

受像管部品表面付着ハロゲンイオンおよび 放出ガスの定量

Determination of Halogen Ions Adsorbed on, and of Gases Evolved
from, Parts During Manufacturing Procedure of Picture Tubes

江 沢 正 義*
Masayoshi Ezawa

要 旨

白黒およびカラー受像管用各種部品表面の Cl^- , F^- およびフリットベーキング直後の管内残留ガス定量に関する検討を行なった。 Cl^- はチオシアン酸第二水銀吸光光度法を、 F^- はジルコニウム-アゾダイ吸光光度法を用いて Cl^- および F^- の溶出法の検討を行なった。また SO_2 および SO_3 ガスは SO_4^{2-} とし、これを Ba-メチルチモールブルーメタロクロミック指示薬を用い、発色定量するさいの分析条件を検討した。その結果それぞれ微量の被検イオンおよびガスの間接定量が可能になった。

1. 緒 言

多くの電子管の寿命および信頼性はその管内残留ガスと密接な関係があると⁽¹⁾言われており、このことから推定すると白黒およびカラー受像管(以下、それぞれ TVT および CPT と略記)のように内容積が大きくかつ使用部品量の多い電子管としてはとくに部品の表面付着汚染物を除去清浄にしたものを使用すべきである。しかし、実際には清浄処理の程度および逆汚染などにより被処理部品が放出ガス源になることがある。したがって、TVT および CPT の管内ガス量測定はもちろんのこと、組立前の部品表面の付着汚染物を定量することができるならば、部品の清浄度を知り、処理法の改善をさらに進めることができる。

完成球の管内残留ガスをオメガトロンで測定した結果、塩素ガスおよびフッ素ガスは検出されなかったが、使用部品およびこれの製法ならびに清浄処理工程から推定し、フリットベーキングのさい、 CO_2 , CO , Cl_2 , F_2 , SO_2 および SO_3 などが生成することが考えられ、これらは球の構造上フリットベーキング直後の管内に一部残存する可能性があるため、この工程直後での管内残留 Cl_2 ガスおよび F_2 ガスなどを測定することにした。しかし、これまでに炭酸ガス、一酸化炭素の分析例はあるが、 Cl_2 および F_2 に関する分析例は見あたらない。このため、今回は TVT および CPT 用処理部品の表面吸着残留塩素およびフッ素、フリットベーキング直後の管内残留塩素ガス、フッ素ガスおよび亜硫酸ガスなどを測定することとし、その定量法を検討した。すなわち、 Cl^- には内海氏の確立したチオシアン酸第二水銀吸光光度法⁽²⁾を、 F^- には鎌田氏らのジルコニウム-アゾダイ吸光光度法⁽⁴⁾を用い、部品表面からの Cl^- および F^- の溶出法を検討した。また、ベーキング直後の管内残留 SO_2 ガスなどに対しては SO_4^{2-} に変えたのち、Ba-メチルチモールブルー吸光光度法⁽⁵⁾⁽⁶⁾を応用することとし、これの発色に関する二、三の基礎的条件の検討を行なった。以下にそれらの実験結果および応用例を記す。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

- (1) 日立 EPU-2A 形分光光度計
- (2) 国際電気製超音波洗浄装置一式

洗浄槽: UT-741 形, 発振器: U0-714 形 (出力 200 W, 周波数 40 ± 3 kc)

2.2 試 薬

(1) Cl^- 標準溶液: 塩化ナトリウム 1.65 g をイオン交換純水(以下、純水と略記)に溶解し 1,000 ml に希釈する。このうちから 10 ml を分取し、純水で 1,000 ml に希釈し、 Cl^- 0.01 mg/ml 溶液を調製。

(2) F^- 標準溶液: フッ化ナトリウム 2.21 g を純水に溶解し、1,000 ml に希釈し、このうちから 10 ml を分取し、純水で 1,000 ml に希釈したのち、 F^- 0.01 mg/ml 溶液を調製。

(3) SO_4^{2-} 標準溶液: 硫酸カリウム (K_2SO_4) 0.1814 g に純水を加えて溶解後 1,000 ml に希釈する。このうちから 10 ml を分取し、純水で 1,000 ml に希釈し、 SO_4^{2-} 0.01 mg/ml 溶液を調製。

(4) Ba-メチルチモールブルーメタロクロミック指示薬。

メチルチモールブルー 118.2 mg を 500 ml のメスフラスコに入れ、これに塩化バリウム溶液 (BaCl_2 , 1.5258 g/l) を 25 ml 加えてよくふり混ぜる。これに 1 N 塩酸 4 ml を加えて振り混ぜブライトオレンジ色にしたのち、純水 71 ml を添加エチルアルコールで 500 ml に希釈する。

(5) そのほか、 Cl^- 測定用チオシアン酸第二水銀溶液、 F^- 測定用ジルコニウム-アゾダイ溶液はそれぞれ、内海⁽²⁾および鎌田、大西氏ら⁽⁴⁾の方法にしたがい調製された。また塩酸、硝酸、硫酸および過酸化水素水にはすべて、試薬特級品を使用した。

3. 定 量 操 作

(4) 以下の実験結果から次のような定量法を確立した。

3.1 分析試料溶液の調製

3.1.1 CPT および TVT のネック部

(1) ネック管部内面に 80°C の熱水 80~90 ml をスプレーし、200 ml のビーカーに受けたのち、室温まで冷却し、純水で 100 ml に希釈する。

(2) (1) の操作終了後さらにネック管内面の黒鉛をステンレス製ピンセットを用いて 80°C の熱水に浸漬した脱脂綿で黒鉛が取れるまでふき取る。これに 80°C の熱水をスプレーし、200 ml のビーカーに受けたのち、遠心分離機で黒鉛を分離後純水で 100 ml に希釈する。

3.1.2 CPT および TVT 用パネルおよびファンネル

(1) おのおのの試料内面に 80°C の熱水 80~90 ml をスプレーし、以下 3.1.1 の(1)と同様な処理を行ない、パネルの洗水は No. 5A ろ紙でろ過し、ファンネルはそのままで液量を純水で 100 ml に希釈し、洗水試料液にする。

* 日立製作所茂原工場

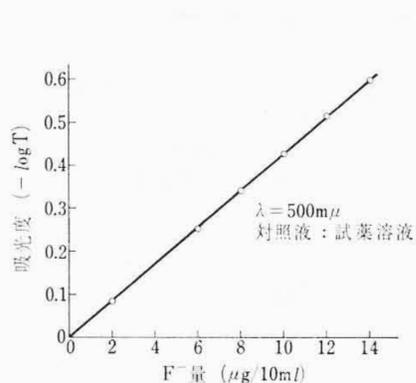


図1 F⁻ 検量線

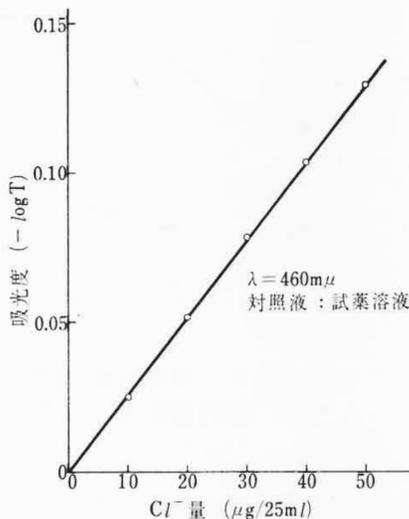


図2 Cl⁻ 検量線

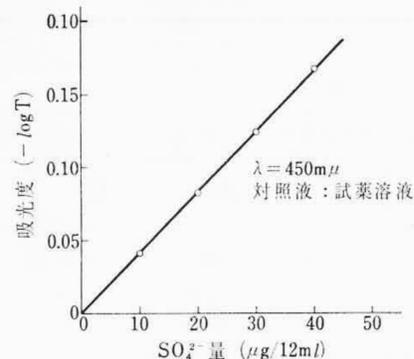


図3 SO₄²⁻ 検量線

(2) (1)の操作終了後3.1.1の(2)と同様な操作を行ない、パネルおよびファンネルの内面洗浄ろ過試料溶液とする。

3.1.3 TVT および CPT 用電極およびゲッター

(1) 100 ml のビーカーに 80~90℃ の純水 50 ml と 1 N NaOH 溶液 0.5 ml を入れ、これにゲッターリングあるいはビードガラスから取りはずし分解した電極をそれぞれのビーカーに入れる。

(2) 7分間超音波(出力 200 kW, 周波数 40±5 kc)を照射し、No.5A ろ紙でろ過後これを試料溶液とする。

3.1.4 シャドウマスク

(1) シャドウマスクをピンセットで固定し、金冠はさみで大約 2~3 cm² の大きさに切断し、これを 100 ml のビーカーに入れる。これに熱水(80~90℃) 400 ml と 1 N NaOH 溶液 0.5 ml を加え、以下 3.1.3 の(2)と同条件で 10 分間超音波を照射する。

(2) No.5A ろ紙でろ過後、液量が約 10~20 ml になるまで濃縮し、冷却後、純水を加えて 25 ml に希釈する。

3.1.5 エレクトロンシールド

(1) エレクトロンシールドをピンセットで固定し、金冠はさみで幅 1 cm くらいに切断し、これを 500 ml のビーカーに入れる。これに熱水 300 ml と 1 N NaOH 溶液 0.5 ml を加えて 3.1.3 の(2)と同条件で超音波を照射する。

(2) 溶出液を別のビーカーに移し、以下 3.1.4 の(2)の操作にしたがい濃縮し、冷却後純水で 25 ml に希釈する。

3.1.6 バルブ用ガラス

(1) パネル、ファンネル、ネック部のガラスをそれぞれ鉄製乳針およびメノウ乳針付らいかい機で約 70 メッシュ位に粉碎する。

(2) このうちから、0.1 g を採取し、白金ルツボに入れ、炭酸ナトリウム 10 対無水ホウ砂 1 の混合融剤 0.5 g を加えて加熱融解する。

(3) 冷却後、純水で溶出し、100 ml に希釈する。

3.1.7 蛍(けい)光体に付着している遊離塩素イオン

(1) 試料 0.5~1 g を 200 ml のビーカーに入れ、これに 80℃ の熱水 40 ml を加える。

(2) 出力 200 W, 周波数 40±3 kc で 1 分間超音波を照射後、ろ過したのち純水で 50 ml に希釈する。

3.2 発色法

3.2.1 フッ素イオン

(1) 3.1.1~3.1.6 の試料溶液一定量を 50 ml のビーカーに入れ、リトマス試験紙を用いて塩酸で微酸性にする。これに 6N 塩酸 2 ml を加えたのち発色試薬 1 ml 添加後、純水で 10 ml に希釈しよく振り混ぜる。

(2) 15 分間放置後、試薬溶液を対照液に用い、波長 500 mμ で吸光度を測定し、図 1 の検量線から F⁻ 量を求める。

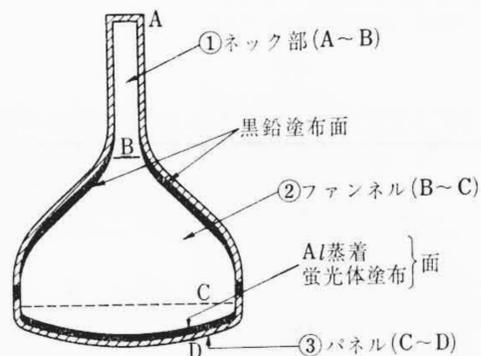


図4 バルブの切断図

3.2.2 Cl⁻ の定量

(1) 3.1.1~3.1.6 の試料溶液一定量を 50 ml のビーカーに入れ、リトマス試験紙を用い、硝酸で微酸性にする。これにチオシアン酸第二水銀溶液 3 ml と硫酸第二鉄アンモニウム溶液 3 ml を加え、よく振り混ぜたのち、25 ml のメスフラスコに入れ、純水で希釈する。

(2) 室温で 10 分間放置後、試薬溶液を対照液に用い、波長 460 mμ での吸光度を測定し、図 2 の検量線から Cl⁻ 量を求める。

3.2.3 SO₄²⁻ の定量

(1) 4.3 での捕集試料溶液 5 ml に純水 1 ml を添加後、これにエチルアルコール 4 ml と発色試薬 2 ml を加えてよく振り混ぜる。

(2) 1 N NaOH 溶液 3 滴を加えて振り混ぜたのち、試薬溶液を対照液とし、波長 480 mμ での吸光度を測定後、図 3 から SO₄²⁻ 量を求める。

4. 実験結果

4.1 Cl⁻ および F⁻ の試料溶液化

TVT および CPT のファンネル内面などに付着している Cl⁻ および F⁻ の試料溶液化の実験にあたり、Cl⁻ はチオシアン酸第二水銀吸光度法⁽³⁾、F⁻ はジルコニウム-アゾダイ法⁽⁴⁾を用いて、Cl⁻ および F⁻ の溶出量を測定した。

4.1.1 ネック部、ファンネルおよびパネル

TVT および CPT 用バルブの容積が大きいため、これに純水を添加し、バルブを蒸気加熱後、被検イオンを溶出する方法では、非能率的であるため、最初に 80℃ の熱水をスプレーして、Cl⁻ および F⁻ の溶出を試みた。その結果、この種の方法では溶出効率が悪く、特に蛍光体、黒鉛などを塗布したものは塗布膜の妨害によりガラス内面の Cl⁻ および F⁻ の溶出が不じゅうぶんであることがわかった。このため溶出法を種々実験した結果、必ずしも適切な方法とはいえないが、ヤスリと加熱ガラス棒で図 4 に示すように、ネック部、ファンネル、パネルに切断分解し、これを純水含浸脱脂綿でふきとり、Cl⁻ および F⁻ を溶出することにした。すなわち、黒鉛塗布ベーキング後の TVT バルブを図 4 の ①, ②, ③の各部分に切断する。次に約 2 g の脱脂綿に 80℃ の熱水を含ませ

表1 同一面のふきとり回数と被検イオンの検出量との関係

ふきとり回数	検出イオン (μg/1個)*					
	F ⁻			Cl ⁻		
	ネック部	ファンネル	パネル	ネック部	ファンネル	パネル
1	120	250	230	25	320	380
2	<1.5	3.5	20	<1.5	1.8	2.5
3	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5

* 1個: 19" のパネル, ファンネルなど各1個をあらわす。
 使用純水量 { ふきとり液: 40 ml/80°C/1回
 洗浄液: 40~50 ml/40~50°C/1回
 吸光度測定 { F⁻: λ=500 mμ
 Cl⁻: λ=460 mμ
 対照液: 試薬溶液

表2 19" CPT用バルブファンネル部の分析結果

被検イオン	検出量 (μg/1個)	
	pH 調製なし*1	pH 調製あり*2
F ⁻	375	450
Cl ⁻	123	285

{*1: 溶出液の pH 5.5
 *2: pH 5.5 の溶出液の pH を 9.0 に調節

表3 超音波照射時間と F⁻, Cl⁻ の溶出量との関係

超音波照射時間 (min)	検出量 (μg)*					
	シャドウマスク		エレクトロンシールド		スプリング	
	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻
1	30	280	1.8	20	29	16
1	15	30	6	11	20	10
1	11	18	4	6.5	2.5	7
1	8.5	13	3.5	2.5	<1.5	4.3
1	6.8	16	<1.5	<1.5	<1.5	2.5
1	3.5	5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
1	2.0	4.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
1	<1.5	2.3	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5

* 同一試料使用 { シャドウマスク: 39.4760 g
 エレクトロンシールド: 15.3740 g
 スプリング: 13.7890 g

せ, 前記各部分をふきとり, 特に蛍光体または黒鉛を塗布した部分はガラス面が露出するまで行なう。以下 4.1.2 および 3.2 の方法にしたがい Cl⁻ および F⁻ を測定し, 同一部のふきとり回数と各イオンの溶出量との関係を実験した。その結果は表1に示すとおりで, 1回のふきとり洗浄で, それぞれの被検イオンの溶出率は約 99% になることがわかった。したがって以後の実験では, 80°C の熱水 40 ml で1回ふきとり, 40~50 ml の純水でふきとり面を洗浄し, それぞれの被検イオンを溶出することにした。

4.1.2 溶出液の濃縮

溶出液中の被検イオン含有量が少ないため, 発色操作に適する濃度範囲まで加熱濃縮する必要がある。このため, Cl⁻ および F⁻ をそれぞれ 50 μg 分取し, これに純水 200 ml を加え, 1 N NaOH 溶液と 1 N H₂SO₄ 溶液で任意の pH に調節後, 液量が 10~15 ml になるまで加熱濃縮する。冷却後純水で 20 ml に希釈し, このうちから一定量を分取して, 以下 3.2 の操作にしたがい, それぞれのイオンを定量した。その結果は図5に示すとおりで, F⁻ は pH 6.5 以上で, Cl⁻ は pH 8 以上で濃縮中揮散による損失がなくなることがわかった。すなわち, F⁻ は加熱濃縮中の液温が 120°C 以上にならなくても, pH 6.5 以下ではケイフッ酸 (H₂SiF₆⁽⁹⁾) として揮散することがわかった。また, Cl⁻ は HCl として存在すると揮散する

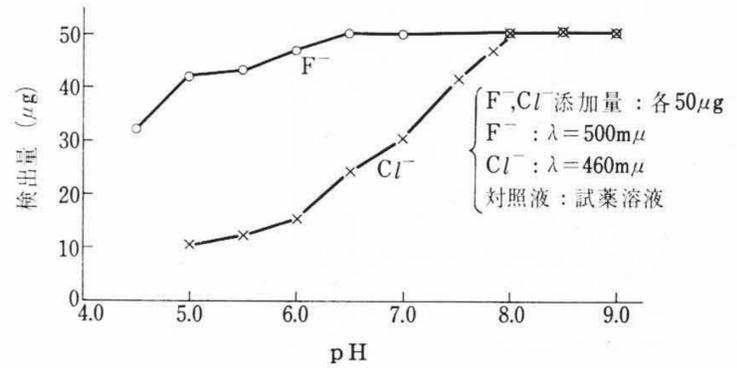


図5 濃縮前溶出液の pH と加熱濃縮中での揮散損失量との関係

ものと考えられる。したがって以後の実験では, 溶出液の pH を 9 以上にしたのち, 加熱濃縮することにした。例として, 表2には 19" CPT 用バルブのファンネル部溶出液を 2 分し, 濃縮時の pH 調節有無の場合の分析結果を示した。

4.1.3 シャドウマスク, エレクトロンシールド関係

シャドウマスク, エレクトロンシールドなどの部品はピンセットで固定し, 金冠はさみで小さく切断後微アルカリ性溶液中で超音波照射し, Cl⁻ および F⁻ を溶出することとし, その時間につき実験した。すなわち, 19" CPT 用シャドウマスク, エレクトロンシールドなどを約 1~2 cm² に切断し, これを 500 ml のビーカーに入れ, 抽出 1 回につき, 80°C 熱水 300 ml と 1 N NaOH 溶液 0.5 ml を加える。これに 3.1 の条件で超音波を照射し, その時間を変えて Cl⁻ および F⁻ を溶出し, 以下, 3.2 の方法にしたがい, それぞれのイオンを定量した。その結果は表3に示すとおりで, シャドウマスクは合計 7 分間, エレクトロンシールドは合計 5 分間以上超音波を照射すればよいことがわかった。なお, エレクトロンシールドはシャドウマスクに比べ抽出効率が高い。その理由としては表面が平滑なためと考えられる。したがって, 以後の実験では, 濃度平衡的に考えると抽出効率が悪いと考えられるが, 溶出液の濃縮操作などの所要時間を短縮する意味で, 連続して超音波を照射することにし, その時間はそれぞれ, シャドウマスク 10 分間, エレクトロンシールドなどは 7 分間超音波を照射することにした。

4.2 硫酸イオン

ベーキング後の管内残留 SO₂ ガスを過酸化水素水に吸収させて SO₄²⁻ とし, これを定量して SO₂ ガスを間接定量した。この場合, 従来のクロム酸バリウム沈殿-ジフェニルカルバジッド吸光光度法⁽⁷⁾ では, 分析所要時間 60 分のほか, 空気中の炭酸ガスの影響により, SO₄²⁻ 20 μg 以下の場合には検量線に直線性がなく, 再現性のある値が得られないことがわかった。このため, Pribil 氏ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の開発した錯体形メタクロミック指示薬 (Ba-メチルチモールブルー) を用い, SO₄²⁻ の定量に関する分析条件を検討し, 新たに SO₄²⁻ の定量法 (分析所要時間 20 分, 変動係数 3.6%) を確立した。

4.2.1 発色試薬の調製法

発色試薬の pH により, 測定値が変動することがわかったので, 最適 pH 範囲に関する実験を行なった。すなわち, メチルチモールブルー 118 mg に塩化バリウム (1.5258 g/l) 溶液 25 ml を加えて振り混ぜ, これに 1 N 塩酸 4 ml と純水 71 ml を添加したのち, 1 N 塩酸で任意の pH に調節後エチルアルコールで 500 ml に希釈した。以下, SO₄²⁻ 20 μg を分取し, 3.2.3 の操作にしたがい, 前記 pH の異なる発色試薬を添加発色後, SO₄²⁻ を定量した。その結果は図6に示すとおりで, 試薬の pH は 2.4~3.1 の範囲に調節すればよいことがわかった。すなわち, この pH 領域で安定な二元錯体 (Ba-メチルチモールブルー) が生成されるためと考えられる。したがって, 以後の実験では発色試薬の pH を

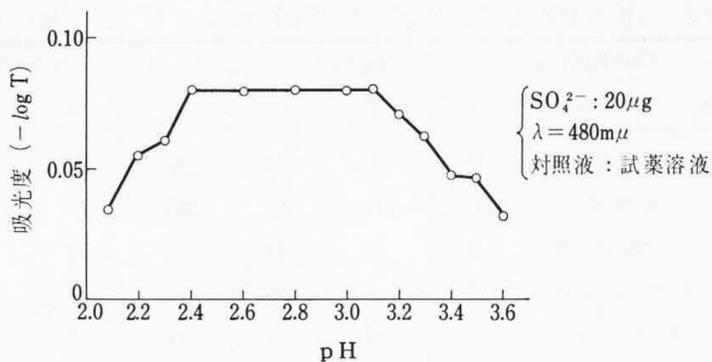


図6 硫酸根の定量における発色試薬の pH の影響

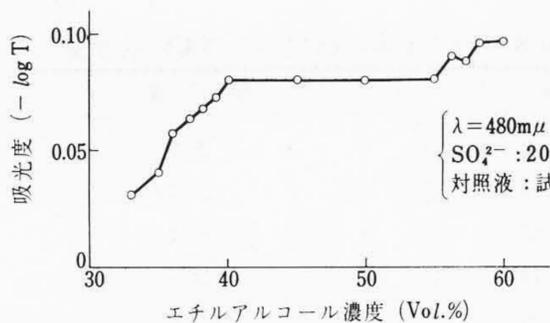


図7 硫酸根の定量に及ぼすエチルアルコール濃度の影響

表4 SO₄²⁻ の繰り返し分析精度

No.	SO ₄ ²⁻ 採取量 (μg)	SO ₄ ²⁻ 検出量 (μg)
1	20	20.5
2	20	21.0
3	20	20.0
4	20	19.0
5	20	20.5
6	20	21.0
7	20	21.0
8	20	19.5
9	20	19.5
10	20	20.0
\bar{X}		20.2
σ		0.718
変動係数 (%)		3.6

λ=480 mμ, 对照液 : 試薬溶液

2.7±0.2 の範囲に調節することにした。

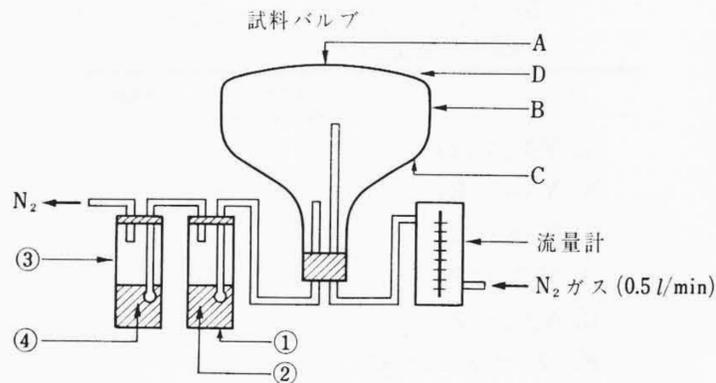
4.2.2 エチルアルコール添加量の影響

Ba-メチルチモールブルー二元錯体と SO₄²⁻ とからなる三元錯体 (Ba-メチルチモールブルー-SO₄²⁻) の安定剤, エチルアルコールの添加量により, 吸光度が変動することがわかったので, この量につき検討した。すなわち, SO₄²⁻ 20 μg にエチルアルコールの添加量を変えたのち, 発色試薬 2 ml を添加する。以下, 3.2.3 の操作にしたがい, 吸光度を測定した。その結果は図7に示すとおりで, エチルアルコール濃度 40~55% で吸光度が一定になることがわかった。したがって, 以後の実験では, エチルアルコールの濃度を 45~50% の範囲に調節することにした。

4.2.3 そのほかの条件

そのほか, 発色時の pH, 共存元素の影響などにつき実験し, 次のような結果を得た。

- (1) 発色時の pH は 12.5~13.1 の範囲で吸光度が一定値となる。
- (2) F⁻, Cl⁻ および CO₃²⁻ はそれぞれ 100 ppm (通常定量時の 10~20 倍) 共存しても妨害の対象にならない。
- (3) 発色後 2 時間以上放置すると吸光度がしだいに低くなっていくことがわかった。これは空気中の炭酸ガスの影響により, 発色液の pH が 12.5 以下になるためである。



- ①, ③: 吸収管
- ② : 0.1% NaOH 溶液 20 ml (SO₃, Cl₂+HCl, F₂+HF 吸収用)
- ④ : 1% H₂O₂ 水 20 ml (SO₂ 吸収用)
- A~D: 表面温度測定点

図8 ベーキング直後の管内残留ガスの捕集法

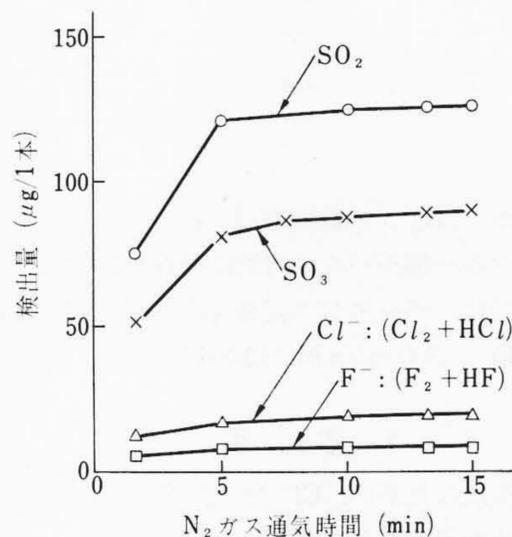


図9 N₂ ガス通気時間の影響

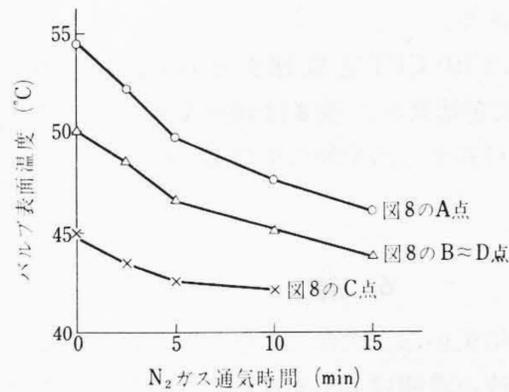


図10 バルブ表面温度と N₂ ガス通気時間との関係

4.2.4 繰り返し分析精度

SO₄²⁻ 20 μg を分取し, 以下 3.2.3 の操作にしたがい, 分析した結果を表4に示す。この結果から, 本法の繰り返し分析精度は 3.6% になることがわかった。

4.3 ベーキング後の管内残留ガスの捕集

今回は SO₂, SO₃, Cl₂+HCl, F₂+HF などの N₂ ガス置換による追い出し時間を検討した。すなわち, ベーキング直後の 19" CPT バルブを図8に示すように組み立て, これに N₂ ガスを流して, SO₂ および SO₃ ガスなどを追い出し, 過酸化水素水などの吸収液に吸収捕集する。以下 3.2 の操作にしたがい, それぞれのイオンを定量し, 間接的に被検ガス捕集量と N₂ ガス通気時間との関係を実験した。図9は被検ガス検出量と N₂ ガス通気時間との関係を, 図10はバルブ表面温度と N₂ ガス通気時間との関係を示したものであ

表5 蛍光体に付着している遊離 Cl⁻ の定量結果

試料	Cl ⁻ 検出量 (ppm)
A, Y ₂ O ₂ S:Eu	45
B, Y ₂ O ₂ S:Eu	50
C, Y ₂ O ₂ S:Eu	60
D, Y ₂ O ₂ S:Eu	55
E, Y ₂ O ₂ S:Eu	41
F, (Zn _{0.4} Ca _{0.6})S:Ag, Cl	13

表6 19" TVT 用バルブ中の Cl⁻, F⁻ 定量結果

試料	検出量 (ppm)	
	Cl ⁻	F ⁻
A	509	301
B	354	230
C	407	249
D	455	278
E	408	266

る。この結果から、N₂ ガス通気時間が長くなるとバルブの温度が下がり、被検ガスの一部がバルブ内面に吸着残存することも考えられるが、本実験では、ベーキング直後の管内残留ガスの追い出しに N₂ ガスを用い、500 ml/min で10分間通気することにした。

5. 応 用 例

3. の定量操作にしたがい、Cl⁻ および F⁻ などの分析を行なった。以下はその結果を記したものである。

(1) 表5は蛍光体に付着している遊離塩素イオンの定量結果を、表6は19" TVT 用バルブ中の Cl⁻ および F⁻ の測定結果を示したものである。

(2) 表7は19" CPT 完成球を分解し、各部品表面付着 Cl⁻ および F⁻ の測定結果を、表8は親指1本をスライドガラス面に接触したとき付着する汚染物の中の Cl⁻ の定量結果を示したものである。

6. 結 言

以上の実験結果から、次のようなことがわかった。

(1) 溶出液の濃縮は pH 9 以上の水酸化ナトリウムで行なうことにより、濃縮中に Cl⁻ および F⁻ などの損失がない。

(2) 金属部品表面の付着 Cl⁻ および F⁻ は水酸化ナトリウム含有熱純水中で7分間以上超音波照射(出力200 W, 周波数40±3 kc) するとほぼ完全に溶出される。

(3) ガラス中の Cl⁻ および F⁻ の定量にあたり、ガラス粉末を

表7 19" CPT 完成球各部分付着 Cl⁻ および F⁻ の定量結果

測定箇所	F ⁻ (μg/1本)			Cl ⁻ (μg/1本)		
	A	B	C	A	B	C
パネル内面	80	20	90	120	250	109
ファンネル内面	160	210	130	350	210	150
ネット内部	18	7	12	30	19	32
シャドウマスク	30	5	25	80	13	47
ゲッターリング	7	3	1	14	2	19
エレクトロンシールド	6	4	8	15	14	21

表8 親指1本の指紋からの Cl⁻ 検出量

試料	Cl ⁻ 検出量 (μg)
A 氏	20.5
B 氏	14.7
C 氏	13.4
D 氏	11.5
E 氏	25.8

水酸化ナトリウム中で融解すると Cl⁻ および F⁻ の損失がないことがわかった。

(4) バルブ内面の洗浄処理にあたり、フッ化アンモニウム-純水洗浄処理後の F⁻ を測定するとバルブ内面の洗浄度のチェックが可能である。

(5) 蛍光体はその製造方法にもよるが、完成品の中に 100 ppm 以下の微量遊離塩素イオンが付着していることがわかった。

(6) フリットベーキング直後の CPT 管内には SO₂ および SO₃ ガスがそれぞれ 50~150 μg/19" バルブ1本、Cl⁻ および F⁻ が 20 μg/19" バルブ1本の微量ガスが存在することがわかった。

(7) SO₄²⁻ は従来のクロム酸バリウム沈殿分離-ジフェニルカルバジッド吸光度法に比べ、Ba-メチルチモールブルー吸光度法は空気中の炭酸ガスによる影響が少なく、20 μg 以下の微量でも検量線に直線性がある。

参 考 文 献

- (1) E. J. Becker: Symposium on cleaning of electronic device component and materials. ASTM special technical publication No. 246, p. 74 (ASTM, 1958)
- (2) R. W. Grlessel: *ibid.*, p. 83 (ASTM, 1958)
- (3) 内海 諭: 日化, **73**, 835 (1952)
- (4) 鎌田政明, 大西富雄: 分化, **80**, 275 (1959)
- (5) Pribil R., Körbl. J.: Chem. Ind, 233 (1957)
- (6) Pribil R., Körbl. J.: Chem. Listy, **51**, 1061 (1957)
- (7) 岩崎岩次, 内海 諭: 日化, **79**, 38 (1958)
- (8) 日本化学会編: 実験化学講座 15, 分析化学下, p. 223 (丸善 (昭和33年))