

ガスおよび液体中の微量酸素の定量

高 木 利 治
本 村 昭 治

Determination of Small Amounts of Molecular Oxygen in Gases and Liquids

Toshiharu Takagi
Syoji Motomura

When gases containing oxygen are passed continuously on copper metal moistened with ammoniacal ammoniumchloride, cuprous ion with a little cupric ion is formed.

The product of the reaction is determined by the colourimetric method when oxidized to cupric ion. The solution of cupric ion is read in water at 620 m μ .

This method is applicable to the dissolved oxygen in aqueous solution.

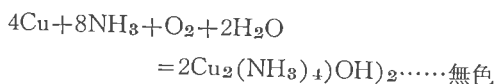
In this case oxygen is determined by stripping the oxygen from solution by a stream of nitrogen or hydrogen free from oxygen.

1. ま え が き

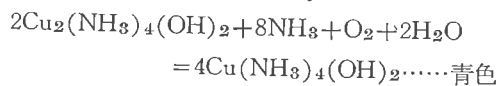
微量酸素の定量には一般にガスクロマト、ポーラログラフ等、すぐれた方法は種々あるが酸素濃度が極微量になると分析は困難となり、又不可能の場合もある。極微量の酸素を迅速に精度よく定量するためこの実験を行い満足できる結果を得たので報告する。

〔1〕 原 理

アンモニア水溶液で湿った銅は酸素により容易に酸化されて、塩化アンモニウムのアンモニア性溶液に溶解する。



これを空気中に取り出して、しばらく振ると酸化されて次式に示すよう青色の第二銅アンミン錯塩を生成する。特定の波長でこの液の吸光度を測定し、溶解した銅より間接的に酸素を定量する。



2. 実験および結果

〔1〕 試薬調製

(1) 銅標準溶液の調製

上記の反応式より $\text{Cu } 11.35\text{mg} = \text{O}_2 \text{ 1ml (N.T.P.)}$ となるので、精製した硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 11.1503gr を水で 250ml に調製した。

(2) 塩化アンモニウム：アンモニア混合溶液の調製
塩化アンモニウム 500g を 1 : 1 アンモニア 4ℓ に溶解し、必要あらばろ過する。

〔2〕 測定波長の選択並びに検量線の作製

(1) 吸収波長の選択

前記銅標準液 5ml を 250ml メスフラスコにとり $\text{NH}_4\text{Cl} \text{ NH}_4\text{OH}$ 混合溶液 (以下 $\text{NH}_3 \text{ soln}$ と略記する) 150ml を加え水で標線に合しよく振って吸収曲線を作製し (Fig-1), ピークとなった 620m μ を測定波長に選んだ。なお Blank solution には $\text{NH}_3 \text{ soln}$ を

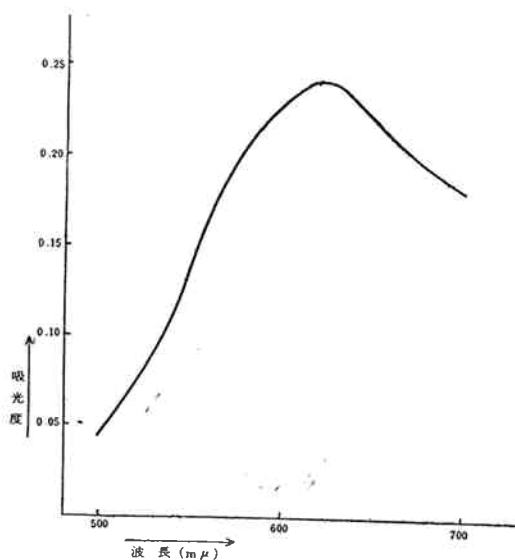


Fig.-1 吸収曲線

使用したが、純水と変わらなかったため今後純水を使用する。

(2) 検量線の作製

銅標準溶液 1, 2, 5, 8, 10ml をそれぞれ 250ml メスフラスコにとり NH_3 soln. 150ml を加え水で 250 ml とし吸光度を測定して検量線を作製した。(Fig.-2)

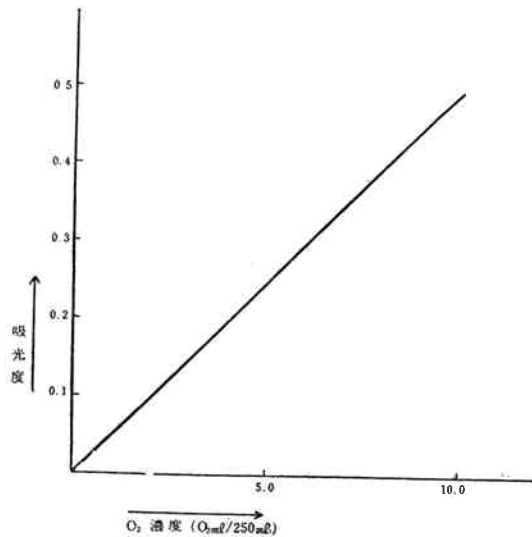


Fig.-2 酸素検量線

〔3〕 装置の作製

いろいろな装置を試作してみたが、最終的に (Fig.-3) のような装置を組んだ。なお吸尿管の細部は (Fig.-4) のとおりである。

〔4〕 分析前の予備操作

- (1) コック⑭より (Q) に N_2 gas を採取する。
- (2) NH_3 soln. 中の溶存酸素を除去するため N_2 gas を (B)(C)(D)(F) に通し、コック⑥より⑮, ⑯を通過して (J) で折り返しコック⑱, ⑳を通過して (R) に吹き込み排ガスはコック㉒を通過して㉔より外に捨てる。ガス流速は 200 cc/min. で 1.5~2 時間。
- (3) (P)(Q) により (R) に圧をかけ (J)(K) に NH_3 soln. を満す。(J)(K) はそのまま圧のかかっている状態にしておく。
- (4) しかる後、 N_2 gas で全装置中を洗浄する。必要に応じて⑰, ⑱より液を吸尿管に落して十分洗浄する。洗浄時間および流量は最初 300 cc/min. で 1~1.5 時間、次に 100 cc/min. で約 2 時間洗浄すれば完全である。
- (5) 次に (J)(K) より NH_3 soln. を流し込み、ガスを吹き込んで銅をよく洗浄する。洗浄排液はコック⑰より捨てる。この操作は常に加圧下において行う

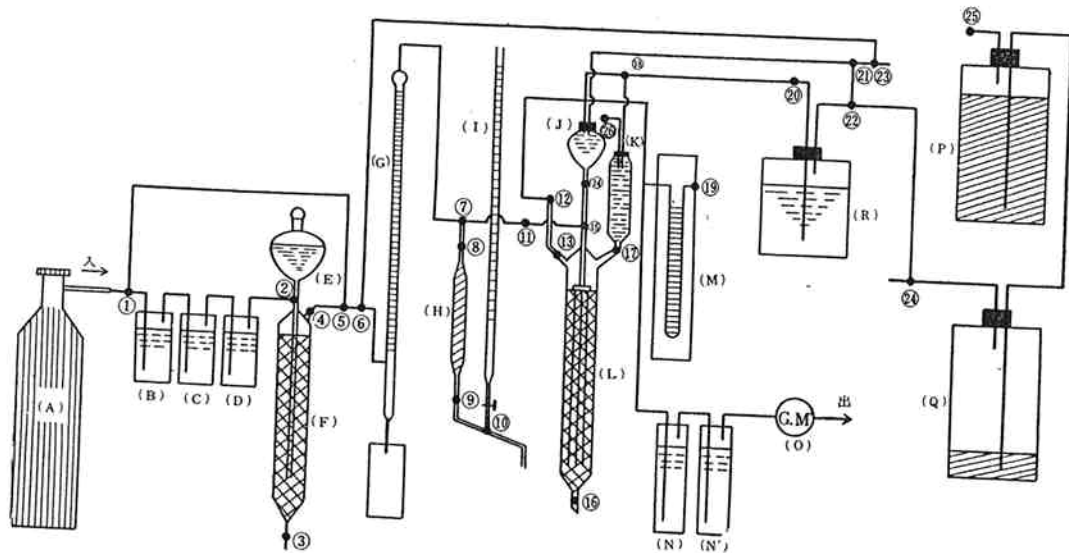


Fig.-3 分析装置

- (A) ガスポンペ (H_2 or N_2)
- (B)(C)(D) 洗気ビン (アルカリ性ピロガロール) 脱酸素用
- (E) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 混合溶液
- (F) 酸素吸尿管 (銅粒) 脱酸素用
- (G) 石鹼膜ガス流速計
- (H) 試料採取管
- (I) 50cc ビューレット
- (J)(K) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 混合溶液
- (L) 酸素吸尿管, 定量用
- (M) U字管, 圧力測定用
- (N)(N') 洗気ビン (N 希硫酸, N' 水)
- (O) ガスメーター
- (P)(Q) ガスホルダー (H_2 or N_2) ピロガロール (20l)
- (R) $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 混合液保存ビン (5 l)
- 三方コック
- ⊕ 二方コック

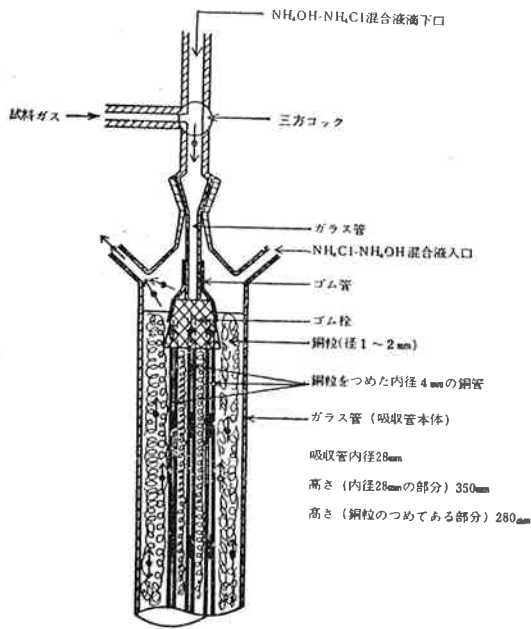


Fig. 4 吸収管細部

必要がある。なお取り出した洗浄排液がほとんど無色になるまで洗浄を繰り返す。

〔5〕 空気中の酸素の定量 (操作)

前記のような予備処理が終わったら、コック⑧にアス

プレーターをつなぎ Sample tube に空気を採取する。その間もキャリアーガス (N₂) は常に流しておく。次にビュレット(I)より空気を飽和した水あるいは水銀で(H)中の空気を装置中に送入できるように用意する。再び吸収管中をよく洗浄し、液を約 $\frac{1}{4}$ の高さまで入れコック⑦⑧⑨⑩をセットしてビュレット(I)より空気飽和水あるいは水銀を滴下して、徐々に空気を装置中に送り込む。ガス通過中は(J)より NH₃ soln. を1分間に2~3滴の割合で吸収管中に落す。なおキャリアーガス通過量はガスメーターにより測定する。空気を完全に吸収管中に送り込んで更に400ccのガスを流し、約50ccのNH₃ soln.を使用して吸収管内を洗浄しコック⑩より洗液を取り出す。洗液が約150mlになるまで洗浄する。これを250mlメスフラスコに移しよく振って空気と接触させ、しかる後水で250mlに合し10mm cellを使用して620m μ で吸光度を測定する。

(1) 実験結果

空気中の酸素定量における酸素ガス濃度および流速の検討

(1) 試料ガス送入手用ビュレット(I)に空気飽和水を使用した場合

キャリアーガス流速 (ml/min.)	試料(空気)送入速度(ml/min.)	試料中酸素量 ml (N.T.P.)	酸素ガス濃度 vol %	酸素分析値 ml (N.T.P.)	誤差 (%)
H ₂ 80	3	5.11	0.75	5.00	- 2.2
H ₂ 100	1	"	0.2	5.25	+ 2.8
H ₂ 200	0.3	"	0.03	4.92	- 3.6
H ₂ 200	1	"	0.1	5.06	- 0.9
N ₂ 180	1.3	5.07	0.15	4.9	- 3
N ₂ 300	0.9	"	0.06	4.8	- 5
N ₂ 400	0.65	"	0.03	4.3	-15

(2) ビュレット(I)に水銀を使用した場合

N ₂ 150	1	5.03	0.14	5.10	+ 1.3
"	"	"	"	5.00	- 0.5
"	"	"	"	5.00	- 0.5
"	"	"	"	5.05	+ 0.4

注. 上表中, 酸素ガス濃度とは吸収管に入る混合ガス(キャリアーガス+空気)中の酸素量(vol %)を示す。

前記結果よりわかるようにキャリアーガス流速は150~200 ml/min.程度がよく、酸素ガス濃度はかなり変化しても定量結果は変わらない。但し流速を300~400 ml/min.に上げるとかなり低結果を得るようである。

〔6〕 試料送入時のガス分布状態の検討

Sample tubeより試料を吸収管に送入する場合、規則正しく送り込まれているか否かを実験してみた。何故なら、もし不規則に空気(試料)が送入されている

のでは、前記結果の酸素ガス濃度の数字が意味をなさないばかりか、実際酸素がどの程度希釈されても定量可能であるかの判定ができない故である。

(1) 実験操作

Sample tubeは容量26.8mlのものを使用し、キャリアーガス流速は150cc/min.としN₂を使用した。まず空気をSample tubeにいっぱい採取しビュレット(I)より水銀を滴下し、空気を1 ml/min.程度の速

度で送入し空気を 5 ml 送入したところで止め、その酸素量を定量し再び水銀を滴下して次の 5 ml を送入し、そこで送入を止めて酸素量を定量する。全空気を送入するまでこの操作を繰り返す。すなわち、試料 26.8 ml を 3~4 に区分してその 1 つ 1 つを定量する

のである。この際キャリアガスは一定量を流し、わずかではあるが Blank 値を差し引く必要がある。

このようにして実験したところ試料送入は規則正しく行われていることがわかった。

(2) 実験結果

実験 No.	送入試料(空気) ml at 30°C 1atm.	酸素理論量 ml (N.T.P.)	酸素分析値 ml (N.T.P.)	誤差 (%)
1	最初の 5 ml	0.94	0.98	+4
2	次の 5 ml (5→10)	"	0.92	-2.1
3	次の 5 ml (10→15)	"	0.95	+1.1
4	最後の 11.8 ml	2.22	2.25	+1.4

〔7〕 窒素ガス中の極微量酸素の定量

分析操作は空気の場合と同様であるが、酸素濃度が極めて低いので試料である窒素ガスの流速は約 80 ml 程度にした。装置はそのままを使用するが多少操作、ガス流路を変えてもよい。

(1) 分析操作

Fig-3 の(A)として窒素ポンペを置き、コックには特に気を配り全装置を洗浄後、コック①よりコック⑤へ直接ガスが流れるように、またコック⑩と⑫にも直通になるようセットする。吸接管は塩化アンモニウム：アンモニア混合溶液 (NH₃ soln.) でよく洗浄し、用意ができたならコック⑩を吸接管内に通ずるように開き、ガスを通過させガスメーターでガス量を測定する。その後の操作は空気の場合と全く同様である。このようにしてまず窒素 5 l, 10 l, 15 l, 20 l の各々について分析したところ、満足できる結果が得られた。

(2) 分析結果

窒素ガス量 l (33°C 1atm.)	酸素分析値 ml (N.T.P.)
5	0.55
10	1.00
15	1.50
20	1.90

これより酸素量=0.010 vol% となる。

〔8〕 ガス流速と酸素吸収度 (酸素ガス濃度が極めて微量 0.01 vol% 程度の場合)

酸素ガス濃度が極微量のガスについては、吸接管に送る際のガス流速が大きな因子になると思われるので、窒素ガスを使用してその点を検討した。

N₂ 10 l (at 32°C 1 atm) を使用

(1) 実験結果

窒素ガス流速 ml/min. 32°C 1atm.	酸素定量値 ml (N.T.P.)	酸素吸収度 (%)	Note
75	0.94	100	この近辺の流速調整は困難なため流速にも少々差がある
80	0.94	100	
100	0.905	96.5	
100	0.94	100	
100	0.925	98.5	
150	0.87	93.0	
160	0.83	88.0	
170	0.88	94.0	
180	0.81	86.5	
200	0.86	91.5	
200	0.84	89.5	
200	0.79	84.5	
300	0.72	77.0	
300	0.70	74.5	
300	0.66	70.5	
400	0.58	62.0	
400	0.57	60.5	

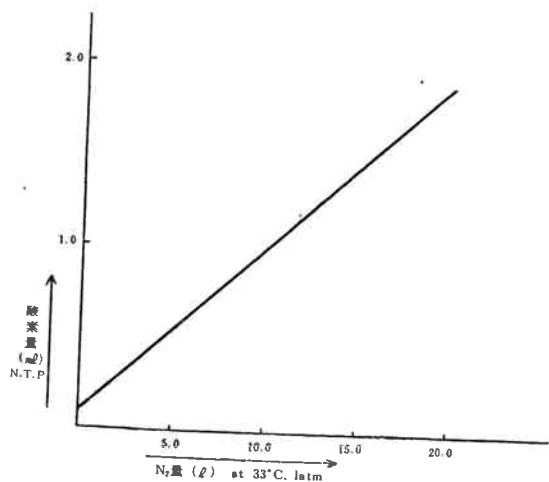
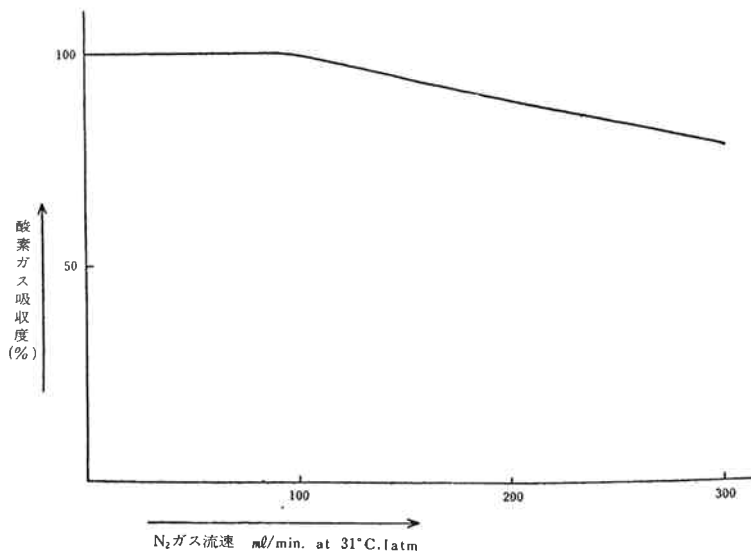


Fig-5 N₂ gas 中 O₂ gas

分析結果を図示すると (Fig-5) のようになる。なお原点が 0 にならないのは、溶液中の溶存酸素が完全に取れていなかったためか、銅自体に原因があるのかははっきりわからない。

Fig.-6 N₂ ガス流速と O₂ ガス吸収度

注. 上表の酸素吸収度とは窒素ガス流速 75ml/min. 際の酸素定量値を 100 としたそれぞれの比。

上記結果には少々バラツキがあるが 100 ml/min. 程度より酸素吸収度は直線的に下がる傾向がある。これを図示すると (Fig.-6) のようになる。

なお、ガス流速 75 ml/min. で酸素は完全に吸収されているか否か検討してみたところ吸収管を出たガス中にはほとんど酸素は認められなかった (比色分析不可能) ので 100% 吸収されているものとみなす。

〔9〕 液中の酸素定量への応用

(1) 原理

液中に溶存している酸素は酸素不含の窒素ガスを吹き込むことにより容易に除去される。この酸素を前と同様吸収管に送り込むことにより酸素を定量する。

(2) 操作

(Fig.-7) のような装置を組み図の α および β をそれぞれ (Fig.-3) のコック⑥およびコック⑩に接続する。最初ガスは α A' B' D' C' F' G' β を通し、全装置をよく洗浄しいつでも分析できるよう用意する。次に α より入るガスをコック A' で外気に放出し、またコック F' も C' 方向より来るガスを外気に放出する方向に向ける。すなわちコック F' 以後の装置には絶対に空気は入らないようにする。

次に E' よりゴム栓 (H') を取り、試料水中に E' を沈め試料を採取する。コック B' C' をそれぞれ三方に開きゴム管 D' の一端をはずし、試料液を満した E' にゴム栓 H' を押し込みコック B' C' まで液を満し、コック B' を A' B' D' の方向に、またコック C' を D' C' F' の方向にセットする。ここで先にはずしたゴム管 D' の一端を再び接続し、コック A' を E' 方向に向ければ、ガスは A' E' D' C' F' を通って外気中

に捨てられる。このようにして今の操作で入った A' F' 間の酸素を除く。洗浄は 200 cc/min. で 20 分もすれば十分である。洗浄がすんだらガス流速を 100 cc/min. 以下に落とし、しばらくして F' を C' より G' に流れるように開きまた E' C' を E' 方向に開く。これで溶存酸素は窒素ガスと共に放出され吸収管中に入る。ガス吹き込み時間は約 3 時間、流速は 70 ml/min. 程度が適当である。この後の操作は前実験の場合と全く同様であるが、窒素ガスを 20 l も使用すれば Blank test にも細心の注意が必要である。(酸素溶容量が極微量の場合は試料 2~3 l を要し、窒素吹込量も 20~30 l を使用する。)

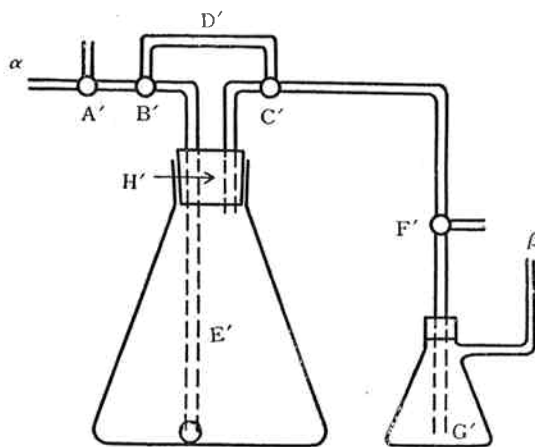


Fig.-7 液体試料採取容器

- A' B' C' F' ・ 三方コック
- E' ・ 試料採取ビン
- G' ・ オーバーフロー液溜
- D' ・ ゴム管
- H' ・ ゴム栓

(3) 実験結果

窒素ガス吹込量は 70~80 ml/min. で 12~13 l である。

試料	液温(°C)	試料採取量 (ml)	分析値 O ₂ ml/ℓ H ₂ O		差
			ウインクラール法	本法	
蒸留水	31.5	1,000	4.8	5.05	+0.25
空気飽和地下水	29	1,000	5.21	5.36	+0.15
〃	〃	597	5.20	5.15	-0.05
〃	〃	597	5.11	5.20	+0.09
空気飽和1:1 HCl	30	597	—	4.85	

注. 試料 1,000 ml を使用したときは 2ℓ 容器を使って実験したので差が大きいのだと思う。試料 597 ml の場合は前記操作どおり行ったもの。

〔10〕 窒素ガス吹き込み量と溶存酸素放出量の関係

この点について試料 2300 ml と 597 ml の二種類について実験した。2300 ml の場合は 2300 ml フラスコ(丸)を 597 ml の場合は Fig.-7 のとおりの三角フラスコを使用した。

(1) 結果

(窒素ガス吹き込み速度=75 ml/min.)

窒素ガス吹き込み量 (1)	試料中の酸素濃度(O ₂ ml/ℓ H ₂ O)	
	試料 2300 ml	試料 597 ml
0	5.15(N.T.P.)	5.15(N.T.P.)
5	—	0.35
8	—	0.07
12	—	0.00
15	0.42	—
25	0.07	—
35	0.00	—

上記結果より、溶存酸素が極めて微量の場合でも、少々時間はかかるが容易に分析できる。なお試料を加温すれば時間は半分に短縮できる。一例を挙げれば、試料 2300 ml の場合、窒素を吹き込みながら約80°C に加温し窒素ガス 12ℓ を吹き込めば溶存酸素は完全になくなる。本法は次のような特長および欠点を持っている。

- (1) 本法は他法に比べて大量の試料が処理でき、微量溶存酸素の定量には特に好都合である。
- (2) 本法は酸、アルカリにも適用でき、妨害イオンがない。
- (3) 操作は極めて簡単であるが、時間がかかる。

3. むすび

〔1〕 ガス中の酸素ガス定量の場合

- (1) 分析誤差は酸素含有量0.01%程度で±5%、それ以上含有する場合(含有量0.03~0.75%まで実験)±3%と見てよい。
- (2) かなり多量に酸素を含有するガスを分析する場合、ガス流速にあまりこだわらなくても好結果が得られるが、酸素ガス含有量が少ない場合はガス流速が大きな factor となり、また Blank test も細心の注意が必要である。
- (3) 空気中の酸素を定量する場合、送入手液体として、水を使用するときは完全に空気を飽和させておかないと大きな誤差を生ずる。なるべく水銀を使用すべきである。

〔2〕 液中の溶存酸素定量の場合

- (1) 大量の液が処理でき、微量溶存酸素定量も可能である。妨害イオンがなく操作も簡単である。
- (2) 加温することにより分析時間を短縮できる。
- (3) 分析結果はウインクラール法とよく一致する。

文 献

- 1) Brook, F. R., Dimhart, M., Treseder, R. S., Lyhnen, Anal. Chem., 24, 520 (1952)
- 2) 平野四蔵, 北原光子: 工化, 56, 325(1953)
- 3) Snell and Snell: Colourimetric Method of Analysis.