応は陰性であった。

5 結 語

2,2'-bisbenzothiazoline をカドミウムのスポットテスト試薬として応用する際の基礎的条件について検討した結果、感度よくカドミウムを検出する方法を見いだした。本法による検出限度は $0.1 \mu\text{g}$ (滴板法) である。

この方法は、いんぺい操作の併用により妨害金属イオンの影響を除去することができるので、カドミウムに対する選択性も高く、さらに合成試料に対しても有効であることなどから実用分析法として利用しうるものと思われる。

終わりに、ご指導とご校閲をいただいた広島大学医学部小林宏志教授に厚く感謝の意を表します。

(昭和 42 年 10 月、本会第 16 年会において発表)

文 献

- 1) H. Jadamus, Q. Fernando, H. Freiser: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3056 (1964).

☆

Spot test of cadmium with 2,2'-bisbenzothiazoline. Masakazu DEGUCHI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Senda-machi, Hiroshima-shi)

A method of spot test for cadmium has been proposed, by using a rapid reaction of cadmium and 2,2'-bisbenzothiazoline to form a red-violet complex in alkaline medium. A drop of neutral solution of the sample was taken on a white spot plate, each one drop of both buffer solution (pH 13.0) and 1% 2,2'-bisbenzothiazoline solution in dioxane was added and mixed thoroughly. The presence of cadmium gave red-violet precipitate. The limit of detection was $0.1 \mu\text{g}$. Nickel, cobalt, copper, zinc and mercury interfered with the reaction, but their permissible amounts could be increased by addition of potassium cyanide and formaldehyde. Good results were obtained for synthetic samples.

(Received Jan. 6, 1968)

塩化ストロンチウム結晶水の

マイクロ示差熱分析

山本 明, 秋山純一, 沖野孝之*

1 緒 言

著者らはすでに日本化学会第 20 年会(1967 年 4 月)に

* 株式会社島津製作所科学計測工場：京都市中京区西ノ京桑原町

においてマイクロ D.T.A. の検出端、感度、定量性について発表した。結晶水の脱水のマクロ D.T.A. については多数の報告が見られる。マクロ D.T.A. では充てん圧、ふんい気、粒度、その他サンプリング法によって脱水過程が大きく相違するために解析が困難であった。著者らは試料を微量化することによって別の方面から脱水過程を検討した。試料として $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について実験した。

2 装 置

Fig. 1 は本実験に用いたマクロ D.T.A. の試料容器を示す。マクロ D.T.A. では試料のたい積状態での D.T.A. である。Fig. 2 は本実験に用いたマイクロ D.T.A. の試料容器部を示す。熱電対は板状熱電対を使用し、サンプルの吸発熱が標準側に影響されないようにじゅうぶん距離をとっている。熱電対自身が試料受台と均熱の動きをもっているので均熱ブロックが不必要である。その結

Fig. 1 Macro D.T.A. sample holder

(a) Sample cell; (b) Sample block

Fig. 2 Micro D.T.A. sample holder

(a) Detector; (b) Furnace; (c) Heater

果感度が著しく上昇し試料の微量化が可能となった。したがって試料内温度分布ムラは少なくなり、試料の反応時間は短くなった。同時に試料は薄く層状となるため分解ガスが自由に拡散できる状態を得ることができる。以上の結果、マイクロ D.T.A. ではマクロ D.T.A. と著しく相違したサーモグラムが得られた。

Fig. 3, 4 は硝酸カリウムについてピーク幅と試料量、昇温速度の関係を示している。Fig. 3 から試料量 5 mg 以下から急激にピーク幅の温度が狭くなっており、マクロ D.T.A. との相違が現われている。昇温速度の小さいほどピークの分離はよいが、測定能率の点から本実験では $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

Fig. 3 Relation between sample weight and peak width

Fig. 4 Relation between heating rate and peak width

3 測定結果

試料は市販特級の塩化ストロンチウムを使用し、150

メッシュの網目を通して試料の粒子径を統一した。Fig. 5a はマクロ D.T.A. 25 mg のサーモグラムであり、これら四つのピークについて断続 D.T.A. および熱天びん測定によって検討した。第1ピークは減量なし、第2ピークで4分子減量、第3ピークで1分子減量、第4ピークで1分子減量していることが判明した。一方、Fig. 5b はオープン・タイプ (open type) ・マイクロ D.T.A. 0.5mg のサーモグラムである。これは分解ガスが自由に拡散できる状態のマイクロ D.T.A. である。これら三つのピークについてマイクロ D.T.A. と同一条件によってマイクロ熱天びん測定を行なった結果、第1ピークで4分子減量、第2ピークで1分子、第3ピークで1分子それぞれ減量している。マクロ D.T.A. の第1ピークは結晶水が結晶構造から離れるピークである。このとき試料が湿る状態が観察された。

Fig. 5 Macro D.T.A. and micro D.T.A. curves of strontium chloride

0.5 mg オープン・タイプ、マイクロ D.T.A. ではマクロ D.T.A. に相当する第1ピークが現われなかった。試料量を増量していくと 5 mg から第1ピークの分離が始まり、10 mg で第1ピークが分離し、マクロ D.T.A. と類似したサーモグラムとなった。Fig. 6 がこれらを示している。これらの現象は試料量を増大することで試料内部の水蒸気圧の変化によってマクロ D.T.A. の減量をともなわない第1ピークに相当するものが現われる。

Fig. 6 Micro D.T.A. curves of strontium chloride at various sample weight

Fig. 7 Effect of the internal vapor pressure within the pan

(a) Open pan cell; (b) Closed pan cell

試料セルを密封することでこの水蒸気圧の影響がはっきり明瞭となる (Fig. 7).

クローズ・タイプ (closed type, セル内容積: 0.02 cc) のときオープン・タイプの第 2, 第 3 ピークに相当

するものがなく、このクローズ・タイプ D.T.A. の第 1 ピークは結晶水が結晶構造から離れるピークと考えられる。薄く層状にしたオープン・タイプ、マイクロ D.T.A. では脱水に引き続いてすぐ減量が起こるので、マクロ D.T.A. の第 1 ピークと第 2 ピークが重なってマイクロ D.T.A. では一つのピークとなる。このようにマイクロ D.T.A. ではマクロ D.T.A. と異なった興味ある現象が現われることが判明した。今後さらにこれらの点について、いっそうの研究を進める。

☆

Micro differential thermal analysis of water of crystallization in strontium chloride. Akira YAMAMOTO, Junichi AKIYAMA and Takayuki OKINO (Scientific and Industrial Instrument Division, Shimazu Seisakusho Co. Ltd., Nakagyo-ku, Kyoto-shi)

The authors have already reported on the detector sensitivity and quantitative analysis of the micro differential thermal analysis. The characteristics of the micro D.T.A. were mainly in free diffusion of the evolving gases from the small volume of the sample in thin layer, the obtained thermograms being remarkably different from those by the macro D.T.A. For instance, the former gave 3 peaks for 0.5mg of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, while the latter gave 4 peaks for 25 mg of the same material. By sealing the sample container, the peaks combined to one. These results, together with detailed studies on those peaks by macro and micro thermobalances, showed that the dehydration process was influenced greatly by the vapor pressure of water in the interior of the sample solid.

(Received Jan. 10, 1968)

重油中の微量イオウの吸光光度定量法

町田 弥, 奥谷忠雄, 内海 諭*

1 緒 言

近年重油の消費量が急速に増加し、大気中の亜硫酸ガスが公害問題として重要視され、重油中のイオウの管理試験法が要望されている。

石油製品中のイオウ、塩素およびリンをフラスコ燃焼法を用いて定量する方法^{1)~5)}についてはすでに報告され、軽油、重油中のイオウの定量にも適用されているが、試料分解後の硫酸イオウの定量には指示薬を用いてバリウム塩および硝酸鉛で滴定する方法^{3)~5)}が主として採用されている。著者らは、さきにこの滴定法の欠点を指摘し、イオウを含む有機化合物をこの燃焼法で分解

* 日本大学理工学部：東京都千代田区神田駿河台