TAKEUCHI* and Shizo HIRANO** (* Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University ; ** Faculty of Engineering, University of Tokyo)

The sample was dissolved in hydrochloric acid and titanium was separated as precipitate by using selenous acid. The precipitate was ignited and fused with potassium pyrosulphate in a platinum crucible. The melt was dissolved with 6*N* sulphuric acid, and diluted to a definite volume with sulphuric acid and water so as to bring the final acid concentration of the solution to 6*N*.

10 ml of the solution were taken into a liquid

amalgam reductor and 0.1 g of hydroquinone was added. Ti^{4+} was reduced to Ti^{3+} with liquid zinc amalgam in carbon dioxide atmosphere. After removing the amalgam, the acid concentration of the solution was adjusted to 20*N*. After standing 6 minutes, the absorbancy of the colored solution was measured with a photoelectric colorimeter using a 470 m μ filter.

Acid concentration of the solution, time of standing, effects of other elements were studied. 0.03% of titanium in 0.3 g of sample could be determined with satisfactory results.

(Received June 16, 1961)

エレクトログラフ法による合金の分析

塩 原 ヤ イ*

エレクトログラフ法において妨害イオンの影響をさけるため、支持電解質溶液で局部的にうるおした 2×40 cm ロ紙の一端に、エレクトログラムを線状に印したのち、成分を事実上非破かい的に定性した。

通常のエレクトログラフ法では支持電解質溶液を含むロ紙に成分を溶出させるが、ここではアルミニウムセルに支持電解質溶液を入れて陰極とし、試料を陽極として、成分を直接支持電解質溶液中に溶出させることをこころみ、特に合金成分と、溶出を完全にするための支持電解質溶液組成との関係を調べた。

1 緒 言

エレクトログラフ法の基本的操作についてはすでに報告したが、本報では数種の合金成分のエレクトログラフ法による定性法について報告する。すなわち、従来の方法は多成分系試料の分析には成分数に応じたプリントをつくり、それぞれ発色試薬を別々に吹きつけ同定が行なわれた。

この場合一般に試料成分が同時に支持電解質溶液でうるおしたロ紙中に溶出するため、現像顕色において妨害イオンのため定量はおろか定性不可能となる成分がある。このような難点を避けるため、著者はエレクトログラフ法により支持電解質溶液を含むロ紙の一端に試料成分を溶出させたのち、成分をクロマトグラフィーによって展開し、定性を確実にする装置、および方法を考察した。

また、エレクトログラフ法では、支持電解質溶液を含むロ紙に成分を溶出させるのが普通であるが、ここではアルミニウムセルに支持電解質溶液を入れ、セルを陰極

として、直接試料成分を支持電解質溶液中に溶出させる方法をこころみため、あわせて報告する。多成分系試料より問題の元素を選択的に溶出、発色を行なうようなばあいには、支持電解質溶液の選定がきわめて重要である。

2 試薬および装置

2.1 展開剤

アセトン、エチルアルコール、ジメチルグリオキシムの飽和エチルアルコール溶液、エーテル、水酢酸、イソアミルアルコール、塩酸：いずれも特級試薬を使用した。

2.2 発色剤

前報¹⁾に使用したもののほか次のものを用いた。

金：パラ・ジメチルアミノベンジリデンロダニンの飽和アセトン溶液。

カドミウム：3*M* 硫化アンモニウム溶液。

コバルト：ルベアン水素酸の1%アルコール溶液。

マンガン：ベンジジンの0.05% 酢酸(10%)溶液。

白金：飽和硝酸第一タリウム溶液と塩化第一スズの濃塩酸溶液。

チタン：モーリンの飽和メチルアルコール溶液。

* 東京教育大学理学部：東京都文京区大塚窪町

3.3 エレクトログラムの展開

展開剤を適当に選んで、下降法により、線状エレクトログラム 10 枚のストリップを 1 組とし、5 組を同時に展開し、標準試料との比較検討を行なう。試料に応じて使用した展開剤は次のとおりである。

i) ステンレススチール

アセトン：酢酸エチル：塩酸 ($d=1.19$): 水=50:
50:5:5

ii) 真鍮

エーテル：氷酢酸：塩酸 ($d=1.19$)=100:80:30

iii) キュープロニッケル

エーテル：氷酢酸：塩酸 ($d=1.19$)=100:80:30

iv) アルミニウムプラス

エーテル：氷酢酸：塩酸 ($d=1.19$)=100:80:30

v) 銅-マンガン合金

エーテル：氷酢酸：塩酸 ($d=1.19$)=100:80:30

3.4 エレクトログラム展開後の顕色定着法

上述のように展開させたのち、試薬により発色させる。すなわち、ステンレススチールを試料としたばあいには、オキシニによりわずかに緑をおびた着色部分が原点付近にみとめられ、このものはルベアン酸で青色、黄血塩で黄緑、ジメチルグリオキシムおよびアンモニアガスにより赤色を呈することよりニッケルの存在が確認される。またジメチルグリオキシムとアンモニアガスにより鉄は黄かっ色に、黄血塩で青色になる。クロムはクロム酸にまで酸化されるため、ただ単に鉛イオンをスプレーするだけで黄色を呈する。真鍮の場合にはジチゾンで四塩化炭素溶液をスプレーし、のちアンモニアガスにさらすと亜鉛は真紅色、銅は紫かっ色帯として認知できる。鉄は不鮮明であるが紫かっ色帯として顕色され、認知には十分であるが乾燥と同時に退色する。銅はまたルベアン酸のスプレーで鋭敏に検出される。鉛はジチゾンで赤色を呈する。また酢酸酸性としたのちクロム酸カリウム溶液をスプレーすると黄色となる。キュープロニッケルの成分は銅、鉄、ニッケルであるため同定は以上の顕色方法に準ずる。アルミニウムプラスでは、アルミニウムをアリザリンの飽和アルコール溶液またはアルミンで顕色し、マンガンベンジジンの酢酸溶液で青色に着色せしめて確認ができる。銅-マンガン合金についても上と同様な反応が利用できる。代表的なクロマトグラムを Fig. 3 に示した。

3.5 方法の感度および所要時間

クロマトグラムの顕色に必要な金属イオンを溶出させ

Fig. 3 合金の線状エレクトログラムのクロマトグラム

るに必要な、電流の強さと時間は、発色試薬の鋭敏さにも関係があるが、Fig. 3 のようなクロマトグラムをうるに必要な試料体からの溶出イオン総量は 200~300 μg 程度であり、既述の加電圧条件下で電解時間を 5 秒にしてもこれらの成分同定に不便はない。分析所要時間は、したがって、本法の場合エレクトログラムのクロマトグラフ展開に要する時間によって規定される。Fig. 3 のクロマトグラムは展開に 8 時間かけて、成分分離を完全にした例である。

本法は美術品や、分析試料をさい断分取しえない試料成分の同定や合金の種類わけのような場合には適用して便利である。またエレクトログラムは現場でつくり、そのまま持ち帰って実験室においてクロマトグラフ展開を行なうことも可能であり、応用面はかなり広いものと思われる。

4 電解溶出法

4.1 電解溶出の装置

Fig. 2 で示したように、試料金属を直接支持電解質溶液中に溶出させる目的で、アルミニウムセルを陰極とし、試料金属を支持電解質溶液中につるして陽極とし、両者を電池（本実験では 4.5V）に連結すれば両極間に電流が流れて試料金属が支持電解質溶液中に溶出する。試料金属が直接支持電解質溶液中に浸るため、口紙を用いる場合の煩雑な操作が省け、また圧力による影響などを考慮する必要がない。したがって、陽極の銅板を省いて単に試料金属に連結すればよく、装置は一層簡単となるが、金属表面不純物の分布、表面組織、鍍金もれ、きずの検査など、通常のエレクトログラム法の利点の失われることはやむをえない。また、本装置では、アルミニ

ウムセルを陰極とするから、アルミニウムの電解溶出はある程度防止されるが、pH の上昇にともない、いく分のアルミニウムの溶出はさけられない。したがって、試料中のこの元素についての確認は行なわれがたい。

4.2 支持電解質溶液の選定

電解溶出の装置では、電解溶出中 pH が上昇するため、溶出成分の沈殿を生ずるばあが多く、支持電解質溶液の選定が非常に重要である。種々の支持電解質溶液について電解溶出を行なった場合を Table II に示した。加電圧条件としては、使用加電圧 4.5V、電解時間 60 秒、電流は抵抗により常時 10 mA に調節した。

Table II 金属と溶出支持電解質溶液

金 属 名	支 持 電 解 質 溶 液			
	0.5M NH ₄ Cl	0.1M C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	1M KNO ₃	1M KCl
銀	×	○	×	×
金	○	△	△	○
ビスマス	×	○	×	×
カドミウム	○	○	×	×
コバルト	○	○	×	×
クムロ	○	○	×	×
銅	○	○	×	×
鉄	×	○	×	×
インジウム	×	○	×	×
マグネシウム	○	○	×	×
マンガン	○	○	×	×
モリブデン	○	○	×	×
ニッケル	○	○	×	×
鉛	×	○	×	×
白金	○	△	△	○
アンチモン	△	○	×	×†
スズ	○	○	×	×
チタン	○	○	×	△
タリウム	○†	○	○	×†
タングステン	×	○	×	×
亜鉛	○	○	×	×
ジルコニウム	△	○	○	×†

○印は沈殿を生じないで溶出するものを示し、また×印は沈殿を生ずるもの、△印は溶出しえないもの、†印は微量溶出、微量沈殿を生ずるものに付した。

したがって、多成分系の分析においては、数種の支持電解質の混合溶液を使用することが望ましい場合がある。たとえば真鍮を試料とする場合には塩化アンモニウ

ム溶液で十分であるが、アンチモンおよびジルコニウムを含む合金の場合には、塩化アンモニウムおよびクエン酸ナトリウムの混合溶液を使用すればよい。

溶出液についての成分の定性は、線状エレクトログラフ法におけるように、ペーパークロマトグラフ法を用いてもよく、また、他の方法によっても行なわれる。

本研究を行なうにあたっては、東京教育大学理学部浜口博教授ならびに黒田六郎博士に種々御指導いただいた。ここに記して厚く御礼申し上げる。

(昭和 36 年 4 月 3 日、日本化学会第 14 年会講演)

文 献

- 1) 塩原ヤイ：化学の領域，3，53 (1961).

☆

Electrographic analysis of alloys ; The identification of alloy constituents by a combined electrographic-paper chromatographic technique. Yai SHIOBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Education)

For a nondestructive analysis of alloys, the method for a rapid and simple identification of the constituents of alloys was proposed by a combined electrographic-paper chromatographic technique. The method consists in printing of an electrogram of alloy, such as stainless steel and brass, on a spot 5 cm apart from an end of a filter paper strip of 2×40 cm, the end of which was then immersed in various developing agents for the descending chromatographic analysis. The identification of the components was arrived at on the paper by applying respective coloring agents.

Potassium chloride solution as the supporting electrolyte for the electrographic printing was satisfactory for a single metal but potassium nitrate was generally preferable for most of alloys. Acetone-ethyl acetate-hydrochloric acid-water (50 : 50 : 5 : 5) gave good result for stainless steel as the developing agent, while ether-glacial acetic acid-hydrochloric acid (100 : 80 : 30) was suited for brass, aluminum brass, cupro-nickel, and copper-manganese alloy.

To avoid printing step on the filter paper in the usual electrographic method, a direct electrolytic stripping of alloy components in the various supporting electrolyte was undertaken using an aluminum electrolytic cell as a cathode. A list of electrolytes to be selected for the effective stripping of each constituents of alloy was given.

(Received Apr. 28, 1961)