Extraction-photometric determination of cobalt in high-temperature alloys with 2-nitroso-5-dimethylaminophenol. Toshiko ICHIHASHI, Michio ZENKI*, Shoji MOTOMIZU and Kyoji TÔEI** (*Department of Chemistry, Okayama College of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama)

A method using 2-nitroso-5-dimethylaminophenol (nitroso-DMAP) was developed for the determination of micro-amounts of cobalt in nickel-based alloy and zirconium alloy which are used as nuclear industry materials. A required amount of sample (ca. 1g) was dissolved in a mixed solution of 2 ml of hydrofluoric acid, 10 ml of nitric acid and 20 ml of (1+1) hydrochloric acid solution. Heat the solution so as to expel excess hydrogen fluoride and nitric acid. Cool and dilute the solution to 100 ml with water. Transfer 5 ml of the sample solution into a 30-ml glass-stoppered test tube, and add 3 ml of buffer solution (citric acid and sodium hydroxide, pH 5.3) and 3 ml of nitroso-DMAP. Mix thoroughly and allow to stand for 30 minutes. Into this tube, transfer 10 ml of 1,2-dichloroethane and shake vigorously for 30 seconds. Back-extract the excess of the reagent and other metal chelates with 10 ml of (1+1) hydrochloric acid solution. Filter the organic phase through a dry filter paper and measure the absorbance at 456 nm. The procedure was checked by two different JAERI Standard Samples with excellent agreement. Percentage recoveries ranged from 96-106 with a mean 101 and a coefficient of variation of 2.7%. The proposed method was applied to the determination of cobalt in nickel metals and nickel-based weldings.

(Received Dec. 2, 1976)

Keywords

Cobalt

Extraction-photometry

High-temperature alloy

2-Nitroso-5-dimethylaminophenol

水素炎イオン化検出器による

水中炭化水素化合物の定量法

武田 敏夫, 海野 信*

(1976 年 9 月 8 日受理)

1 緒 言

ドライクリーニング溶剤として使用する工業ガソリン 5 号の大気中への発散を防止するため、冷水により、揮発した溶剤を回収する方法（以下溶剤回収法と記す）が検討されているが、この冷水の中には液化した工業ガソリン 5 号が混入する。又、衣類洗浄時に排出した汚染された工業ガソリン 5 号の精製は減圧蒸留と水蒸気蒸留によって行われるが、水蒸気蒸留の場合、油水分離後の水の中にこの溶剤が混入する。このような水中に混入する炭化水素及び脂肪酸などの定量法としては、ノルマルヘキサン抽出法、全有機炭素計法 (TOC 法)、赤外線吸収法、濁度法などがあるが、ノルマルヘキサン抽出法では低沸点物の定量ができない。TOC 法及び光学的方法は高価であり、妨害物質があり、又操作が困難である²⁾ など種々の問題がある。

そこで著者らは水素炎イオン化検出器を使用して水中に混入している比較的低温で蒸気圧を持つ可燃性の炭化水素及びその化合物（以下炭化水素化合物と略す）の定量を検討した。この方法は Eggertsen ら³⁾ も検討しているが、著者らは今回より簡易な方法として、ガスクロマトグラフに内蔵されている水素炎イオン化検出器を使用し、水中に混入している工業ガソリン 5 号、つまり混合成分の直接定量を検量線法で行い、実際の工業排水を定量したところ、炭化水素化合物以外の物質による妨害がほとんどなく、比較的簡易に定量することができ、他の分野でも実用的見地から十分利用できるものと考えたのでその結果を報告する。

2 実験及び結果

2.1 装置及び試料

2.1.1 装 置

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-4BPTF
分光光度計：島津製作所製ボシュロム分光光度計スペクトロニック 20A 型

* 株式会社白洋舎洗濯科学研究所：東京都大田区下丸子 2-11-1

2.1.2 試料 用いた炭化水素化合物は工業ガソリン 5 号で、JIS K 2201 の工業ガソリン 5 号として規定されているものを蒸留して使用した。工業ガソリン 5 号は下記の特性を有する。

沸点：(162~194)°C

比重：0.795 (15/4°C)

組成：パラフィン系炭化水素 53 vol%

ナフテン系炭化水素 18 vol%

アロマティック系炭化水素 29 vol%

(F. I. A. 法による)

商品名：三菱ミネラルターペン

2.2 試料溶液の調製法

2.2.1 標準試料溶液 300 ml の共せん付き三角フラスコに蒸留水 200 ml と下記に示した量の工業ガソリン 5 号を添加し、30 分間イキ万能シェーカー VS 型により上下振とうした後 1 昼夜放置した試料溶液を使用した。なお、試料採取の際は液面を避けて採取した。

工業ガソリン 5 号の添加量：(0, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 18, 20, 22, 24, 28) μ l

2.2.2 実際試料液 前述した溶剤回収の冷水と、水蒸気蒸留の油水分離後の実際試料液を採取し使用した。

2.3 検出法と検量曲線

2.3.1 検出法 排水などの水中に混入している炭化水素化合物は単一物質でなく、今回検討した実際試料のように混合物が普通であり、TOC 法、ノルマルヘキサン抽出法の場合と同じく、本報においても水中に混入している炭化水素化合物の総量を定量することとした。

使用した検出法は、無充てん剤のガスクロマト用カラムを用い、炭化水素化合物を含有する試料液をカラムに注入してガス化し、水素炎イオン化検出器で水中の炭化水素化合物の総量を検出する方法である。水素炎イオン化検出器は炭化水素化合物に対する感度が優れており、ピーク面積は C-H 結合の炭素数にほぼ比例し、水など無機化合物には応答を示さず炭化水素以外の有機化合物に対して感度が比較的低い特性があり⁴⁾、妨害物質が少ないので、水中の炭化水素化合物の総量を一つのピークとして検出し定量することができる。

2.3.2 検量曲線 2.2.1 に述べた標準試料溶液を用いて水素炎イオン化検出法で検量曲線を得た。このとき使用したガスクロマトグラフの条件は下記のとおりである。

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム：分離カラムを使用せず充てん剤を入れない内

径 3 mm、長さ 0.5m のステンレスパイプ

キャリアガス：窒素、流量 40 ml/min atm

カラム温度：200°C

検出器温度：220°C

試料注入口温度：220°C

試料注入量：2 μ l

水素及び空気の圧力： 6.86×10^{-4} Pa

紙送り速度：80 mm/min

又、簡易定量法として、標準試料溶液の分光光度法による透過率を測定し炭化水素化合物の濃度を求めた。なお透過率測定法の測定条件は、波長 420nm で蒸留水の透過率を 100% とした。

2.4 結果

水中に混入する工業ガソリン 5 号の標準試料溶液について、その濃度と水素炎イオン化検出器及び分光光度法の透過率との関係を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Comparison between two methods

—●— Peak area; --○-- Percent transmission;
--- Water used in the solvent recovery apparatus;
---- Liquidized water of steam used in steam distillation

工業ガソリン 5 号の水中への最大混入量は約 100 μ l/l であり、透過率測定法のほうが、水素炎イオン化法よりもばらつきの少ない検量線が得られた。これはガスクロマトグラフ用水素炎イオン化検出器を使用するため、試料注入量が少ないので、注入量を正確にすることが困難であり、水中に分散している炭化水素化合物を均一に採取しにくいためと考えた。

実際試料液については、溶剤回収の冷水及び水蒸気蒸

水中の炭化水素化合物は、工業ガソリン 5 号に換算して約 90 $\mu\text{l/l}$ と、ほぼ工業ガソリン 5 号の水中への混入の限界値に近い値を示したが、透過率測定法では、溶剤回収の冷水で定量不能の高濃度を示し、水蒸気蒸留の油水分離後の水で約 35 $\mu\text{l/l}$ と低濃度を示した。これは溶剤回収の冷水中には、酸化第二鉄など配管の汚れが混入しており、このために透過率が低下したことが分かった。又、水蒸気蒸留の油水分離後の水には、ドライクリーニングの洗浄時に衣類などに付着していた水に比較的溶けやすい油脂などが水蒸気蒸留によって留出し、水素炎イオン化法で検出された。透過率測定法では、これらの物質が水に比較的溶けやすいことから、透過率がさほど低下せず検出されなかった。

このように前処理のない透過率測定法では、炭化水素化合物以外の妨害物質の混入又は炭化水素化合物でも水に可溶なものでは測定がほとんど不可能となり、複雑な前処理が必要となる⁵⁾。しかし水素炎イオン化法では、前処理の必要がなく、上述の実験試料の結果から分かるように、簡易測定法として十分使用できる測定法であり、透過率測定法と異なり、水をはじめ他物質の影響を受けにくい。換言すれば、本法では、試料気化温度で不揮発性の物質は検出器内に送り込まれないので、全く妨害とはならないし、揮発性の物質でも炭化水素化合物以外では感度が低いので無視できる。従って、今回のようにある一定温度で揮発する炭化水素化合物の総量の定量法として、十分使用できることが分かった。

3 結 論

水中に混入している比較的低沸点の炭化水素化合物の総量の定量法として、水素炎イオン化法の適用は、測定誤差に問題があり、今後操作法を若干改良する必要があるが、簡易定量法として、妨害物質が少なく、試料気化温度を変えることにより目的物質に適した設定ができ、

前処理など複雑な操作を必要としない優れた諸点があるので十分使用できるものと考える。

文 献

- 1) JIS K 0102 (1974).
- 2) 山口直治, 鈴木良一, 松本龍太郎: *Jasco Report*, **13** [1], 2 (1976).
- 3) F. T. Eggertsen, F. H. Stross: *Anal. Chem.*, **44**, 709 (1972).
- 4) 春木達郎, 舟阪 渡: “最新ガスクロマトグラフィー”, 池川信夫, 舟阪 渡編, p. 179 (1972), (広川書店).
- 5) 砂原広志: 公害, **4**, 83 (1969).

☆

Determination of hydrocarbons in water by using flame ionization detector. Toshio TAKEDA and Makoto UMINO (Hakuyosha Co., Ltd., 2-11-1, Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo)

Although there are several methods to determine inflammable hydrocarbons in water, most of them have some limitations when applied to practical samples such as drainage, because of the presence of interfering substances and complicated procedures. The present report is concerned with a simplified method to determine those hydrocarbons in drainage by using flame ionization detector (FID) setting in a gas chromatograph. Aqueous solution of sample was directly injected into a temperature controlled vaporization part. The vaporized hydrocarbons were passed through a stainless pipe containing no packing material and introduced to FID. The detector response was recorded as a peak. A linear relationship between the peak area and the total weight of hydrocarbons dissolved in drainage was demonstrated with little or no interference by the coexisted substances. Solubility of hydrocarbons to water had no effect on the determination.

(Received Sept. 8, 1976)

Keywords

F. I. D. method

Hydrocarbon compounds in water

Industrial gasoline No. 5 in water