

range 10 nM to 250 nM was better than (4~2)% for peak current (I_p), 1% for peak potential (E_p), and 5% for half-peak width (W_p). The data-processing times for approximate and fitting methods were (20~30)s/peak and (1~2)min/peak, respectively.

(Received Oct. 6, 1982)

Keyword phrases

differential pulse anodic stripping voltammetry of zinc, cadmium, lead ions; microcomputer-controlled electroanalytical system; data processing with micro-computer.

水の密度の多項式近似と測容器の補正值表の作成

成澤 芳男[Ⓔ], 中埜 邦夫*

(1982年7月19日受理)

容量分析において最も基本的な事からの一つである計量器の容積を検査する場合、現在用いられている補正值表は軟質ガラスの膨張係数と黄銅製分銅の密度を用いて求めたものであるため実状に添っていない。又 SI 単位による体積の定義が変更になったにもかかわらず利用された水の密度データはそのことが考慮されていない。従って測容器の補正值を現状に合うように再計算しなければならない。0°C~30.5°C までの 0.5°C 刻みの水の密度データを用い最小二乗法による多項式近似を行い、0°C 以上の任意の温度における水の密度を求める多項式を算出した。任意の温度の水の密度を小数点以下 6 けたまで求めるのに 5 次の多項式を用いて近似すれば十分であることを確認した。得られた近似多項式を用い、測容器の検査に用いる値正値を計算した。又任意の温度で溶液調製を行ったとき、標準温度での容積に換算するための補正值の計算も行った。

1 緒 言

質量を測って体積を求める測容器の検査は、温度によって体積が変わるので、測容器は標準温度を定めて、その温度における当該測容器の正確な体積を測定しなくてはならない。補正值表には標準温度を 15°C にとったもの¹⁾、20°C にとったもの²⁾³⁾がある。わが国はじめ多くの国で現在は標準温度として 20°C を採用しており、その補正值表が利用されている。しかし計算に用いたガラスの膨張係数や分銅の密度の値は材質の変化に伴い現状に合わなくなっている。又 1964 年第 12 回国際度量衡総会で体積の単位としてリットルの古い定義** (1 l = 1000.028 cm³) は廃止され、1 dm³ が使われるようになり、水の密度の最新のデータ⁴⁾ は新しい単位に従って数値が変更されている。従って分析化学の研究・教育上、測容器の補正值表を利用する際は必要に応じて計算し直さなければならない。このようなことは大変煩わしいこ

とである。そこで著者らは任意の温度における水の密度を最小二乗法による多項式近似で計算することができれば補正值を求めることができると考え、多項式近似の検討を行った。多項式のパラメーターを求めるには n 元の連立一次方程式を解く必要があり、そのために Gauss の消去法⁵⁾を用いた。一般に多項式近似は次数が高くなると正確度が増すと考えられるが、高次項の演算誤差が増すので、必要以上の高次の多項式近似は逆に精度が悪くなる。

最近の測容器に用いられているガラスの材質は膨張係数の大きい軟質ガラスに比べて 3 分の 1 程度の膨張係数をもつ硬質ガラス {体膨張係数 (0.000009~0.000011) K⁻¹} であり、又ひょう量に用いる分銅は従来の黄銅製分銅ではなくステンレス鋼製 (比重 8.0) である。従ってガラスの体膨張係数として 0.000010 K⁻¹、分銅の密度として 8.0 g cm⁻³ を用い、又空気の密度として 20°C、760 mmHg における相対湿度 50% の湿潤空気の値 0.001199 g cm⁻³⁶⁾ を用いて計算した。

更に、任意の温度で測容器を用いて溶液調製を行い、標準温度における容積に換算する場合もガラスの膨張係数が関係するので、その補正值も計算し直す必要がある。

* 立教大学理学部化学教室：東京都豊島区西池袋 3-34-1

** リットル L (1 L = 1 dm³) は非 SI 単位であるが使用が認められている。

2 計算結果と考察

任意の温度における水の密度を求めるために、0°C～30.5°Cまでの0.5°C刻みのデータ⁴⁾を用い、最小二乗法による多項式近似⁷⁾にて多項式の各係数及び定数項を求めた。計算はSORD M23 mark IIIを用い、すべ

て高精度演算を行い、結果をTable 1に示す。4次の多項式で近似した場合、水の密度データ⁴⁾と小数点6けた目で±1の誤差を示したが、5次及び6次の多項式で近似した場合は小数点以下6けた目までは完全に一致した。この点を確認するためにUNIVAC 1100/21(立教大学コンピューターセンター設置)の大型電子計算機

Table 1 Parameters of n th-order polynomials†

a_k	n		
	4	5	6
a_0	0.999 840 297 798 303	0.999 839 730 846 368	0.999 839 618 971 123
a_1	0.000 067 245 734 310	0.000 067 874 684 972	0.000 068 058 259 624
a_2	-0.000 008 938 784 227	-0.000 009 087 842 586	-0.000 009 150 967 508
a_3	0.000 000 086 588 312	0.000 000 099 775 503	0.000 000 108 215 444
a_4	-0.000 000 000 620 724	-0.000 000 001 109 039	-0.000 000 001 632 258
a_5		0.000 000 000 006 404	0.000 000 000 021 546
a_6			-0.000 000 000 000 166

† n th-order polynomial: $P_n(x_k) = a_n x_k^n + \dots + a_1 x_k + a_0$

Table 2 Correction values (mg) for calibrating 1 dm³-measuring flask

Temp. (°C)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
5.0	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1241	1242	1244	1246
6.0	1248	1250	1252	1255	1258	1260	1263	1266	1270	1273
7.0	1277	1280	1284	1288	1292	1297	1301	1306	1310	1315
8.0	1320	1325	1330	1336	1341	1347	1353	1359	1365	1371
9.0	1378	1384	1391	1398	1404	1412	1419	1426	1434	1441
10.0	1449	1457	1465	1473	1481	1490	1498	1507	1516	1525
11.0	1534	1543	1552	1562	1571	1581	1591	1601	1611	1621
12.0	1631	1642	1652	1663	1674	1685	1696	1707	1719	1730
13.0	1742	1754	1765	1777	1789	1802	1814	1827	1839	1852
14.0	1865	1878	1891	1904	1917	1931	1944	1958	1972	1985
15.0	2000	2014	2028	2042	2057	2071	2086	2101	2116	2131
16.0	2146	2161	2177	2192	2208	2224	2240	2256	2272	2288
17.0	2304	2321	2337	2354	2371	2388	2405	2422	2439	2456
18.0	2474	2491	2509	2527	2544	2562	2580	2599	2617	2635
19.0	2654	2673	2691	2710	2729	2748	2767	2787	2806	2825
20.0	2845	2865	2884	2904	2924	2944	2965	2985	3005	3026
21.0	3047	3067	3088	3109	3130	3151	3172	3194	3215	3237
22.0	3258	3280	3302	3324	3346	3368	3390	3413	3435	3458
23.0	3480	3503	3526	3549	3572	3595	3618	3642	3665	3688
24.0	3712	3736	3760	3784	3808	3832	3856	3880	3905	3929
25.0	3954	3978	4003	4028	4053	4078	4103	4128	4154	4179
26.0	4205	4230	4256	4282	4308	4334	4360	4386	4412	4439
27.0	4465	4492	4518	4545	4572	4599	4626	4653	4680	4707
28.0	4735	4762	4790	4817	4845	4873	4901	4929	4957	4985
29.0	5013	5042	5070	5099	5127	5156	5185	5214	5243	5272
30.0	5301	5330	5360	5389	5419	5448	5478	5508	5537	5567
31.0	5597	5627	5658	5688	5718	5749	5779	5810	5841	5871
32.0	5902	5933	5964	5995	6027	6058	6089	6121	6152	6184
33.0	6216	6247	6279	6311	6343	6375	6408	6440	6472	6505
34.0	6537	6570	6603	6635	6668	6701	6734	6767	6801	6834
35.0	6867	6901	6934	6968	7001	7035	7069	7103	7137	7171
36.0	7205	7239	7274	7308	7343	7377	7412	7446	7481	7516
37.0	7551	7586	7621	7656	7692	7727	7762	7798	7833	7869
38.0	7905	7940	7976	8012	8048	8084	8120	8157	8193	8229
39.0	8266	8302	8339	8376	8412	8449	8486	8523	8560	8597

To the above value add ± 4.0 mg at each $\pm 1^\circ\text{C}$ of an ambient temperature and add ± 1.3 mg at each ± 1 mmHg of an atmospheric pressure.

を用い, 倍精度演算により同様の計算を行い, 両者による水の密度の計算値が小数点以下6けた目までは完全に一致することを確認した. 従って測容器補正のための水の密度を求める近似多項式としては, Table 1 に示す5次の多項式で十分であることが分かった.

次に測容器の補正值を計算するために次式を用いた.

$$W = V_{20} \{1 + \alpha(t - 20)\} d_t / \left\{1 + \rho \left(\frac{1}{d_t} - \frac{1}{d}\right)\right\}$$

..... (1)

$$P = (1000.00 - W) \times 1000 \quad \text{..... (2)}$$

ここで V_{20} : 20 °C の測容器の容積 (ここでは 1000 cm³), α : ガラスの体膨張係数 (0.000010), d_t : t °C の水の密度, ρ : 空気の密度 (0.001199)⁶⁾, d : 分銅の密度 (8.0)⁸⁾, W : 水の重量 (g), P : 補正值 (mg) である.

計算の結果得られた測容器の補正值を Table 2 に示す.

誤差の伝ばについては, 空気の密度, ガラスの膨張係数, 分銅の密度について次の関係を用いて検討した.

すなわち式 (2) の P を各変数で偏微分し, 次の各値 $\Delta\rho(\partial P/\partial\rho)$, $\Delta\alpha(\partial P/\partial\alpha)$, $\Delta d(\partial P/\partial d)$ を与えられた $\Delta\rho$, $\Delta\alpha$, Δd について計算した. その結果, 空気の密度に関しては, $\Delta\rho = \pm 0.000001$ (約 0.08 %) につき ± 0.9 mg, 分銅の密度に関しては, $\Delta d = \pm 0.01$ (約 0.12 %) につき ± 0.2 mg を表の補正值に加えればよいことが分かった. 又ガラスの膨張係数については, 誤差は $(20 - t)$ に比例し, $\Delta\alpha = 0.0000001$ (1 %) の増加につき 5 °C での +1.5 mg から 40 °C での -2.0 mg まで直線的に変化することが分かった (20 °C で 0 である).

最後に, 標準温度 20 °C で 1000 cm³ の容積を有する測容器を用いて任意の温度にて溶液調製を行ったとき補正すべき容積 V (cm³) は次式により計算した.

$$V = V_{20} \left[\{1 + \alpha(t - 20)\} \times \frac{d_t}{d_{20}} - 1 \right] \quad \text{..... (3)}$$

ここで d_{20} は 20 °C における水の密度である. 計算の結果を Table 3 に示す.

5 結 言

実際の分析あるいは学生実験における測容器の補正で用いる補正值表は, 現在ガラス容器の材質や使用している分銅の材質が変化しているにもかかわらず, 従来のものが使用されている. この点本報に掲げた補正值表は実用に十分供しうると考える. 又今後用いられる器具など

Table 3 Correction values for converting the volume (1 dm³) at an arbitrary temperature to the volume of the standard temperature (20 °C)

Temp. (°C)	Correction (cm ³)	Temp. (°C)	Correction (cm ³)
5	+1.61	23	-0.63
6	+1.60	24	-0.86
7	+1.57	25	-1.10
8	+1.53	26	-1.35
9	+1.47	27	-1.61
10	+1.40	28	-1.88
11	+1.31	29	-2.15
12	+1.22	30	-2.44
13	+1.11	31	-2.73
14	+0.98	32	-3.03
15	+0.85	33	-3.34
16	+0.70	34	-3.65
17	+0.54	35	-3.97
18	+0.37	36	-4.30
19	+0.19	37	-4.64
20	0.00	38	-4.98
21	-0.20	39	-5.33
22	-0.41		

の材質の変化があつて, 数値が変更される場合でも補正值を容易に計算することができる.

文 献

- 1) 木村健二郎: “無機定量分析”, p. 27 (1960), (共立出版).
- 2) 日本化学会編: “化学便覧”, p. 1073 (1958); “化学便覧”, 基礎編, p. 1288 (1966), (丸善).
- 3) 日本化学会編: “分析化学 [II]”, 新実験化学講座 9, p. 172 (1977), (丸善).
- 4) K. Schäfer, G. Beggerow: “Landolt-Börnstein”, 6 Aufl., II Band, 1Tl, s. 36 (1971), (Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York).
- 5) 戸川隼人: “計算機のための数値計算”, p. 18 (1980), (サイエンス社).
- 6) 日本化学会編: “化学便覧”, 基礎編 II, p. 668 (1975), (丸善).
- 7) 文献 5), p. 40.
- 8) 日本化学会編: “化学便覧”, p. 1917 (1958), (丸善).

☆

Polynomial approximation for water density and tabulation of correction values for volume of measuring flasks. Yoshio NARUSAWA and Kunio NAKANO (Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University, 3-34-1, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo)

Correction for measuring flasks is one of the most essentials in volumetric method of analysis and the correction values were recalculated so as to match the present situation, because they were obtained from data of thermal expansion coefficient of soft glass and density of a balance weight of brass. With data of densities of water from 0 °C to 30.5 °C with incre-

ment of 0.5° , polynomial approximation method with least squares was performed and the polynomial equation for evaluating density of water at desired temperature above 0°C was determined from simultaneous linear equations. In order to solve the matrix in the least squares method, Gaussian elimination method was applied. It was found that the fifth-order polynomial was sufficient to be used in the calculation. Using these parameters, correction values used in calibrating the volume of measuring flask were calculated, and the correction values for converting the volume at an arbitrary temperature to

the volume at the standard temperature (20°C) were calculated for the sake of convenience to be used in preparing sample solutions at arbitrary temperatures.

(Received July 19, 1982)

Keyword phrases

polynomial approximation method; approximation of density equation of water; tabulation of volume correction for measuring flask; least squares method.

モリブデン青吸光光度法による含タングステン鋼中 リンの定量方法の改善

檀崎 祐悦[®], 細谷 稔, 佐瀬 正彦*

(1982年10月12日受理)

モリブデン青吸光光度法によるタングステンを含む鋼などの中のリンの定量において、タングステンをタングステン酸として分離後定量する方法は低値を与える。その原因を解明するためX線光電子分光法(XPS)によって調べたところタングステン酸にリン酸の一部が吸着することが分かったので、リンを水酸化ベリリウムにより共沈分離する方法を採用し、好結果を得た。

1 緒 言

タングステンを含む鋼や合金中のリンの吸光光度定量法としては、タングステンをタングステン酸として分離後定量するモリブデンブルー法¹⁾、フッ化水素酸共存下でリンバナドモリブデン酸をメチルイソブチルケトンで抽出する方法²⁾³⁾、リン酸 マグネシウムアンモニウムとして沈殿分離する方法⁴⁾や、水酸化アルミニウム⁵⁾、水酸化ベリリウム⁶⁾あるいは水酸化カルシウム-水酸化鉄⁷⁾⁸⁾と共沈分離する方法などが報告されている。又、無水タングステン酸中のリンをモリブドタングストリン酸とし、それをアスコルビン酸で還元する方法⁹⁾や、タングストリン酸をペンタノールに抽出し、その中のタングステンを光度定量する間接法¹⁰⁾もみられる。

タングステンをタングステン酸として分離後定量する方法¹⁾では、リンの定量値は低値を与えた。このリンの損失量は、ときにはリン含有量の約40%にも及ぶこと

がある⁶⁾。これはタングステン酸にリンの一部が吸着されるためと考えられるので、このことをX線光電子分光法(以下、XPSと略記)¹¹⁾¹²⁾により確認した。そして、リンの定量法の改善のために、水酸化ベリリウム共沈分離法について検討し、良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び測定

標準リン溶液(0.2 mg P/ml)：リン酸一カリウムを 105°C で恒量としたもの0.8787 gを量り採り、水に溶解して1 lにした。

ベリリウム溶液(1 mg Be/ml)：硫酸ベリリウム(四水塩)19.7 gを水で溶解し1 lとした。

呈色試薬溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液{モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)20 gを水300 mlに溶解し、硫酸(1+1)700 mlを加える}25 ml、硫酸ヒドラジン溶液(0.15 w/v%)10 ml及び水65 mlを使用の都度混合したもの。

鉄粉、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物

* 東北大学金属材料研究所：宮城県仙台市片平 2-1-1