

氏 名	榎 木 正 行 かし き まさ ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 559 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	石油工業における機器分析に関する二、三の研究

論文調査委員 (主査) 教授 舟 阪 渡 教授 小 島 次 雄 教授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、緒論、2編の論文および結論より成っている。

緒論では、この研究の目的と概要について述べている。すなわち、石油工業における種々のいおう化合物あるいは微量金属化合物による問題を機器分析を通して解決するため、特にポーラログラフイー、可視吸光光度分析および原子吸光分析を採り上げ、これらについて新たな分析法を開発することについて述べている。

第1編は、石油ナフサ留分中のいおう化合物の示性分析について述べている。

第1章では、特に矩形波ポーラログラフイーについて研究し、H型電解セルの液絡部の抵抗を小さくするための交流分路用のコンデンサーと白金板の接続法について研究し、いおう化合物を高感度で定量するうえにおいて好都合な装置を作成した。

第2章では、この矩形波ポーラログラフイーによるメルカプタンおよび遊離いおうの定量について研究し、基礎液のうち、特に支持塩としての酢酸ナトリウムの濃度とメルカプタンの還元波との関係、温度の影響、極大波および電気毛管現象などについて検討した。

第3章はジスルフィドの定量に関する研究で、矩形波ポーラログラフイーを応用した定量法について検討し、活性銅クロマトグラフイーを併用することにより、遊離いおうおよびメルカプタン化合物を同時に定量することの可能なことを見出した。

第4章はスルフィドの可視吸光光度分析による定量について研究したもので、スルフィドは硫酸溶媒中でクロム酸ナトリウムと反応して緑青色の縮合物を生成し、380~800 m μ において三つの極大吸収を示すことを認め、このうち安定な 720 m μ の極大吸収を利用したスルフィド定量法を確立した。なおほぼ同様な要領でジスルフィドの定量もできることを認めている。

第5章はチオフェンの定量に関する研究で、やはり可視吸光光度分析を応用することについて検討し、これは硫酸溶媒中で α -ニトロソ- β -ナフトールと 青緑色の縮合物を形成し、380~800 m μ において三つ

の極大吸収を示すことを認め、このうち安定な $640\text{ m}\mu$ の吸収を利用するチオフェンの新しい定量法を確立した。

第6章は、液化石油ガス中の遊離いおうの定量に関する研究で、サンプリングポンプの改良およびよう化メチル、メタノール、その他を基礎液とする矩形波ポーラログラフイーによって迅速かつ精度よく定量し得るようにした。

第7章は、原油の精製過程において生成する可能性のあるトリチオン化合物のポーラログラフ的挙動について研究した。

第2編では、原子吸光分析とその応用という立場で研究を進め、種々の有機金属化合物の挙動、定量法について検討した。

第1章は、石油工業における原子吸光分析について概説したものである。

第2章は、有機物中の金属の原子吸光分析について研究したことを述べている。すなわち、各種の有機および無機の金属化合物を例にとり、有機物中の金属の化合物のタイプの違いによる吸光度の差異および各種ハロゲン化合物と各金属化合物との反応、さらに溶液および炎中での反応について検討し、適当な有機溶媒（たとえば MIBK）を用い、かつハロゲン（特にヨード）を加えた場合には、金属によってそれぞれ一定の吸光度を示すことを見出した。しかしこのような方針による方法を著者は統一標準原子吸光分析法と呼んでいる。

第3章はガソリン中の鉛の原子吸光分析に関する研究で、従来は各種のアルキル鉛のタイプの違いによる吸光度の差をなくすることは不可能であったが、吸光度のテーリング現象、各種の有機溶媒と各種のハロゲン化合物との関係などについて検討し、ここに上述の統一標準原子吸光分析法の応用を試み、種々の問題点が解決されて好結果の得られることが認められた。

第4章は潤滑油の添加剤であるカルシウム、バリウムおよび亜鉛の定量分析に関する研究で、統一標準原子吸光分析法の応用について検討した。すなわち、カルシウムおよびバリウムのフェノレート、スルホネート、亜鉛のジアルキルホスフェート、ジアルキルカーバメートおよび標準としての硝酸塩に対する適用を試み、いずれにおいても予期どおりの好結果を得た。

第5章は重質油中のバナジウムおよびニッケルの定量分析に関する研究である。石油中のバナジウムおよびニッケルはほとんどポルフィリン化合物であると推定されており、この意味からポルフィリン化合物への統一標準原子吸光分析法の応用について検討した。また重質油の種類、試料量などと吸光度との関係などについても検討し、溶媒としては MIBK-トルエン-メタノールが適当であることを認めた。

第6章は重質油中のバナジウムおよびナトリウムの定量に関する研究で、試料をトルエン-メタノールに溶かして直接に定量する方法について検討し、分析条件を明らかにした。

第7章は、原子吸光分析における固体試料の新しい噴霧方法に関する研究で、固体試料を灰化、酸分解後、水溶液として測定用試料とすることなしに、直接に測定することを目的として新しい噴霧方法および特殊なキャピラリーを用いる噴霧装置の作成ならびに適当な溶媒（メタノール）、粒子の大きさ（200メッシュ以下）などについて検討し、応用例としてシリカーアルミナ触媒中のモリブデンあるいはコバルトについて、その分析条件を明らかにした。

第8章は、有機金属化合物中の微量金属の定量について研究したもので、有機溶媒と金属による吸収を区別して微量定量することについて検討し、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンおよびメタノールのなかの微量の鉄の定量を例にとり、各々の分析条件を明らかにした。

結論では、以上の研究結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

石油工業において、石油中のいおう化合物の示性分析および種々の金属成分などの機器分析法を確立することは非常に重要な問題であることにかんがみ、この方面で価値ある新しい機器分析法の開発を目的として、いおう化合物の示性分析については矩形波ポーラログラフイーおよび可視吸光分析を、また金属成分の分析には原子吸光分析を応用して研究をおこなった。

その結果、第1編の石油中のいおう化合物の示性分析に関する研究では、つぎのような成果を得ている。

(1) 矩形波ポーラログラフにおいて改良を加え、いおう化合物の示性分析に適する装置をつくり、基礎液の開発と相まって高感度で遊離いおうをはじめ、メルカプタン化合物、ジスルフィド化合物、トリチオン化合物を定量することに成功した。

(2) スルフィド化合物の可視吸光光度分析法として、クロム酸ナトリウムが硫酸溶媒中でこれと緑青色の縮合物をつくることを認め、720 m μ における吸光度測定による新しい定量法を確立した。

(3) チオフェンについても硫酸溶媒中で α -ニトロソ- β -ナフトールと青緑色の縮合物をつくることを認め、640 m μ における吸光度測定によるこの新しい定量法を開発した。

ついで第2編の原子吸光分析法の応用においては、つぎのような成果を挙げている。

(4) 試料に適当な有機溶媒、たとえば MIBK を加え、これにハロゲン（特にヨード）を加えると、金属化合物のタイプによる吸光度に差がなくなることを認め、この機構について検討を加えた。そして著者はこのような方針の方法を統一標準原子吸光分析法と呼んでいるが、これを応用してガソリン中の鉛の分析法について、従来のようなアルキル鉛の違い、テーリング現象、メモリー効果などにまったく関係のないすぐれた分析法を確立し、また潤滑油中カルシウム、バリウム、亜鉛の分析法についても、なお重質油中のバナジウムおよびニッケルの分析においても、この方法を適用して有効な新しい分析方法を開発した。

(5) 原子吸光分析法では、従来、試料は原則として水溶液でなければならなかったが、特殊な噴霧装置を開発し、かつ適当な有機溶媒を用いることにより、固体試料をきわめて細かな粒子として懸濁させた試料溶液でも分析可能なことを見出し、この方法の進歩に大きく貢献した。

これを要するに、この論文は石油中のいおう化合物の示性分析および種々の金属成分などを分析するのに、矩形波ポーラログラフイー、吸光光度分析ならびに原子吸光分析を応用することについて研究をおこない、種々の新しい分析方法を開発することに成功するなど、学術上ならびに工業上に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。