2). and a nitrogen tank which supplies a constant pressure were used to fix the analytical conditions. The temperature of the long furnace was also fixed with the stabilizer reported in the part 3 of this series⁽³⁾. Nitrogen gas was purified by passing it through the purification unit in the following way: Copperoxide at 550~600° → Reduced copper at 450~500° → Reduced copper at room temperature → Silica gel → Calcium chloride → Ascalite → Anhydron.

The reduced copper layer at room temperature was necessary, because the copper layer heated at 450~500° could not eliminate the last trace of oxygen, though the rate of the reaction was faster at a higher temperature.

Content of the oxygen in the nitrogen thus purified was estimated as shown in Table 1, and it was concluded that oxygen could be eliminated almost completely by this proposed method.

The standard deviation of the blank values at operating conditions without any sample was reduced almost to the half that of obtained in the previous apparatus⁽²⁾ (Table 2). Mean values of the blank values differed when different reaction tubes with different reagents were used. But the values were comparable with the data of other workers (Table 3).

酸素の微量分析 (第5報)

銀網を用いる新定量法

河野哲郎, 佐藤恵子, 鈴木瑞枝, 磯部育子 (東京大学農学部農芸化学部)

昭和 30 年 8 月 10 日 受理

Micro Determination of Oxygen. Part 5.

A New Method of the Determination by the Use of a Silver-net-roll.

By Tetsuro KÖNO, Keiko SATŌ, Mizue SUZUKI, and Ikuko ISOBE,

(Dept. of Agr. Chem., Univ. of Tokyo)

I. 緒 言

本報では熱銀網を用いる酸素の新しい定量法と, 含硫化合物の分析時に生じる誤差の除去について報告する。

先ず前者について述べると, 酸素分析に於ける一つの大きな問題は酸化炭素 (CO) の定量法にある。すなわち, 1904 年に MARKERT と HEMPEL は試料中の酸素を窒素気流中で, 高温の炭素と反応させて CO とし, 次いでこの CO を酸化して炭酸ガス (CO₂) とし, CO₂ の量から試料中の酸素の量を求めた。1912 年に WALTER と PATRICK は CO の特異的酸化剤として五酸化ヨード (I₂O₅) を使用した。

そして, 反応 (1) で遊離するヨードをヨードカリ液に吸収させて, チオ硫酸ソーダで滴定した。1939 年に SCHÜTZ と ZIMMERMANN は共に反応 (1) で生じる CO₂ を重量法で測定した (以上 UNTERZAUCHER⁽¹⁾ による)。1940 年に UNTERZAUCHER は, 反応 (1) で遊離するヨードを LEIPERT の方法⁽¹²⁾ で 6 倍にしてヨードメトリーで滴定した⁽³⁾。この UNTERZAUCHER の方法が現在世界の主流をなしていると考えられ, LEIPERT 法の利用によつて滴定誤差の分析値に及ぼす影響が少なくなっている。

ところで, 著者らは硫黄及びハロゲンの分析法を検討した際に⁽⁴⁾, ハロゲンが熱銀網によつて定量的に捕捉されるという STRAGAND と SAFFORD⁽⁵⁾ の説を確認し, またそのための条件を吟味した。そこで, もしヨードが窒素気流中でも熱銀網によつて定量的に捕捉されるならば, 反応 (1) によつて生じるヨードを非常に簡単に定量することができ, しかもその場合のファクターは約 1/3 で, 秤量誤差の分析値に及ぼす影響も小さいことが期待される。そして, 実験の結果はほぼ満足すべきものであつた。

次に硫黄による誤差について述べる。前記の UNTERZAUCHER の方法が発表された 1940 年以来, 彼の方法は多くの追試者によつて検討され, その結果は第 1 報に記したように, I₂O₅ が決して CO の特異的酸化剤ではなく, H₂, CSO, CS₂ 或いは NH₄ と反応し, また品質によつて分析結果に差があると報告された。このうち, NH₃ と反応するという説はその後問題にされていない。H₂ と反応するという説に対しては 1952 年に UNTERZAUCHER⁽¹⁾ が再び報告を出して, I₂O₅ は H₂ と反応するが, 彼の使用しているのは anhydro iodic acid (HI₃O₈) であつて, このものは H₂ と全く反応しないと述べた。なお I₂O₅ と HI₃O₈ との関係は反応 (2) の通

りである。

結局残るものは CSO と CS₂ である。そして MAYLOTT ら⁽¹⁶⁾ や DUNDY ら⁽⁹⁾ など米国の分析者達は、液体窒素で冷却したトラップで CS₂ と CSO を除くことを主張し、UNTERZAUCHER は含硫化合物を分析する毎に HI₃O₈ の前に置く固体の KOH 又はソーダアスベストを更新することを要求している。但し、DUNDY らは、液体窒素で CSO 迄捕捉するので負の誤差を生じることを認め、UNTERZAUCHER は新しい KOH 又はソーダアスベストのみでよいと決定的にはいえないと述べている。

また、OITA ら⁽⁷⁾ は CS₂ 及び COS 中の S が 900° の銅と次のような反応 (3, 4) によつて除かれると報告した。

一方 HINKEL ら⁽⁸⁾ は、液体窒素のトラップも無効であつたから、硫黄が石英と反応して、SiO₂ 中の酸素を遊離させるのではないかと述べている。

著者らは、液体窒素は実用上使用できないので、他の方法について色々試験を行つたが、含硫化合物(主として *p*-toluenesulfonamide 及び sulfathiazole を用いた)の酸素分析値が常に 0.5~1.5% 大にでた。そこで DUNDY らの主張するように冷却しても除け、UNTERZAUCHER のようにアルカリでも除去されるという点から妨害物質は CS₂ 或は CSO ではなく、H₂S ではないかと推定して、アスカライト管の後に 5% の CdSO₄ のトラップを設けたところ、問題のプラスの誤差が消滅した。しかし、予期に反して、トラップ中に CdS の沈澱を生ぜず、結局、I₂O₅ が H₂ と反応し、HI₃O₈ が反応しないように、HI₃O₈ も乾燥状態では CS₂ 或いは CSO と反応するが、湿気があると反応しないのではないかと推定されるに至つた。この考えによれば、UNTERZAUCHER が KOH またはソーダアスベストを毎回更新している理由は、水分の補給にあるということになる。何故ならば、CO₂ のような弱酸を定量的に吸収する能力のある固体の KOH、或いはソーダアスベストは必ず水分を含んでいなければならないことが、三井⁽⁹⁾及び著者⁽¹⁰⁾により同時に確認されているからである。

II. 装 置

装置の見取図は第4報記載の通りである。アスカライト管以後の一酸化炭素定量部を Fig. 1 に拡大して示す

Fig. 1. a: ascalite scrubber, b: water bubbler, c: oxidation furnace, d: silver furnace, e: cap, Asb: asbestos, An: anhydrous acid, Si: silver net roll.

1) アスカライト管: アスカライトを充填する。内容を更新し易いように、磨合せにはグリースを塗り、スプリングで固定する。

2) 給水管: 蒸留水を入れて使用する。蒸留水補給のために前と同様に磨合せをグリースとスプリングで固定する。1) と 2) は一体になっている。

3) ヨード定量管 図に示すように右から、アスベスト—HI₃O₈—アスベストを 8 cm の長さにつめる。アスベストはアンヒドロ ヨード酸 (HI₃O₈) を押えると共に制動栓となる。この HI₃O₈ 部はバイメタル付の長さ 8 cm の炉 (炭水素用ホールグラナート) で加熱する。温度は 105~115° の間で殆ど差を認めない。著者らは 105° に保っている。

管の中央部は同じ長さ 8 cm の炉を用い、450~500° に加熱する。分析をするときは、この部分に長さ 5 cm の巻銀網を挿入するわけである。

上の 2 個の電気炉は約 1 cm の間隔を空けて組立てること、さもないと、HI₃O₈ が過熱されて誤差を生じる。

4) マリョット瓶: 1回の分析に 300 cc の水を使用するから, 大型の方がよい. 水の受器には 300 cc のメスシリンダーを用いる.

5) 附属器具: 巻銀網の冷却台, 及びその電解還元装置は, 硫黄及びハロゲン分析に使用したものと同一である.

III. 試 薬

1) アンヒドロヨード酸 UNTERZAUCHER⁽¹⁾ は, 市販の HIO_3 または I_2O_5 を 60 vol/vol% の熱硝酸から再結する方法を示した. 彼の方法では熱硝酸液を濾過せねばならず, 収量も 10% 位しかなく, 収量を上げるには硝酸液を濃縮せねばならない. 著者は下記の方法を行つて好結果を得た.

市販(武田)の五酸化ヨード(I_2O_5) 50 g を 18 cc の蒸溜水に加熱して溶解する. シロップ状の溶液を熱いうちにガラス フィルターで吸引濾過し, 2 cc の蒸溜水で洗う. 一旦放冷してから(このとき結晶が生じたら水分不足である), 濃硝酸 45 cc を加える. 一旦白濁を生じるが, 攪拌すると均一に混合する. このままでは結晶を生じることはないが, これを煮沸した湯浴上で加熱すると結晶を生じる. 湯浴上で, 一時間加熱を継続した後, 放冷し, ガラス フィルターで濾過し, 68 vol/vol% の硝酸で洗い, しばらく吸引を続けて風乾する. 濾液の受器を交換して, 吸引しつつ結晶を 20 cc のアルコールで洗う. 結晶は風乾後減圧乾燥し, 褐色瓶中に貯蔵する. 収量約 80%. 濾液を濃縮すれば第 2 回目の結晶を得るが, 著者は捨てている. 製品は吸湿性はなく(I_2O_5 は吸湿性), ヨードの分析値はほぼ HI_3O_8 と一致し, 後述の分析値でみるように分析条件での水素との反応は認められない.

2) 巻銀網 25~40 メッシュ, 長さ 5 cm, 硫黄及びハロゲン分析用に使用したものと同一である. 銀網は外見は同じでも能力の劣るものがある. 銀表面の構造の差によるとも考えられるが, そのような銀網を用いると分析値が 0.5% 位低くなる.

IV. 分 析 操 作

試料の採取から, その自動制御式熱分解までは第 1 報⁽¹¹⁾, 第 2 報⁽¹²⁾記載の通りである. 但し, 窒素の流速は 10 cc/分 であり, 試料の熱分解時間は移動炉の自動装置のスイッチを入れてから, 同炉が固定炉に達するまで約 10 分, 移動炉はその位置で更に 5 分加熱を続ける. 移動炉のそのときの温度は 900° であり, 固定炉の温度は終始 1100° である.

移動炉のヒーター電源を断つてから 15 分間追出を行う. その間に次のサンプリングを行ない, また途中で移動炉を後へ戻し, 蓋をあけて放冷させる.

移動炉の自動装置のスイッチを入れてから 30 分, 合計 300 cc の窒素を通したら, 巻銀網を冷却台上にとり出し, 放冷して 15 分後に重量を測定する. その間に次回の試料を反応管に入れ, 反応管に入つた空気を窒素で置換する. 置換に要する窒素量は 150 cc (窒素分析の報告参照⁽¹³⁾). 1 回の分析に要する時間は 45 分である.

巻銀網の取扱は総て硫黄及びハロゲンの分析の場合と同じである. 但し, 同一銀網はヨードの量が約 60 mg に達するまで連続使用する. それ以上も可能かもしれないが, 毎朝還元精製する方が心配ない.

V. 結 果 及 び 考 察

1) ブランク値 第 4 報のブランク測定は本法によつたものである. ブランク値は 60~100 γ I_2 /300 cc N_2 で相当大きい, 同一反応管では連日ほぼ一定値を示す. 故にブランク値としては数日の平均値をとればよい. 但し, ブランク値が割合に大きいから, 窒素の流速と, 分析に要する時間を毎回一定に保つ必要がある.

2) 一般的分析結果: 分析結果を Table 1 に示す. 計算は総てブランク値 (100 γ) を差し引いて行なつた. Table 1 のデータは何回も各種のテストをした後で仕上として行つた数日に亘る連続分析の結果である. この結果から, 酸素分析がほぼ満足のゆく段階に達したといふことができよう.

3) 含硫化合物の分析結果: Table 1 にみるように満足すべき結果を得ている. 本法を実施する前の過去 2 年の各種のテストの結果では含硫化合物の酸素分析結果は常に 0.5~1.5 %理論値より(前後に分析した硫黄を含まない化合物が理論値とほぼ一致しているのに)大きくでいた.

4) 無酸素化合物の分析結果: Table 1 の DDT の分析結果にみるように誤差の範囲で零とみなし得る結果を得た.

5) 特殊試料の分析結果: 予備実験において Vaniline が約 30% 理論値より小さい酸素分析値を示した.

Table 1. Results of Oxygen Analyses.

Sample	mg	I ₂ mg*	found %	calcd. %	Δ %
Sugar	3.461	5.650	51.45	51.42	+0.03
"	3.516	5.770	51.73	"	+0.31
Vaniline	5.733	5.732	31.51	31.55	-0.04
"	4.406	4.416	31.59	"	+0.04
Hippuric acid	5.769	4.920	26.88	26.58	+0.30
"	3.649	3.101	26.79	"	+0.21
Acetanilide	4.683	1.921	12.93	12.84	+0.09
"	2.942	1.213	13.00	"	+0.16
Aspartic acid	4.282	6.591	48.52	48.09	+0.43
"	2.612	3.984	48.08	"	-0.01
Phenacetine	5.608	3.193	17.94	17.85	+0.09
"	3.515	1.966	17.63	"	-0.02
Br-benzoic acid	5.676	2.835	15.74	15.74	±0.00
"	5.058	2.510	15.64	"	-0.10
Br-acetanilide	5.394	1.313	7.67	7.48	+0.19
"	4.687	1.142	7.68	"	+0.20
2,4-Dinitrochlorobenzene	4.611	4.609	31.49	31.06	+0.43
"	4.197	4.204	31.59	"	+0.51
p-Toluenesulfonamide	4.940	2.864	18.27	18.66	-0.39
"	4.307	2.545	18.63	"	-0.03
Sulfathiazole	3.700	1.442	12.28	12.56	-0.28
"	4.167	1.691	12.79	"	+0.23
D. D. T.	6.041	0.024	0.17	0.00	+0.17
"	5.360	0.028	0.16	"	+0.16
Picric acid	5.530	8.784	43.93	48.89	+0.04
"	4.480	6.840	48.12	"	+0.77

* Blank value (100 γ) was subduced from the weight increase of the silver-net-roll.

7) アルカリ管の寿命： アルカリ管のアスカライトは1カ月に1回位で更新する必要がある。寿命がくると1日のうちに朝分析が合つていても夕方迄に誤差が±3%位まで増大する。これはH₂Sのためではない。何故なら給水管に5% CdSO₄を入れておいて含硫化合物を分析しても沈澱を生じない。外見上の色の变化も殆どない。但し全体が乾いた感じになる。

9) 炭素粒の温度： 経験上大多数の試料は炭素粒の温度が1000°内外でも分析できるようである。但し、Picric acidの場合は1100°以上にしないと数%も過小な値を得た。一般に炭素粒の温度を高温にするのはCO₂+C ⇌ 2CO及びH₂O+C ⇌ H₂+COの両反応の平衡を右に偏らすためであると考えられているが、UNTERZAUCHER⁽³⁾が、p-hydroxy benzoic acidの分析結果より1120°という温度を定め、OITAら⁽¹⁵⁾が、50%白金入の炭素を用いれば、炭素粒の温度は900°でよいといったことから考えても、高温は上記の反応の平衡点を決定するために必要なのではなく、或る種の化合物(phenol性OHはその一つであろう)の熱分解の反応温度を速くするために必要なのではないかと推定される。

10) 熱銀網法の考察： 緒言で述べたようにUNTERZAUCHERはLEIPERT法によつてヨードを6倍にして滴定した。そのため、UNTERZAUCHER法の変換係数は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ 1 mg} = 7.50 \text{ cc of } N/50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ \text{or } 1 \text{ cc of } N/50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.133 \text{ mg of O}_2 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

本法によると、変換係数は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ 1 mg} = 3.173 \text{ mg of I}_2 \\ \text{or } \text{I}_2 \text{ 1 mg} = 0.3152 \text{ mg of O}_2 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

故に滴定の誤差を1/50 cc、重量測定誤差を10γとすると、両誤差の結果に影響する程度はほぼ等しくなる。一方分析に要する手間は銀網法の方がはるかに簡単であり、従つて操作上の誤作の入りこむ可能性が少なくなる。

また本法をCO₂-重量法(著者らの第1報、第2報、DUNDY, STEHR⁽⁶⁾及びOITA, CONWAY⁽¹⁵⁾)と比較すると重量、CO₂法では変換係数が(7)の通りで、本法よりやや不利であつた外、吸接管を清拭・秤量する際

$$\left. \begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ 1 mg} = 2.756 \text{ mg of CO}_2 \\ \text{CO}_2 \text{ 1 mg} = 0.3628 \text{ mg of O}_2 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

に吸接管の重量が時間的に変化するために(湿気の侵入による増量、窒素と空気の置換による増量、清拭直後の

本分析では反応管中の空気を窒素で置換するときに反応管の外壁を冷水で冷やしている。一般に揮発性試料の分析をするにはガス置換時に反応管を冷却する必要があると思われる。

吸湿性の試料は特にテストしなかつたが、水分は89%の酸素を含むから、酸素分析用の試料は特に乾燥を完全にし、また一般の試料も秤量後なるべく速く、分析に供すべきであろう。

6) AgIの安定性： 巻銀網を天秤中に放置すれば1晩で10γ以上変化することはない。一般の化学実験室内ではHHal或いはH₂Sにより増量する。室光でAgIが分解することは認められない。

減量など), 吸収管を外してから正確に一定時間で秤量せねばならなかつたが, 本法ではそのような困難がない。

VI. 結 語

炭水素分析と同程度の技術並びに精度をもつて酸素分析を実用化したという著者の目的は本報をもつて一応達成されたと考える。事実, 著者がテストサンプルを分析した結果では炭水素分析よりもむしろ楽であるという印象を受ける。但し, 今後実用化されて各種各様のサンプルを分析した場合にはまた新しい問題が生じるかもしれない。

終りに臨み, 本研究中, 御指導, 御鞭達をいただいた東大の舟橋三郎教授, 京大の三井哲夫教授, また種々御便宜をはかつていただいた松井正直助教授及び宮野真光氏に感謝します。また, 本研究に多大の御援助を与えられた三田村商店の御好意に対しても感謝します。

(1) J. UNTERZAUCHER : <i>Analyst</i> , 77, 584 (1952).	(8) R. HINKEL and R. RAYMOND : <i>Ibid.</i> , 25, 470 (1953).
(2) 落合, 津田 有機微量少量元素分析 (南山堂).	(9) 三井哲夫 : 京大食研報, 12, 1 (1953).
(3) J. UNTERZAUCHER <i>Ber.</i> , 72 B, 392 (1940).	(10) 河野哲郎, 外 分化, 2, 469 (1953).
(4) 河野哲郎, 外 : 農化, 29, 560 (1955).	(11) 河野哲郎, 外 : 農化, 28, 581 (1954).
(5) G. L. STRAGAND and H. W. SAFFORD : <i>Anal. Chem.</i> , 23, 520 (1951).	(12) 河野哲郎, 外 : 農化, 28, 804 (1954).
(6) M. D. DUNDY and E. STEHR : <i>Ibid.</i> , 23, 1408 (1951).	(13) 河野哲郎, 外 分化, 3, 304 (1954).
(7) I. J. OITA and H. S. CONWAY <i>Ibid.</i> , 26, 600 (1954).	(14) 河野哲郎, 外 農化, 4 報.
	(15) I. J. OITA and H. S. CONWAY <i>Anal. Chem.</i> , 26, 600 (1954).
	(16) A. O. MAYLOTT and J. B. LEWIS <i>Ibid.</i> , 22, 1051 (1950).

Summary

Two modifications for the microdetermination of oxygen were proposed. Oxygen in the sample was converted to carbon mono oxide by the usual method, i. e. the pyrolysed products of the sample was passed through a layer of charcoal heated at $1100 \pm 5^\circ$.

1) Carbon monooxide was then oxidized with anhydroiodic acid (HI_3O_8) and the amount of iodine liberated was determined gravimetrically, after it was caught by a silver net roll which was heated at $450 \sim 500^\circ$. The procedure is much simpler than that of UNTERZAUCHER's, yet the conversion factor is as profitable as that of his, i. e. 1 mg iodine corresponds to 0.3152 mg of oxygen, and the results of determinations were satisfactory.

2) It was found that the samples which contained sulfur could be analysed satisfactory when the gas bubbled through water prior to contact with anhydroiodic acid. Hence a water bubbler was equipped between the ascalite scraper and anhydroiodic acid. It was supposed that the moisture might prevent the reaction between anhydroiodic acid and CS_2 or COS.

Note. a) The oxydation furnace and the anhydroiodic acid furnace must be placed 1 cm apart to prevent the overheating of anhydroiodic acid. b) Ascalite scraper must be renewed within a month, otherwise a larger oxygen value would result. c) Anhydroiodic acid is prepared in the following way : Dissolve iodinepentaoxide (I_2O_5) in a little amount of water and filter the solution while it is hot. To the syrup, at room temperature, be added concd. HNO_3 to give a final concentration of 68 vol/vol %, and mixed homogeneously. Heat the solution at 100° . Crystals of anhydroiodic acid would appear gradually. About 80% of the reagent would be recovered in the first crop. The reagent is not hygroscopic and does not react with hydrogen.