

Ng ガ ス 分 析 法

浦 川 孝, 横 川 六 雄*

1. はし が き

我が国のニトログリコール（以下 Ng と略記する）を使用する火薬類製造工場においては、Ng 中毒予防対策として、Ng ガス濃度の測定結果が 0.20 p. p. m. を超える場合は、直ちに種々の措置を講じるよう指示されている。¹⁾ 当作業所においては、0.05 p. p. m. 以下を Ng ガス濃度の基準とし、作業設備および作業法の管理、改善を進めている。現在 Ng ガス濃度の測定法として実施している分析法は、硝酸エステルが分解して、硝酸および亜硝酸を生成する一般的事実に基づいている。Ng を亜硝酸として定量する場合は、Griess 法又はスルファニルアミド法を用い、亜硝酸、硝酸の混合物として定量する場合は、N-N' ジフェニルベンジジン試薬を用いている。これらの硝酸エステルの検出法は文献²⁾に記載されている。分析法の感度は亜硝酸のみと呈色する Griess 試薬又はスルファニルアミド試薬より、硝酸、亜硝酸のいずれとも呈色するジフェニルベンジジン試薬を用いる方が高感度が得られるものと考えられるが、各分析法共それぞれ長所短所をもち、どの方法を選ぶかについては、測定する Ng ガス濃度、分析精度、妨害物質の影響、分析所要時間、分析操作の簡易さなどの点を考慮して選定するため必ずしも一致しない。本報告は前にのべた当所における Ng ガス濃度 0.05 p. p. m. の濃度測定を目的として、Ng 量の異なる標準溶液を調整し、前記各分析法による呈色液の吸光度を分光光度計で測定し、Ng の量と吸光度の関係を表わす検量線について、統計誤差を求め、各分析法による Ng ガスの分析精度を比較したのでその結果を報告する。

2. 各分析法の定量操作法

2. 1 試験溶液および採取ガス量

Ng を含む試料空気を毎分 0.5 l の速度で、吸収液（蒸留水）20 ml 中に一定量吸引し、試験溶液とする。次に分析法により異なるが、その一定量を取り、定量操作を行なう。試料空気の吸引量は、Ng ガス濃度、吸光度の測定条件によりほぼ定まる。各分析法に必要

な試験溶液中の Ng 量と吸光度を測定する際の吸収セルの厚みを基にして計算した定量に必要な採取ガス量 (l) を Table 1 に示す。

Table 1 Sampling volume and Ng concentration in the air

| Ng concentration in the standard solution | | Amount of Ng in the absorbant (20ml) |
|---|--------------------------|--------------------------------------|
| DPB 法 | 0.3~0.7 $\mu\text{g/ml}$ | 6~14 μg |
| SA 法 Griess 法 | 5~10 $\mu\text{g/10ml}$ | 10~20 μg |

| Ng concentration in the air | | Sampling volume (l) | |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|--------------|
| p. p. m. | ($\mu\text{g/l}$) | DPB 法 | SA, Griess 法 |
| 0.20 | 1.3577 | 4.4~10.3 | 9.6~14.7 |
| 0.15 | 1.0183 | 5.9~13.7 | 9.8~19.6 |
| 0.10 | 0.6789 | 8.8~20.5 | 14.7~29.5 |
| 0.09 | 0.6109 | 9.8~22.8 | 16.4~32.7 |
| 0.08 | 0.5431 | 11.0~25.6 | 18.4~36.8 |
| 0.07 | 0.4752 | 12.6~29.4 | 21.0~42.1 |
| 0.06 | 0.4073 | 14.7~34.3 | 24.6~49.1 |
| 0.05 | 0.3394 | 17.6~41.0 | 29.5~58.9 |
| 0.04 | 0.2715 | 22.1~51.5 | 36.8~73.7 |
| 0.03 | 0.2036 | 29.5~68.7 | 49.2~98.3 |
| 0.02 | 0.1357 | 44.2~103.0 | 73.7~147.3 |
| 0.01 | 0.0673 | 88.4~206.0 | 147.5~295.0 |

2. 2 定量操作

(1) ジフェニルベンジジン法 (DPB 法)

0.3~0.7 μg の Ng を含む 1 ml の試験溶液を 10 ml のメスフラスコに入れ、これに 9 ml の DPB 試薬を加え全液量を 10 ml とし、25~30°C の恒温器中に試薬添加より 3 1/2 時間静置後、青色に着色した呈色液を厚さ 10 mm の吸収セルに移し、分光光度計を用い波長 650 m μ で水を対照液として 15 分以内に吸光度を測定する。Ng 標準溶液を用いて同様にして予め求めた検量線より試験溶液中の Ng 量を求め、次式より Ng ガス濃度を p. p. m. とし表わす。

昭和43年12月20日受理

* 日本化薬(株)厚狭作業所 山口県山陽町厚狭

$$\text{Ng (p. p. m.)} = \frac{20 \cdot X}{V \cdot v} \times \frac{1}{6.789} \times \frac{273}{273+t} \quad (1)$$

ここに V : 試料空気の吸引量 (l)

X : 吸収液 (20ml) から採取した試験溶液 v ml 中の Ng 量 (μg), 通常 v は 1ml である。

6.789 : 標準状態 (0°C, 760mmHg) における Ng ガス 1ml の重量 (mg)

t : 試料空気採取時の気温 (°C)

(2) Griess 法

5~50μg の Ng を含む 10ml の試験溶液を 50ml のメスフラスコに入れ, 25ml の酒精カリ溶液 (アルコール溶液 1l 中に水酸化カリウム 25g を含む) を加え, 60°C の加熱浴中で 40 分間加水分解を行なう。次に 15°C の水で 5 分間冷却し, 1N 塩酸で中和後, 1.0ml のスルファニル酸試薬 (0.60g のスルファニル酸を 70ml の温水に溶解し, 冷却後, 濃塩酸 20ml を加え, 100ml に水で希釈する) を加え, 10 分後更に 1ml の塩酸 α-ナフチルアミン試薬 (0.60g の塩酸 α-ナフチルアミンと 1ml の濃塩酸を水で 100ml に希釈したもの) および酢酸ソーダの 2mo 溶液 1ml を加えて, 15 分後に水で全量を 50ml とする。赤色に着色した呈色液を厚さ 30mm のセルに移し, 波長 530mμ で水を対照液として吸光度を測定し, (1) 式を用いて Ng ガス濃度を求める。但し式中の v の値は通常 10ml である。

(3) スルファニルアミド法 (SA 法)

5~50μg の Ng を含む 10ml の試験溶液を Griess 法と同様に加水分解して, 5ml の 2N 塩酸を加える。次に 5ml のスルファニルアミド試薬 (2.0g のスルファニルアミドを 250ml の 20/80 濃塩酸水にとかし, 水で全量 1l にする) を加え, 5 分後更に 1ml の NED 試薬 (100ml 中 N-(1-ナフチル) エチレンジアミンジハイドロクロライド 0.1g を含む水溶液) を加えて, 15 分後に水で全量を 50ml とする。赤色に着色した呈色液を 30mm のセルに移し, 波長 550mμ で水を対照液として吸光度を測定し, (1) 式を用いて Ng ガス濃度を算出する。但し式中の v の値は通常 10ml である。

3. 分析誤差

3.1 分析原理に起因する誤差について

本実験でとりあげた主な分析誤差の原因を下記に述べる。測定中これらの分析法に起因する誤差は出来るだけ除去した。

(1) Griess 法の誤差の原因については詳細に研究されている⁹⁾。ここでは主に呈色液の pH 値に注意した。SA 法についても Griess 法と同様に呈色液の pH 値で吸光度が変化することが認められる。

(2) DPB 法については DPB 試薬の温度, 添加方法, 反応時の温度, 呈色時間によつて吸光度が変化し¹⁰⁾, 又長期間使用した呈色用容器 (10ml メスフラスコ) の器壁に附着した Ng の分解生成物が吸光度を低下することが認められる。特に此の方法の最も大きな欠点である不純物による影響については, 試験器具の水洗, 乾燥, 取扱ひ方法に注意した。

(3) Ng の加水分解の前処理操作については, 秋定¹¹⁾によると, Ng をアルカリで加水分解して生成する硝酸, 亜硝酸の量はアルカリ濃度, 加熱時間, 分解温度の各条件の中, 分解温度による影響が大きい事を示している。本実験で加水分解温度を 60°C とし, 分解時間 30 分および 40 分で測定した吸光度の値は 30 分間の場合は 40 分間に比較して, 測定値が僅かに低く, バラツキも大きい結果を示したので加水分解は 60°C, 40 分間とした。

DPB 法の場合は硝酸, 亜硝酸への分解と呈色反応が同一容器内で同時に起こるから, 前記 (2) に述べた各要因に注意した。

3.2 機器による誤差について

吸光度分析法の通則¹²⁾として分光光度計を用いて呈色液の透過率を測定する際, 透過率目盛 0~100% あわせに起因する機器による誤差を減少するため吸光度の値が 0.1~0.7 の範囲にはいるように試料濃度の調整, 吸収セルの厚みを選定するよに規格化されている。実験データの解析は此の範囲の測定値について行つた。

4. 検量線による分析精度の検討

Ng の標準溶液を用い, その分析結果から推定値として得られる吸光度は, 分析操作の各段階における前記 (3) に起因する誤差を含んでいるが, 標準試料として用いる Ng 量は秤量操作を正確にすれば誤差を極めて小さく出来る。従つて同一試料について繰返し吸光度を測定し, Ng 量に対する吸光度の変動を回帰分析法を用いて解析し, 検量線の直線性の検定, 分析精度を検討した。

5. 測定結果

水溶液 1ml 中 0.1~0.9 μg の Ng を含む標準溶液を用いて, DPB 法により分析した吸光度の測定結果を Table 2 に示す。測定は同一試料について, 2 回実施し, 4 日間繰返し行つた。

Griess 法, SA 法については, 水溶液 10ml 中 1~9 μg の Ng を含む標準溶液を用いて, 1 日 1 回,

Table 2 Spectrophotometric determination of absorbances of standard Ng solutions by DPB method.

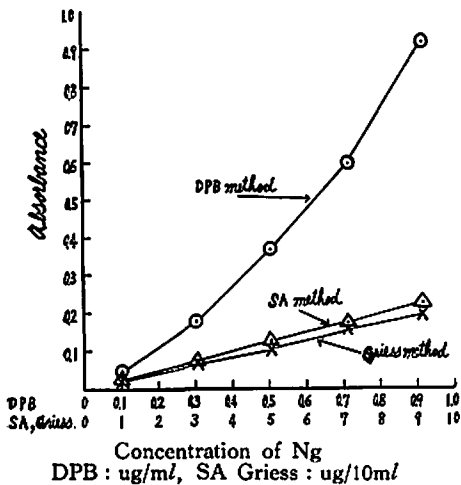
| Amount of Ng (μg) | Absorbance | | | | | | | | | Mean | Variance $\times 10^6$ | No. of observations |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------------------------|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | |
| 0.102 | 0.031 | 0.035 | 0.058 | 0.059 | 0.041 | 0.045 | 0.039 | 0.039 | 0.043 | 91 | 8 | |
| 0.305 | 0.175 | 0.146 | 0.184 | 0.168 | 0.179 | 0.179 | 0.176 | 0.167 | 0.172 | 123 | 8 | |
| 0.507 | 0.327 | 0.354 | 0.399 | 0.399 | 0.342 | 0.388 | 0.372 | 0.355 | 0.367 | 632 | 8 | |
| 0.714 | 0.611 | 0.579 | 0.595 | 0.589 | 0.618 | 0.564 | 0.645 | 0.582 | 0.598 | 580 | 8 | |
| 0.918 | 0.871 | 0.921 | 0.890 | 0.900 | 0.905 | 0.975 | 0.940 | 0.916 | 0.915 | 894 | 8 | |
| Blank | 0.035 | 0.032 | 0.025 | 0.028 | 0.023 | 0.026 | 0.036 | 0.034 | | | | |

Table 3 Spectrophotometric determination of absorbances of standard Ng solutions by Griess method.

| Amount of Ng (μg) | Absorbance | | | | | Mean | Variance $\times 10^6$ | No. of observations |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|---------------------|
| | | | | | | | | |
| 1.02 | 0.024 | 0.016 | 0.025 | 0.022 | 0.024 | 0.022 | 53 | 5 |
| 3.05 | 0.070 | 0.055 | 0.073 | 0.064 | 0.071 | 0.067 | 43 | 5 |
| 5.07 | 0.118 | 0.083 | 0.125 | 0.098 | 0.115 | 0.108 | 233 | 5 |
| 7.14 | 0.160 | 0.128 | 0.167 | 0.149 | 0.162 | 0.153 | 198 | 5 |
| 9.18 | 0.200 | 0.151 | 0.214 | 0.190 | 0.207 | 0.192 | 491 | 5 |
| Blank | 0.009 | 0.013 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | | | |

Table 4 Spectrophotometric determination of absorbances of standard Ng solutions by SA method.

| Amount of Ng (μg) | Absorbance | | | | | Mean | Variance $\times 10^6$ | No. of observations |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|---------------------|
| | | | | | | | | |
| 1.02 | 0.025 | 0.023 | 0.023 | 0.021 | 0.025 | 0.023 | 2 | 5 |
| 3.05 | 0.070 | 0.069 | 0.071 | 0.072 | 0.075 | 0.071 | 4 | 5 |
| 5.07 | 0.120 | 0.116 | 0.132 | 0.123 | 0.124 | 0.123 | 28 | 5 |
| 7.14 | 0.165 | 0.165 | 0.176 | 0.171 | 0.172 | 0.170 | 18 | 5 |
| 9.18 | 0.220 | 0.214 | 0.225 | 0.222 | 0.222 | 0.221 | 13 | 5 |
| Blank | 0.010 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | | | |



5日間繰返し測定した。結果を Table 3, 4 に示す。

以上のデータをプロットした Ng 量と吸光度の関係を Fig. 1 に示す。

6. 測定結果の考察

Fig. 1 から、Ng 量と吸光度の間に直線関係が成立し、吸光度の値が 0.1~0.7 の範囲内にある Ng の量は、DPB 法では、0.3~0.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、SA 法、Griess 法

Fig. 1 Plots of absorbance vs. Ng concentration

では 5~9 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ である。以下 Table 3, 4, 5 のデータのうちから、上記の範囲のデータについて、回帰分析法⁶⁾を用いて検量線の精度を求めた。

用いた記号は次の通りである。

吸光度 = y , Ng 量 = x ,

測定値 = $(x_1, y_1); \dots (x_n, y_n)$

回帰式を次に示す。

$$Y = \bar{y} + b(x - \bar{x})$$

ここに Y = 従属変数である吸光度の推定値

$\bar{y} = y_1, y_2, \dots, y_n$ の平均

$\bar{x} = x_1, x_2, \dots, x_n$ の平均

$$b = \frac{\sum(x - \bar{x})(x - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2}$$

b : こう配

6. 1 回帰直線を Table 6 に示す。

Table 6 Regression equations of absorbance on Ng concentration.

| | Ng Concentration | Regression equation |
|---------------|----------------------------------|--------------------------------|
| DPB method | 0.3~0.7 $\mu\text{g}/1\text{ml}$ | $Y = 0.379 + 1.042(x - 0.509)$ |
| SA method | 5 ~9 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ | $Y = 0.171 + 0.024(x - 7.130)$ |
| Griess method | 5 ~9 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ | $Y = 0.151 + 0.021(x - 7.130)$ |

6. 2 回帰分析の結果を Table 7 の分散分析表に示す。

Table 7 Analysis of Variance

1. DPB method

| Source of variation | Sum of squares | Degrees of freedom | Variance | F_0 | $F_{21}^{(0.01)}$ |
|---------------------|----------------|--------------------|----------|-------|-------------------|
| S_R | 726.798 | 1 | | | |
| S_E | 1.224 | 1 | 1.224 | 2.41 | 8.02 |
| S_B | 728.022 | 2 | | | |
| S_W | 10.677 | 21 | 508 | | |
| S | 738.699 | 23 | | | |

2. SA method

| Source of variation | Sum of squares | Degrees of freedom | Variance | F_0 | $F_{12}^{(0.01)}$ |
|---------------------|----------------|--------------------|----------|-------|-------------------|
| S_R | 23.800 | 1 | | | |
| S_E | 28 | 1 | 28 | 1.14 | 9.33 |
| S_B | 23.828 | 2 | | | |
| S_W | 298 | 12 | 24.5 | | |
| S | 24.126 | 14 | | | |

3. Griess method

| Source of variation | Sum of squares | Degrees of freedom | Variance | F_0 | $F_{12}^{(0.01)}$ |
|---------------------|----------------|--------------------|----------|-------|-------------------|
| S_R | 17.904 | 1 | | | |
| S_E | 21 | 1 | 21 | — | 9.33 |
| S_B | 17.925 | 2 | | | |
| S_W | 4.467 | 12 | 372 | | |
| S | 22.392 | 14 | | | |

S_R : due to regression $b^2 \sum(x - \bar{x})^2$

S_E : about regression $S_B - S_{R1}$

S_B : between groups $\sum \sum (\bar{y}_j - \bar{y})^2$

S_W : within groups $S - S_B$

S : Total $\sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$

6. 3 検定の結果、回帰は直線的と認められるから、Table 6 の回帰式を用い、特定の Ng 量 X に対する吸光度 Y の値を求め、検量線の巾を次式から求めた。

$$\text{回帰式 } Y = \bar{y} + b(X - \bar{x}) \quad (2)$$

ここに Y の分散

$$V(Y) = S^2 \{ 1/n + (X - \bar{x})^2 / \sum(x - \bar{x})^2 \}$$

$$S^2 = S_E + S_W / \phi_E + \phi_W$$

n = 測定数

Ng 量 X に対する吸光度 Y の 95% 信頼限界を次式から求めた。

$$Y - t(n-2, 0.05)SE(Y) < \mu_X < Y + t(n-2, 0.05)SE(Y)$$

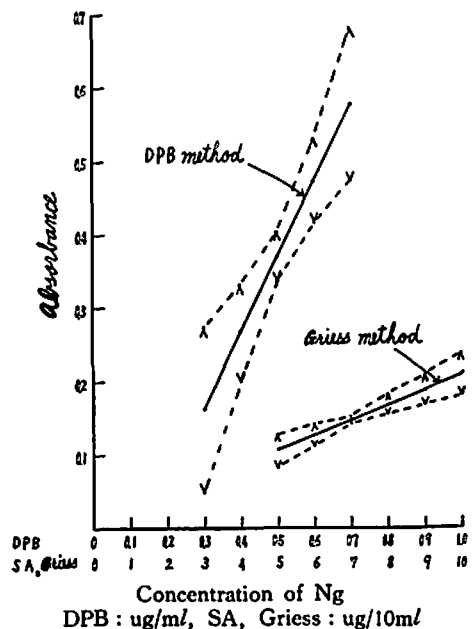


Fig. 2 Standard error of prediction of absorbance from regression equation

Table 8 Limits of standard errors for $P=0.05$ arising in the use of the regression equation for prediction of absorbance (Y) from standard Ng solutions (X).

| DPB method | | | SA method | | | Griess method | | |
|------------|--------|--------------------|-----------|--------|--------------------|---------------|--------|--------------------|
| X | Y | $t(22, 0.05)SE(Y)$ | X | Y | $t(13, 0.05)SE(Y)$ | X | Y | $t(13, 0.05)SE(Y)$ |
| 0.30 | 0.1615 | 0.1116 | 5 | 0.1207 | 0.0192 | 5 | 0.1073 | 0.0225 |
| 0.40 | 0.2657 | 0.0648 | 6 | 0.1443 | 0.0127 | 6 | 0.1279 | 0.0147 |
| 0.50 | 0.3699 | 0.0342 | 7 | 0.1680 | 0.0030 | 7 | 0.1484 | 0.0035 |
| 0.60 | 0.4740 | 0.0575 | 8 | 0.1917 | 0.0110 | 8 | 0.1690 | 0.0135 |
| 0.70 | 0.5782 | 0.1029 | 9 | 0.2154 | 0.0173 | 9 | 0.1896 | 0.0203 |
| | | | 10 | 0.2391 | 0.0244 | 10 | 0.2101 | 0.0287 |

結果を Table 8 および Fig. 2 に示す。Fig. 2 から検量線は巾をもち、Ng の量で異なることがわかる。

7. 試験溶液中の Ng 量の分析誤差

試験溶液中の Ng を分析する際は、吸光度 Y を測定し、Fig. 2 の検量線を用いて、Ng の量 X を求める。従って計算は (2) 式の回帰を交換した次式による。

$$X = \bar{x} + (Y - \bar{y})/b \quad (3)$$

吸光度 Y が回帰式が導かれた時と同じ精度で測定されたものとする、(3) 式の X の分散 $V(X)$ は次式から計算出来る。

$$V(X) = \frac{S^2}{b^2} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(Y - \bar{y})^2}{b^2} \frac{1}{\sum(x - \bar{x})^2} \right\} \quad (4)$$

ここで Y は m 回の測定の平均値である。

なお (4) 式で、 X の精度は Y の繰返し数 m で

Table 9 Standard error arising in spectrophotometric analysis of Ng.

| Amount of Ng (X) | Standard error (μg) SE (X) | | |
|-----------------------------|---|-----------|---------------|
| | DPB method | SA method | Griess method |
| 0.3 $\mu\text{g/ml}$ | 0.0538 | — | — |
| 0.4 " | 0.0520 | — | — |
| 0.5 " | 0.0519 | — | — |
| 0.6 " | 0.0523 | — | — |
| 0.7 " | 0.0528 | — | — |
| 5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ | — | 0.7656 | 1.0334 |
| 6 " | — | 0.7122 | 0.9614 |
| 7 " | — | 0.6835 | 0.9321 |
| 8 " | — | 0.7041 | 0.9495 |
| 9 " | — | 0.7491 | 1.0115 |
| 10 " | — | 0.8225 | 1.1103 |

変化する。DPB 法では、試験溶液 20ml から 1ml を採取し同一試料について 2 回分析を繰返す、従って m は通常 2 である。SA 法、Griess 法では分析に 10ml を使用するから m は 1 で実施している。

7.1 各分析法により、吸光度を測定し、Table 6 の回帰式を用いて、Ng 量を推定する際の誤差を (4) 式より求めた。計算結果を Table 9 に示す。

7.2 試験溶液中の総 Ng 量および誤差は、吸光度を測定して求めた Ng 量 (X) を基にして、次式から計算した。

試験溶液中の

$$\text{総 Ng 量 } \mu\text{g} = 20/v \cdot X \quad (5)$$

$$\text{総 誤 差 } \mu\text{g} = 20/v \cdot SE(X) \quad (6)$$

ここに v は、DPB 法では 1 ml、SA 法、Griess 法では 10ml である。 (X) 、 $SE(X)$ は、Table 9 に記載した Ng 量 (X) とそれに対応する各分析法の $SE(X)$ の値である。計算結果を Table 10 に示す。

8. Ng ガス濃度の分析精度について

Ng ガスの気体濃度は (5) 式から求めた Ng の量を (1) 式を用いて換算して求める。(1) 式の V の値を 30l として計算した Ng ガス濃度と分析誤差との関係を Fig. 3 に示す。又誤差が正負に等しく現れる確率 $P=1/2$ 、誤差の 0.67449 倍で、各分析法による Ng ガス濃度の分析値の精度を表わした結果を Fig. 4 に示す。

なお以上の分析値の正確さについては、実際に測定する場合は、試験溶液中に吸引した Ng ガスの吸収率が問題になるが、1 分間 0.5l の速度で、0.03~6 p.p.m. の Ng ガス 5~30l を吸収液中に通過させ吸収率を測定し⁷⁾、殆ど 100% に近い値を得た。又 SA 法を用いて NG-Ng 溶液から発生する Ng 量を測定し⁸⁾、理論量と良く一致した結果を得た点等から、かなりの正確さがあるものと考えらる。

Table 10 Analytical results

| | Amount of Ng (X) | SE (X) (μg) | Total amount of Ng (μg/20ml) | Total error (μg/20 ml) |
|--------------|------------------|-------------|------------------------------|------------------------|
| DPB method | 0.3 μg/ml | 0.0538 | 6 | 1.076 |
| | 0.4 " | 0.0520 | 8 | 1.040 |
| | 0.5 " | 0.0519 | 10 | 1.038 |
| | 0.6 " | 0.0523 | 12 | 1.046 |
| | 0.7 " | 0.0528 | 14 | 1.056 |
| SA method | 5 μg/10ml | 0.7656 | 10 | 1.5312 |
| | 6 " | 0.7122 | 12 | 1.4244 |
| | 7 " | 0.6835 | 14 | 1.3670 |
| | 8 " | 0.7041 | 16 | 1.4082 |
| | 9 " | 0.7491 | 18 | 1.4982 |
| | 10 " | 0.8225 | 20 | 1.6450 |
| Griss method | 5 μg/10ml | 1.0334 | 10 | 2.0668 |
| | 6 " | 0.9614 | 12 | 1.9228 |
| | 7 " | 0.9321 | 14 | 1.8642 |
| | 8 " | 0.9495 | 16 | 1.8990 |
| | 9 " | 1.0115 | 18 | 2.0230 |
| | 10 " | 1.1103 | 20 | 2.2206 |

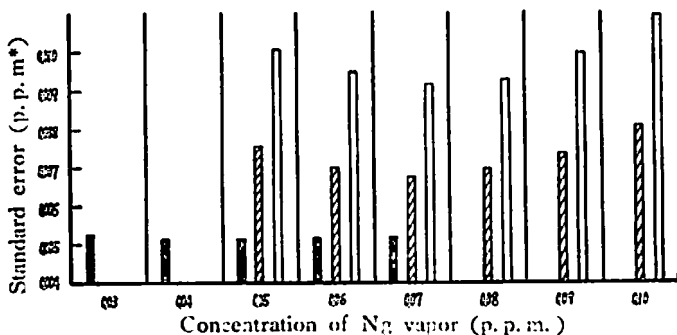


Fig. 3 Standard error of the estimation of the concentration of Ng vapor.

Standard error = T. E. × 1/30 × 1/6.789

T. E. : based on Table 9

DPB method : ■

SA method : ▨

Griss method : □

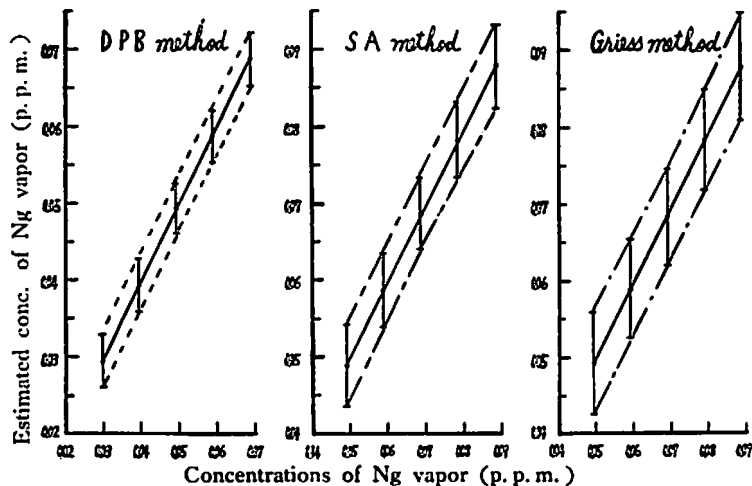


Fig. 4 Accuracy of the estimation of the mean concentration of Ng vapor. Probable errors of the mean values are indicated with dotted lines.

9. 結 語

Ng ガスの分析は、現在 DPB 法、SA 法、Griess 法による測定が行なわれている。本実験条件による各分析法の定量値の精度は、試験溶液中の Ng 量が6~14 ($\mu\text{g}/20\text{ml}$) の範囲内では、DPB 法が他の方法に比べてすぐれており、14 μg を超える場合は SA 法が最も良い精度を示すものと考えられる。およそ次の通りである。

| Ng ガス濃度 (p. p. m.) | 分析法 | 試験液中の Ng 量 ($\mu\text{g}/20\text{ml}$) | 推定精度 (p. p. m.) |
|-----------------------|----------|--|--------------------|
| 0.03~0.07 | DPB 法 | 6~14 | ± 0.004 |
| 0.05~0.10 | SA 法 | 10~20 | ± 0.005 |
| 0.05~0.10 | Griess 法 | 10~20 | ± 0.007 |

昭和42年5月17日から同年8月18日迄の期間に、爆薬製造工室 (NG-Ng 溶液中の Ng 量 38%) で採取した89試料について分析した Ng ガス濃度の SA 法による定量値と DPB 法による値との比較を Fig. 5 に示す。

終りに、本研究について御指導賜わった日本化薬 K. K. 山田火薬部長、厚狭作業所田中所長、日野次長、実験を担当された増富昭三、金田弘人、吉田信子、木村輝子、保安衛生課の方々に厚く御礼申し上げます。本報文の一部は工業火薬協会42年春研究発表会で報告した。

本報文について御指摘と御意見を賜わった工業火薬協会編集委員会の方々に厚く御礼申し上げます。

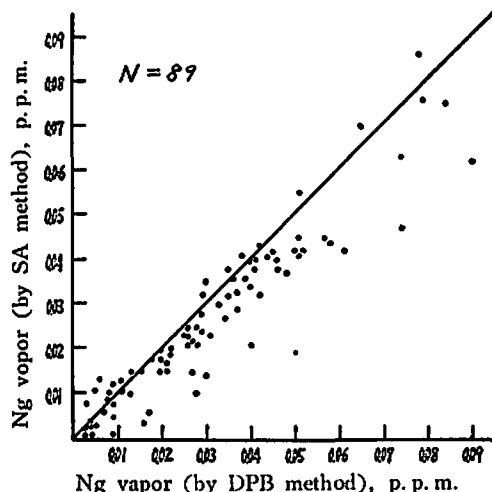


Fig. 5 Comparison with DPB method

文 献

- 1) 山川, 工業火薬 26, 236 (1965)
- 2) F. Feigl, "Spot Test in Organic Analysis" 6th edn., 18, 96 (1960)
- 3) B. F. Rider, M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal edn., 18, 96 (1946)
- 4) 秋定, 分析化学 12, 443 (1963)
- 5) 吸光光度分析法通則 JIS K O 115-1964
- 6) Davies, "Statistical Method in Research and Production", (1949)
- 7) 浦川, 横川, 工業火薬 26, 83 (1965)
- 8) 横川, 浦川, 増富, 工業火薬 27, 355 (1966)

Analysis of Nitroglycol Vapor in the Air

by T. Urakawa, M. Yokogawa

In the dynamite factories in Japan, the analytical method of atmospheric concentration of Nitroglycol (Ng) from 1960 until 1963 was of the colorimetric determination by Rider and Mellon, (Griess method). Since 1964, Diphenylbenzidine method, (DPB method) has been used. In 1965, Sulfanilamide method (SA method) was reported for the determination of Ng vapor from C. I. L. Canada.

Then we studied the precision of these analytical method in the concentration range from 0.03 to 0.1 p. p. m. The regression analysis was used for studying the precision of these analytical procedures.

The estimated errors of the mean concentration of Ng vapor in the air arising in the use of above three different methods are as follows.

Result:

| Atmospheric concentration (p. p. m. Ng) | Analytical method | Ng concentration in a test solution ($\mu\text{g Ng}/20\text{ml}$) | Estimated error (p. p. m. Ng) |
|--|-------------------|---|----------------------------------|
| 0.03~0.07 | DPB | 6~14 | ± 0.004 |
| 0.05~0.10 | SA | 10~20 | ± 0.005 |
| 0.05~0.10 | Griess | 10~20 | ± 0.007 |

(Nippon Kayaku Co., Ltd. Asa Factory)