に示した。

イオン交換体としてこの種のリン酸塩の欠点は、水その他の溶媒に若干溶解することである。図にも見られるように溶解力は水 < 0.3 N リン酸 < 0.1 N 塩酸 < 0.1 N 水酸化ナトリウムの順であった。一般に酸に対する抵抗性はアルミニウム塩 < 鉄塩、またオルト塩 < ピロ塩 < トリポリ塩の順であった。水酸化ナトリウム溶液はリン酸塩の溶解と変質（リン酸鉄は水酸化鉄に変わる）のおそれがあるから、アルカリを作用させる時、溶液の pH は注意して調整されなければならない。したがってこの種のリン酸塩をイ

オン交換体に用いる場合、アルミニウム塩は pH 3.5~6.0、鉄塩は pH 2.5~6.0 で操作することが好ましい。そしてイオン交換後におけるリン酸塩再生用の酸としてはリン酸が適当である。なお海水およびかん水中のカリウムを吸着分離した場合、リン酸カリウムを主成分とした溶液が得られるから、それは肥料原料に供することができる。

(昭和 44 年 4 月 5 日、日本化学会第 22 年会講演)

本研究に協力していただいた北里大学学生香山和雄君、東海大学学生橋口美一君に感謝します。

非分散型赤外分析計による 2 成分系液体試料の定量^{*1,*2}

(昭和 44 年 5 月 30 日 受理)

鴻 巣 久 雄・益 子 洋 一 郎^{*3}

さきに非分散型赤外分析計を試作し、これが 2 成分混合ガスの迅速定量に有効であることを明らかにした。引続き 2 成分系液体試料定量への応用について報告する。試料用液体セルには厚さ 1 mm, KRS-5 窓板を用い、測定は補償法によって行なった。検量線はクロロホルム中のアセトンでは直線関係が成立し、その他の試料では曲線で表わされた。本法によりクロロホルム中のアセトン 0.04~1 vol%, 2-プロピルアルコール中の水 0.1~5 vol%, 1-ブタノール中の酪酸 0.1~3 vol%, 1,4-ジオキサン中の水 0.02~1 vol%, 1,4-ジオキサン中の酪酸 0.02~1 vol%, アセトン中の酪酸 0.03~2 vol%, ベンゼン中のトルエン 0.2~17 vol%, ベンゼン中のニトロベンゼン 0.1~10 vol%, ベンゼン中のアセトフェノン 0.05~3 vol% が定量できた。再現性は 1.5% 以内、変動係数は概して 2% 以下である。以上の結果から本分析計は各種 2 成分混合液体試料の測定に感度よく適用できることが判明した。なお本装置は連続測定も可能であり、工程管理にも適応できる。

1 緒 論

プリズムや回折格子などの分散系を持たない非分散型の装置は一般に構造が簡単で、比較的高感度であり、測定値が迅速に得られ、適用範囲も広く、連続分析が行なえ、野外現場でも使用できるなどの特徴を有し、簡易分析機器ならびにプロセス分析機器として極めて有用である。

この目的に沿って、さきに試作した非分散型赤外分析計は単光源、複光束、単受光器、偏位方式で、赤外全領域における対照物質に対する試料物質の相対的吸収強度^{*4}の差異を測定する装置である。その性能試験および各種 2 成分混合ガスの定量結果についてはすでに報告した¹⁾。引続き本研究では 2 成分系液体試料定量への応用を試みた。

従来までの赤外線ガス分析計の液体試料定量への応用例は非常に少なく²⁾、また同じく液体試料を測定対象とする装置^{3),*5}では気体の定量は行なわれておらず、かつ従来の装置による測定では

精度の検討がほとんどなされていない。本分析計はこれらの装置とは構造ならびに測定波長範囲を異にし、しかも非選択性検出器を使用しているため、選択性検出器を用いている装置^{*6}の場合と違い、各種成分の測定が容易である。本報告では有機工業薬品中の不純物および有機合成反応工程における目的成分を測定対象とし、測定精度を統計的方法により検討した。

2 分析装置および試薬

2.1 分析装置

本分析計^{*7}の対照気体セルと光学くさびおよび試料気体セルと凹面鏡 (12) との中間に液体セル支持台を設置した。液体セルは赤外分光光度計用の組立てセルで、厚さは 1 mm である (KRS-5 窓板のものを使用した)。本法では赤外全領域において測定することを目的とし、また試料中の目的成分として水も測定するため、セルの窓板は KRS-5 とした。したがって測定波長範囲は約 1~40 μ であり、遠赤外領域の短波長部まで測定されるので、この領域に特有の吸収を持つ脂肪族炭化水素、ベンゼン置換体はこの意味からも測定対象成分としてとりあげた。なお液体セルは装置

*1 この報文を「光学法による工業分析法の研究 (第 16 報)」とする。

*2 前報 (第 15 報)、鴻巣久雄、益子洋一郎、宮崎 直、秦裕一、工化、72、1495 (1969)。

*3 Hisao KŌNOSU, Yo-ichiro MASHIKO 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

*4 ここでは光学系の波長特性を考慮した吸収帯全体 (約 1~40 μ) についての対照液と試料液との面積強度差。

1) 鴻巣久雄、益子洋一郎、宮崎 直、秦 裕一、工化、72、1495 (1969)。

2) N. Wright, L. W. Herscher, *J. Opt. Soc. Am.*, 36, 195 (1946); G. E. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1376 (1954)。

3) R. M. Fuoss, D. J. Mead, *Rev. Sci. Instr.*, 16, 53 (1945); F. W. Karasek, E. C. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1374 (1954); 月野和郎、平田秀雄、分析機器、7, 226 (1969)。

*5 これらの装置には近赤外領域で測定するものもある。

*6 選択性検出器を使用している装置による液体試料の測定では、検出器に被定量成分と同一成分を封入し、これが気化する温度で操作するか、あるいは被定量成分と吸収帯の類似した気体を封入する必要がある、不便であるうえに定量成分は 1 成分に限られる。

*7 前報¹⁾の図 1 参照。

内に固定されていないため、取り扱いが簡便である。測定にあたり、気体セルは設定したままにしておき、窓板だけを除去した。他は前報¹⁾と同一である。

2.2 試薬

試料として使用した試薬は次のとおりである。

クロロホルム、アセトン、2-プロピルアルコール、ベンゼン、トルエン：紫外吸収スペクトル用、東京化成工業(株)。

1,4-ジオキサン：吸収スペクトル用、同仁薬化学研究所。

酢酸：精密分析用、和光純薬工業(株)。

1-ブタノール、酪酸、アセトフェノン：試薬特級品、東京化成工業(株)。

ニトロベンゼン：試薬特級品、和光純薬工業(株)。

水：イオン交換樹脂法により精製。

本法の測定原理および精度から試薬は以上の純度で十分であると考え、そのまま測定に供した。

3 測定方法

2成分系液体試料の測定は補償法によって行なった。すなわち対照側および試料側液体セルに試料液の主成分を入れ、セルを両光路中に挿入し、記録計のゼロ点を調節した後、試料セルに試料液を入れて測定すれば、主成分の吸収は相殺されて、目的微量成分の吸収に応じた試料液の対照液に対する透過エネルギーの差が記録計に指示される。90% 応答時間は約 35 秒である。測定は最高感度¹⁾で行ない、調製した各種標準混合試料の各濃度についてそれぞれ5回繰り返し測定をした。1回の測定所要時間は約5分である。あらかじめ濃度既知の標準試料とそれに対する記録計の振れとの検量線を作成しておけば、測定後ただちに試料中の目的成分濃度を求めることができる。

4 測定結果とその考察

まず各成分の相対的吸収強度を測定した。各成分のうちでクロロホルムの吸収が最も弱かったため、これを対照液に選んで測定した場合の相対的吸収強度の順位は次のとおりであった。

水>酢酸>酪酸>1-ブタノール>2-プロピルアルコール>1,4-ジオキサン>アセトフェノン>アセトン>ニトロベンゼン>トルエン>ベンゼン>クロロホルム。

この順位は赤外吸収スペクトルからも推察できるように、水は赤外全領域にわたって強い吸収を持つので、その相対的吸収強度は最大値を示しており、また極性基を多く有する成分の相対的吸収強度も比較的大であった。

次に各種標準混合試料について測定した。クロロホルム中のアセトン、2-プロピルアルコール中の水、1-ブタノール中の酪酸の検量線を図1に、1,4-ジオキサン中の水および酢酸、アセトン中の酢酸の検量線を図2に、ベンゼン中のトルエン、ニトロベンゼンおよびアセトフェノンの検量線を図3に示す。

クロロホルム中のアセトンの場合には、回帰分析の結果、回帰に基づく分散は回帰からの分散に比べて高度に有意であり、目的成分濃度 x (vol%) と記録計の読み y との間に直線関係の考えることができた^{*8}。またその他の試料の検量線は最小二乗法によって2次曲線の当てはめを行ない、回帰分析の結果、2次項まで

図1 クロロホルム中のアセトン、2-プロピルアルコール中の水、1-ブタノール中の酪酸の検量線
—○—: クロロホルム中のアセトン(I), $x = -0.02 + 0.018y$
—△—: 2-プロピルアルコール中の水(II), $x = 0.36 - 0.001y + 0.00116y^2$
—×—: 1-ブタノール中の酪酸(III), $x = 0.20 + 0.022y + 0.00148y^2$

図2 1,4-ジオキサン中の水、酢酸、アセトン中の酢酸の検量線
—○—: 1,4-ジオキサン中の水(I), $x = 0.10 + 0.00020y^2$
—△—: 1,4-ジオキサン中の酢酸(I), $x = 0.11 - 0.002y + 0.00027y^2$
—×—: アセトン中の酢酸(II), $x = 0.03 + 0.008y + 0.00028y^2$

の回帰性が認められ、これらの検量線に2次式を当てはめても不当でないことがわかった。これらの試料では濃度によって目的成分間または目的成分主成分間の会合状態が変化し、検量線はBeerの法則から離反したと考えられる。推定した各種試料の回帰式は図1~3の下に示した^{*9}。

^{*8} クロロホルム中のアセトンも 1 vol% 以上では Beer の法則が成立しない。

^{*9} 濃度 0 のときの記録計の読みを 0 としているが、回帰式の推定はこれを除いた実測値について行なった。

図 3 ベンゼン中のトルエン、ニトロベンゼン、アセトフェノンの検量線

—○—: ベンゼン中のトルエン(I, II), $x=0.20+0.103y+0.00155y^2$
 —△—: ベンゼン中のニトロベンゼン(I, II), $x=-0.10+0.045y+0.00075y^2$
 —×—: ベンゼン中のアセトフェノン(I, II), $x=0.07+0.014y+0.00039y^2$

これらの検量線において、主成分が同一で目的成分を異にする試料、すなわち 1,4-ジオキサン中の水および酢酸では、水は酢酸より相対的吸収強度がいくぶん大であるため、前者の試料の方が検量線の勾配もわずかに大であり、またベンゼン中のトルエン、ニトロベンゼン、アセトフェノンではこの順に目的成分の相対的吸収強度が増大していくので、検量線の勾配も同じ順序で大となっている。目的成分が同一で主成分を異にする試料、すなわち 2-プロピルアルコール中の水と 1,4-ジオキサン中の水では、2-プロピルアルコールは 1,4-ジオキサンより相対的吸収強度が大であるため、1,4-ジオキサンに比して 2-プロピルアルコールの場合は受光器に達する透過光量が弱く、したがって測定感度が低下することになり、後者の試料の方が高感度で測定されている。ただし 1,4-ジオキサン中の酢酸とアセトン中の酢酸では逆に前者の試料の方が感度よく測定されており、これは溶媒効果による特性吸収帯の変化に基づくものと推定される。

表 1 は、さきに推定したクロロホルム中のアセトンの回帰直線について目的成分の各濃度における記録計の読みならびに 95% の信頼限界値⁴⁾を求めた結果である。推定の精度の最良点における相対誤差は $\pm 3\%$ であった。また y を固定した時の x の標準

表 1 クロロホルム中のアセトンの回帰直線について求めた 95% の信頼限界値

アセトンの濃度 (vol%)	記録計の読み	95% の信頼限界値 (vol%)
0.10	6.7	± 0.05
0.20	12.2	± 0.04
0.30	17.8	± 0.04
0.40	23.3	± 0.03
0.50	28.9	± 0.03
0.60	34.4	± 0.02
0.70	40.0	± 0.03
0.80	45.6	± 0.03
0.90	51.1	± 0.04
1.00	56.7	± 0.04

4) 鴻巣久雄, 益子洋一郎, 工化, 70, 300 (1967).

表 2 各種試料の測定結果

試料	目的成分濃度 (vol%)	母平均の 95% の信頼限界 (vol%)	変動係数 (%)
クロロホルム中のアセトン	0.20	0.21 ± 0.02	5.81
	0.40	0.38 ± 0.01	1.45
	0.60	0.59 ± 0.01	1.51
	0.79	0.80 ± 0.01	0.89
	0.99	0.97 ± 0.01	0.87
2-プロピルアルコール中の水	0.50	0.54 ± 0.02	2.81
	0.99	0.94 ± 0.02	1.99
	1.96	1.93 ± 0.04	1.66
	2.91	2.99 ± 0.03	0.85
	3.85	3.88 ± 0.05	0.94
1-ブタノール中の酢酸	4.76	4.72 ± 0.12	2.01
	0.50	0.50 ± 0.02	3.28
	0.99	0.99 ± 0.02	1.94
	1.48	1.45 ± 0.03	1.85
	1.96	1.99 ± 0.02	0.96
1,4-ジオキサン中の水	2.44	2.43 ± 0.07	2.35
	2.91	2.90 ± 0.03	0.71
	0.10	0.13 ± 0	0
	0.20	0.20 ± 0.01	2.75
	0.30	0.29 ± 0.01	3.45
1,4-ジオキサン中の酢酸	0.40	0.39 ± 0.01	1.15
	0.60	0.61 ± 0.01	0.90
	0.79	0.80 ± 0.01	0.56
	0.99	1.00 ± 0.01	0.84
	1.19	1.15 ± 0.01	0.96
アセトン中の酢酸	0.10	0.12 ± 0	0
	0.20	0.19 ± 0.01	2.37
	0.30	0.27 ± 0.01	2.04
	0.40	0.40 ± 0.02	3.05
	0.60	0.66 ± 0.01	0.68
ベンゼン中のトルエン	0.79	0.83 ± 0.01	0.66
	0.99	0.95 ± 0.01	1.16
	0.15	0.16 ± 0	0
	0.30	0.29 ± 0.01	3.07
	0.60	0.59 ± 0.01	0.76
ベンゼン中のニトロベンゼン	0.89	0.88 ± 0.02	1.90
	1.19	1.20 ± 0.01	0.70
	1.57	1.62 ± 0.02	0.75
	1.96	1.92 ± 0.02	0.82
	0.99	1.02 ± 0.10	7.68
ベンゼン中のアセトフェノン	2.91	2.76 ± 0.07	2.13
	4.76	4.75 ± 0.10	1.74
	7.41	7.64 ± 0.24	2.54
	9.09	9.18 ± 0.18	1.54
	13.04	12.69 ± 0.18	1.16
ベンゼン中のトルエン	16.67	16.81 ± 0.28	1.32
	0.50	0.51 ± 0.02	3.10
	0.99	1.00 ± 0.04	2.83
	1.96	1.93 ± 0.03	1.44
	2.91	2.89 ± 0.05	1.34
ベンゼン中のアセトフェノン	3.85	3.88 ± 0.06	1.20
	5.66	5.77 ± 0.06	0.89
	7.41	7.30 ± 0.10	1.11
	9.09	9.12 ± 0.08	0.75
	0.25	0.26 ± 0.01	2.11
ベンゼン中のアセトフェノン	0.50	0.46 ± 0.01	1.20
	0.99	0.93 ± 0.02	1.76
	1.48	1.49 ± 0.03	1.54
	1.96	2.01 ± 0.02	0.83
	2.44	2.47 ± 0.02	0.66
ベンゼン中のアセトフェノン	2.91	2.87 ± 0.02	0.70

偏差は 0.02 vol% であった。

表 2 は各種試料の測定結果であり^{*10}, ここでは標準混合試料中の目的成分濃度, また 5 回繰返し測定値により回帰式から目的成分濃度を求め, その母平均の 95% の信頼限界を区間推定した値, および繰返し精度を変動係数 (%) で表記した。なおクロロホルム中のアセトンは表 1 の場合と同じ測定値から得られた結果をこのように表示したものである。

各種試料の測定値の目的成分濃度からの偏差は概して ± 0.05 vol% 以内であり, 比較的高濃度で測定しているベンゼン中のニ

*10 検量線作成時の測定値による。

トロペンゼンおよびトルエンの場合にはそれぞれ ± 0.1 および $\pm 0.3 \text{ vol}\%$ 以内であった。

1,4-ジオキサン中の水、酢酸、アセトン中の酢酸の各濃度における変動係数の平均値は 1.3, 1.4, 1.1 (%) であり、主成分が 1-ブタノール、2-プロピルアルコールの場合と比較して、1,4-ジオキサン、アセトンの相対的吸収強度は弱いため、これらの試料は低濃度において測定しているにもかかわらず、目的成分は精度よく測定されている。なお日本工業規格によれば 2-プロピルアルコール⁵⁾およびジオキサン⁶⁾中の水分は特級品では 0.3% 以下、1 級品では 0.5% 以下と規定されており、これらの試薬は本法によって容易にその適否の検定ができる。またベンゼン中のトルエン、ニトロペンゼン、アセトフェノンの各濃度における変動係数の平均値は 2.6, 1.6, 1.3 (%) であり、目的成分の相対的吸収強度が大きくなるにしたがって変動係数も小さくなっているが、ベンゼン中のトルエンの場合には両者の相対的吸収強度に著しい差異がないため、他の試料より測定感度が減少している。

以上測定した各種試料の検出限界と測定範囲を総括して表 3 に示す。各種試料の各濃度における 5 回繰返し測定値の平均値からの偏差の全目盛に対するパーセント (再現性) は $\pm 0.8\%$ 以内であること、および本分析計の雑音 $\pm 0.5\%$ 以下 (全目盛)^{*11} を考慮し、検出限界は検量線の上から記録計の全目盛の 2% にあた

表 3 各種試料の検出限界および測定範囲

試 料	検 出 限 界 (vol%)	測 定 範 囲 (vol%)
クロロホルム中のアセトン	0.04	0~1
2-プロピルアルコール中の水	0.1	0~5
1-ブタノール中の酢酸	0.1	0~3
1,4-ジオキサン中の水	0.02	0~1
1,4-ジオキサン中の酢酸	0.02	0~1
アセトン中の酢酸	0.03	0~2
ベンゼン中のトルエン	0.2	0~17
ベンゼン中のニトロペンゼン	0.1	0~10
ベンゼン中のアセトフェノン	0.05	0~3

5) JIS K 8839-1961.

6) JIS K 8461-1961.

*11 主成分の相対的吸収強度が大であれば雑音は小となり、2-プロピルアルコール中の水、1-ブタノール中の酢酸、1,4-ジオキサン中の水および酢酸、アセトン中の酢酸の測定における雑音は $\pm 0.1\%$ 以下 (全目盛) である。

る最低濃度をとった。これらの検出限界は、赤外吸収スペクトル法において微量成分の定量にすぐれている補償法⁷⁾のそれと比較してほぼ同程度であった。検出限界と測定範囲は液体セルの厚さならびに測定感度調整条件¹⁾によって変わるが、この場合、試料濃度と液体セルの厚さによる最適補償濃度を考慮する必要がある。なお試料の吸収帯に応じて、セルの窓材の選択またはフィルターの使用により測定波長範囲を限定すれば、測定感度を向上させることも可能である。

5 結 論

本分析計の 2 成分系液体試料定量への応用として以上 9 種類の分析例をあげ、測定結果について考察した。本法は測定原理上、相対的吸収強度の弱い主成分中に存在する相対的吸収強度の強い微量成分を感度よく測定することができる。ここに測定した試料ではクロロホルム中のアセトン、1,4-ジオキサン中の水、酢酸は比較的測定感度の高い試料に属し、1-ブタノール中の酢酸、ベンゼン中のトルエン、ニトロペンゼンは比較的測定感度の低い試料に属した。一般に、本法は有機溶媒中の微量水分の定量に特に有効であるが、水溶液中の微量成分の測定は困難であり、また分子構造の類似した成分間の相対的吸収強度の差異は微小であるため、異性体混合物の定量などにも不適当である。

変動係数は試料の成分および濃度によって異なるが概して 2% 以下、再現性は 1.5% 以内、検出感度は測定目盛長の 1~4% であった。以上の測定結果から本分析計は気体試料の場合と同等の精度で各種 2 成分系液体試料の定量に応用でき、各種製品の品位検定、製造工業における工程管理などに適用できると考えられる。また連続分析に使用することも容易である。なお本法は赤外吸収スペクトル法より迅速簡易である。ただし多成分系試料中の 1 成分の定量は、気体試料の場合と違って吸収帯の重なりが著しいため、従来までのこの種の分析計と同様に不適当である。

(昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会講演)

7) たとえば、鎌田 仁、田中誠之、林原像二、分析化学、4, 545 (1955); 田中誠之、同上、5, 268 (1956); 6, 101 (1957).