

したがってフィルムの個所によっては物理的性質が低下し、破損などの現象を起こすものと考えられる。

透過率についてみるとワックス処理が6.4%で最も低く、つぎにOED処理が11.9%で、この二試料が他の試料に比較して低い値を示した。

このことは表面処理後（使用前）の透過率を測定していないので推測ではあるが、フィルムの表面にワックス等をコーティングすることにより、降灰がこれらに付着して著しく光の透過率を低下させたものと考えられる。

また対照区や他の表面処理した試料は25～34%で著しい差はみとめられなかった。

これらは風、雨水などにより、ワックス処理、OED処理に比較して降灰がフィルム上より離脱しやすいことなどによるものと考えられる。

同様な理由で、洗浄区はこれについて透過率が比較的高いことが示された。

なお未使用フィルムは70.1%であった。

4. おわりに

農業用塩ビ・フィルムを表面処理して降灰に対して物理的変化を比較した。

その結果、約8ヶ月間の実験期間では、表面処理したものを従来のものに比較して、引張り強さ、のび率等に著しい効果があるとは認められなかった。しかし、ワックス等で処理したものは透過率が著しく低くなる傾向がみられた。

また本実験では従来の半円形ハウスと屋根形のハウスと比較したところでは、降灰による物理的な性質にほとんど差のないことがみとめられた。

本実験に用いた試料は降灰地区にハウス用として張ってあった期間が8ヶ月間で比較的短期間であったことによるためか、引張り強さ、のび率などの物理的な性質に著しい変化はみとめられなかった。

来年度はハウス用としての使用期間を長くして実験する予定である。

2. 2 石油製品中全窒素分析法の検討

その1 非水銀触媒について

田畑一郎 古川郁子

Determination of total-Nitrogen in petroleum products

No.1. Using non-Mercury catalyzer

Ichiro TABATA and Ikuko FURUKAWA

1 はじめに

窒素酸化物による大気汚染等の問題もあって最近当場においても石油製品中（燃料油）の全窒素分析依頼が増加する傾向にある。

現在、石油製品中の全窒素分の定量法はJIS K 2609に規定する4方法がある。そのうち現在わが国で一般に広く行われている方法はマクロケルダール法である。

しかしこの方法は分解触媒に水銀あるいは水銀化合物を使用するので廃液の処理等で問題がある。

そこで分解触媒として水銀や水銀化合物を使用せず比較的簡単に分析する方法について検討した。

この方法は分解触媒にJIS K 2609のマイクロケルダール法に採用している硫酸銅-セレン系触媒を用い、水蒸気蒸留装置としてJIS M 8813のセミマイクロケルダール法を用いる。そのほかの操作等についてはJIS K 2609のマクロケルダール法を基本とする。

この方法で標準試料について分析しマクロケルダール法と比較検討した結果について述べる。

2. 実験方法

試薬

硫酸：市販特級試薬

触媒：硫酸カリウム，硫酸銅，セレン（10：1：4）

硫酸カリウム：市販1級粉末試薬

水酸化ナトリウム溶液：市販特級試薬1kgを水1ℓに溶解。

ほう酸飽和溶液：ほう酸40gを1ℓの水に溶解。

標準試料：公害資源研究所で調製したもの

器具

分解フラスコ：100～200ml容

試料採取容器：ガラス管（内径約10mm）を熔封したもの。

水蒸気蒸留装置：セミマイクロ蒸留装置など

操作

- (1) 試料を表1に示すようにガラスセルに1mgまで精秤してとる。
空試験としてサッカロース特級試薬0.3gを採取して試料と同様に処理する。
- (2) 試料容器ともケルダール分解フラスコに入

表1. 試料採取量および硫酸添加量

窒素含有量(%)	試料採取量(g)	硫酸(ml)
0.1未満	0.5	10
0.1～0.2	0.25	8
0.2以上	0.1	6

かけ，どろ状になるまで加熱する。この際内容物のあわ立ちが激しくならないように注意しながら加熱する。（約30分間）

(3) 内容物が黒色どろ状になった後，分解装置の加熱を強め，かつ色の溶液になるまで加熱しフラスコを5～10分間放冷する。この際内容物の量が5ml以下の場合は硫酸を加えて5～6mlにする。（途中で硫酸を2.5ml程加える。）

(4) フラスコ内容物を室温まで放冷した後，分解触媒0.1g，硫酸カリウム粉末5gを加え，内容物が透明な淡黄色になるまで加熱して更に約1時間内容物の量を5mlに保ちなが加熱する。

(5) フラスコを冷却後，内容物をセミマイクロ蒸留装置に移し入れ常法に従い水蒸気蒸留し，留出量が60～70mlで蒸留をやめN/100-硫酸で滴定する。

吸収液はほう酸の飽和溶液10mlを用い，指示薬は市販のメチルパープル溶液を用いる。

(6) 次式により全窒素分を求める。

$$TN = \frac{1.40 \times N \times (V_a - V_b)}{W}$$

TN：試料中の窒素分(%)

N：1/100規定硫酸標準液の規定度

V_a：本試験に要した1/100規定標準液の滴定量(ml)

V_b：空試験に要した1/100規定標準液の滴定量(ml)

W：試料採取量(g)

3. 実験結果および考察

(1)分析法の検討

本法とマクロケルダール法の相違点を表2に示す。

表2 試験法の比較

項 目	試験方法	本 法	JIS K 2609 マクロケルダール法
分 解 触 媒		硫酸カリウム, 硫酸銅, セン末	水銀または水銀化合物
硫 酸 ml		6 ~ 10	60
分解フラスコ容量ml		100 ~ 200	500 ~ 1000
水蒸気蒸留装置		JIS M 8813 セミマイクロケルダール用	JIS K 2609による 1ℓ容
試 料 採 取 量	表1のとおり		窒素含有量(%) 採 取 量(g)
			0.01~0.05 2
			0.05~0.1 1
			0.1 ~0.25 0.5
			0.25~0.5 0.2
			0.5 以上 0.1
分 解 時 間(hr)	3~4		6 ~ 10

○触媒について

マクロケルダール法では水銀または水銀化合物を使用しているが本法ではマイクロケルダール法の硫酸銅-セレン系触媒を使用している。触媒については今まで銅, チタン, モリブデン, セレン, 水銀等についていろいろ検討がなされ, 比較的短時間で完全に分解できるのは水銀触媒であるという報告があり, JISにおいてもマクロケルダール法に採用されているがマイクロケルダール法には銅-セレン系触媒が使用されているのでこれを採用した。

○硫酸の量について

分解に要する硫酸の量は水蒸気蒸留の際の水酸化ナトリウム溶液の量を左右する。したがってできるだけ少量用いるようにしたがフラスコ内温度が分解中360~380℃になるように硫酸の量は6~10mlとし硫酸カリウムの量を5gとした。

また分解中, 硫酸の消費にともないフラスコ内容物の量が5ml以下となった場合, 5~6mlとなるように硫酸を添加するようにした。

○分解フラスコの容量

マイクロケルダール法では50mlを使用するが本法では試料や触媒の投入が容易になるように100

~200ml容にした。マクロケルダール法では500~1000mlを使用するが, これは大きすぎて温度分布の調整が困難で分解に時間を要する。

○水蒸気蒸留装置について

JIS K 8813 (石炭類およびコークス類の元素分析法)に規定するセミマイクロケルダール法の装置(150~200ml容)を用いた。

これは分解フラスコ内容物の量が5~6mlと少なく, 蒸留装置に移し入れる際, 洗浄水の量も少なくすみ, 水酸化ナトリウム溶液を加えても全容量を150ml以下にすることができるからであり, またマクロケルダール法に比較して取り扱いが容易である。

ただこの場合, 注意すべきことは洗浄液をできるだけ少量にすることである。

また留出量はマイクロケルダール法に準じ60~70mlとした。

○試料採取量

マクロケルダール法では窒素含有量に応じて5段階に採取量をわけているが本法では3段階に分けた。これは試料の採取量に応じて硫酸の量を調整するが, あまり細分化すると調整が困難となるからである。

またマクロケルダール法、ミクロケルダール法の定量限界が0.01%とされていることから本法においても0.01%以下の定量はむづかしいと考えられる。

○分解に要する時間

マクロケルダール法では分解に少なくとも6時間を要するといわれており、分析を終了するのに

7～10時間を要する。本法は分解に要する時間が比較的少なく済むので分析に要する時間も短縮できる。

(2)標準試料の分析結果

標準試料(窒素含有量0.077%)について本法とマクロケルダール法でそれぞれ5回分析した実験結果を表3に示す。

表3 標準試料の分析結果

	本 法				マ ク ロ ケ ル ダ ー ル 法			
	試料(g)	V a ml	V b ml	T-N %	試料(g)	V a ml	V b ml	T-N %
1	0.2405	1.50	0.20	0.076	0.9720	5.00	0.20	0.070
2	0.2812	1.75	0.20	0.078	1.0720	6.10	0.20	0.078
3	0.5015	2.95	0.20	0.077	0.9422	5.50	0.20	0.079
4	0.4842	2.80	0.20	0.076	0.8700	4.40	0.20	0.068
5	0.5120	2.60	0.20	0.066	0.9918	5.50	0.20	0.075
	$\bar{x}$ 平均値			0.075				0.074
	σ 標準偏差			0.0044				0.0043
	CV 変動係数(%)			5.9				5.8

表3にみるように平均値が標準試料の含有量よりやや低い値を示したが、各分析値間の標準偏差はそれぞれ0.0044、0.0043%で変動係数(CV%)も10以下になっており、ほぼ良好な結果と考えられる。

また、分析値間の許容差についても全窒素分0.10%以下の試料の場合、同一試験室内では0.01%とJISにも定めてあるので、これもほぼ満足させる結果ではないかと考えられる。

しかしながら、この方法では蒸留装置の容量が150mlで限度があるため、分解に要する硫酸の量を多くとる事ができない。したがって試料の採取量を標準法にくらべて少なく採る必要があり、滴定に要する硫酸標準液の量が少なくなるのでマクロケルダール法にくらべて分析値に誤差を生ずる可能性が大きいと考えられる。

また逆に試料の量が少ないと分解に要する時間が短かくて済み、マクロケルダール法の約半分になる利点もある。それで経常的な分析の場合は分析時間を短縮でき、試料の処理量などを増大させ

ることができると考えられる。

4. おわりに

石油製品中の全窒素を分析する場合、触媒に水銀を用いない方法を従来法の改良という面から検討したが、分解に時間がかからないこと、従来法に比べて分析結果がそれほど劣らないことなどがわかった。

しかしながら本実験では全窒素含有量が比較的低い試料だけを用いているので中含量(0.1～0.2%)、高含量(0.2%以上)についても検討する必要があるが、次回にはこれらの標準試料について分解率、再現性等についても検討する予定である。

また、実験方法等についてもまだ改良、変更すべき点がいろいろあると考えられる。

参考文献：JIS K 2609-1978

JIS M 8813-1976

石油学会誌 Vol 18 No 9-1975