し, これは電解そうより出た塩素ガスの赤外吸収

スペクトルを測定すれば 2320 cm^{-1} 付近に強い吸収があるところからも明らかである. この二酸化炭素がこの定量法にいかなる影響を及ぼすかを検討した.

すなわち, Fig. 1 において水素の流通装置と同様の装置を組み, これを混合びん i に連結する. 塩素ガス, 水素ガスを一定状態で流しながら, 二酸化炭素の濃度をいろいろ変化させ, そのとき吸光度を測定したが Fig. 3 に示すように二酸化炭素による影響はほとんど認められなかった.

Fig. 3 Influence of carbon dioxide on the determination of hydrogen in chlorine gas

3.6 検量線の作成

3.1 の方法で水素と塩素の混合比すなわち水素濃度をいろいろ変化させ, 水銀燈で照射されたガスを赤外用ガ

Fig. 4 Calibration curves of hydrogen at 2840 cm^{-1} (1) and 2980 cm^{-1} (2)

セルにとり、3.3の方法で吸光度を測定して検量線を描いたが、Fig. 4に示すように 2840cm^{-1} と 2980cm^{-1} における検量線はそれぞれ直線を示し、それらの回帰分析による回帰式は (1) $y = 5.986 \times 10^{-2} + 2.587 \times 10^{-2}(x - 2.267)$ (2840cm^{-1}) ; (2) $y = 7.143 \times 10^{-2} + 2.971 \times 10^{-2}(x - 2.267)$ (2980cm^{-1}) である。

なお検量線 (1), (2) の実測値とそれぞれの回帰式より求めた吸光度を比較すると Table I になる。

Table I Absorption from calibration curves (1) and (2), and that from regression formulas

H ₂ (%)	Absorbance			
	Calibration curve		Regression formula	
	(1)	(2)	(1)	(2)
0.00	0.002	0.004	0.001	0.004
1.13	0.030	0.038	0.030	0.038
1.98	0.052	0.063	0.052	0.063
2.54	0.065	0.080	0.067	0.080
2.90	0.078	0.089	0.076	0.090
3.50	0.091	0.107	0.092	0.108
3.82	0.101	0.119	0.100	0.118

4 応用と結果

4.1 応用

Fig. 5の装置で食塩電解そうから出た塩素ガス中の水素の定量を行なった。すなわち電解そうから出たガスは相当の水分を含んでいるので、まず冷却脱水装置 (B) (本実験ではジムロート冷却器を用いた) で脱水し、ついでシリカゲル乾燥塔 (D) を通し、リファレンスセル (H) を通してから石英ガラス管 (F) に導き、ここで

Fig. 5 Schematic diagram of apparatus for determination of electrogenerated chlorine gas

E. C. : Electrolytic cell; A : Inlet of sample gas; B : Cooling trap; C : Drain; D : Silica gel dryer; E : Back stopper; F : Quartz reactor tube; G : 400W mercury lamp (Toshiba H400P); H : Reference cell; I : Sample cell; J : Pump

水銀燈 (G) で照射する。照射されたガスをガスセル (I) で捕そくし、Hを対照に吸収曲線を描き、基線法によって吸光度を算出し、一方3.1の装置で得られた検量線より水素濃度を算出した。

4.2 結果

4.1による方法で食塩電解そうより発生する塩素ガス中の水素量を求め、同時に従来常用されている爆発法による水素ガスの定量値と比較した。これを Table II に示す。

Table II Determination of hydrogen in chlorine gas

Exp. No.	This method		Explosion method H ₂ (%)
	Absorption	H ₂ (%)	
1	0.0353	1.04	1.05
2	0.0329	0.96	1.00
3	0.1950	0.47	0.48
4	0.0229	0.64	0.66
5	0.0394	1.16	1.18

Table II からも明らかなように、よく一致した値が得られた。

5 結 言

塩素中の水素は、水銀燈を照射したのち赤外分光光度法を用いて生じた塩化水素の吸収を測定することにより定量可能である。この方法は水分、二酸化炭素の影響がないので、電解そうを出た状態の塩素中の水素の定量に適當であると考えられる。また二酸化炭素の吸収領域と異なっているため、塩素中の水素と二酸化炭素の同時測定も可能であり、適當な赤外線分析計と組み合わせれば連続化への可能性もある。

終わりに、ご助言を賜った東亜合成化学工業(株)取締役永多保信徳島工場長、実験に協力された清水紀子、福本佳子両学士に感謝する。

(昭和40年10月、第21回日)
(本薬学大会において一部発表)

文 献

- 1) 堀 健, 江口 敏: 特許公告, No. 3850(1958).
- 2) 下村 滋, 福本佳子: 徳大薬研, 15, 11 (1966).

☆

Determination of hydrogen in chlorine gases.
Shigeru SHIMOMURA* and Masao IGUCHI** (Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokushima, Shō-machi, Tokushima-shi; **Tōagōsei Chemical Industrial Co. Ltd., Tokushima Factory, Kawauchi-cho, Tokushima-shi)

An infrared spectrophotometric method for the determination of hydrogen in chlorine gas was proposed. Sample gas was exposed to the photochemically active light in a quartz reactor tube, to form hydrogen chloride by the reaction $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$. Then the reaction gas was led into a 100 mm I. R. gas cell, and the absorption from 3400cm^{-1} to 2400cm^{-1} was measured by an infrared spectrophotometer.

The absorbance at 2980cm^{-1} on 2840cm^{-1} , each a

maximum of saw toothed absorption curve of hydrogen chloride, was calculated by the use of base line method. Since water and carbon dioxide did not interfere at those wavenumbers, the method was suitable for the determination of hydrogen in electrogenerated chlorine gas. The values of hydrogen contents in electrogenerated chlorine determined by this method were well congruent with those obtained by the more complicated explosion method.

(Received Feb. 5, 1968)

チアミンによる銅の新けい光定性分析法*

山根 靖弘, 山田 洋子, 国弘 茂**

本分析法は、著者らがさきに見いだした塩酸チアミンすなわちビタミン B_1 のチオール型が銅イオンと反応してあざやかな赤色けい光を発することを応用したものである。第二銅および第一銅イオンともに本反応にあずかるが、第一銅イオンのほうがよりけい光が強い。

試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加え、アルカリで pH 約 7 に調整し検液とする。これにチオール型チアミン試液を加えて生ずる赤色けい光を長波長の紫外線で観察する。上記反応を濾紙上で行なうスポットテスト法と、そのけい光物質をイソamilアルコールで抽出する抽出法とを確立した。

この赤色けい光は銅イオンに特異的であり、またほかのイオンが共存しても消光的妨害を受けにくい。確認限界はスポットテスト法において 1 滴中 $0.3\mu\text{g}$ 、抽出法において 1 ml 中 $6\mu\text{g}$ である。なお、けい光の安定性は抽出法のほうがややすぐれている。

1 緒 言

著者らはさきに、塩酸チアミンすなわちビタミン B_1 塩酸塩のチオール型化合物が銅イオンと反応しあざやかな赤色けい光を発することを見いだし^{1)~3)}、このけい光性を塩酸チアミンの分析に応用した⁴⁾。

今回本反応を銅イオンの定性分析法に応用したところ、美しく見やすい赤色けい光が現われ、非常に感度がよく、従来銅イオンの定性分析に用いられているベンゾインオキシムあるいはサリチルアルドキシム法⁵⁾程度の感度を有すること、またほかの金属ではほとんどこのような赤色けい光が現われないこと、さらに共存物質の影響を受けにくいなどの点において、分析上じゅうぶん価値あることが認められたのでここに報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

チアミン試液：塩酸チアミン（ビタミン B_1 塩酸塩、

* チアミンによる銅のけい光分析（第1報）

** 千葉大学薬学部衛生化学教室：千葉市弥生町

武田薬品）を水-アセトンにより精製し、本品 0.05g を水に溶かして全量 100ml とする。この液に 1N 水酸化ナトリウム液を加え pH $10\sim 11$ とし、室温で約 30 分間放置後チオール型チアミン試液とし使用する。この試液は用時調製する。

20% 水酸化ナトリウム液：試薬特級水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100ml とする。

1N 水酸化ナトリウム液：試薬特級水酸化ナトリウム 4.3g を水に溶かして 100ml とする。

塩酸ヒドロキシルアミン：試薬特級を用いる。

イソamilアルコール：試薬特級を用い、あらかじめ盲けい光のないことを確かめておく。

無水硫酸ナトリウム：試薬特級を用いる。

第二銅標準溶液：試薬特級硫酸銅（5水塩） 400mg を水に溶かして 1000ml とする。本原液 1ml は $100\mu\text{g}$ の銅を含む。本液を適当に希釈して標準溶液とする。

第一銅標準溶液：上記第二銅標準溶液 5ml に塩酸ヒドロキシルアミン 1g を加え、20% 水酸化ナトリウム液で pH を約 7 としたのち、これに水を加えて 10ml とする。

2.2 装 置

紫外線発生装置としては長波長（ $3650\text{\AA}$ ）のマナスル