1 (5) および (6) から明らかなように、顕著なテーリングはみられない。この結果、高感度検出器を用いるならば、数 ppm 程度の微量成分の定量も可能なことが明らかになった。

二酸化イオウと硫化水素を同時に定量分析することも可能であるが、溶出のおそい二酸化イオウのピークが広がり、検出下限がわるくなるので、二酸化イオウと硫化水素をおのおの別に分析できるように、Table I に示す二つの分析条件を設定した。おのおの分析条件で二酸化イオウと硫化水素の絶対検量線を作成し、既知試料をくりかえし測定した。その結果、Table II に示したように、この方法によれば、5~20 ppm の二酸化イオウと硫化水素のそれぞれを変動係数 20% 以下のばらつきで定量することができ、検出下限は二酸化イオウ約 0.5 ppm、硫化水素約 1 ppm であることがわかった。市販水素ガスを分析した結果、いずれの成分も検出下限以下であった。

4 結 言

二酸化イオウや硫化水素のガスクロマトグラフィーで、けいそう土担体を用いると微量成分は吸着のため定量できないが、テレフタル酸担体ならば微量のイオウ化合物を定量できることがわかった。また電子捕獲形検出器よりもイオウ化合物に関して感度の高い炎光光度形検出器を用いるならば、さらに微量の定量も可能であり、公害関連物質の分析の一方法としても利用できるであろう。

なお、本研究は「水素 (標準物質)」の日本工業規格化に関連して行なったものである。

終わりに、本研究を行なうにあたり、有益なご示唆とご指導を賜った京都大学工学部舟阪 渡教授、丸善石油株式会社常務取締役雨宮登三、取締役上妻常英、三宅坦、大島昌三の各氏ならびに本実験に協力された黒神清君に深謝します。

文 献

- 1) H. Miyake, M. Mitooka, T. Matsumoto : *Anal. Chem.*, **40**, 113 (1968).
- 2) 三宅 坦, 三戸剛憲之, 松本 理, 林口守宏 : 丸善石油技報, No. 13, 14 (1968).
- 3) P. W. West, G. C. Gaeke : *Anal. Chem.*, **28**, 1816 (1956).
- 4) 日本分析化学会近畿支部, 日本化学会近畿支部, 近畿化学工業会編 : “最新の分析化学”, 第 18 集, p. 29 (1967), (化学同人).
- 5) G. S. Turner (H. J. Noebels, *et al.* Eds.) : “Gas Chromatography”, p. 103 (1959), (Academic Press, New York).
- 6) W. F. Wilhite, O. L. Hollis : *J. Gas Chromatog.*,

6, 84 (1968).

☆

Gas chromatographic analysis of trace amount of sulfur dioxide and hydrogen sulfide in hydrogen using terephthalic acid as a solid support. Mitsuyuki MITOOKA (Research and Development Center, Maruzen Oil Co., Ltd., Satte-cho, Kitakatsushika-gun, Saitama-ken)

Gas chromatographic analysis of a very small amount of sulfur dioxide and hydrogen sulfide contained in hydrogen gas was studied.

Di-*iso*-decyl phthalate (DIDP) was used as a stationary liquid, and HMDS-treated Chromosorb P or G (60~80 mesh), Porapak Q (120~150 mesh), or terephthalic acid (TA), which was prepared by precipitating from sodium carbonate solution, drying, crushing, and screening to 60~80 mesh, was used as a solid support. The components eluted from the column were detected by means of a thermal conductivity detector or an electron capture detector.

Hydrogen (H_2), hydrogen sulfide (H_2S), and sulfur dioxide (SO_2) were easily separated by DIDP stationary phase. As shown in Fig. 1, DIDP-coated Chromosorb P or G column, or non-coated Porapak Q column gave a peak of H_2S or SO_2 with remarkable tailing. However, if terephthalic acid was used as a solid support, it gave a peak free from tailing. As a result of analyses of several known samples by applying the method of the DIDP-coated TA column and an electron capture detector, it was clarified that this method could be used to determine a very small amount (ppm order) of SO_2 or H_2S and that the relative error of the determination was 30% or less and the coefficient of variation was 15% or less.

(Received Apr. 4, 1972)

直流アーク発光法による多元素成分

合金中のベリリウムの定量

高田 九二雄*

(1972 年 4 月 26 日受理)

1 緒 言

ベリリウムの吸光光度法は共存元素の著しい妨害のため共存元素の分離^{1)~3)}, マスキング²⁾などのむずかしさがある。このため、多種元素共存でのベリリウムの湿式化学分析法は非常に困難である。このような場合、定量に特異的な方法は発光分光分析法以外にないと判断され

* 東北大学金属材料研究所：仙台市片平 2 丁目

る。しかし、ベリリウムの発光分光分析法の報告^{4)~7)}は比較的少なく、多種元素が同時多量共存する場合の報告は見あたらない。直流アーク法においてコバルト、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、チタンそれに鉄が共存する場合のベリリウムのスペクトル線は共存元素のスペクトル線と重なるか、シアンバンドスペクトルの強い妨害を受け分析線として不適当なものが多い。そこで、多種元素が多量に共存するコエリンバー（コバルト 40%、ニッケル 30%、クロム 10%、モリブデン 10%、タングステン 5%、マンガン 0.5%、チタン 0.5%、鉄数%）中のベリリウムの定量条件を検討し、窒素ふんい気、BeI 2494.73 Å を分析線とすることと約 0.1~1.0% のベリリウムの簡便な定量法の確立を行なったので報告する。

2 装置および記録法

島津 GE-340 エバート型回折格子分光器（分散度 2.5 Å/mm, プレーズ波長 3000 Å）、島津高性能発光装置、島津 PD-20 測微光度計。写真乾板はフジプロセスパンクロタイプ乾板（ASA 12）、現像は FD-31、20±2°C、4 分で行なった。

3 標準試料の調製法

約 0.1% ベリリウムの発光分光分析は溶液法がよい結果を与えるという報告⁶⁾がある。しかし、コエリンバーの溶液ではタングステンの沈殿、マンガン、チタンの加水分解が起こりやすいなどにより塩粉末法を採用した。ベリリウムを含まないコエリンバーを王水に溶解し、これにベリリウムが 0~1.0% となるようにベリリウムを添加し、さらに内標準物質としてマグネシウムを添加後蒸発乾固する。これを約 500°C の電気炉で 15 分間加熱し、黒鉛粉末と混合して標準試料とした。

4 実験結果と考察

4.1 分析線とふんい気の選定

長波長域にベリリウムのスペクトル線が少ないので測定波長範囲を 2300~3500 Å とした。分析線として BeI 2494.73 Å が適当であり、他のベリリウムのスペクトル線は共存するコバルト、タングステン、鉄、クロムなどのスペクトル線や、シアンバンドスペクトルと重なり不適当であった。BeI 2494.73 Å 位置に空気中で原因不明の妨害スペクトル線が現われ、放電電流値増加とともにその強度が増した。しかし、窒素、アルゴン、ヘリウムふんい気でこの妨害スペクトルは消去できた。アルゴンではバックグラウンドが高く、ヘリウムは高価である理

由からふんい気は窒素とした。また、窒素-酸素混合ふんい気で妨害スペクトル強度は酸素量が増すと強くなった。このことより、妨害スペクトルは酸素に基づくと考えられたが、詳しい原因は直接分析に関係ないためこれ以上検討しなかった。

4.2 内標準線

コエリンバーは種々元素を多量に含有するため、試料中のいずれの元素も内標準とすることはむずかしい。このため、分析線と同程度の励起エネルギーのスペクトルを有し、かつコエリンバー中に存在が認められなかったマグネシウムを内標準物質として選び添加した。内標準線として、MgI 2776.69 Å, MgI 2781.42 Å, Mg 2782.97 Å が適当であった。

4.3 電流値、露光時間、窒素流速、電極の穴の深さ

3~13 A での電流値-スペクトル線強度比の関係から電流値をスペクトル線強度比の変動の少ない 10 A とした。また放電時間-スペクトル線強度から露光時間は、分析線、内標準線とも放電開始 20 秒以降は認められなかったので予備放電なしで 20 秒とした。次に窒素流速、黒鉛電極の試料を詰める穴の深さとスペクトル強度比の関係を Fig. 1 に示した。この結果、窒素流速 5 l/分、穴の深さ 1.5 mm の場合、分析線対の強度比が最も安定した。以上の実験で決定した定量条件を取りまとめて Table I に示した。

4.4 検量線および実際試料の定量と再現性

検量線を Fig. 2 に、8 回の実験のくりかえし精度を

Table I Operating conditions for determination of beryllium in coelinvar

Analytical line	: BeI 2494.73 Å
Internal lines	: MgI 2776.69 Å, MgI 2781.42 Å, Mg 2782.97 Å
Sample type (polarity)	: Powder (positive)
Mixing ratio of sample to graphite powder	: Ratio of 1 : 20 (weight)
Electrodes	: Anode=6.15 mmφ, length 25 mm graphite rod with crate, dia. 3 mmφ, depth 1.5 mm Cathode=6.15 mmφ, length 30 mm graphite rod tipped with a 90° cone
Out-put voltage	: 180 V
D. C. arc current	: 10 A
Atmosphere	: Nitrogen, flow rate 5 l/min
Slit width	: 30 μ
Arc gap	: 2 mm
Pre-arc	: None
Exposure time	: 20 sec

Table II Repeatability for determination of beryllium in coelinar

	Analytical line pair	Be added (%)	Be found (mean, %)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)	Spectrophotometry ²⁾³⁾ (%)
Synthetic sample	BeI 2494.73 Å MgI 2776.69 Å	0.200	0.20 ₂	±0.016 ₃	8.0 ₇	—
Sample	BeI 2494.73 Å MgI 2776.69 Å	—	0.16 ₇	±0.019 ₁	11.4	0.17

Fig. 1 Relation between depth of cavity, nitrogen flow rate and spectral line intensity ratio

(a) $I_{\text{BeI } 2494.73} / I_{\text{MgI } 2776.69}$; (b) N_2 , l/min; (c) Depth, mm; D. C. arc current: 10 A; Exposure time: 20 sec; Be concentration: 0.2%

Fig. 2 Calibration curve for beryllium in coelinar

Table II に示した. 内標準線 MgI 2781.42 Å, Mg 2782.97 Å の検量線, くりかえし精度とも Fig. 2, Table II と同じ傾向を示した. 最後に, 試料と黒鉛粉末との混合割合を小さくすれば, 定量下限を下げることができるのは明白である.

(1970 年 10 月, 日本金属学会
67 回大会において一部発表)

文 献

- 1) K. Uesugi: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 89 (1970).
- 2) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: “鉄鋼化学分析全書”, 新版 7 巻, (1963).
- 3) 向江協公雄: 本誌, **11**, 388 (1962).
- 4) 河島磯志, 田中 勇: 分光研究, **16**, 90 (1967).
- 5) O. Masi: *Spectrochim. Acta*, **1**, 501 (1941).
- 6) J. P. Mackaeny, G. C. Vassilaros: *Anal. Chem.*, **34**, 384 (1962).
- 7) 浜口隆信: “発光分光分析法”, (1963), (オーム社).

Spectrographic determination of beryllium in alloy consisted of multi-elements by the d. c. arc method. Kunio TAKADA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Katahira, Sendai-shi)

Spectrographic determination of beryllium in alloy consisting of Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Ti and Fe has been studied by the d. c. arc method. The line BeI 249.473 nm was used as the analytical line. The other spectral lines of beryllium in the wave length region of 230 to 350 nm were unsuitable for analytical purpose, because they were subject to interference from spectral lines of other elements present in the alloy or the CN band spectra. An unidentified, interfering line appeared at 249.473 nm when the emission was carried out in the air. However, this interference could be eliminated by carrying out the emission in a nitrogen atmosphere. Beryllium contents ranging from 0.1 to 1.0% were determined with the coefficient of variation was 7 to 11%.

(Received May 26, 1972)