

から採取したもので, かなりの偏析のあることが分かる. 全分析所要時間は (1~1.5) 時間であった.

終わりに, 試料を提供していただいた日本碍子株式会社 (沖修一郎氏) 及び合金作製の便宜をはかっていただいた名古屋大学工学部金属工学教室篠田武雄氏に感謝致します.

(1974年11月, 本会第23年会, 1975年4月,
日本化学会第32春季年会において一部発表)

文 献

- 1) H. Kawaguchi, T. Sakamoto, A. Mizuike: *Talanta*, **20**, 321 (1973).
- 2) 河口広司, 坂本武志, 吉田雄次, 水池 敦: 本誌, **22**, 1434 (1973).
- 3) R. M. Dagnall, T. S. West, P. Whitehead: *Analyst*, **98**, 647 (1973).
- 4) W. Snellman, T. C. Rains, K. W. Yee, H. D. Cook, O. Menis: *Anal. Chem.*, **42**, 394 (1970).
- 5) R. N. Hager, Jr.: *ibid.*, **45**, 1131A (1973).
- 6) W. R. Wolf, M. L. Taylor, B. M. Hughes, T. O. Tiernan, R. E. Sievers: *ibid.*, **44**, 616 (1972).
- 7) M. L. Taylor, E. L. Arnold: *ibid.*, **43**, 1328 (1971).

☆

Gas chromatography of traces of beryllium using the microwave plasma detector. Takeshi SAKAMOTO, Masashi OKADA, Hiroshi KAWAGUCHI and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

A sensitive and rapid method has been developed for the determination of picogram quantities of beryllium.

Beryllium was converted to its trifluoroacetylacetonate (TFA) chelate and separated on a glass column (90 cm × 3 mm i.d.) packed with 0.5% SE-30 on glass beads {(60~80) mesh} at 130°C, with argon containing 0.05% TFA vapor as carrier gas. Spectra were excited in the plasma of a low-wattage 2450 MHz electrodeless discharge at atmospheric pressure, and the Be I 234.9 nm line was monitored. To eliminate the high background emission due to argon and chloroform used as solvent, a quartz plate vibrating at 108.8 Hz was mounted behind the entrance slit of a monochromator, and a lock-in amplifier was tuned to twice the frequency of the vibration. The chromatographic peak height was proportional to the beryllium quantity over the range (0.002~1) ng, with an error of 5% at 0.1 ng. The lower limit of detection was 0.001 ng of beryllium (0.03 ng with a mechanical disk chopper and a lock-in amplifier, and 0.1 ng with a DC amplifier). The proposed method was applied to the determination of beryllium at the low ppm level in samples of aluminum metal and aluminum-magnesium alloy. A sample {(20~40) mg} was dissolved in hydrochloric acid and beryllium was extracted with 2 ml of 0.1 M TFA in chloroform at pH 6.5 in the presence of EDTA to mask aluminum. A 1 μl aliquot of the organic phase was then injected into the gas chromatograph. A determination required (1~1.5) hrs.

(Received Oct. 1, 1975)

Keywords

Beryllium trifluoroacetylacetonate
Gas chromatography
Microwave plasma detector

インジゴカルミンによる低濃度溶存酸素の吸光光度定量

水庭文雄*, 酒井 馨**, 海野竜男*, 菅原 寧*

(1975年7月24日受理)

脱気水のような極めて低濃度の溶存酸素をインジゴカルミンで発色させ, 吸光度を測定して定量する方法を検討した.

555 nm における吸光度は溶存酸素濃度と比例し, 試料水温度 35°C 以下で安定であった. 定量範囲は 0~80 ppb で繰り返し分析の標準偏差は 3.4 ppb で 0.54 ppb, 50 ppb で 1.2 ppb であった. 検量線の作成に当たって酸素の添加量は, 試料水を電解セルに通し電流値と流量から求めた.

本法を火力発電プラントのボイラー給水及び原子力発電プラントの冷却水の溶存酸素の測定に適用し, ウィンクラー電流滴定法と比較した結果, 両者は良く一致した.

* 株式会社日立製作所日立研究所: 茨城県日立市久慈町 4026

** 株式会社日立製作所計測器事業部: 東京都港区芝西久保桜川町 2

1 緒 言

高圧ボイラーの給水や原子力発電プラントの冷却水中の溶存酸素は材料の腐食を防止するため極めて低く保たれる。その濃度はプラントの種類によって異なるが、通常 0~30 ppb である。この測定方法は従来、JIS のウインクラ法¹⁾によるか、あるいは簡易的に目視によるインジゴカルミン比色法²⁾が用いられてきた。

前者は試料水採取後、溶存酸素の固定並びに滴定など操作が繁雑であり、特に低濃度では熟練を要する。一方後者は試料水採取後、発色試薬 1 種を添加するだけで直ちに標準色と比較すれば良く極めて迅速であるが、肉眼で判定するため各種分析法に対する偏りや試薬添加量によって色調が変化するなどの問題があり正確な測定は期待できなかった。

Buchoff ら^{3)~4)}の報告ではインジゴカルミン溶液で発色後、吸光度を測定する方法の可能性を示しているがセルが特殊であり一般性に欠けること、定量範囲と精度の関係、発色試薬添加量と定量範囲の関係などが明確でないため実用化には若干問題があった。

著者らは、試料水採取容器を吸光度測定セルとして用いるセルホルダーを考案し、更に溶存酸素の標準液を作製するための電解セルを試作して溶存酸素と吸光度の定量的な関係並びに測定精度など詳細に検討した。又、本分析法を実プラントに適用し、合わせてウインクラ電流滴定法との比較を行ったところ、両者は良く一致したので報告する。

2 実験方法

2.1 装置

試料採取容器は JIS B 8224 の解説に記載されている酸素比色法の試料採取容器と同じものを使用し、この容器が比色用セルとして使えるように Fig. 1 に示したセルホルダーを試作した。吸光度計は日立 139 型を用いた。

2.2 試薬

インジゴカルミン溶液：インジゴカルミン 0.12 g とブドウ糖 0.8 g を水 10 ml に溶かし、これにグリセリン 150 ml を加えて混合した。

水酸化カリウム溶液：水酸化カリウム 37.5 g を水 100 ml に溶かした。

酸素発色液：インジゴカルミン溶液 40 ml と水酸化カリウム溶液 10 ml を混合し完全にオレンジ色になってから使用した。

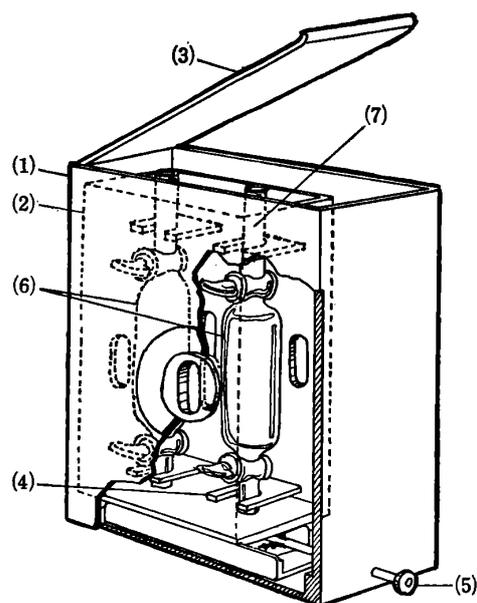


Fig. 1 Absorption cell holder

(1) Case; (2) Cell holder; (3) Cover; (4) Cell setting board; (5) Cell slider knob; (6) Absorption cell; (7) Reagent inlet

3 結果と考察

3.1 吸収特性

インジゴカルミン発色試薬は添加後直ちに発色するが、溶存酸素を含まないとき黄色で、酸素量の増加に伴い赤色から紫、青、緑色と色調が変化する。この吸収特性は、Fig. 2 に示すように、試薬自身の吸収が 415nm

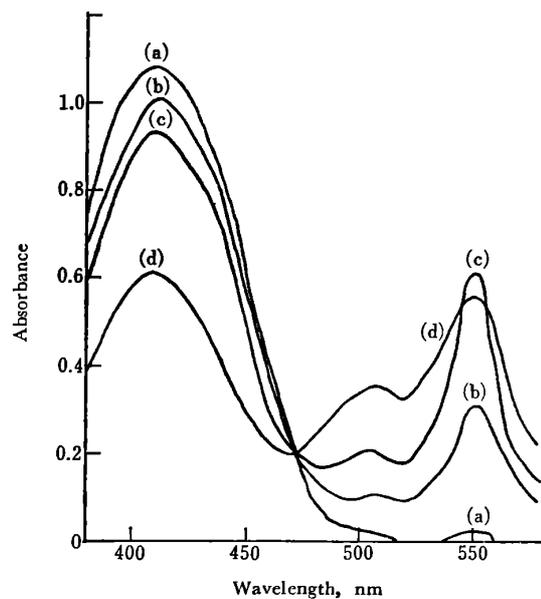


Fig. 2 Absorption spectra

O₂ concentration : (a) 2 ppb, (b) 38 ppb, (c) 70 ppb, (d) 150 ppb; Temp. : 25°C; Volume of reagent added : 2 ml

にあり, 溶存酸素に基づく吸収はまず 510nm 及び 555 nm に表れ, 酸素濃度が低いとき吸光度は酸素濃度に比例する. 色調が紫色を呈するようになると Fig. 3 に示したように 610nm 付近で吸収を示すようになり, 酸素濃度が高くなるに従って吸光度は増大するが, このとき 555nm における吸光度はしだいに低下する.

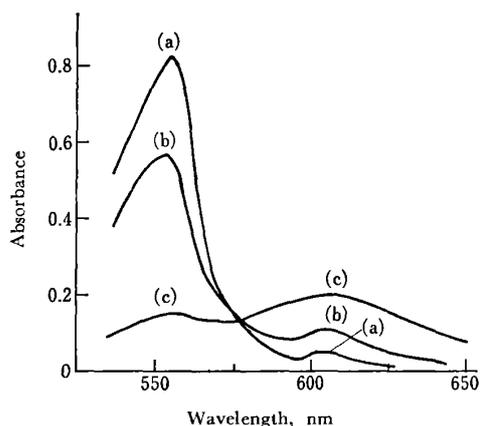


Fig. 3 Absorption spectra

O₂ concentration : (a) 100 ppb, (b) 150 ppb, (c) 200 ppb; Temp. : 25°C; Volume of reagent added : 2 ml

470nm と 575nm 付近に等吸収点が存在するが, このことはインジゴカルミンの化学種が, 酸素と反応してある一つの型から他の一つの型へと移行しているものと考えられる. なお, 同一酸素濃度に対する吸光度が一致していないデータもあるが, これは, 3.2 項で述べるように試薬調製後の経過時間の相違によるものである. 溶存酸素濃度の変化による色調の変化はそれぞれの吸収位置における吸収強度の高低の組み合わせによるものであり, 吸収波長に変化はない.

3.2 呈色の安定性

試料水に酸素発色試薬を添加した後の放置時間と吸光度の関係を調べた. 試料水採取時の水温を 15°C, 35°C, 45°C とし, 555nm における呈色の安定性を調べた結果, Fig. 4 に示すように, 45°C では試薬添加直後から急激に吸光度は減少した. 35°C 以下では 30 分以上安定であり, 15°C では酸素濃度 4 ppb の場合 120 分間は一定の吸光度であった.

波長 610nm における吸光度は, Fig. 5 に示したように試料水温度 20°C で, 発色後約 5 分を過ぎると急激に減少した. 又, 610nm に吸収が表れる酸素濃度は, 発色試薬の添加量あるいは, 試薬調製後の経過時間によっても変わり一定ではない. 発色試薬は時間の経過とともに

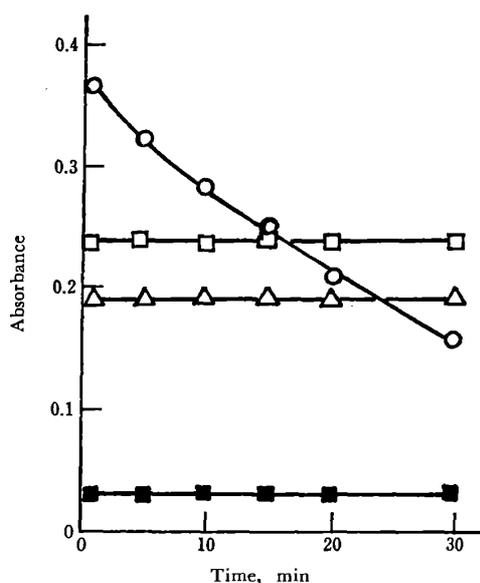


Fig. 4 Effects of standing times and temperatures on absorbances

Wavelength : 555 nm; Volume of reagent added : 2 ml ;
—○— O₂ 60 ppb, 45°C; —△— O₂ 20 ppb, 35°C ;
—□— O₂ 25 ppb, 15°C; —■— O₂ 4 ppb, 15°C

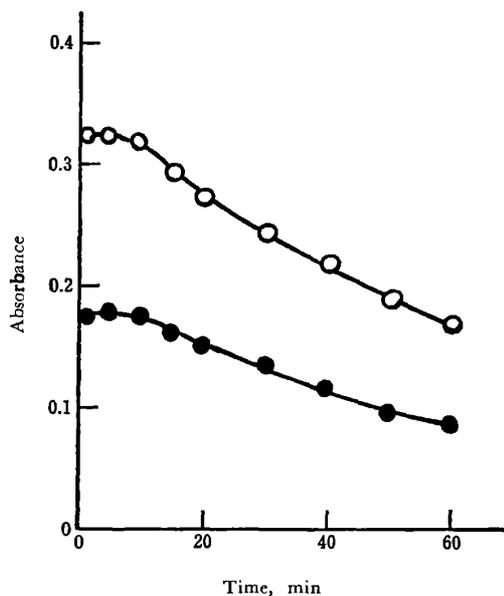


Fig. 5 Effect of standing times on absorbances at 610nm

O₂ concentration : ○ 350 ppb, ● 240 ppb; Temp. : 25°C; Volume of reagent added : 2 ml

に劣化していき, 試薬濃度の減少と同じように作用する. そのため, 添加量の少ないとき, あるいは, 試薬調製後, 長時間経過したものを添加したときはインジゴカルミンと酸素の混合モル比がある一定の割合をこえるため, 低い酸素濃度でも 610nm に吸収が現れ, 555nm の

吸光度は低下する。添加量が少ないときは低い酸素濃度でも吸収が現れる。従って、610nm における酸素の吸光度法による精密な定量は困難である。

3.3 検量線

十分に脱気して溶存酸素を除いた水を Fig. 6 に示したように流路を2分し、一方に空試験用の試料採取容器を、他の一方は流量計及び電解セルを通した後に試料採取容器を接続し、電解セルに電流を流して任意量の酸素を発生させた。両者を同時に取り外し発色試薬を加え、それぞれの吸光度の差と、ファラデーの法則と流量から求めた酸素濃度の関係を求めた。

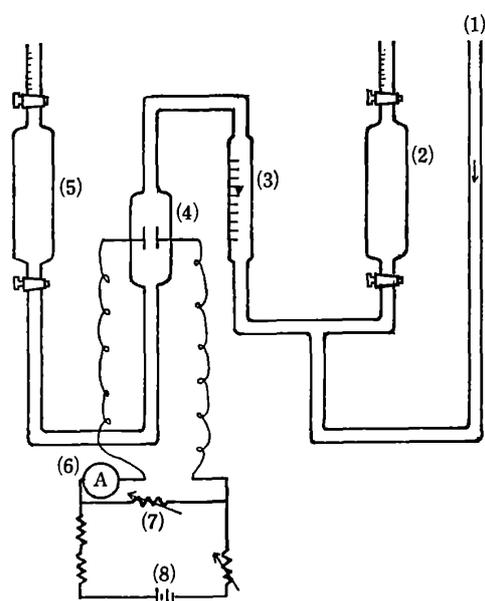


Fig. 6 Schematic diagram of a apparatus adding oxygen

(1) Sample water inlet; (2) Sampling vessel for blank test; (3) Flow meter; (4) Electrolytic cell; (5) Sampling vessel; (6) Micro ammeter; (7) Variable resistance; (8) Layer built cell

電解セルを流れる電流を抵抗Rによって変え、酸素濃度を段階的に加え、それぞれの酸素濃度について発色試薬を0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml ずつ加えたときの555nm における溶存酸素濃度と吸光度の関係を Fig. 7 に示す。

検量線は発色試薬の添加量にかかわらず一定のこう配であり原点を通る。ただし、直線の範囲は発色試薬の添加量が多いほど広く、30°C 以下で2 ml の添加では溶存酸素80 ppb まで定量できる。なお検量線が直線を示す領域では発色試薬調整後長時間を経過したものについては狭くなる傾向があり、この範囲を越える酸素濃度では610nm に吸収が現れるようになる。

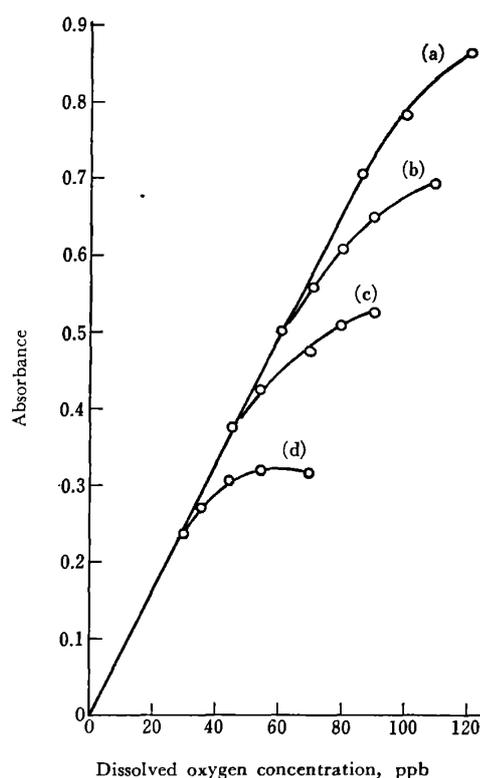


Fig. 7 Calibration curve for dissolved oxygen determination

Wavelength : 555 nm; Volume of reagent added : (a) 2.0 ml, (b) 1.5 ml, (c) 1.0 ml, (d) 0.5 ml

3.4 分析操作と定量精度

試料採取容器の下部より試料水を導入してあふれさせ採取量の約1.5倍通水した後両端のコックを閉じこれを検水とする。試薬注入口の水を除いた後発色液を満たし発色液内に生じた赤色が完全に消失するまで放置した後上部のコックを開き、次いで下部のコックを調節しながら2.0 ml を添加する。両端のコックを閉じ十分振り混ぜてから波長555nm における吸収度を水を対照として測定し検量線から酸素濃度を求める。

十分に脱気した水に Fig. 6 の方法で酸素を添加し、上の操作で測定した繰り返し分析の精度を Table 1 に示す。標準偏差は、溶存酸素3.4 ppb で0.54 ppb, 13 ppb で1.07 ppb, 50 ppb で1.22 ppb であった。

3.5 吸光度法とウィンクラー電流滴定法の比較

本法とウィンクラー電流滴定法を用い、同時に採取した検水について比較した。試料水はA火力発電プラント並びにB原子力発電プラント(BWR)の復水及び給水である。比較結果を Fig. 8 に示す。

Aプラントは給水をアンモニアで処理しpH 8.5~9.0 に保ちヒドラジンを加えてあり、Bプラントは中性

Table 1 Reproducibility

Run	Dissolved oxygen (ppb)					
	Added		found		Added found	
1	3.5	3	13	13	50	50
2		3		12		48
3		4		13		52
4		4		15		50
5		3		12		50
6		4		13		51
7		3		14		50
\bar{x}		3.4		13.1		50.1
\sqrt{v}		0.54		1.07		1.22
c. v. (%)		15.7		8.1		2.4

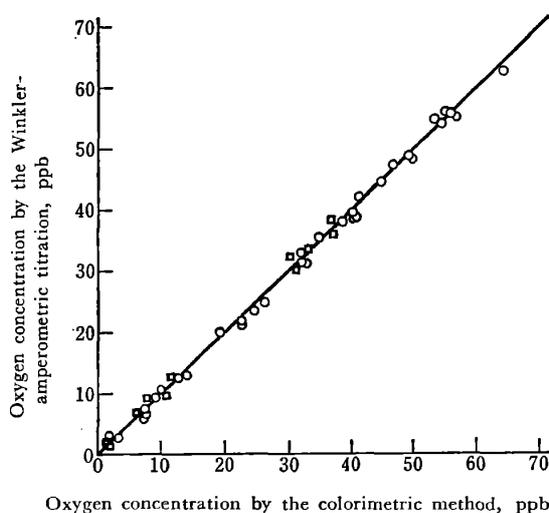


Fig. 8 Comparison of the colorimetric method with the Winkler method

○ Feedwater for high-pressure boiler; □ Coolant for atomic power plant (BWR)

の水である。このように本法は広く脱気水中の微量酸素の測定に実用できる。

4 結 言

脱気水のような水中の微量溶存酸素を迅速にしかも高精度で定量する目的でインジゴカルミン発色-吸光光度法の検討を行った。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 555nm における吸光度は溶存酸素濃度に比例しその範囲は発色試薬の添加量によって異なるが、本法によれば 0~80 ppb である。

(2) 発色試薬は 555nm において全く吸収を示さず検量線は原点を通るので、検量線が直線を示す範囲内では添加量に影響されない。

(3) 測定精度は溶存酸素 3.4 ppb で 1 ppb 以下の誤差である。

(4) 実プラントでウィンクラー電流滴定法と同時分析した結果、良く一致する値が得られた。

なお、検量線は脱気水を電解して酸素を定量的に発生させ吸光度との関係を求める方法で作成した。

終わりに、本研究を行うに当たり適切な御助言並びに御協力をいただいた東京電力園部武尚氏、中国電力松島雍憲氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) JIS B 8224 (1969).
- 2) L. B. Buchoff, N. M. Ingber, G. H. Brady: *Anal. Chem.*, **27**, 1401 (1955).
- 3) W. F. Loomis: *ibid.*, **26**, 402 (1954).
- 4) W. F. Loomis: *ibid.*, **28**, 1347 (1956).

☆

Spectrophotometric determination of dissolved oxygen in water with indigo carmine. Fumio MIZUNIWA*, Kaoru SAKAI**, Tatsuo UMINO* and Yasushi SUGAWARA* (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki; **Instrument Div., Hitachi, Ltd., 2, Sakuragawa-cho, Shiba-nishikubo, Minato-ku, Tokyo)

An analytical method of a small amount of dissolved oxygen in deaerated water has been established by measuring the color development between oxygen and indigo carmine. Ordinarily the color produced by the reaction of oxygen with reagent is compared with the standard colors by eye. Although very rapid and sensitive, this method is not accurate. This paper describes the results obtained by spectrophotometric studies, and the application to the determination of oxygen dissolved in the feed water of a high pressure boiler or an atomic power plant (BWR).

The analytical procedure is as follows. After taking a sample water in a sampling vessel, a reagent in a buret of the vessel is introduced into the vessel by opening a cock. After developing a color, the absorbance was measured with a Hitachi spectrophotometer (model 139) by setting a special cell holder.

The absorption wavelength of the oxidized indigo carmine are 510, 555 and 610 nm. The most suitable wavelength to determine a small amount of oxygen is 555 nm. To prepare a calibration curve, known amounts of oxygen were added by electrolyzing the sample water. A linear calibration curve was obtained within a range of less than 80 ppb oxygen. The coefficients of variation were 15.7, 8.1 and 2.4 for 3.5, 13 and 50 ppb oxygen, respectively.

The analytical values obtained from the feed water in a power plant were in good agreement with those obtained by Winkler-ampereometry (JIS B 8224).

(Received July 24, 1975)

Keywords

Indigocarmin

Spectrophotometry

Trace dissolved oxygen