炎光光度法による標準試薬ヨウ素酸カリウム中の 微量ナトリウムの定量について

(直線外挿法の応用)

遠 山 一 郎*・高 内 啓 一*

(昭和 33 年 7 月 22 日受理)

Flame Photometric Determination of Sodium in Primary Standard Potassium Iodate.

Ichiro TOYAMA and Keiichi TAKAUCHI

(Osaka Industrial Research Institute.)

Flame photometric determination of 0.001% Na in primary standard potassium iodate by applying the "Linear Extrapolation Method" is reported.

By reason of the working curve of Na in 1% KIO_3 solution being linear up to 1 p.p.m. Na content and its background flat, the above method becomes applicable.

Under the condition of oxygen pressure 13 psi, acetylene pressure 3.5 psi, slit width 0.02 mm, and by using Beckman DU flame photometer with photomultiplier, 0.001% Na in KIO_3 was determined with good precision.

If sufficient care is taken to prevent the intrusion of Na, this method is more simple and more rapid as compared with the usual method.

1. 序 言

一般に化学分析におけるアルカリ元素の分離は困難であるとみなされ、特にカリウム塩中のナトリウム、ナトリウム塩中のカリウムの微量定量は難しい。標準試薬ヨウ素酸カリウム中のナトリウムの定量は従来 JIS 規格(特級)¹⁾に従い 炎色反応(限度内試験)で行われて来たが満足すべきものではなく、またこれにかわる分析法の研究もみあたらないので炎光光度法による分析法を検討した。

標準試薬ヨウ素酸カリウム中のナトリウムは非常な微量成分であるため、色々な困難がある。多量の共存物 KIO_3 を化学処理で除去しようとしても相当多量の不定量の Na が混入するので面倒であり、また試料たる標準試薬 KIO_3 よりはるかに Na 夾雑が少く、かつ既知である純粋の KIO_3 が入手出来ないから何等かの仮定なしには大抵の定量法は実施出来ない。

このような事情は実は炎光光度法に限ったことではなく、どの分析法を採用しても同様である。そこで我々はこの様な場合に最も合理的、即ち仮定の立て易いと思わ

れる直線外挿法²⁾を採用し、この方法による定量法を検討した。

2. 装置および試薬

測定装置はベックマン DU 型ホトマルチプライヤーに炎光装置をつけたものでガスはアセチレン-酸素である。試料としては大工試標準試薬 KIO_3 を用いた。Na の標準は大工試標準試薬塩化ナトリウムを 2.5422 g 精秤し、蒸留水で 1 l に稀釈し 1,000 p.p.m. Na としポリエチレン瓶に貯蔵した。蒸留水はイオン交換樹脂により精製したもの(比抵抗 $100 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上)を用いポリエチレン瓶に貯蔵した。

3. 予 備 実 験

直線外挿法による KIO_3 中の Na の定量のための諸

* 大阪工業技術試験所第 5 部(大阪市大淀区大仁西 2 丁目)

本論文の一部は昭 31. 6.(東大)分析化学討論会で講演。

1) JIS 規格“試薬”第 1 分冊 p. 223 1951 年。

2) 福島, 岩田, 久米, 繁本: 分化 5, 704 (昭 31)。

Table 1. Quantitative condition.

(a) Oxygen Pressure 13.0 psi	(b) Presume of Background
Acetylene Pressure 3.5 psi	 mean value of 586 m μ and 592 m μ
Slit Width 0.02 mm	Added Na concentration 1.0 p.p.m. Na
Sensitivity Clockwise limit	Washing of Vessel 7 times
Photo tube Blue	Sample Solution 1% KIO ₃ soln.
Resistance 2,000 M Ω	
Analys Line 589 m μ (Na)	

条件は Table 1 の如くであるが、この条件に達するまでの予備実験の略は次の如くである。

以下特記せぬ限り 炎光強度 I は暗電流を調節して零合せをした後、溶液を噴霧した時の透過度目盛%そのままで示す。また読みそのものは常に 3 度読み直しその平均をとった。

(a) 容器の洗浄：特に微量の Na を問題にするので容器の洗浄をどれ位やればよいかを検討した。25 ml のメスコルベンに 10 p.p.m. Na 溶液を入れ捨てた後蒸留水でくり返し洗浄し、溶液の Na 炎光強度を Table 1 (a) の条件で検した所、5 回で完全にもとの蒸留水と一致したので容器の洗浄は 7 回行うことにした。

(b) 燃料ガス、最適ガス圧：試料溶液としては 1% KIO₃ 溶液を採用する予定なので、このような濃い溶液を用いる時、燃料としてアセチレンと水素とどちらが良いか、最適ガス圧はどれ位かを検討した。予備実験用試料として約 0.5 p.p.m. Na を含む 1% KIO₃ 水溶液、燃料としてアセチレンと水素を採用しアセチレン用バーナー（水素も兼用）を用い燃料ガス圧および酸素ガス圧を変化させ Table 1 (a) の条件で測定した結果 Fig. 1, 2 のごとくであつた。

縦軸 P_I は相対精度で

$$P_I = \bar{i}_I / I \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{i}_I = W/2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で計算した。ただし W は 5 回測定の際の最大値と最小値の差、すなわち範囲であり、 $1/2$ は 5 回測定、信用度 0.95 の時の範囲のための信用因子である³⁾。なおこの場合燃料ガスによりバックグラウンドはことなるので、 I はバックグラウンド強度を差し引いたものを使用した。

図よりアセチレン 3.5 psi、酸素 13 psi の時の圧が相対精度最も良好であるとしてこれを採用することにした。

4. 直線外挿法の原理

直線外挿法の原理に関して数式的取り扱い方は既に発表した²⁾のでここでは簡単に図式的取り扱い方を示す。

Fig. 1 Effect of fuel pressure in flame intensity.

Fig. 2 Effect of fuel pressure in relative precision.

Fig. 3 で試料溶液の炎光強度を測定し I_x とし、これに Na 4 p.p.m. を加えた時の炎光強度を I_{x+d} とし I_{x+d} と I_x とを直線でむすんで延長し、バックグラウンドの強度 I_0 でこの直線を切つた点と原点 (0) との距りが求める濃度 x となる。この原理の統計的取扱い⁴⁾に就いてもこれが充分信頼性のあることが分る。

5. 検量線の直線性

直線外挿法を採用するには検量線が低濃度で直線でないといけないので、1% KIO₃ 共存下と共存物のない場合すなわち蒸留水だけの場合について 0~1.0 p.p.m. の範囲で Table 1 (a) の条件で測定し、Table 2, Table 4 のような結果を得た。これより直線性を検した所⁵⁾,

3) 音在：最新の分析化学 第 5 集 (1954)。

4) 遠山, 高内, 福島, 音在, 丘本：未発表。

Fig. 3 Principle of "linear extrapolation method".

Table 3, Table 5 となり, この範囲では充分の直線性を示すことが分る. これ以上の濃度であれば曲線になるので添加 Na 濃度としては 1.0 p.p.m. Na を採用することにした. これを図示すれば Fig. 3 の如くなる.

Table 2. H₂O only.

Added Na (p.p.m.)		0	0.5	1.0
Experimental Value	1	13.9	36.3	59.7
	2	13.5	35.0	56.8
	3	13.3	35.0	57.7
	4	13.1	34.4	55.2
	5	13.2	32.0	51.9

Table 3. Analysis of Variance.

	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square
By Regression	4609.61	1	
From Regression	0.06	1	0.06
Between Class	4609.67	2	
Within Class	41.08	12	3.42

Table 4. 1% KIO₃ solution.

Added Na (p.p.m.)		0	0.5	1.0
Experimental Value	1	18.1	48.8	76.2
	2	17.0	47.3	75.9
	3	17.0	46.8	76.4
	4	16.9	45.1	74.0
	5	15.4	42.9	73.9

Table 5. Analysis of Variance.

	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square
By Regression	8526.40	1	
From Regression	0.04	1	0.04
Between class	8526.44	2	
Within class	30.16	12	2.51

級内分散>回帰からの分散という結果に Table 3, Table 5 ともなっているから直線性を示す結果となる. (Fig. 4)

→ Added Na concentration (p.p.m.) ppm
Fig. 4 Linearity of working curve.

6. バックグラウンドの推定とスリット巾

バックグラウンド強度を推定する方法を検討するために 1% KIO₃ 共存下と共存物のない場合について 0.0, 0.5, 1.0 p.p.m. Na を添加した溶液を作り, Table 1 (a) の条件で 584~594 mμ のスペクトルを検したところ Fig. 5 の如くであつた.

Fig. 5 Presume of background.

この図からバックグラウンドは平坦と見られるので 586 mμ と 592 mμ の炎光強度の平均値をもつて分析線 589 mμ におけるバックグラウンド強度と推定してよいと思われる. スリット巾を大きくするほど炎光強度は大きくなるが, スペクトルの山が裾を引き内挿に不利であるから, 本実験では 0.02 mm 位が適当である.

7. 直線外挿法による KIO₃ 中の Na の定量

(1) 定量法

上述の予備実験の結果から, 実際に標準試薬 KIO₃ 中

5) W. J. Youden: Statistical methods for chemist. p. 40. (1951).

の微量の Na を定量するには次のようにすればよい。まず次の 4 種の試料溶液を調整する。

(a) 蒸留水

(b) 1.0 p.p.m. Na 溶液: 1,000 p.p.m. Na 貯蔵液 25 ml をピペットで採取し、メスコルベンで 1'000 ml に希釈 (25 p.p.m. Na) し、マイクロビューレットでその 1.0 ml をとり、メスコルベンで 25 ml に希釈する。

(c) 1% KIO₃ 溶液: 原試料 KIO₃ 2.777 g を精秤し、蒸留水にとかしメスコルベンで 250 ml にマークし (1.6% KIO₃)、ピペットでその 15 ml をとり 25 ml に希釈する。

(d) 1.0 p.p.m. Na を含む KIO₃ 溶液: 上記 1.6% KIO₃ 溶液 15 ml と 25 p.p.m. Na 溶液 1 ml をピペットおよびミクトビューレットでとり、メスコルベンで 25 ml に希釈する。

試料溶液 (c) および (d) をもちい、Table 1 (a) の条件で炎光強度を測定して I_x および I_{x+d} とし、また試料溶液 (d) の 586 m μ と 592 m μ の炎光強度の平均値を求めて I_0 とし、 $d=1.0$ p.p.m. とおいて 1% KIO₃ 中の Na の濃度 x を求め、同様にして試料溶液 (a) および (b) を用いて蒸留水中の Na の濃度 x' を求め、その差 ($x-x'$) をもつて原試料 KIO₃ から来た Na の濃度とし、この濃度 (p.p.m.) を 10,000 p.p.m. (1%) でわり 100 をかけて原試料 KIO₃ 中の Na の夾雑%とする。

(2) 精度の検討

(a) くり返し精度: 大工試標準試薬 KIO₃ を原試料とし、同時に調整した一連の四組の試料溶液をもちい

て 5 回定量を行つた結果を Table 6 に示す。

これよりそれぞれ x' , x をもとめると次の如くなる。

$$x'=0.206, 0.204, 0.205, 0.191, 0.202$$

$$x=0.356, 0.353, 0.350, 0.354, 0.352$$

求める Na 濃度の精度を求めると 0.059 となる。

(b) 再現精度: くり返し精度はよいがはたして再現性はどの位あるかを見るために測定者、測定日をかえて 5 日間にわたつて 5 回実験を行つた結果を Table 7 に示す。この表から原試料 KIO₃ 中の Na を求めると 0.133, 0.154, 0.137, 0.180, 0.211 (p.p.m.) となり、平均値は 0.163 p.p.m. でこの平均値にふすべき信用区域として 95% で 0.036 p.p.m. の値を得た。

4. 結 論

炎光光度法に直線外挿法を応用することにより今迄化学的に定量困難であつた標準試薬 KIO₃ 中の Na の微量を定量しうることが出来た。

精度は Na の混入を分析操作中 出来るだけ防ぐことにより比較的良好な結果が得られた。

使用するメスフラスコ、ピペット等は同一のものを充分洗浄して行つた。

1% KIO₃ 溶液中 Na 量 1 p.p.m. 迄は充分直線性を保持するし、又バックグラウンドも平坦であるので直線外挿法を充分に応用し得る。

最後に本実験中終始御指導をうけた阪大理学部音在博士、福島氏ならびに当所第 5 部長村木博士、佐藤室長に感謝の意を表す。

Table 6. Discussion of Repeated Precision.

		1	2	3	4	5	mean			1	2	3	4	5	mean
H ₂ O	I_0	5.75	5.70	5.55	5.70	5.60	5.66	KIO ₃	I_0	7.10	7.05	7.15	7.10	7.10	7.10
	I_x	17.2	17.1	17.2	16.8	17.2	17.1		I_x	29.0	28.9	28.9	28.9	28.9	28.9
	I_{x+d}	72.8	73.0	74.0	74.9	74.5	73.8		I_{x+d}	90.4	90.8	91.0	90.5	90.9	90.7

Table 7 (a). Discussion of reproduced precision

		1	2	3	4	5	mean			1	2	3	4	5	mean
H ₂ O	I_0	4.35	4.50	4.15	3.97	4.25	4.24	KIO ₃	I_0	5.00	5.85	4.77	4.65	4.72	5.00
	I_x	12.1	15.1	11.2	11.6	12.5	12.5		I_x	20.9	28.2	20.3	22.3	25.0	23.3
	I_{x+d}	52.9	72.0	49.8	53.7	53.6	56.4		I_{x+d}	70.2	93.9	68.8	71.2	74.0	75.6
								1	2	3	4	5	mean		
x (p.p.m.) (Na in 1% KIO ₃)								0.323	0.340	0.320	0.361	0.414	0.352		
x' (p.p.m.) (Na in H ₂ O)								0.190	0.186	0.183	0.181	0.203	0.189		
$x-x'$ (p.p.m.) (true Na in 1% KIO ₃)								0.133	0.154	0.137	0.180	0.211	0.163		
Na % in KIO ₃								0.00133	0.00154	0.00137	0.00180	0.00211	0.00163		