以上により水及び炭酸吸収管共ゴム管接続を行うものの間にブランクの差は認められず, 金属針付吸収管との間には差が認められる. なおここに用いた接続ゴム管はパラフィン浸ゴム管である.

結 論 ブランクの大部分は接続ゴム管 (吸収管払拭を行うことを含めて) に起因すること, 従つて夏期におけるブランクは Max Boetius²⁾ の報告と考え合わせて幾分大きくなることが考えられ, ゴム管接続は避けた方がよい. このため金属針付吸収管を使用して秤量中の拡散量を補正すればブランクは殆んど零に出来る.

本研究に対し有益なる御助言を賜つた京大農学部三井教授に感謝の意を表する.

塩野義製薬株式会社研究所

U.D.C. 543.842/843.088

137. 水上 聡, 宮原景吉, 森田ノブ: 炭水素分析に関する知見 (第 3 報)

酸化銅のみ充填せる装置におけるブランクの主要因について その 2

Satosi Mizukami, Keikichi Miyahara, and Nobu Morita: Observations on Carbon and Hydrogen Determination. III.

On Principal Factors for the Blank Value in the Apparatus with Cupper Oxide filled in Microcombustion Tube. (2).

(Research Laboratory, Sionogi & Co., Ltd.)

Further examinations were made for eliminating the large blank values in carbon and hydrogen determination and majority of such values was found to be due to the connecting rubber tubes by cancelling the items on wiping of the absorption tube, which should be avoided as much as possible. The varied stop point of the balance was found to differ during non-loading period and during the determination.

(Received February 13, 1956)

第 2 報 においてブランクの大部分は接続ゴム管 (吸収管払拭を行うことを含めて) からのものであることを述べた. 著者等は更に吸収管払拭からの事項を消却するため*, ブランク測定用吸収管に対応した天秤内放置の吸収管も (金属針付吸収管も含めて) 毎回払拭を行つてその重量変化を比較した.

第 2 報において用いた三種の吸収管について比較する. 天秤の零点移動は毎回 2 組の吸収管の秤量前後に測定し, 秤量値の補正を行つた. Fig. 1~Fig. 3 は精製炉, 固定炉を加熱した時のブランクを示す.

図の実線, 点線, 太線, 細線は第 2 報の通りである. 従つて点線は天秤内の拡散量 (実験は 1 時間費した) を示す. これらの図を見るとゴム接続を行つたものは実線が点線の上に位置し, 金属針付吸収管ではこれが上下に変動している. これらの実験値の平均値及び分散を Table I に示す.

Table I. Mean and Variance of the Blank

Expt. No.	Tube type	No. of expt.	Blank (γ)	Increase in the balance (open end) (γ)	Difference (γ)	Blank (δ)	Increase in the balance (open end) (δ)	Variance ratio
1	Pregl { H ₂ O tube	11	27.6	6.9	20.7	6.3	6.3	1.00
	CO ₂ "	"	24.2	8.5	15.7	8.5	8.4	1.02
2	Hozumi { H ₂ O "	"	31.6	5.9	25.7	9.4	10.2	1.18
	CO ₂ "	"	23.2	5.7	17.5	6.2	4.4	1.99
3	Mitsui { H ₂ O "	"	9.1	8.8	0.3	9.5	10.8	1.29
	CO ₂ "	"	8.5	4.3	4.2	9.5	6.8	1.95

Table 中の天秤内放置増量は 30 分当りのもの (実験は 1 時間) を示す. 分散比はすべて 5%, 水準 2.97 より小さい. 従つてブランクの母分散とこれに対応する天秤内放置増量の母分散とに差は認められない. これはすべ

* 水上, 宮原, 森田: 第 6 回元素分析懇談会にて討論 (1955).

Fig. 1. Pregl Tube Blank
Preheater, Stationary Furnace: Heat

Fig. 2. Hozumi Tube Blank
Preheater, Stationary Furnace: Heat

Fig. 3. Mitsui Tube Blank
Preheater, Stationary Furnace: Heat

ての吸収管に払拭を施行したためで, 対応せる一方を払拭しない時は両者間の母分散に差が認められる (第 2 報) ことが起り易い. これらのことより吸収管払拭はなるべく避けた方がよいようにおもう.

平均値の差の検定

1) 水吸収管について

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Pregl	11	10	20.7	406.6	40.66	2.22	2.97
Mitsui	"	"	0.3	903.0	90.30		

$$\omega^2 = (S_{w1}^2 - S_{w2}^2) / (M + N - 2)$$

$$F_0 = \{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / \omega^2\} \{M \cdot N / (M + N)\} = 34.96 > 4.35 = F_{.05}$$

差は有意なり

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Hozumi	11	10	25.7	892.9	89.29	1.01	2.97
Mitsui	"	"	0.3	903.0	90.30		

$$F_0 = 39.52 > 4.35 = F_{.05}$$

差は有意なり

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Pregl	11	10	20.7	406.6	40.66	2.20	2.97
Hozumi	"	"	25.7	892.9	89.27		

$$F_0 = 2.12 < 4.35 = F_{.05}$$

差は有意でない

2) 炭酸吸収管について

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Pregl	11	10	15.7	723.7	72.37	1.27	2.97
Mitsui	"	"	4.2	916.8	91.68		

$$F_0 = 8.87 > 4.35 = F_{.05}$$

差は有意なり

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Hozumi	11	10	17.5	393.7	39.37	2.33	2.97
Mitsui	"	"	4.2	916.8	91.68		

$$F_0 = 14.85 > 4.35 = F_{.05}$$

差は有意なり

	No. of expt.	d. f.	Mean	S_w^2	$s^2 = S_w^2/d. f.$	Variance ratio	$t_{.05}$
Pregl	11	10	15.7	723.7	72.37	1.84	2.97
Hozumi	"	"	17.5	393.7	39.37		

$$F_0 = 0.32 < 4.35 = F_{.05}$$

差は有意でない

以上により水吸収管, 炭酸吸収管共ゴム接続を行うものの間にブランクの差はなく, 金属針付吸収管との間に差があることがわかる.

結 論 ブランクの大部分は接続ゴム管からのものであること, 吸収管払拭はなるべく避けた方がよいことがわかった. なお天秤の「静止点のバラツキ」は無荷重の時と分析実施中の吸収管秤量時とで大いに異なることが判つた.

本研究に対し有益な御助言を賜つた京大農学部三井教授に感謝の意を表する. なお実験値の検定に際し種々協力を惜まれなかつた当工場技術課安田正純氏の御厚意を深謝する.

塩野義製薬株式会社研究所