性を発揮するものと確信する。

終わりに、実験にご助力された伊藤矩人君に感謝します。

文 献

- 1) 石井 猛, 武者宗一郎: 本誌, **18**, 496 (1969).
- 2) 石井 猛, 武者宗一郎: 同上, **18**, 704 (1969).
- 3) 石井 猛, 武者宗一郎: 同上, **19**, 376 (1970).
- 4) 石井 猛, 武者宗一郎: 同上, **19**, 558 (1970).
- 5) 武内次夫, 鈴木正己: “原子吸光分析法”, p. 47 (1964), (南江堂).
- 6) J. A. F. Gidley, J. T. Jones: *Analyst*, **85**, 249 (1960).

☆

Atomic absorption spectrophotometric analysis of zinc in vulcanizates with ethyl acetoacetate as metal-solubility reagent. Takeshi ISHII and Sôichirô MURASHI (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-machi, Sakai-shi, Osaka-fu)

A method for the atomic absorption spectrophotometric determination of zinc in commercial vulcanizates was established.

Zinc in commercial vulcanizates can be determined by atomic absorption measurement after extracting the sample in ethyl acetoacetate (EAA). Calibrating solutions can be prepared by dissolving commercially available zinc metal of special grade (purity 99.999%) in EAA.

The recommended conditions were: wavelength 2138 Å, hollow cathode lamp current 15 mA, slit width 300 μ , air pressure 1.0 kg/cm², and hydrogen pressure 0.5 kg/cm².

The method is rapid and has accuracies nearly comparable to those attained by the conventional ashing method.

(Received Aug. 31, 1970)

自動車排気ガス中のベンゼンおよびトルエンのガスクロマトグラフ分析*

石井 猛, 武者宗一郎**

(1970 年 9 月 24 日受理)

1 緒 言

最近, 急速なモータリゼーションにともない自動車からの排気ガスによる大気汚染問題が新しい形の公害 (光化学スモッグ) として多くの波紋を投げかけている。

この公害発生の原因は, ベンゼンおよびトルエンのような毒性のある物質に関連があると考えられている¹⁾。またそれらの物質は, ガソリン中の鉛量を改正後, さらにオクタン価を上昇させる目的でベンゼンおよびトルエンを含む改質ガソリンが市販されたためといわれている²⁾。

さきに著者らは, 交流ホーログラフィーおよび原子吸光測定技法を適用することによって自動車排気ガス中の鉛の定量方法を報告した^{3,4)}。原子吸光測定の場合は, アイドリング状態で自動車排気ガスをヘトコバーナーの下端に注射器の針を接続し, 直接バーナーに導入する方法を案出した。その方法をガスクロマトグラフィー (水素炎イオン化検出器) へも応用し, アイドリング時における各車種 {Car (A)~(E)} から排気されるベンゼンおよびトルエン量を迅速, かつ簡易に定量する方法を得たので報告する。

2 実験および結果

2.1 装 置

従来の熱伝導度セルに比較して, 水素炎イオン化検出器の適用性は感度と選択性などにすぐれていることから柳本製 GCG-550F 型を使用した。

2.2 ベンゼンおよびトルエンを含む空気試料

ベンゼンおよびトルエンを含む空気試料を調製する準備は, 武内ら⁵⁾の報文, 荒木ら⁶⁾の単行本に記載されている方法などに準拠した。すなわち, ガラス容器 (全容

* 自動車燃料中の金属元素の定量分析に関する研究 (第4報)。前報は石井 猛, 武者宗一郎: 本誌, **19**, 1436 (1970)

** 大阪府立大学工学部応用化学教室: 大阪府堺市百舌鳥梅町

積 27.5 μ l) の清浄にして乾燥したガラスびん中にアルミはくを細かく切って入れコルクせんをする。試料ベンゼンおよびトルエンの一定量をガラス容器に注射器で導入して気化させる。数時間放置して拡散によって均一としたものを試料とする。この方法によってベンゼンおよびトルエンのおおのが 1000 ppm (v/v, 0°C, 1 atm) になるように試料を調製した。

2.3 検量線

2.2 で調製したベンゼンおよびトルエンを含む空気試料をガラス容器よりコルクせんを通じて注射器で分取する。この試料をガスクロマトグラフ注入口より注射器で直接導入する。この場合の実験条件は次のとおりである。

カラム温度：84°C，カラム：PEG・6000・30%，直径 0.4cm×長さ 2.25m，キャリアガス：ヘリウム（流速 15 ml/min），燃焼ガス：水素（流速 30 ml/min），水素炎に与える電圧：DC 300V，sensitivity：10¹⁰ Ω ，attenuator：200/1/4 mV。

以上の測定条件のもとでそれぞれのガスクロマトグラムを記録し、ピーク面積を計算して得られた検量線を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Calibration curves for benzene and toluene
① Benzene; ② Toluene

Fig. 1 から明らかなように、ベンゼンおよびトルエンとも良好な直線関係が得られた。

2.4 自動車排気ガス中のベンゼンおよびトルエンのガスクロマトグラム

(B) 自動車（空冷 2 気筒・2 サイクル・360 cc）のアイ

ドリング時において排気される自動車排気ガスをマフラーから直接注射器（1 ml）で採取し、ガスクロマトグラフ注入口より 1 ml 注入する。この場合の実験条件は 2.3 と同一条件のもとで測定した。得られたガスクロマトグラムの例を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Gas chromatogram of benzene and toluene in automobile exhaust gas (Car B)

① Benzene; ② Toluene; Operating condition—
Column: PEG 6000 30%, Column temperature: 84°C,
Carrier gas: Helium, Detector: F. I. D., Chart speed:
10 mm/min, Instrument: Yanagimoto GCG-550

Fig. 2 から明らかなように、特にベンゼンおよびトルエンについては分離したきれいなピークが得られた。したがって 2.3 で得られた検量線を適用することによって、じゅうぶん定量できるものと考えられる。なお、ベンゼンおよびトルエン以外にみられるピークは低沸点の炭化水素と推察されるが、本報においては特にベンゼンおよびトルエンに注目をおいたため、あえてそれぞれの定性分析は行なわなかった。

2.5 定量結果

各車種 {Car (A)～(E)} を使用して、アイドリング時におけるベンゼンおよびトルエンを 2.4 の手法に準じて定量した結果を Table I に示す。

Table I から明らかなように、Car (A)～(E) のうちで、Car (B) から放出されるベンゼンおよびトルエン量が最も多い。この理由として考えられるのは Car (B) はガソリンと潤滑油の混合燃料を使用しているため供給燃料の一部が未燃焼分として放出されたものと推論される⁸⁾。

Table I Analytical results for benzene and toluene in automobile exhaust gas (in idling)

Car	Contents (ppm)	
	Benzene	Toluene
(A)	121	260
(B)	230	800
(C)	70	160
(D)	70	160
(E)	260	600

(A) Air-cooled one-cylinder two-cycle gasoline engine (55 cc);
 (B) Air-cooled two-cylinder two-cycle gasoline engine (360 cc);
 (C) Water-cooled four-cylinder two-cycle gasoline engine (1200 cc);
 (D) Water-cooled four-cylinder two-cycle gasoline engine (1900 cc);
 (E) Water-cooled six-cylinder six-cycle gasoline engine (3900 cc)

文 献

- 1) 小早川 隆：生活衛生，**14**，62 (1970)。
- 2) 朝日新聞：昭和 45 年 7 月 25 日。
- 3) 月刊自動車：**12**，80 (1970)。
- 4) 石井 猛，武者宗一郎：本誌，**19**，1364 (1970)。
- 5) 石井 猛，武者宗一郎：同上，**19**，1436 (1970)。
- 6) 武内次夫，石井大道：工化，**64**，763 (1961)。
- 7) 荒木 峻，高橋 明編：“大気汚染の機器分析”，p. 29 (1970)，(化学同人)。
- 8) 吉田耕一：最新の分析化学，**18**，65 (1967)。

☆

Gas chromatographic analysis of benzene and toluene in automobile exhaust gas. Takeshi ISHII and Sôichirô MURAHARA (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-machi, Sakai-shi, Osaka-fu)

Gas chromatographic analysis of benzene and toluene in automobile exhaust gas was studied by using Yanagimoto Gas Chromatograph Model GCG-550. The operating conditions were:

Column: PEG-6000 30%

Carrier gas: Helium

Column temperature: 84°C

Detector: F. I. D.

The method was rapid and simple, and the time required for an analysis was about 15 min.

(Received Sept. 24, 1970)

けい光 X 線分析法によるチタン合金中のアルミニウムの定量

松村哲夫，小谷直美，五藤 武*

(1970 年 9 月 14 日受理)

1 緒 言

チタン合金のけい光 X 線分析については，質量吸収係数を共存元素補正に利用する定量法を報告した¹⁾。

含有率 W_{Al} に基因するけい光 X 線強度 I_{Al} は，一次 X 線強度を I_0 とし，一次 X 線およびけい光 X 線に対する各成分含有率 W_j ($\sum W_j = 1$) の質量吸収係数をそれぞれ μ_{ej} , μ_{fAlj} とすると，これらの間には， K_0 を比例定数として，

$$I_{Al} = \frac{K_0 I_0 W_{Al}}{\sum (\mu_{ej} + \mu_{fAlj}) W_j} \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係があり，装置条件が一定であれば分析試料の I_{Al} は，質量吸収係数を用いてあらかじめ作成した I_{Al} と W_{Al} との関係線から求めることができ，けい光 X 線分析法における吸収効果の補正が行なわれることになる。アルミニウムを除く元素に対してはこの補正法を適用して良好な結果が得られたが，アルミニウムの場合質量吸収係数の信頼性が低いことおよびこの式は励起効果を見落していることなどにより正確度の高い補正は行なわれず合金別検量線を作成し分析する必要があった。

今回新たにアルミニウムに対する各元素の影響を調べ，正確度の高い分析を行なうための共存元素補正法の検討を行ない良好な結果を得た。ここでとった補正法は足立²⁾が鉄鋼分析のために開発適用し JIS 法にも解説されているもので，2 成分系試料で作成した基準検量線からの偏差を実験的に求めた補正係数で校正する方法である。したがって本報告は足立の方法がチタン合金中のアルミニウム定量に適用可能であることの確認実験という意味をもつ。

2 装置および測定条件

けい光 X 線分析装置と測定条件は次のとおりである。
 分 光 計：Fluoroprint MKII (Hilger & Watts).
 X 線 管 球：Philips PW 25714/60 (W ターゲット)。

* (株)神戸製鋼所中央研究所：神戸市葦合区脇浜町 1 丁目