Table III Results obtained by the analysis of synthetic samples

Taken (mg)		Found (mg)		Taken (mg)		Found (mg)		Taken (mg)		Found (mg)		Taken (mg)		Found (mg)		Taken (mg)		Found (mg)	
Pb ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
94.6	94.0	95.2	94.3	94.6	97.0	95.2	97.7	94.6	99.3	94.8	99.3	94.6	100.0	94.9	100.4	94.6	98.9	95.1	99.2
94.6	9.4	95.0	9.8	94.6	9.3	94.7	9.3	94.6	9.9	94.6	9.9	94.6	9.8	95.0	9.9	94.6	9.9	95.2	10.0
9.5	94.0	9.6	94.3	9.5	97.0	9.7	97.9	9.5	99.3	9.7	99.5	9.5	100.0	9.6	100.8	9.5	98.9	9.7	99.6

4.2 考 察

陽イオン交換樹脂に交換吸着された Fe(III) にチオ硫酸ナトリウム溶液を通すことによって吸着帯が赤色に変色し, そのあと食塩溶液または酢酸ナトリウム溶液を通して全溶離されない。この理由としては, 組成は不明であるが, チオ硫酸鉄の錯陽イオンを形成したことが考えられる。また Fe(III) の難溶性の水酸化物, または塩基性塩を形成したことも考えられる。これについては更に実験を進める予定である。

以上の結果よりチオ硫酸ナトリウム溶液を使用して Pb(II) を Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Fe(III), Fe(II) より分離できる。そのあと溶離剤を塩化ナトリウムまたは酢酸ナトリウム溶液にすることによって Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Fe(II) を溶出することができる。Fe(III) は塩酸溶液によって溶出させたが, 樹脂のナトリウム形をかえることのない適当な溶離剤については検討中である。

本実験に際し終始実験の補助をされた一ノ関登君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 南 英一, 石森達二郎: 日化, 74, 378 (1953).

- 2) 竹田津富次: 同上, 76, 756 (1955).
- 3) E. Karl-Kronpa: *Anal. Chem.*, 28, 1091 (1956).
- 4) 桂 鉄雄: 本誌, 10, 370 (1961).
- 5) 上野景平: “キレート滴定法”, 第6版, p. 213, 224, 274, 293 (1960), (南江堂).

☆

Separation of Pb²⁺ from Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺ by ion exchange resins. (Application of ion exchange resins in analytical chemistry. IV.) Tetsuo KATSURA (Kosaka Mine, Dowa Mining Co., Ltd.)

The separation of Pb²⁺ from Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ and Fe²⁺ was attempted by use of cation exchange resin. A glass tube of ϕ 12.5 mm $\times$ 240 mm attached with a separatory funnel of 100 ml capacity with a ground glass joint was filled with 5 g of Na-type Amberlite IR-120 of 60~80 mesh size.

Lead and other metals in the range of 10~100 mg were adsorbed in the resin column, respectively, and 0.1M sodium thiosulfate was applied for the liberation of Pb²⁺ alone. Metals other than Fe³⁺ were liberated by 2.5~3.0M sodium chloride or sodium acetate, while Fe³⁺ remained in the resin by the formation of red colored complex cation with the sodium thiosulfate solution.

(Received Apr. 24, 1961)

オキシソ-有機溶剤抽出法によるバナジウムの炎光定量

後藤 秀弘, 須藤 恵美子*

炎光法による金属の微量定量をおこなうのに, 妨害元素の除去分離ならびに感度をたかめる目的で有機溶剤抽出法による炎光分光分析法を行なっている。本報ではバナジウムについて, すなわちバナジウムをオキシソ錯塩とし, これをメチルイソブチルケトンその他の有機溶剤で抽出し, 抽出液を直接噴霧し, 酸-水素炎で励起し, 528 m μ で輝度を測定し, バナジウムの微量定量をおこなった。この場合水溶液における励起に比較し約 15 倍も感度をたかめることができた。各種の溶剤につきそれぞれの抽出液の発光条件がことなるので, これらにつき検討した。

* 東北大学金属材料研究所: 仙台市片平丁

1 緒 言

著者らはさきにマグネシウム¹⁾、カルシウム²⁾、銅、マンガン³⁾、チタン、カリウム、インジウム⁴⁾、ニッケルおよびコバルト⁵⁾のオキシシ錯塩をメチルイソブチルケトンおよび数種の有機溶剤で抽出し、炎光分光分析し、これらの金属の微量定量をおこなったが、本報においてはバナジウムについて報告する。

バナジウムについては水溶液にメタノールを加え、これを励起することにより約4倍の感度を示す⁶⁾。またバナジウムのクペロン錯塩を酢酸エチルで抽出し炎光定量を行なっている報告⁷⁾も見られる。しかし、バナジウムをオキシシ錯塩とし有機溶剤で抽出するときはこれらに比較し更に感度がよい。また、吸光光度法で定量する方法は同一pHで抽出される金属が妨害となるが、抽出液を直接炎光法で定量する場合は妨害する元素がほとんど無く、しかも水溶液で炎光分光定量を行なうよりも約15倍も感度をたかめることができた。数種の溶剤につき炎光条件の検討をおこなった。

2 実験および結果

2.1 試薬および装置

バナジウム標準溶液 (V 1 mg/ml) はバナジン酸ナトリウムより調製し、容量法で定量し、必要に応じ希釈して使用した。

オキシシ溶液は2% オキシシアルコール溶液。

メチルイソブチルケトン、クロロホルム、酢酸アミル、酢酸エチルは1級品を使用した。

炎光装置はベックマン炎光装置 9200 型, atomizer-burner 4020 型を使用し、酸-水素炎で励起し、ベックマン DU 型分光光度計で炎光輝度を測定した。

pH メーターは日立 EHM-2 型を使用した。

2.2 波長およびガス圧

バナジウムのスペクトル線は酸-水素炎の励起によってはあらわれないが、523, 528, 547 および 574 m μ に帯頭があるので、そのうち一番強度の大きい 528 m μ を選び、この波長にて炎光輝度を測定した。

測定法 バナジウムの溶液 1~2 ml (V 50 γ /ml) を分液ロートにとり、2% オキシシ溶液 2 ml を加え pH を 3.5~4.0 とし、全量を 10 ml にしメチルイソブチルケトン、その他の有機溶剤 10 ml でそれぞれ抽出し、抽出液を酸水素炎で励起し、スリット幅 0.06 mm, 波長 528 m μ で炎光輝度を測定する。

2.2.1 メチルイソブチルケトン抽出 前述の操作により 100 γ のバナジウムをメチルイソブチルケトンで

抽出し、ガス圧の変化と輝度との関係をしらべた。まず水素圧の変化と輝度との関係は Fig. 1-I に示すように酸素圧を 10 lb/in² および 15 lb/in² にたもち、それぞれ水素圧を変化させた場合に、酸素圧 10 lb/in² の時は水素圧が 1.0~1.5 lb/in² の範囲では輝度が最高で、かつ一定であるが、それ以上水素圧を増すと次第に輝度は減少する。酸素圧 15 lb/in² の時は水素圧は 1.0~2.5 lb/in² の範囲において安定で、それ以上水素圧を増すと次第に輝度は増すが不安定となる。

つぎに酸素圧の変化と輝度との関係は Fig. 1-II に示すように水素圧を 1.5 lb/in² にたもち、酸素圧をかえてゆくとき酸素圧 10~20 lb/in² の範囲は安定でかつ高い輝度を示すが、それ以上酸素圧を増すにしたがい輝度は急に減少する。水素圧を 2.0 lb/in² にたもったときは酸素圧 13~20 lb/in² の範囲では同様に安定でかつ高い輝度を示すが、この範囲より酸素圧が高くても低くても輝度は減少する。

Fig. 1-I 水素圧と輝度との関係

1: O₂ 圧 15 lb/in² 2: O₂ 圧 10 lb/in²
メチルイソブチルケトン抽出 V 100 γ
波長 528 m μ Slit 幅 0.06 mm

Fig. 1-II 酸素圧と輝度との関係

1: H₂ 圧 1.5 lb/in² 2: H₂ 圧 2.0 lb/in²
メチルイソブチルケトン抽出 V 100 γ
波長 528 m μ Slit 幅 0.06 mm

以上の結果より、メチルイソブチルケトン抽出の場合の最適ガス圧は水素圧 2.0 lb/in² にたもち、酸素圧 13~20 lb/in² かまたは水素圧 1.5 lb/in² で酸素圧は 10~20 lb/in² のときである。

2.2.2 酢酸エチル抽出 同様な操作で酢酸エチルで抽出した場合のガス圧と輝度との関係を求めた。水素

圧の変化と輝度との関係を Fig. 2-I に示す。酸素圧を 18 lb/in^2 にたもち水素圧を変化すると、水素圧 1.5 lb/in^2 のときが最高の輝度を示すが、それより水素圧がすこしでも変動すると輝度は減少するので、非常に不安定である。酸素圧を 20 lb/in^2 にたもち水素圧を変化させると、水素圧 $1.0 \sim 2.0 \text{ lb/in}^2$ の範囲においては一定でしかも高い輝度を示す。しかし、これ以上水素圧を増すにしたがって輝度は減少する。

酸素圧の変化と輝度との関係は Fig. 2-II に示す。水素圧を 1.5 lb/in^2 にたもち酸素圧を変化させると、酸素圧を増すにしたがい次第に輝度が高くなり、 $18 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ の範囲ではほぼ一定の輝度を示すが、更に酸素圧の増加とともに輝度は上昇し不安定となる。また水素圧を 2.0 lb/in^2 にたもったときも同様に酸素圧 $18 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ の範囲が最も安定でかつ高い輝度を示す。

Fig. 2-I 水素圧と輝度との関係

1: O₂ 圧 20 lb/in^2 2: O₂ 圧 18 lb/in^2
酢酸エチル抽出 V 50 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

Fig. 2-II 酸素圧と輝度との関係

1: H₂ 圧 1.5 lb/in^2 2: H₂ 圧 2.0 lb/in^2
酢酸エチル抽出 V 50 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

以上の結果より、酢酸エチル抽出の場合の最適ガス圧は水素圧が $1.5 \sim 2.0 \text{ lb/in}^2$ で酸素圧が $18 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ のときである。

2.2.3 酢酸アミル抽出 同様な操作で酢酸アミルで抽出した場合のガス圧と輝度との関係を求めた。

水素圧と輝度との関係を Fig. 3-I に示す。酸素圧を 15 lb/in^2 にたもった場合水素圧をかえてゆくと $1.5 \sim$

2.0 lb/in^2 の範囲が一番輝度が高く、かつ安定でそれより水素圧を増すと輝度は減少する。また酸素圧を 20 lb/in^2 にたもったときは水素圧 $1.0 \sim 3.0 \text{ lb/in}^2$ の間、安定でかつ高い輝度が得られることを確認した。

酸素圧の変化と輝度との関係は Fig. 3-II に示すように、水素圧を 2.0 lb/in^2 にたもてば酸素圧は $15 \sim 25 \text{ lb/in}^2$ の長範囲にわたって安定かつ高い輝度が得られる。水素圧を 1.5 lb/in^2 にしたときは酸素圧 $15 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ の範囲は安定であるが、これより酸素圧を増すにしたがい、いくらか輝度は上昇し不安定となる。

Fig. 3-I 水素圧と輝度との関係

1: O₂ 圧 20 lb/in^2 2: O₂ 圧 15 lb/in^2
酢酸アミル抽出 V 100 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

Fig. 3-II 酸素圧と輝度との関係

1: H₂ 圧 1.5 lb/in^2 2: H₂ 圧 2.0 lb/in^2
酢酸アミル抽出 V 100 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

以上の結果より、酢酸アミルによる抽出のときの最適ガス圧は水素圧 1.5 lb/in^2 のとき酸素圧 $15 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ の範囲または水素圧 2.0 lb/in^2 とし、酸素圧 $15 \sim 25 \text{ lb/in}^2$ の範囲である。

2.2.4 クロロホルム抽出 同様な操作でクロロホルムで抽出した場合のガス圧の変化と輝度との関係を求めた。

水素圧の変化と輝度との関係を Fig. 4-I に示す。酸素圧を 20 lb/in^2 にたもったときは水素圧は $1.5 \sim 3.0 \text{ lb/in}^2$ 範囲で安定で高い輝度を示す。酸素圧を 15 lb/in^2 にたもつときは水素圧 $1.5 \sim 2.5 \text{ lb/in}^2$ の範囲において

は同様に安定であるが、それより水素圧が高くて低くても輝度は不安定となる。

酸素圧の変化と輝度との関係を Fig. 4-II に示す。水素圧を 2.5 lb/in^2 または 3.0 lb/in^2 のいずれにたもっても酸素圧 $15 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ の範囲では安定でかつ高い輝度を示し、この範囲より酸素圧が低くても高くても輝度は減少し不安定となる。

Fig. 4-I 水素圧と輝度との関係

1: O_2 圧 20 lb/in^2 2: O_2 圧 15 lb/in^2
クロロホルム抽出 V 100 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

Fig. 4-II 酸素圧と輝度との関係

1: H_2 圧 3.0 lb/in^2 2: H_2 圧 2.5 lb/in^2
クロロホルム抽出 V 100 γ
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

以上の結果より、クロロホルム抽出による場合の最適ガス圧は水素圧が $2.5 \sim 3.0 \text{ lb/in}^2$ で、酸素圧は $15 \sim 20 \text{ lb/in}^2$ であることを確認した。

2.3 検量線

前述の操作で同様にバナジウム $50 \sim 300 \gamma$ をメチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸アミル、クロロホルム 10 ml でそれぞれ抽出し、前述の最適ガス圧で波長 $528 \text{ m}\mu$ 、スリット幅 0.06 mm で炎光輝度を測定し、background を差し引きバナジウムの含量と輝度との関係を図示し検量線を求める。これを Fig. 5 に示す。Fig. 5 よりわかるように酢酸エチルで抽出した場合が

一番輝度が強く、水溶液で励起した場合の輝度に比較し約 15 倍の感度を示す。次にクロロホルム、酢酸アミル、メチルイソブチルケトンの順に感度は減少するが、メチルイソブチルケトン抽出の場合でさえ、水溶液の励起のときに比較し約 6 倍の感度を示すことを確認した。

Fig. 5 検量線

1: 酢酸エチル 2: クロロホルム 3: 酢酸アミル
4: メチルイソブチルケトン 5: 水溶液
波長 $528 \text{ m}\mu$ Slit 幅 0.06 mm

2.4 共存元素の影響

オキシシ塩と錯塩をつくり抽出される元素につき、その妨害の有無を検討した。バナジウムの抽出範囲は $\text{pH } 3.5 \sim 4.2^5)$ なので、同一 pH 範囲で抽出される主な元素は、モリブデンおよびタンゲステンであるが、これらはいずれも炎光法では輝度を示さず妨害とならない。その他のアルミニウム、ニッケル、チタンなどが存在するときは $\text{pH } 8$ のアンモニアアルカリ性でオキシシ錯塩をつくり、あらかじめクロロホルムで抽出除去することにより、これらの元素の妨害をのぞくことができる。

(昭和 36 年 4 月、日本化学会第 14 年会発表)

文 献

- 1) 後藤秀弘, 須藤恵美子: 日化, 80, 1432 (1959).
- 2) 後藤秀弘, 須藤恵美子: 本誌, 10, 171 (1961).
- 3) 後藤秀弘, 須藤恵美子: 同上, 10, 175 (1961).
- 4) 後藤秀弘, 須藤恵美子: 同上, 10, 456 (1961).
- 5) 後藤秀弘, 須藤恵美子: 同上, 10, 463 (1961).
- 6) J. A. Dean: "Flame Photometry", p. 244 (1960).
- 7) C. M. Stander: Anal. Chem., 32, 1926 (1960).
- 8) 須藤恵美子: 日化, 72, 817 (1951).

☆

Determination of vanadium by means of oxin and organic solvents extraction. (Studies on flame photometry by organic solvents extraction method. VI.) Hidehiro Gorô and Emiko Sudô (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

A micro-determination of vanadium was made by flame photometric method, in which vanadium was changed into its oxin complex and it was extracted with organic solvents, such as methyl

isobutyl ketone, amyl acetate, ethyl acetate or chloroform, the extract was atomized in the oxygen hydrogen flame, and the intensities of spectral band head of vanadium was measured at 528 m μ .

The band head intensities under various conditions have been investigated for each solvent and the sensitivity was found to be 15 times higher than that achieved by the flame photometry with aqueous solution.

(Received June 3, 1961)

ポーラログラフ法によるベリリウム銅中のスズ, 鉛の定量

— 共同沈殿剤として水酸化ベリリウムを応用する研究 —

貴田 勝造, 阿部 光伸, 西垣 進, 日下 武*

ベリリウム銅合金中のスズ, 鉛を銅から分離する方法として定電位電解により銅を除くかわりに, アンモニアで銅をアンミン錯塩にして, スズ, 鉛を水酸化ベリリウムと共に共沈させ, 分別して除く方法を用いた. 従来法である水酸化第二鉄, 水酸化アルミニウム, 二酸化マンガンをなどによる共沈法に比較して, ベリリウム銅合金中のベリリウムを直接担体として使用できるので迅速性にすぐれ, また, 溶液中のベリリウムの濃度が 0.01M 以上であれば, スズ, 鉛は定量的に水酸化ベリリウムと共に共沈する. ベリリウムはポーラログラフ波を与えず, 溶液中に存在してもスズ, 鉛の定量を妨害しないので, そのまま支持塩となる. また, 銅は水酸化物沈殿の洗浄を十分行えば妨害となる量は残らないし, ベリリウム銅合金中の他の不純物元素は妨害しなかった.

1 緒 言

最近, ベリリウム銅合金にスズを添加して, その性能を向上することが行なわれるようになった. したがって, ベリリウム銅合金中の微量のスズの定量が重要となっているが, その定量に関する報告は見当たらないようである.

スズが数%以上含まれている銅合金中のスズ, 鉛のポーラログラフ法による定量には 1M 塩酸-4M 塩化アンモニウム支持塩でスズ, 鉛の含量を求め, 1M 水酸化ナトリウム溶液で鉛のみの量を求めて, その差よりスズの量を求める Lingane の方法¹⁾がある. また, 銅地金中の微量のスズの定量には, 電解除銅後のスズを硫化水素で沈殿させて捕集しポーラログラフで定量する方法²⁾がある. また, 古くから水酸化第二鉄³⁾, 水酸化アルミニウム^{4,5)}, 二酸化マンガンをなどスズを共沈させる方法が知られているが, 著者らは水酸化ベリリウムが共同沈殿

剤としてスズ, 鉛の捕集にすぐれた性質をもっていることを見出したので, これを用いてベリリウム銅合金中のスズ, 鉛を迅速に定量する方法を検討した.

2 実験 法

2.1 試 薬

スズ標準溶液: 純金属スズを塩酸と過酸化水素で溶解し, 加熱して過酸化水素を分解後, ヨウ素滴定法によりその濃度を決定した.

鉛標準溶液: 特級硝酸鉛を水に溶解して使用した.

ベリリウム標準溶液: 高純度金属ベリリウム (99.9%) を塩酸に溶解して使用した.

銅標準溶液: 特級硫酸銅を水に溶解して使用した.

鉄標準溶液: 特級鉄明パンを希硫酸に溶解して使用した.

極大抑制剤: 0.1% ゼラチン溶液を使用した.

そのほか, 塩酸, 塩化アンモニウム, アンモニアなどはすべて特級品を使用した.

2.2 装 置

ポーラログラフは柳本ペン記録式交直ポーラログラフ

* 日本碍子株式会社研究所: 名古屋市瑞穂区堀田通