47, 264 (1964).

3) 川鍋康治, 滝谷昭司, 宮崎元一, 田村善蔵: 本誌, **13**, 976 (1964).

4) 川鍋康治, 滝谷昭司, 宮崎元一, 田村善蔵: 同上, **14**, 354 (1965).

☆

Analysis of sulfide, sulfite and cyanide ion by thin layer chromatography. Koji KAWANABE, Aiko FUJIOKA, Nagatoshi HIRASAWA, Koko KOBAYASHI and Kozo MARUYAMA (Meiji College of Pharmacy, Yato-cho, Tanashi-shi, Tokyo)

The separation and identification of sulfide, sulfite and cyanide ion among 20 common anions were examined on two kinds of plates by using three developing solvents.

The separation of SO_3^{2-} , I^- , SCN^- , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , Cl^- , IO_3^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with acetone-water (10:1) and of SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , and BO_3^- with methanol-*n*-butanol-water (3:1:1) on a plate of HCl-treated silica gel containing 5% soluble starch and 5% sodium carbonate and the separation of CN^- as $\text{Hg}(\text{CN})_2$ by acetone-benzene (1:1) on a plate of the silica gel containing 5% soluble starch were successfully carried out. Fuchsin for SO_3^{2-} , 5% silver nitrate for S^{2-} and cupric-acetate benzidine-acetate for $\text{Hg}(\text{CN})_2$ were satisfactorily as the identification reagent.

(Received Mar. 11, 1970)

ほうまつによる無水硫酸の捕集法

昆野信也, 山本憲子, 柳沢三郎*

(1970年6月27日受理)

1 緒言

排ガス中のイオウ酸化物の分析試料採取法としてはガス吸収びんによる捕集法が一般的であり, JIS にも採用されている¹⁾。吸収液としては水または有機溶媒が使用され, 二酸化イオウに対しては有効であるが, 無水硫酸は空気中の水蒸気存在により硫酸エアロゾルになりやすく, 完全な吸収が期待できない。したがって無水硫酸に関しては, エアロゾルを作らせておいてフィルターなどによって捕集するのが普通である²⁾³⁾。しかし捕集後の定量の立場から見れば, 溶媒に吸収させそのまま定量することが好ましい。

* 慶応義塾大学工学部応用化学科: 東京都小金井市前原町4丁目

著者らは, エアロゾルが吸収液を通り抜けてしまうのは吸収液の界面張力に基因すると考え, 界面張力の低い溶剤を種々吸収液として試験したところ, 界面活性剤の水溶液が界面張力の低下とともに発泡することにより, 気-液の延べ接触面積も飛躍的に増大し, 良好な結果が得られた。そこで界面活性剤の選択とガス吸収法における条件を検討した結果, 無水硫酸を効率よく捕集定量することができたので報告する。

2 定量法と捕集剤

2.1 定量法

無水硫酸の定量には種々の方法があるが, 捕集法と定量法は組み合わせによっては相互に制限を与えあうので, この点を考慮しなくてはならない。本研究においては無水硫酸の定量に界面活性剤の干渉を検討する必要がある。

実験の結果, 捕集にノニオン界面活性剤を用いた場合アルセナゾ III 法⁴⁾によればほとんど妨害を受けずに無水硫酸を定量できることが判明した。

2.2 起ほう剤と消ほう剤

無水硫酸は硫酸イオンとして定量を行なうため, 起ほう剤にはノニオン界面活性剤が適当である。起ほう性, 不純物の多少, 定量時のバックグラウンドの有無などから, ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル型界面活性剤⁵⁾の HLB 13.2, 曇点 50°C のものを起ほう剤に選んだ。この活性剤の 1.0 wt% の水溶液をつくり, これを貯蔵液として吸収液中に適宜加える。

消ほう剤としてはアルコール類, アセトンなどが有効であるが, 定量をアルセナゾ III 法で行なうので, 同法で試料溶液に加えるイソプロパノールを用いた。イソプ

Fig. 1 Foaming-antifoaming balance

Gas stream: 1 l/min; (a) 50 mg surfactant/50 ml; (b) 25 mg surfactant/50 ml

ロパノールは無水硫酸の吸収剤としてもすぐれている。起ほうと消ほうのバランスは Fig. 1 に示す。

無水硫酸の捕集は吸収液 50 ml を 250 ml のガラスフィルター型 (G-2) ガス吸収びんに入れ、毎分 1 l の気体試料を送るので Fig. 1 に示すバランスはこの条件におけるものであり、気流を止めればただちに消ほうする。

また、ほうまつの高さはガス吸収びん中の液面上の高さである。びんの内側の肩までの高さが 15 cm、50 ml の吸収液を入れたら液面の高さが約 3 cm となるので、ほうまつの高さは 12 cm が限度である。

またはなるべく活性剤の量は少ないほうが好ましいので、吸収液 50 ml 中に 25 mg の活性剤を含む吸収液を捕集に使用した。

3 装置および実験操作

Fig. 2 に示すような装置を組み立て、任意の濃度の無水硫酸を発生させ、吸収液による捕集効率を測定した。

Fig. 2 SO_3 generator and sampler

A: Generator; B: Bubbler (1,2); C: Cold trap; D: Flow-meter; E: H_2SO_4 and air; F: P_2O_5 in the weighing tube; G: Heater and heat insulator; H: Thermocouple and A. C. input

Aは無水硫酸発生装置で容量 2 l、脈流を避けるためのガスだめを兼ねる。まず無水リン酸を入れた容器 F を電熱器 G により 150~250°C に加熱し、空気流入口 E から硫酸を注射器により毎分 1~2 滴 (1 滴: 1/160 ml) 注入して F から無水硫酸を発生させ、E から毎分 1 l で流入する空気と混合して (この際ある程度のエアロゾルの生成がある) ガス吸収びん B に送る。F の温度調節は熱電対と電熱器のリード線を封入した H で行なう。B に送る無水硫酸 (硫酸エアロゾルを含む) の濃度は、E より滴下する硫酸の濃度および滴下速度と F の温度により可変で、B-1、B-2 とコールドトラップ C による捕集総量から濃度を求める。

B の容量は 250 ml でガラスフィルター G-2 を使用。B-1 には界面活性剤を含む水とイソプロパノール混合物 50 ml を入れ、高さ 6~12 cm の安定したほうまつを形

成させて第 1 吸収液とする。B-2 には 80% イソプロパノール 50 ml を入れ第 2 吸収液とする。

C の冷却剤には液体空気を用い、B で漏れた無水硫酸を捕集する。

4 捕集効率の測定

4.1 検量線

硫酸イオンの標準溶液を調製し、試料捕集後と同じ条件を設定して測定した結果 Fig. 3 に示すような検量線を得た。

Fig. 3 Calibration curve for sulfate ion

滴定にはマイクロビュレットの先に毛細管を取り付けたものを使用して精度の向上を計ったが、硫酸イオン量に換算して約 50 μg の標準偏差があった。また 40 μg に相当するバックグラウンドがあるため、100 μg がほぼ定量限界であった。

4.2 第 1 吸収液の捕集効率

第 1 吸収液、第 2 吸収液、コールドトラップでそれぞれ捕集した無水硫酸を求め、総量のうち第 1 吸収液の占める割合を第 1 吸収液の捕集効率とし、Table I に示した。

Table I Collecting efficiency of SO_3 by the first absorber

Foam height (cm)	SO_3 concentration (ppm)	Collecting efficiency (%)
6	100	98.5 $\pm$ 0.7
	150	99.1 $\pm$ 0.5
	200	99.1 $\pm$ 0.4
	350	99.0 $\pm$ 0.8
	650	99.0 $\pm$ 0.5
12	120	99.7 $\pm$ 0.6
	150	99.5 $\pm$ 0.5
	200	99.5 $\pm$ 0.4
	430	99.7 $\pm$ 0.8
	700	99.8 $\pm$ 0.5

(1969年4月, 日本化学会第22年会において講演)

文 献

- 1) JIS K 0103 (1963).
- 2) 村上徹朗, 長島珍男: 分析機器, **7**, 374 (1969).
- 3) M. Hessink: *J. Inst. Fuel*, **35** (272), 372 (1963).
- 4) 山田 剛: 大気汚染, **2** (9), 535 (1966).
- 5) ライオン油脂技術資料: Liponox-NC.

☆

Application of a new foaming agent to the recovery of sulfur trioxide. Shinya KONNO, Noriko YAMAMOTO and Saburo YANAGISAWA (Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University Maehara-cho, Koganei-shi, Tokyo)

Sulfur trioxide in the atmosphere turns partly to sulfuric acid aerosol which is difficult to be absorbed in water in the collection process using a bubbler.

A new sampling technique was developed for collecting this aerosol quantitatively using an absorbent containing a nonionic surfactant, *i.e.* an aqueous solution of nonionic surfactant (0.05 weight percent polyoxyethylene alkylphenolether) added with isopropanol (28.8 volume percent) as an anti-foaming agent for adjusting the height of the foam on the absorbent. The foam height was maintained at 12 cm in a 250 ml bubbler for a gas flow rate of 1 liter/min.

For synthetic samples containing 100 to 700 ppm of sulfur trioxide, the collecting efficiencies were higher than 99.5%. The surfactant used did not interfere with the determination of sulfur trioxide by Arsenazo III method.

(Received June 27, 1970)

混合製剤中の塩酸メトキシフェナミン の比色定量法

世一義隆, 佐野 彰, 上野政一*

(1970年7月31日受理)

1 緒 言

2級アミンの比色定量法としては, ジチオカルバミン酸銅法のほかに, 1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼン法¹⁾, ブロムクレゾールグリーン²⁾やメチルオレンジ³⁾を用いる色素法および2級アミンを亜硝酸によりニトロソアミンとし, これを脱ニトロソ化したのちジアゾカップ

リングし呈色させる方法⁴⁾などがある. ジチオカルバミン酸銅法による比色定量法は, ジメチルアミン⁵⁾および他の数例の2級アミンについての報告⁶⁾がある. 本法では, メトキシフェナミン塩酸塩を, ベンゼン-二硫化炭素およびアンモニア-硫酸銅溶液により発色する方法をとり, 発色条件について詳細な検討を加えた.

2 試料・試薬

メトキシフェナミン塩酸塩: 105°C, 3時間乾燥品.
硫酸銅-アンモニア溶液: 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1 g にアンモニア水 (10%) を加えて溶かし, 100 ml とする.

二硫化炭素-ベンゼン溶液: 二硫化炭素 1 ml にベンゼンを加えて 100 ml とする.

酢酸溶液: 氷酢酸 25 g に水を加えて 100 ml とする.

3 吸収曲線

メトキシフェナミン塩酸塩水溶液 (50 $\mu\text{g/ml}$) につき, 4の定量法に従って操作して得た発色液の吸収スペクトル (対照液は試薬ブランク) の λ_{max} は 438 μm である. 試薬ブランクは水対照で測定するとき, 波長 400 ~ 500 μm の範囲にまったく吸収を示さない.

4 定 量 法

試料液 (水溶液: メトキシフェナミン塩酸塩 10~100 $\mu\text{g/ml}$ 含有) 2 ml, 硫酸銅-アンモニア溶液 2 ml および二硫化炭素-ベンゼン溶液 10 ml をそれぞれ共せん遠沈管にとり, 5分間振とうしたのち, 酢酸溶液 4 ml を加え, ふたたび1分間振とう後遠心分離し, 波長 438 μm で上層の吸光度を測定する. 水 2 ml につきまったく同様に操作したものを試薬ブランクとする.

5 定量条件の検討

5.1 試薬濃度の影響

定量法の至適条件を検討するため, 定量法で用いる試薬の濃度を変化させ検討した. その結果を Table I に示す.

Table I より, 硫酸銅の濃度は 0.05~0.20% の間では, 吸光度は一定値を得る. 硫酸銅濃度を 0.1% とすると, アンモニア濃度は 7.5% 以上で一定である. 二硫化炭素の濃度は, 0.8% 以上で吸光度は一定となる. 酢酸は, ベンゼン層と水層の分離をよくすること, および生成したジチオカルバミン酸銅のベンゼン層への移行を完全にするために加えられるが, アンモニア量よりじゅうぶん過剰な 25% 前後の酢酸濃度で, 吸光度の変化はほとんどない.

* 日本新薬株式会社総合研究所: 京都市南区西大路通八条下ル