金属ウラン中のトリウムの本定量操作によって得られた結果は正確であることが確認された。したがって, フランスの分析値は誤っている。

終りに本実験をおこなうにあたり, 種々御指導下さった宗宮尚行先生に深謝する。

(昭和34年4月, 日本化学会第12年会にて発表)

文 献

- 1) C. J. Rodden: *JID-7003* (Del), (1956).
- 2) MM. R. Platzter, A. Pattoret, Mme. M. Buvet: *D. M. C. A. Section d'Analyse et de Recherches Chimiques Appliquées, Techniques Chimiques*, No. 427 (1957).
- 3) E. K. Hyde: *Geneva Report*, p. 728 (1956).
- 4) *LA-1897* (1955).
- 5) F. S. Grimaldi, L. B. Jenkins, M. H. Fletcher: *Anal. Chem.*, 29, 848 (1957).
- 6) F. S. Grimaldi, M. H. Fletcher: *ibid.*, 28, 812 (1956).

☆

Photometric determination of trace of thorium in uranium metal. (Determination of trace of

impurities in uranium metal. VIII.) Daido ISHII and Tsugio TAKEUCHI (Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

A spectrophotometric determination of a small amount of thorium in uranium metal using thorin as the reagent has been developed.

As a method for the separation of a large amount of uranium from coexisting thorium, extraction with TBP-benzene from 4.5~5*N* hydrochloric acid solution has been investigated and it was applied in the practical analysis. The separation was carried out efficiently and seemed much simpler than that by precipitation or ion exchange. Taking 1g sample and making it up to 10ml of the solution for spectrophotometric measurement at 545 $m\mu$ with a depth of 1cm, 10~60 ppm thorium in the sample could be determined.

An investigation on the separation of trace of thorium in uranium was successfully done by using tracers UX_1 and UX_2 originally present in the sample arriving at the radiation equilibrium.

(Received Jun. 12, 1961)

金属ウラン中の銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛, ニッケル, コバルトの同時定量法*

— ジチゾン抽出-交流ポーラログラフ法 —

斎藤 謙, 武内 次夫**

ジチゾン-ベンゼン溶液を用いて核燃料用金属ウラン中の微量の銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛, ニッケル, コバルトを pH 8~9 に調節した試料溶液から抽出し, 希過塩素酸 (微量の塩酸を含む) でそのなかの鉛, カドミウム, 亜鉛を逆抽出して交流ポーラログラムをとり, まず鉛とカドミウムを求めた。ここに少量のピリジンを添加して再び交流ポーラログラムをとって亜鉛を求めた。一方, ジチゾン-ベンゼン溶液の方は蒸発後過塩素酸で処理して交流ポーラログラムをとり銅を求め, さらにピリジンを少量加えて, 再び交流ポーラログラムをとってニッケルとコバルトを定量した。

1 緒 言

金属ウラン中の微量の銅¹⁾, 鉛²⁾, カドミウム³⁾, 亜鉛⁴⁾, ニッケル⁵⁾, コバルト⁶⁾ のおのおのの単独の定量方法としては既に多くの発表がある。しかしながら, これらの場合には共存他成分が目的物の定量におよぼす影

響を考慮に入れて, それらの妨害を受けないようにする必要がある。特にこれらの諸元素の吸光光度定量の場合には妨害除去のため複雑な操作を要し, 実験には細心の注意が必要である。著者らはさきに金属ウラン中の微量の鉛の定量⁷⁾についてジチゾン抽出後交流ポーラログラフ法および吸光光度法を研究し, そのなかでは前者が後者に比べて操作が割合に簡単かつ容易であり, 妨害諸成分の影響についても, 特に注意を払う必要のないことをみとめた。

* 金属ウラン中の微量不純物の定量 (第16報)

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室: 名古屋市千種区不老町

そこでこの方法をさらに進めて、一定の条件のもとでジチゾンによって抽出される標題の6成分を同時に交流ポーラログラムによって定量することをこころみ、ほぼ満足すべき結果を得た。

2 試薬および装置

2.1 試薬

鉛、カドミウム、コバルト各標準溶液：各金属塩化物(試薬特級)一定量をはかりとり、少量の水にとかしたのち、過塩素酸を加えて加熱濃縮して白煙を発生させて過塩素酸塩にかえた。これらの塩類を0.1Nの過塩素酸にとかし、各金属について1.0 γ /mlになるようにした。

銅、ニッケル、亜鉛各標準溶液：各純金属(試薬特級)の一定量をはかりとり、硝酸にとかしてのち過塩素酸を加えて、白煙を生ずるまで加熱濃縮して各金属の過塩素酸塩をつくった。冷却後0.1Nの過塩素酸を用いてこれらの塩類をとかし、銅と亜鉛については1.0 γ /ml、ニッケルについては5.0 γ /mlになるようにした。

ジチゾン-ベンゼン溶液：前報²⁾同様にしてつくった。

0.3N 過塩素酸(0.001Nの塩酸を含む)：過塩素酸(60%) 33mlに0.1N塩酸 1mlを加え水を加えて1lとした。

水：蒸留水をさらにイオン交換樹脂によって精製した。

その他の試薬：市販特級品を使用した。

2.2 装置

交流ポーラログラム：柳本製ペン記録式交直ポーラログラム PA-101型を使用した。実験はすべて $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽のなかで行ない、アルカリ性ピロガロール溶液で精製した窒素ガスを電解ビン中の試料溶液に5分間通じて溶存酸素を除去した。ポーラログラムの滴下水銀極の特性は0.3N 過塩素酸の電解液中 -0.6V (対水銀池)にて $m=1.40\text{ mg sec}^{-1}$, $t=3.75\text{ sec}$, $m^{2/3}t^{1/6}=1.56\text{ mg}^{2/3}\text{ sec}^{-1/2}$ であった。

3 定量方法

Rodden⁷⁾は金属ウラン中の鉛、カドミウム、亜鉛、銅、ニッケル、コバルトのジチゾン-クロロホルム溶液抽出-直流ポーラログラム定量に関して次のような方法を報告している。すなわち、硝酸にとかした試料溶液のpHを7.5に調節してジチゾン-クロロホルム溶液によって上記の6種の金属を抽出し、溶媒のクロロホルムを蒸発除去して残った塩類を塩化カリウム溶液にとかし、直流ポーラログラムをとって鉛とカドミウムを求め、この溶液にピリジンを加えてふたたびポーラログラムをとって銅、ニッケルおよび亜鉛とコバルトの含量を求める。一方、別に試料をとり、前と同様にジチゾン抽出を行ない、この抽出に用いたクロロホルム溶液を希塩酸とふりまぜて鉛、カドミウム、亜鉛をクロロホルム溶液から除

いてのち、このクロロホルム溶液を加熱して溶媒を除去し、残った塩類を塩化カリウムとピリジンを加えてとかしその直流ポーラログラムをとり銅、ニッケル、コバルトを求める。先に求めた亜鉛とコバルトの含量から、後で求めたコバルトの量だけを差引けば亜鉛の量を求めることができる。この方法はやや複雑であり、亜鉛とコバルトをおのおの単独に求めることができないという欠点がある。

著者らはまずジチゾンの溶媒としてクロロホルムの代わりにベンゼンを用いることにした。これは既に鉛の定量²⁾の場合にも述べたように、ベンゼンはジチゾン金属の抽出率がほかの溶媒に比較して大きく、また、比重が軽いので洗浄が容易であるという利点を持っている。次に逆抽出液として0.3Nの過塩素酸(0.001Nの塩酸を含む。以下、単に0.3N 過塩素酸と記すことにする)を用いると鉛、カドミウム、亜鉛を抽出することができるので、この3成分の定量を行なった。一方、ベンゼン溶液の方に逆抽出されずに残った銅、ニッケル、コバルトはベンゼンを蒸発して除去し、過塩素酸をここに加えて白煙の操作を行なって残留した遊離のジチゾンなどを分解除去した。ここに0.3Nの過塩素酸を加えて塩類をとかし、交流ポーラログラムをとり、まず銅を求め、さらにピリジンを添加してニッケル、コバルトを求めた。

4 実験

4.1 検量線の作製

銅、鉛、カドミウムの各標準溶液を各金属イオンにつき0~15 γ に相当する量を別々に石英ビーカーにとり、湯浴上で蒸発乾固し、電解液として0.3Nの過塩素酸の2.0mlを正確に加えて塩類を溶解して電解ビンに移し、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽につけ窒素ガスを5分間通したのち電極間距離を5~6mmとし、銅では $-0.1\text{V} \sim -0.3\text{V}$ 、鉛では $-0.5\text{V} \sim -0.7\text{V}$ 、カドミウムでは $-0.7\text{V} \sim -0.9\text{V}$ (いずれも対水銀池)の間の交流ポーラログラムをとり、おのおの -0.20V 、 -0.60V 、 -0.80V 付近のピークの高さを測定した。

次に亜鉛、ニッケル、コバルトの各標準溶液を、亜鉛とコバルトについては0~15 γ 、ニッケルについては0~60 γ に相当する量を別々に石英ビーカーにとり、上記と同様に処理して電解ビンに移したのちピリジン 0.2mlを正しく加え、窒素ガスを5分間通して溶液の混合と同時に溶存酸素を除去してのち、亜鉛では $-1.05\text{V} \sim -1.25\text{V}$ 、ニッケルでは $-0.80\text{V} \sim -1.10\text{V}$ 、コバルトでは $-1.05\text{V} \sim -1.30\text{V}$ の間の交流ポーラログラムをとり、おのおの -1.16V 、 -0.95V 、 -1.18V 付近

のピークの高さを測定した。

以上の結果から, 各イオンの濃度とピークの高さとの関係をグラフに書き検量線とし, その結果を Fig. 1~3 に示した。なおポーログラムをとる場合, スパン電圧は通常の場合の2倍に拡大し, 0.1V を記録紙の20mm に記録し, ニッケル感度 $2.0 \mu\text{V}/\text{mm}$, その他の金属では $1.0 \mu\text{V}/\text{mm}$ で測定した。これらの実験の結果より, 各イオンの定量の場合の繰り返しの精度は 3~7% であった。

4.2 銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛, ニッケル, コバルトのジチゾン抽出-交流ポーログラフ定量

上記の6成分元素を試料溶液よりジチゾンにより抽出する条件について種々検討した結果, クエン酸アンモニウムの添加のもとで, アンモニア水により pH 8~9 に調節してジチゾン-ベンゼン溶液を用いて抽出した。ついで 0.3N の過塩素酸により, このなかの鉛, カドミウム, 亜鉛を逆抽出した。Rodden はジチゾンの溶媒にクロロホルムを使用し, 逆抽出液に 0.05N の塩酸を使用しているが, 著者らのベンゼンを溶媒とする方がこれらの諸金属の抽出がはるかにすみやかで完全であり, 洗浄も容易であり, また, 逆抽出液に 0.3N の過塩素酸を用いた方が, やはり迅速かつ完全に行ないえて便利であった。また, ポーログラフの電解液には Rodden は 0.1N の塩化カリウムを使用しているが, 著者らは逆抽出液をそのまま電解液として用いるので操作が簡便であり, その上得られたポーログラムについても白試験値がきわめて低く, かつベースラインが安定でピークの高さの測定が容易であるなどの多くの利点を有していた。

実験としては各金属イオンをニッケルを除き, 1~10 γ (ニッケルは 30~60 γ) を種々の割合で混合し, クエン酸アンモニウム溶液(50%) 5ml を加え, ついでアンモニア水で pH を 9 付近に調節し(クレゾール-赤の試験紙を用いる), ジチゾン-ベンゼン溶液 (0.005%) 10ml ずつ3回を用い, 各回約3分ずつよくふりまぜて抽出を行なった。このベンゼン溶液を集めて, はじめ希アンモニア水 (1+100) で洗浄し, さらに水で洗浄してから 0.3N の過塩素酸を正確に 2.00ml 加えて2分間はげしくふりまぜて鉛, カドミウム, 亜鉛を逆抽出した。この逆抽出液を電解ビンにとり, 4.1 に記した条件のもとで -0.50V~-0.90V の交流ポーログラムをとり (感度 $1.0 \mu\text{V}/\text{mm}$), 鉛とカドミウムのピークの高さを測り, ここにピリジン 0.20ml を正しく添加して, 再び -1.05V~-1.25V のポーログラムをとり (感度 $1.0 \mu\text{V}/\text{mm}$), 亜鉛のピークの高さを測った。一方, 残っ

Fig. 1 Relation between concentrations of Cu, Pb, Cd and peak height

Fig. 2 Relation between concentrations of Zn, Co and peak height

Fig. 3 Relation between concentration of Ni and peak height

たベンゼン溶液は石英ビーカーに移し、砂皿上でおだやかに加熱してほとんどすべてのベンゼンを除去してから過塩素酸(60%) 3ml を加え、更に加熱、白煙を発生させて有機物類を破壊除去し、蒸発乾固に至らせ、冷却後 0.3N 過塩素酸を 2.00 ml 正しく加え、塩類を溶解して電解ビンに入れ、前と同様にして $-0.10\text{V} \sim -0.30\text{V}$ のポーラログラムをとり(感度 $1.0 \mu\text{U}/\text{mm}$)、銅のピー

クを測り、次にピリジンを前と同じ量加えて $-0.80\text{V} \sim -1.10\text{V}$ のポーラログラムをとり(感度 $2.0 \mu\text{U}/\text{mm}$)、ニッケルのピークの高さを測り、 $-1.10\text{V} \sim -1.30\text{V}$ のポーラログラムをとり(感度 $1.0 \mu\text{U}/\text{mm}$)、ポーラログラムからコバルトのピークを測ってその量を求めた。

電解液として 0.3N の過塩素酸に 0.001N の塩酸を加えてあるのは、これによって銅のポーラログラムのピークの形を良好かつ安定にしてその上感度をあげるためである。このようにして実験した結果の一例を Table I に示し、また、得られたポーラログラムを Fig. 4 に示した。

Table I Determination of Cu, Pb, Cd, Zn, Ni and Co in their mixtures by the dithizone extraction A. C. polarographic method

Element	Taken (γ)	Found (γ)	Difference (γ)
Cu	2.0	2.0	± 0.0
	5.0	5.2	+0.2
	10.0	9.6	-0.4
Pb	8.0	7.8	-0.2
	3.0	2.8	-0.2
	10.0	10.2	+0.2
Cd	1.6	1.5	-0.1
	0.8	0.7	-0.1
	2.5	2.7	+0.2
Zn	8.0	8.4	+0.4
	4.0	3.8	-0.2
	10.0	9.6	-0.4
Ni	60.0	56.0	-4.0
	30.0	32.0	+2.0
	20.0	21.0	+1.0
Co	2.0	1.8	-0.2
	0.8	0.7	-0.1
	5.0	5.1	+0.1

Fig. 4 A. C. polarogram of Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Co

4.3 共存するウラン、鉄の影響

ウランとしては NBL 標準試料の三酸化ウランをとり塩酸に溶解したのち、4.2 に記したようにして、定量しようとする 6 成分元素をジチゾン-ベンゼン溶液によってまず除去しておき、次にこの水溶液をベンゼン溶液 10 ml ずつを 2 回用いて洗浄し、残留しているジチゾンを除く。そこへ 6 成分の標準溶液の一定量と鉄の溶液(過塩素酸鉄の 0.1N 過塩素酸溶液)を鉄として 300 γ を加えてから定量を行なった。その結果を Table II に示した。

Table II Effect of uranium and iron (in the presence of U as UO_3 2.00 and Fe 300 γ)

Element	Taken (γ)	Found (γ)	Difference (γ)
Cu	8.0	8.4	+0.4
	9.0	8.7	-0.3
	5.0	4.8	-0.2
Pb	3.0	3.2	+0.2
	3.0	2.8	-0.2
	6.0	6.0	± 0.0
Cd	0.6	0.6	± 0.0
	0.5	0.5	± 0.0
	0.3	0.3	± 0.0
Zn	6.0	6.4	+0.4
	5.0	4.9	-0.1
	10.0	0.7	-0.3
Ni	30.0	28.0	-2.0
	40.0	38.0	-2.0
	60.0	62.0	+2.0
Co	0.8	0.7	-0.1
	0.6	0.7	+0.1
	3.0	3.2	+0.2

Table II に見られるように、これらのウランのなかの 6 成分が、この方法により定量されることがわかり、300 γ 程度の鉄の共存では支障なく定量できることが確かめられた。今これらの 6 成分元素をジチゾンで抽出し過塩素酸でそのなかの鉛、カドミウム、亜鉛を逆抽出することなく、ベンゼン溶液を蒸発濃縮し、過塩素酸を加

えて白煙の操作によって有機物を破壊除去しておき, ここに生じた塩類を 0.3*N* の過塩素酸にとかして 6 成分全部が共存したままで交流ポーラログラムをとると, 銅 (−0.20*V*), 鉛 (−0.60*V*), カドミウム (−0.80*V*), 亜鉛 (−1.20*V*) はおのおのピークを与えるが, このなかで亜鉛の −1.20*V* ピークはすぐ前に試料から入ってきたウランのピークが存在してこれと重なるために定量には使用できない. このウランのピークは, 4・2 に記したようにして亜鉛をジチゾン-過塩素酸逆抽出によって定量する場合にも現われるものであり, これを完全に除くにはジチゾンの抽出液を逆抽出前に繰り返し洗浄する必要があるが, この洗浄操作を行なうと, たとえウランは除くことができても定量すべき諸成分が洗浄液の方へ失われて満足な定量を行なうことができない. この障害は過塩素酸の電解液にピリジンを加えることにより解決することができる. すなわち, 亜鉛を酸性でポーラログラムをとらないでピリジンを加えて行なう理由はここに存在する.

前にもどって銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛のポーラログラムをとった溶液にピリジンを加え, 再びポーラログラムをとると, ニッケルは −0.95*V* に単独のピークを与えるが, 亜鉛とコバルトは −1.16*V* ~ −1.18*V* の付近に二つの重なった複雑なピークを与え, 両者を分離定量することが不可能である. 4・2 に記したように先に鉛, カドミウム, 亜鉛を過塩素酸で逆抽出して亜鉛とコバルトを分離して, まず前の 3 成分を定量し, その後に銅, ニッケル, コバルトを残ったジチゾン-ベンゼン溶液の方から求めるというやや複雑な方法をとったのは上に記した理由によるのである.

4.4 金属ウラン中の銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛, ニッケル, コバルトの定量

以上の実験を基にして金属ウラン中の上記 6 成分元素の定量方法をたてた. すなわち, 試料金属ウラン 2.0 g をピーカーにはかりとり, 塩酸 (1+1) 15 ml で分解したのち過酸化水素水 (30%) 1~2 ml を加えて完全に溶解した. 湯浴上に移し, さらに加熱して乾固してのち, 塩酸 (1+100) 10 ml を加えて塩類を溶解し 50 ml の分液ロートに移し, 以下 4・2 に記した方法によってジチゾン分離後, 交流ポーラログラムをとり, 各成分のピークの高さを測り, あらかじめ作成してある検量線から定量を行なった. なお, 全操作にわたって白試験を行なって補正をした. 結果は Table III に記した. 同時に酸化ウラン (NBL 標準試料) の分析値もあわせて記した. なお, Fig. 1~3 の検量線からも見られるように, 2.0 ml

の電解液中の銅, 鉛, カドミウムのおのおの 2 γ に対しピークの高さは 11 mm, 15 mm, 10 mm であり, 2.2 ml の電解液中の亜鉛, コバルトのおのおの 2 γ に対しては両方ともほぼ 8 mm, また 2.2 ml 電解液中のニッケルの 10 γ に対しては 30 mm であるので, ピークの高さの測定の限界を 2 mm とすれば, 試料 2 g をとるとカドミウムは 0.1₅ ppm, 銅, 鉛は 0.2 ppm, 亜鉛, コバルトは 0.2₅ ppm, ニッケルは 0.4 ppm までは定量することができるといえよう.

Table III Determination of Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co in U-metal and UO₃

Element	Sample					
	Uranium found(ppm)		Uranium† (NBL Standard) sample found(ppm)		UO ₃ †† (NBL Standard) sample found(ppm)	
Cu	2.5, 2.6, 2.6		1.9, 2.2		0.6, 0.8, 0.8	
Pb	1.1, 1.1, 1.0		1.1, 0.9		0.4, 0.3, 0.3	
Cd	<0.2, <0.2, <0.2		<0.2, <0.2		<0.2, <0.2, <0.2	
Zn	4.1, 4.1, 4.4		4.2, 4.4		1.5, 1.5, 1.2	
Ni	75, 73, 78		4.7, 4.4		1.5, 1.5, 1.6	
Co	<0.3, <0.3, <0.3		0.3, 0.3		0.3, 0.3, <0.3	

† Standard value (ppm) Pb: 1.0, Cu: 2.0, Ni: 45

†† Standard value (ppm) Cu: <1, Ni: <2

4.5 分析所要時間

ジチゾン抽出-交流ポーラログラフ法による銅, 鉛, カドミウム, 亜鉛, ニッケル, コバルトの同時定量分析の所要時間は Table IV のようになる.

すなわち, 全分析所要時間は 110 分であり, この間に 6 成分の定量をなしうることから迅速分析の一種であるといえよう.

Table IV Time required for each analytical process

Sample weighing	1 min
Decomposing	10
Evaporating to dryness	10
Dithizone-benzene extraction	10
Washing	4
Back extraction	3
In thermostat	10
A. C. polarography (Pb, Cd, Zn)	20
Evaporating to expel benzene	10
To the fuming of HClO ₄	10
A. C. polarography (Cu, Ni, Co)	20
Calculation	2
Total	110

5 考 察

本定量方法においては、Rodden の方法が亜鉛とコバルトの含量およびコバルトを定量して亜鉛はその差から間接に求めるのに比べ、直接 6 元素を求めることができる点がすぐれ、またジチゾンの溶媒にベンゼンを使用して抽出を完全かつ迅速にし、交流ポーログラフの電解液に過塩素酸溶液および過塩素酸-ピリジン溶液を用いることによって、塩化カリウム-ピリジンを用いた Rodden の方法に比べてベースラインの安定性などにおいてまさっている。また、これらの元素を別々に定量する場合に比べ多少の精度が落ちるのは方法の性質上やむを得ないが、操作が比較的短時間 (110分)、かつ簡単であることから迅速分析としては一応適しているといえよう。

最後に本研究を御指導下さった宗宮尚行先生に深謝致すとともに実験に協力された仁科技官に感謝致します。

(昭和 35 年 6 月、本会討論会にて発表)

文 献

- 1) 鈴木正己：本誌，8，395 (1959)。
- 2) 斎藤 謙，武内次夫：同上，10，152 (1961)。
- 3) 斎藤 謙，石井大道，武内次夫：同上，9，299 (1960)。
- 4) 森田矩夫，石井大道，武内次夫：日本化学会第12年会講演。
- 5) 鈴木正己：本誌，8，432 (1959)。
- 6) 鈴木正己，武内次夫：同上，9，179 (1960)。

- 7) C. J. Rodden: *TID-7555*, p. 32 (1958).

☆

Simultaneous determination of trace amounts of copper, lead, cadmium, zinc, nickel and cobalt in uranium metal by dithizone extract-A. C. polarographic method. (Determination of trace impurities in uranium metal. XVI.) Ken SAITO and Tsugio TAKEUCHI (Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

The uranium metal sample was dissolved in hydrochloric acid and hydrogen peroxide. The sample solution was evaporated to dryness and the salt was taken up with diluted hydrochloric acid. Ammonium citrate was added to the solution and the pH was adjusted to 8.5~9.0 with diluted ammonium hydroxide. Cu, Pb, Cd, Zn, Ni and Co in the solution were extracted with dithizone-benzene solution and Pb, Cd, Zn were back extracted into 0.3N perchloric acid. Pb and Cd were determined by A. C. polarography and then Zn was determined also polarographically after an addition of pyridine to this solution.

The remaining dithizone-benzene extract containing Cu, Ni and Co was heated to almost dryness to expel the majority of benzene, concentrated perchloric acid was added, and the whole was heated to dryness. Stand to cool, 0.3N perchloric acid was added and Cu was determined by A. C. polarography. Ni and Co were also polarographically determined after an addition of pyridine to this solution.

(Received June 6, 1961)

コ バ ル ト の 新 定 性 法*

中 村 舜 吉**

アセトンとチオシアン酸アンモニウムによる青色の呈色をもって、コバルトイオンを確認する方法を改良して、アセトンの代わりに塩化ベンザルコニウムを用いる新法を研究した。すなわち、コバルトイオンを含む被検液に、塩化ベンザルコニウム 10w/v% の 50 倍希釈水溶液を加え、かきまぜたのち、チオシアン酸アンモニウム 1M 水溶液を滴加すると、青色乳濁液が生成する。また両試薬を別々に加える代わりに、塩化ベンザルコニウムとチオシアン酸アンモニウムの反応生成物を 5~6 倍のエチルアルコールに溶かし、ろ紙に塗布、風乾した試験紙も、コバルト検出に用いる。本法はアセトン法より種々利点を有し、斑点法あるいは試験紙法で行なうと、コバルトの検出限量は 0.7 γ であった。

1 緒 言

コバルトイオンの斑点分析法の一つとして、コバルト

イオンを含む試料溶液にチオシアン酸アンモニウム (またはカリウム) の結晶を加え、生成する赤紫色のコバルトチオシアン錯塩にアセトンを加えて、青色の溶媒化合物を生ぜしめて確認する方法が広く行なわれている。

この反応において、アセトンの代わりに、イソアミルアルコールまたはシクロヘキサノンなども代用しうが、

* 定性分析法の研究 (第 3 報)

** 京都大学教養部化学教室：京都市左京区吉田二本松町