文 献

- 1) E. E. Vainstein, Yu. I. Belyaer : *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **4**, 179 (1959).
- 2) Z. N. Samsonova : *Optics and Spectroscopy*, **12**, 257 (1962).
- 3) L. Pszonicki, J. Minczewski : *Spectrochim. Acta*, **18**, 1325 (1962).
- 4) V. L. Ginzburg, N. P. Glukhovetskaya : *Optics and Spectroscopy*, **12**, 190 (1961).
- 5) W. K. Baer, E. S. Hodge : *Appl. Spectry.*, **14**, 141 (1960).
- 6) 東 国茂, 大角泰章, 三宅義造: 日本化学会第19年会講演予稿集, (II), p. 359 (1966).
- 7) 東 国茂, 大角泰章, 三宅義造: 本会分析化学討論会講演要旨集, p. B147 (1967).

☆

Effects of coexistent components for spectro-

graphic analysis of rare earth elements by rotating electrode. (Studies on spectrochemical analysis of rare earth elements. I.) Yasuaki Ōsumi, Akihiko KATO, Kunishige HIGASHI and Yoshizō MIYAKE (Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka-fu)

The spectral intensities of concerning elements were affected by the nature and concentration of coexistent components. Addition of elements having the ionization potentials lower than 6 eV increases the spectral intensities, and, especially, the coexistence of Cs, Na, Rb and Ba remarkably increases the sensitivities. The optimum concentrations of the coexistent elements which give the highest intensity depend linearly on their ionization potentials. That is, the lower the ionization potentials of the coexistent elements, the higher their optimum concentrations. The addition of ethanol increases the spectral intensity and sensitivity of rare earth elements.

(Received June 13, 1968)

既知容量の純二酸化イオウと窒素からなる混合ガスを標準物質とする分析機器校正用二酸化イオウ混合ガスの標定*

武者 宗一郎**, 額田 正巳, 大八木 紀久***, 札野 新太郎**

(1968 年 6 月 13 日受理)

計測器もしくは分析計の校正に用いられる校正ガスの標定法はまだ規格化されていない現況にある。本研究は校正用二酸化イオウガスの標定を試みたものである。約 1000 ppm の二酸化イオウガスを、ヨウ素、過酸化水素、テトラクロロ水銀酸塩の 3 種の吸収液に吸収させたのち定量した。試料ガスの吸収方法は次の 2 法を検討した。(1) 静的方法: 試料ガスを採取びんに採取し、その中に吸収液を入れて振り混ぜながら吸収させる。(2) 動的方法: 試料ガスを試料採取容器からインピンジャーに導いて、吸収管中で吸収させる方法。これらの定量方法のうちで、ガスの吸収を静的方法で行ない、吸収液にテトラクロロ水銀酸塩を用い、電量滴定で定量を行なう組み合わせの場合、精度が良好であった。

1 緒 言

最近, 研究用, 大気汚染測定用およびプロセス用など種々のガス分析計や計測器が数多く開発され, または改良され, その性能の向上は著しい。これらの普及にともなう, 分析計の保守点検に多くの努力が払われるべき

ことは当然であり, これに応じてこれら計器類の校正に用いられる校正ガス**** に関する関心も日を追って増大しつつある。その分析計の正確さを確かめるために, また保守点検に要する膨大な手数を省くために濃度の正確にわかっていてしかも信頼できる校正用のガスと

* 校正ガスの標定に関する研究 (第 1 報)

** 大阪府立大学工学部応用化学科: 大阪府堺市百舌鳥梅町 4 丁

*** 製鉄化学工業株式会社: 兵庫県加古郡播磨町宮西

**** 本論文では, これら計測器もしくは分析計の校正に用いられるガスを校正ガスと呼称することを提案する。一般に標準ガスと呼称されるが, 混同を回避するためあらためてこのように記載する。なお対応英語は calibration gas である。

いうものの重要性は論をまたない。この場合の校正ガスは、分析計の基準となるための信頼性を持ち、しかもその濃度は正確に標定されたところの既知値で示されなければならない。しかし、校正ガスの標定法はまだ規格化されていない現況にある。本研究は、二酸化イオウの標準として用いられる校正ガスの重要性にかんがみ、この校正ガスの標定を種々の方法で試み、それらの分析精度や正確さの比較検討を行なったものである。

校正ガスを採取容器に採取したのち、吸収液にガスを吸収させる方法として、次の 2 法を採用した。すなわち、

i) ガスを充てんした採取びん中に吸収液を入れ、びんを振とうさせて吸収させる方法、

ii) 試料採取容器に充てんしたガスを、吸接管を用いて吸収液に通気吸収させる方法、の 2 法である。

前者を静的サンプリング方法 (A 法と略記)、後者を動的サンプリング方法 (B 法と略記) と呼ぶことにする。また、校正ガスの吸収方法と定量方法には、次の 3 法を採用した。

i) 吸収液にヨウ素液を用いて、二酸化イオウをヨウ素で酸化する。吸収反応は式 (1) に示した。

反応にあずからない過剰のヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準液で逆滴定する方法を用いたり、以後この方法をヨウ素吸収液による方法 (I 法と略記) と呼称する。

ii) 吸収液に過酸化水素水を用い、式 (2) の

吸収反応によって生成された硫酸²⁾を電量滴定で電解的に発生させた水酸基によって滴定した。以後この方法を過酸化水素吸収液による方法 (II 法と略記) と呼ぶ。

iii) 吸収液にテトラクロロ水銀酸塩を用いる方法で、この吸収液は、塩化第二水銀と塩化ナトリウムから式 (3) に従って作られたものである。

この吸収液は二酸化イオウと次式 (4) のように反応してスルフィト水銀酸塩を生成する³⁾。

ここに生成した錯化合物は、電量滴定で電解的に発生させた臭素と式 (5) のように定量的に反応することが推定される。

以後この方法をテトラクロロ水銀酸塩吸収液による方法 (III 法と略記) と呼ぶ。

以上、2 種のサンプリング方法および 3 種の吸収・定量方法を下記の表のようにおのおの組み合わせで成立する 6 法について検討を行なった。

	静的サンプリング方法	動的サンプリング方法
ヨウ素吸収液による方法	A-I 法	B-I 法
過酸化水素による方法	A-II 法	B-II 法
テトラクロロ水銀酸塩による方法	A-III 法	B-III 法

以後、上記の各方法は表記した略記号で記す。

2 標定用分析装置および試薬

2.1 標定用分析装置

2.1.1 サンプリング系および吸収装置

a) 静的サンプリング系: Fig. 1 に構成図を示した。校正ガスを充てんする 3 本の試料採取びんの容積は ml 単位で小数以下 2 けたまで正確に既知である。またこのびんは、2 重ガラス壁のジャケットをそなえ、その中を 20.0°C の定温水が循環し、定温を保てる構造を持つ。採取びんと系とは、ボールジョイントで接続され、試料ガスを充てんしたのち簡単に取りはずしできるようになっている。系の減圧度を測定するためにマクラウド真空計 (M) と水銀圧力計 (H) を備えている。

b) 動的サンプリング系: Fig. 2 にその構成図を示した。試料ガスを充てんする試料採取容器 (S) は容積既知のステンレス製容器である。試料ガス充てん圧を読み取るために水銀圧力計 (H) を備え、吸接管のガスの入口に、気ほうを細かくするために半融ガラス融板 (SG) を取り付けである。

2.1.2 滴定装置 Fig. 3 は II 法に用いた電解セルであって、③は白金製の水酸基発生極 (20×20 mm)、⑦はその対極としての純銀板電極 (25×130 mm) である。この両電極室は 3 枚の半融ガラス融板⑤で仕切られた直径 2cm のガラス管で接続されている。この管の小室⑨、⑩は、電解中 1F 塩化カリウム溶液で満たされるが、電解完了後電極液の混入を避ける目的で窒素を導入する管とコック S₁, S₂ を備えている。

また終点検知用のガラス電極①が陰極室⑧にそう入されている。

Fig. 4 は III 法に用いた電解セルでセル自体の構造は Fig. 3 のものと同じである。③は白金製の臭素発生極 (20×20 mm)、⑩はその対極としての白金電極 (12×

Fig. 1 Static sampling system

① Vac. pump; ② Air; ③ Silica gel; ④ Leak cock; ⑤ SO₂ gas cylinder; ⑥ Aspirator; ⑦ Sampling bottle;
⑧ Solution of HgCl₂; ⑨ Thermostat; ⑩ Pump; M: McLeod vacuum gauge; H: Mercury manometer

Fig. 2 Dynamic sampling system

① Leak cock; ② Vac. pump; ③ SO₂ gas cylinder;
④ Absorbing tube; H: Mercury manometer; S: Sampling vessel

12 mm) である。陽極室⑥中の②は、液の電位測定用白金指示電極で、①は参照電極としてのカロメル電極である。

2.2 標定用試薬

i) 1/100 F ヨウ素標準液: 既知濃度の定量分析用 1/10 F ヨウ素標準液をメスフラスコで 10 倍に希釈する。

Fig. 3 Electrolytic cell for method II

① Glass electrode; ② Glass tube for the ventilation of N₂ gas; ③ Cathode (Pt plate); ④ Stirrer piece;
⑤ Sintered-glass; ⑥ Agar; ⑦ Anode (Ag plate); ⑧ Cathode chamber; ⑨ 1st chamber; ⑩ 2nd chamber; ⑪ Anode chamber

ii) 1/50 F チオ硫酸ナトリウム標準液: 定量分析用 1/10 F チオ硫酸ナトリウム標準液をメスフラスコで 5 倍に希釈する。

iii) 1/10 F 過酸化水素吸収液: 特級過酸化水素水 (30%) 10 ml を蒸留水で希釈して全量を 1 l にする。

iv) 1/10 F テトラクロロ水銀酸塩吸収液: 特級塩化第二水銀 27.1 g と、特級塩化ナトリウム 11.7 g を蒸留水に溶解し全量を 1 l にする。

v) 7×10^{-4} F 塩化第二銅溶液: 特級塩化第二銅 (CuCl₂·2H₂O) 2.8 g を蒸留水 100 ml に溶解し、その 1 ml を蒸留水で全量 1 l に希釈する。

vi) その他の試薬類もすべて特級品を使った。

Fig. 4 Electrolytic cell for method III

- ① Calomel electrode; ② Indicator electrode (Pt plate); ③ Anode (Pt plate); ④ Stirrer piece; ⑤ Glass tube for the ventilation of N_2 gas; ⑥ Anode chamber; ⑦ Agar; ⑧ Sintered-glass; ⑨ 2nd chamber; ⑩ 1st chamber; ⑪ Cathode chamber; ⑫ Cathode (Pt plate)

3 標定操作

3.1 サンプルングの方法

3.1.1 静的サンプルング方法 (A 法) 前出, Fig. 1 の静的サンプルング系を用いてサンプルングを行なう。その操作を次に記す。

まず試料採取びんのジャケット中に、恒温そうから 20.0°C の水を循環させ、びんの中の温度を正確に 20.0°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) に保つ。ついで、コック 1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 17, 18, 19, 20 (数字は Fig. 1 のコック番号) を閉じ、真空ポンプを用いて系を減圧にする。減圧度をマクラウド真空計で読み取る。排気が完了したのちコック 2, 3, 8, 12 を閉じ、コック 13 に窒素ポンベを取り付け、コック 13, 11, 6 を開いて窒素をしばらく流したのち、コック 12 を開いて、系内に窒素ガスを 1 気圧程度に充てんする。コックを閉じ、ふたたび真空ポンプで系内の窒素を排気する。この操作を 3 回くりかえして系内を純窒素で洗淨したのち、系をできるだけ減圧にする。コック 13 に取り付けた窒素ポンベを二酸化イオウ校正ガスボンベに取り替えて、コック 13, 11, 6 を開いて、校正ガスボンベからしばらく校正しようとする試料ガスを流したのち、コック 12 を開いて試料ガスを採取びんに導入し、水銀圧力計の読みで約 660 mmHg になるまで充てんする。充てんが終了すれば、ガス圧と温度との平衡を完了させるために 30 分間放置する。そののち採取びんを系から取りはずし次の吸収操作に移る。

3.1.2 動的サンプルング方法 (B 法) 前出の動的サンプルング系 (Fig. 2) を用いてサンプルングを行なう。まず系を減圧にしたのち、コック 2 (数字は Fig. 2 のコック番号) から窒素ガスを 1 気圧程度充てんし、ふたたび減圧にする。この操作を 3 回くりかえして系を洗

淨したのち、系を減圧にする。二酸化イオウ校正ガスボンベから、コック 2, 3 を通してしばらく標定しようとする試料ガスを流したのち、試料採取容器に試料ガスを導入し、約 2 気圧に充てんする。このガス圧は水銀マンネーターで正確に読み取られる。同時に大気圧と気温を測定し、採取したガス体積の圧力と温度の補正用データとする。

3.2 試料ガスの吸収方法と定量方法

3.2.1 A-I 法の操作 標定しようとする試料ガスを充てんした採取びんを系から取りはずし、二酸化イオウの当量よりも過剰の 1/100 F ヨウ素液を既知量だけ採取びんに吸い込ませたのち、コックを閉じて 30 分間イッキ KM 型振とう機で振とうし、吸収反応を完結させる。そののち吸収液をビーカーに流し出し、蒸留水で内部を洗淨し、洗液も合併する。終点指示に、でん粉溶液を用い、 $\text{pH}=4.8$ の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を入れ、液中の溶存酸素と空気からの酸素による酸化を防ぐため、滴定中窒素通気しながら、二酸化イオウと反応しなかった過剰のヨウ素を注意深く 1/50 F チオ硫酸ナトリウム標準液で逆滴定する。

3.2.2 B-I 法の操作 サンプルング系に直結された 2 本の吸接管中に 1/100 F ヨウ素標準液の既知量を入れる。試料採取容器内の二酸化イオウ校正ガスをだいたい 5 ml/min の流速で連続的に吸収液中に通気させて吸収反応を完結させる。容器内の圧力が 1 気圧近くになって流出が止まるとともに残存圧を正確に読み、同時に大気圧と気温を測定する。2 本の吸接管内の吸収液を別々のビーカーに流し出して、各ビーカーから一定量ずつ分取したものを合わせて一つにする。この液を滴定に用いる。滴定によって得られた値から計算によって吸収液全体の値を求める。滴定操作は A-I 法に同じである。

3.2.3 A-II 法の操作 標定しようとする試料ガスを充てんした試料採取びんに 1/10 F 過酸化水素吸収液と、反応触媒としての少量の塩化第二銅溶液をおのおの既知量入れる。30 分間振とうし、吸収液と反応させて、二酸化イオウを硫酸にする。反応後液をビーカーに移し、洗液も合併する。反応にあずからなかった過剰の過酸化水素を接触分解するために、液中に白金黒を入れて加熱する。次に、過酸化水素吸収液用滴定セル (Fig. 3) の第 1 室⑨、第 2 室⑩および陽極室⑪に 1 F 塩化カリウム溶液を満たし、陰極室⑧に試料液を入れ蒸留水で 200 ml にする。試料液中に 14.9 g の塩化カリウムを入れて濃度を 1 F とする。滴定前にコック S_2 より窒素を導入して、第 1 室の液を陰極室に追いやり、そのまま通気し

て液中の溶存二酸化炭素を駆逐する。ついで液を第1室にもどしたのち、窒素を陰極室に通気し、かき混ぜながら定電流を通じて、陰極で電解的に発生させた水酸基によって滴定を行なう。滴定時間を積算式ストップウォッチで測定する。電流値は、回路中に入れた $100\ \Omega$ 標準抵抗の電圧降下を電位差計で読み取った値から算出される。終点検知には pH メーターを用い、終点検知操作は Taylor らの方法⁴⁾に基づいて行なった。

また、吸収液のみの滴定を行ない、から試験値として、試料の滴定に要した電気量から差し引く。

3.2.4 B-II 法の操作 吸収管に $1/10F$ 過酸化水素水と、少量の塩化第二銅溶液をおのおの既知量入れる。吸収操作および吸収後の液の分取は B-I 法の操作と同じである。滴定操作は A-II 法の操作と同様に行なう。

3.2.5 A-III 法の操作 標定しようとする試料ガスを充てんした採取びんに、 $1/10F$ テトラクロロ水銀酸塩吸収液（以下 TCM 吸収液と略記）を既知量入れ 30 分振とうさせて吸収反応を完結させる。反応後、液を電解セルに入れ、洗液も合併する。

蒸留水を加えて液量を $200\ \text{ml}$ にしたのち、臭化カリウム $4.8\ \text{g}$ を入れて濃度を $0.2F$ に調整する。陽極室以外の各部屋には、前もって $0.2F$ 臭化カリウム溶液を入れておく。A-II 法と同様にして窒素通気後、通気を止めて、液をかき混ぜながら滴定を開始する。滴定時間および電流値は A-II 法と同様にして測定される。終点付近になれば電流を止め液の電位を読む操作をくりかえして、液の電位と滴定時間の関係をグラフに書き、電位のジャンプする点を終点とする。吸収液のみのから試験値を求め電気量を補正する。

3.2.6 B-III 法の操作 吸収管に既知量の $1/10F$ TCM 吸収液を入れ、B-I 法と同様の操作で吸収させる。滴定操作は A-III 法と同様である。

4 結論および考察

4.1 実験結果

以上で述べた 6 種類の実験方法に従って標定した二酸化イオウ校正ガス標定値を Table I に示す。ただし、これらの値は、すべて同一の校正ガスボンベについて行なった実験結果である。一般に静的サンプリング方法は動的サンプリング方法に比べて、操作が複雑で、時間を要するが、定量値のばらつきは少なかった。ヨウ素吸収液による方法は、他の二つの方法に比べて、やや大きな定量値を示した。

Table I Standardization values of SO_2 calibration gas by each methods

		Static sampling method	Dynamic sampling method
(A)	Average (ppm)	1352	1153
	Standard deviation (ppm)	16	52
	Coefficient of variation (%)	1.2	4.5
(B)	Average (ppm)	1118	1015
	Standard deviation (ppm)	24	20
	Coefficient of variation (%)	2.6	2.0
(C)	Average (ppm)	1155	1101
	Standard deviation (ppm)	18	26
	Coefficient of variation (%)	1.5	2.4

(A) Determination using absorption with iodine solution and iodometric titration; (B) Determination using absorption with hydrogen peroxide solution and coulometric titration; (C) Determination using absorption with TCM solution and coulometric titration

4.2 考察

定量値に誤差を与える因子には、i) サンプリング操作、ii) 吸収反応過程、iii) 最終定量操作などがはいってくる。

まず、サンプリングにおける問題点として、系内のガラス壁およびコックのグリースに対する試料ガスの吸着の問題がある。このため、できるだけコックの簡素化をはかり、窒素による系の洗浄操作をくりかえした。

吸収反応については、静的サンプリング方法の場合、バッチシステムなので吸収反応はじゅうぶん行なわれるものと思われる。一方動的サンプリング方法の場合、ガスの採取される量は多く、吸収液に連続的に流す積算式であり、吸収管入口に半融ガラス融板を取り付け、気ほうを微細にして、ガスと液の接触をよくさせたにもかかわらず、この吸収効率が問題になってくる。

ヨウ素吸収液、過酸化水素吸収液、TCM 吸収液を用いる各方法の滴定操作だけの相対誤差は、おのおの ± 0.65 , ± 0.38 , $\pm 0.15\%$ とすこぶる良好な値を示しているもので、問題はサンプリングおよび吸収過程にあるものと考察される。

本実験は、二酸化イオウ校正ガスに関する 6 とおりの標定法を検討したものであるが、標定値は、標定方法によってかなりの違いを示している。記述した 6 とおりの組み合わせによる標定方法で得られた標定値は、統計的処理によって、信頼度 99% の推定母平均の信頼区間を求めたところ、各信頼区間とも分析誤差範囲内で一致していないことが判明した。また F 検定により、各方法間には有意な差があることも判明した。これらの事実から本実験で得られたデータは、六つの標定方法の特性の比較を示すものであり、これらの結果から、二酸化イオウ

校正ガスの濃度の真値を推定することは困難であった。最良の標定方法として次の方法が考えられる。すなわち、なんらかの処理によって定量的に二酸化イオウガスを発生する純固体標準試料の一定量を用いて、その試料から発生したガスを各種標定方法で検定する方法である。この場合、発生するガスの絶対値が明らかであるので、その値を真値として検定することができるであろう。濃度の真値が正確にはわからない二次標準ガスを基準にするのではなく、絶対的な一次標準を用いる必要がある。

以上、JISにも採用されている方法を含め、今日、二酸化イオウ定量方法として相当信頼されていると思われる方法について6種の組み合わせについて、化学的な絶対標定法を試みたが、得られた結果は、一般に、ヨウ素吸収液による方法は、他の過酸化水素吸収液、TCM吸収液による方法よりも高い標定値を与えるということ。また、A-I法、A-III法の標準偏差パーセントが小さく再現性がよいということであった。しかし各方法によって標定値はかなりの違いを示している。

したがって、二酸化イオウガスの標定方法は比較的精度がよく真値に近いと思われるところのA-III法が推奨されうが、いずれの方法を用いるにせよ化学的に絶対値を決定するうえに多くの困難が潜在しているため、標定値とともに標定方法をも併記する必要があると考察する。

終わりに、本研究を行なうにあたり、標準ガス試料および種々の装置を提供して下さった製鉄化学工業株式会社の藤村義郎氏をはじめ同社の研究員諸氏に深く感謝します。また有益なご教示をいただきました大阪府立大学工学部応用化学科東野利昌助教授に心から感謝します。

文 献

- 1) M. B. Jacobs: "The Chemical Analysis of Air

Pollutants", (1960), (Interscience Publishers Inc., New York).

- 2) M. D. Thomas: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **1**, 14 (1929).
- 3) P. W. West, G. C. Gaeke: *Anal. Chem.*, **28**, 1816 (1956).
- 4) J. K. Taylor, S. W. Smith: *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **63A**, 153 (1959).

☆

Standardization of SO₂ gas mixture used for the calibration of analytical instruments against gas mixture which contains a known volume of pure SO₂ balanced with pure N₂ as a standard substance. Sôichirô MUSHI*, Masami NUKADA, Toshihisa ÔYAGI** and Shintaro FUDANO* (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-machi, Sakai-shi, Osaka-fu; **Seitetsu Kagaku Co., Ltd., Harima-cho, Kako-gun, Hyogo-ken)

The standardization method for gases used for the calibration of a measuring apparatus has been standardized as yet.

The present work deals with the standardization of sulfur dioxide gas for the calibration.

After measurement of the volume of the sample gas, containing about 1000 ppm of sulfur dioxide balanced with nitrogen, sulfur dioxide was absorbed into iodine, hydrogen peroxide or sodium tetrachloromercurate solution.

The final determination was carried out by iodometric or coulometric titration.

Two methods were examined for the absorption of sulfur dioxide.

The one was the "static" method in which sulfur dioxide was absorbed in the sampling bottle into which the absorbing solution was introduced, and the other was the "dynamic" method in which the sample gas was passed through the absorption tubes outside the sampling vessel.

The static method with sodium tetrachloromercurate as the absorbent followed by the coulometric titration was recommended by the authors.

(Received June 13, 1968)

☆

☆