たようにガラスのアルカリ侵蝕による不斉電位差の変化と考えられる(使用した市販電極のうちのあるものは 30°C, 1 mol/l NaOH 中で約 70 時間までアルカリ誤差が増大して 40 mV に達し, その後は逆転してアルカリ誤差は時間的に小さくなり, 90 時間で 34 mV, 110 時間で 30 mV になるという特異な変化を示した。これはアルカリ侵蝕によるガラス表面層の剥脱によるものと思われる)。

また, アルカリ液をかくはんしても, 図2の静止状態の場合と特別な差異が認められないことから, 上記のような時間的な変化は少なくともガラス側に関係していることは事実であろう (Pt, H₂ NaOH 液|カロメル電極の起電力は時間的一定であったので, 水素電極は無関係である)。

上記の一連の結果は, ガラス表面層中へのナトリウムイオンの置換侵入 (H⁺ (ガラス) + Na⁺ (溶液) → H⁺ (溶液) + Na⁺ (ガラス) の反応) によるものと考えざるをえないが, この他再現性があまりよくないことと不斉電位差の変化が小さいことからみると,

水酸化ナトリウムそのものの侵入もあるかもしれない。とくに, 長期間使用してガラス構造のゆるんだものについては, 水酸化ナトリウムの侵入, それにともなうアルカリ誤差の増大も考えられるであろう。また, pH 応答性ガラスにおいては本質的にガラス内の交換基と水素イオンの結合強度はナトリウムイオンのそれに比して大きいので, 標準液からアルカリ液へ浸漬したときの応答はおそく, この逆は速くなるものと理解される。また, アルカリ誤差の大きいガラスほど交換基と水素イオンの結合強度は小さいため, アルカリ液へ浸漬したときの電位変化は大きくなるであろう (図4)。

以上の結果より, アルカリ誤差を測定する場合には溶液の pH, アルカリイオンの濃度のみならず, 場合によっては時間因子も考慮する必要があることがわかった。

最後に本実験に協力して頂いた臼井雅憲, 鈴木正一両君に感謝の意を表す。

真 空 中 で の ケ イ 光 X 線 分 析 用 液 体 試 料 の 脱 ガ ス

(昭和44年11月19日受理)

元 山 宗 之・赤 松 信・橋 詰 源 蔵^{*1}

1 緒 言

元素溶液である有機化合物中の金属元素¹⁾, 軽元素(マグネシウムからチタンまでの元素)^{2,3)}は溶液法ケイ光X線により直接定量するのが迅速である。しかし軽元素をケイ光X線により測定する場合, X線通路を真空にするか, ヘリウム雰囲気にしなければならない。ヘリウムが高価であるため真空法を用いることが望ましいが, 溶液試料を真空中で測定すると発生する気泡のため, 精度および感度が悪くなる。これに対してあらかじめ試料を冷却したり, 発生した気泡の大きさを測定して補正したり³⁾, またあらかじめ試料を脱ガスし, 気泡の発生を防ぐ方法⁴⁾などが検討されている。しかし気泡が発生したときの補正は困難で, また試料をあらかじめ脱ガスする方法も実際に行なうと時間がかかり不完全なことが多い。本研究においては溶液試料をあらかじめ加熱し, 減圧下で溶液セル中へ試料を充てんし, 迅速に脱ガスする方法について検討し, 重油中のイオウの分析に応用して良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2・1 装置および測定条件

理化学電機株式会社製ケイ光X線分析装置(発生装置 D9C 型, 分光器 KG5 型)。管球: マクレット社製 DEG 50 型クロム管球, 40 kV, 20 mA。分光結晶: カルシウム, イオウには EDDT^{*2}, マグネシウムには ADP^{*3}。検出器: ガス流動式比例計数管。X線通路: 0.05 mmHg 以下。計数方法: カルシウム, イオウの場合 20 秒, マグネシウムの場合 40 秒の定時計数法。波高分析器: 微分方式。分析線: すべて K_α 線。

2・2 試 料

水溶液試料は市販1級品の硝酸カルシウム, 硫酸アンモニウム, 塩化マグネシウムをおのおのカルシウム, イオウ, マグネシウムの濃度が 0.2, 0.32, 10 wt% になるように調製した。重油は2種(C重油)を用いた。

2・3 実験方法

試料溶液をあらかじめ恒温槽中で 50°C, 5 分間加熱した。一方, 溶液試料セルも乾燥器内で約 50°C にあたためた後, 真空デシケーター内で脱ガスした。図1に示すように試料溶液をAに満たし, コックBを調節しながら注意深く試料セルCの中へ注いだ。この間デシケーター内は減圧に保ち, 溶液が沸とうするとコックDを閉じて減圧度を調節した。このようにするとデシケーター内は 50°C の水溶液の場合約 90 mmHg, 重油の場合約 10 mmHg であった。セルへの試料の充てんが終ると取り出して測定した。

^{*2} Ethylene diamine d-tartrate.

^{*3} Ammonium dihydrogen phosphate.

^{*1} Muneyuki MOTOYAMA, Makoto AKAMATSU, Genzo HASHIZUME 兵庫県立工業試験場: 神戸市須磨区行平町。

1) S. A. Bartkiewicz, E. A. Hammatt, *Anal. Chem.*, **36**, 833(1964); 長谷川恵之, 梶川正雄, 岡本伸和, 分析化学, **13**, 402 (1963)。

2) H. F. Smith, R. A. Royer, *Anal. Chem.*, **35**, 1098(1963); T. C. Yao, F. W. Porsche, *ibid.*, **31**, 2010 (1959)。

3) 柳ヶ瀬健次郎, 分析化学, **17**, 1177 (1968); **18**, 1321 (1969)。

4) A. Visapää, *Chem. Abst.*, **65**, 6967, 8619 (1966)。

図1 脱ガス実験装置

A: ツリ錐形分液漏斗, B: コック, C: 溶液試料セル, D: コック,
E: デシケーター, F: 真空ポンプへ

3 実験結果および考察

3.1 水溶液試料

水溶液試料をセルに入れて上面からX線照射を行ない、一定時間放置したときのカルシウム、イオウ、マグネシウムの特性X線の強度変化の一例を図2に示す。脱気処理をしない試料では強度変化が著しく、この傾向は軽元素になるほど大きく、マグネシウムにいたっては強度は半減する。また測定が終わった後セルを取り出すと、多くの気泡がセルの上面に集っているのが観察された。一方、これに対して脱気処理を行なった試料ではX線強度変化はほとんどなく、マグネシウム K_{α} 線でも1時間後3.2%減少する程度であって、10分以内に測定すればほとんど問題がないことがわかる。実際測定後とりだして観察すると気泡はほとんど認められなかった。おのおの6個の試料についてくりかえし測定を行ない、X線強度の再現性を求めた結果を表1に示す。明らかに

図2 水溶液試料のケイ光X線強度の時間変化

○: カルシウム, ●: イオウ, △: マグネシウム

破線: 処理試料, 実線: 未処理試料

ただし各元素の処理試料を最初測定したとき得られたX線強度を1.0とした。

表1 未処理試料と脱気処理試料のX線強度の再現性の比較

時間 (min)	0	10	20	30	40	60
未処理						
カルシウム	2.2	3.2	5.3	4.9	5.4	5.9
イオウ	5.2	4.3	2.4	4.8	5.3	5.2
マグネシウム	13.8	11.6	11.2	12.6	13.0	10.1
処理						
カルシウム	1.7	1.5	1.7	1.4	0.9	1.1
イオウ	1.8	1.5	1.4	2.0	1.4	2.4
マグネシウム	3.4	4.1	1.6	2.5	2.8	1.9

「時間」は試料を装置に入れ測定し始めてからの経過時間で、数値はこの時得られた6個の試料についての相対標準偏差(%)。

脱気処理をした試料の方が精度はよく、この傾向はマグネシウムでは特に著しい。

以上のことより脱気処理をしない試料を分析することは、絶対強度も減少し、かつ再現性も悪く、困難であるが、脱気処理を行なうと粉末法と同様の精度で分析が可能であることがわかる。

3.2 重油中のイオウの定量への応用

重油中のイオウをケイ光X線で分析することは化学処理を必要としないので有用な方法であるが、特に粘度の高い重油は気泡を発生しやすく、また発生した気泡を除去するのは困難である^{4,5)}。したがって粘度の高いC重油を用いて実験を行なった。定量に先だって水溶液について行なったと同様の検討をした結果を表2に示す。これによれば未処理の重油に関しては、強度変化は約10分以内に起り、この時間内では一定した計数値が得られないことがわかる。また計数値の変動も約4%ある。一方、脱気処理を行なった試料は、測定直後から1時間経ても強度変化を示さず、計数値の変動も統計誤差の範囲内におさまっている。

次にイオウを定量するための検量線を作成した。標準試料として化学分析によりイオウ含有量が定まっている重油を用い、内部標準線として塩素 K_{α} 線を用いるため、塩素化パラフィン（塩素45%）を5%添加し、流動パラフィンを希釈剤として用いて所定濃度にした。得られた検量線を図3に示す。通常重油中のイオウ含有量の範囲で良好な直線となっている。次に未知試料に同様に内部標準物質を添加して定量し、化学分析を同時に行なった結果を表3に示す。脱ガス処理したケイ光X線分析値は化学分析値

表2 重油中のイオウ K_{α} 線強度の時間変化および精度

時間 (min)	0	10	20	30	40	60
相対強度						
未処理	0.94	0.92	0.91	0.91	0.92	0.92
処理	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
計数値						
未処理	3.1	3.4	4.3	3.5	4.1	4.3
処理	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3

強度は処理試料の最初の測定値を1.00とした。また精度は6個の同一試料に関する相対標準偏差(%)で、相対強度は6個の平均値。

図3 イオウの検量線

内部標準: 塩素化パラフィン (塩素として2.2%添加)

表 3 重油中のイオウの分析結果

重油	ケイ光X線分析値		化学分析値 (wt%)
	脱ガス処理したものの(wt%)	未処理のもの(wt%)	
1	2.81	{ (1) 2.75 (2) 2.80	2.84
2	2.88	{ (1) 2.77 (2) 2.80	2.90
3	3.00	{ (1) 2.81 (2) 2.98	2.99

注 (1) は試料を装置に入れてから 10 分以内に測定して得られた値, (2) は 30 分後測定して得られた値。

とよく一致している。これに対して脱ガス処理を行なわなかったケイ光X線分析値は試料を装置に入れてからの時間により変化した。これはイオウと塩素を測定するのが同時でないため、発生した気泡の量が異なり、したがってイオウ K_{α} 線と塩素 K_{α} 線の吸収の程度が異なったためと考えられる。したがって内部標準法によっても気泡の影響を補正するのは困難である。なお化学分析

は JIS K 2263「石油製品イオウ分試験法 (ポンプ法)」にしたがって行なった。なおこの結果からも、真空脱気処理により揮発性成分が蒸発しても、短時間 (約 5 分以内) であれば分析結果に影響しないことがわかった。

このように加熱された溶液を、あらかじめ脱ガスした試料セル中に、減圧下で充てんすれば気泡の発生がさけられることがわかった。一方、未処理溶液から気泡が発生するのは、セルの壁面と溶液の間に残存している空気のためと考えられる。この理由として 1) 加熱して溶存空気を追い出した試料を真空中で測定しても気泡が多く発生すること, 2) 試料セルをあらかじめ脱気して減圧下で溶液を充てんした場合だけ気泡が発生しないこと, 3) 気泡がセルの壁面に多くあること, 4) セルがテフロン製で水との濡れが悪いこと, が挙げられる。実際に発生した気泡の影響は空気による吸収, 散乱, 試料面位置の変動などが重なったものであるため、一義的に補正するのは困難であると考えられる。

アセトアルデヒドの液相酸化反応^{*1}

(昭和 44 年 8 月 1 日 受理)

大井 毅・相 衛^{*2}

1 緒言

アセトアルデヒドの液相酸化により過酢酸を得る反応については、以前からかなりの研究がなされている¹⁾。しかし、この反応速度式について、実験で具体的に検討したものはない。そこでここでは、常温、無触媒、ベンゼン溶媒中で、アセトアルデヒドの液相酸化反応を行ない、この反応の速度式についての検討を行なった。

2 実験

実験装置は全ガラス製の閉鎖循環系を用いた。反応器は径 50 mm, 高さ約 110 mm のほぼ円筒状 (容積は約 200 ml) で、底部のガラスフィルターを通して反応気体を送りこまれるようにしたもので、この部分だけ循環系 (全容積約 3 l) からとりはずしができる。

まず、窒素を満した反応器に氷冷した所定濃度のアセトアルデヒドのベンゼン溶液 100 ml を静かに注ぎ、すばやく系にとりつけ、恒温水槽に浸し、反応気体を所要の圧力まで系内に導入する。溶液が所要の温度に達したら、ペローズポンプによって系内の気体を循環させる。循環気体は約 2 l/min の速さで、反応器の底か

ら細かい泡となって溶液中を通過する。その後、反応器上部にある冷却管で冷却される。なお、ポンプの作動時を反応開始時とした。反応中、随時酸素を補充し、系内の圧力は ± 2.5 cmHg の範囲で一定に保った。

反応速度は酸素吸収量から求めた。アセトアルデヒドが気相中にかなり存在するため、系内の単なる圧力変化からは酸素吸収量を求めることはできない。そこで系内に量定コックを組みこみ、反応中、随時一定量 (1 ml) の気体をガスクロマトグラフィー (PEG 20 M 6 m カラム, およびモレキュラーシーブ 13X1 m カラム) で分析し、気相の組成を求め、これと酸素補充量から実際の酸素吸収量を求めた。

3 結果

3.1 アセトアルデヒド濃度に対する反応次数

反応温度 20°C, 酸素圧 (絶対圧) 90 cmHg, ベンゼン溶媒中で種々の濃度でのアセトアルデヒドの酸化を行ない、その酸素吸

図 1 アセトアルデヒド濃度の影響

*1 この報文を「アセトアルデヒドによる共酸化反応の研究 (第 1 報)」とする。

*2 Tsuyoshi Ohi, Mamoru Ai 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) a) J. F. Liebig, *Ann*, 14, 139 (1835); b) G. D. Lubarsky, M. J. Kagan, *J. Phys. Chem.*, 39, 837 (1935); c) B. Phillick, F. C. Frostick, P. S. Stracher, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5982 (1957); d) P. S. Starcher, B. Phillips, F. C. Frostick, *J. Org. Chem.*, 26(3), 3568 (1961).