高純度金中のマグネシウムの定量*

宮 本 益 夫**

高純度金および電気金中の Mg の定量法を研究し、感度の高いすぐれた分析操作が確立できた。

操作は非常に簡単であり、まず試料を王水に溶かして塩酸溶液とし、酢酸エチルを用いて Au を抽出除去する。その後濃縮してキシリジブルー II を加え、Mg 含有量を吸光光度定量する。この吸光光度法に Cu, Pd などが妨害するが、これはシアン化カリウムおよびジメチルグリオキシムでマスクングできることがわかった。分析所要時間は 5～6 時間でよい。

この方法により 1 g の試料から 0.2 ppm まで定量することができる。若干の試料について分析した結果では、高純度金では定量下限以下であったが、電気金中には 0.4 ppm 程度含有されていた。

1 緒 言

金地金中に不純分として含有されている Mg については、いまだ定量された報告を見ないようである。しかしながら発光分光分析の結果（第 1 報¹参照）では Mg は高純度金中にしばしば検出される数少ない成分の一つである。高純度金はもちろん、電気金でもその含有率は ppm ないしそれ以下の程度と推定されるが、これがたして真に不純分として含有されているものであるか、分光分析用の試料の取扱いの過程で混入したものであるか、疑問である。筆者は高純度金中の不純分の分析方法を研究し、すでにその若干の結果は報告してきている¹が、今回はこの Mg についての化学分析法の研究結果を報告する。

微量の Mg の定量法としては従来、チタン黄²またはエリオクロムブラック T³などを用いる吸光光度法が用いられていたが、これらは感度および再現性などの点で、1 ppm 以下と推定される金中の Mg の定量には不適当であろうと思われる。最近、キシリジブルー I⁴およびこれから 5 の位置のスルホン基を除いたキシリジブルー II⁵による Mg の吸光光度法が開発された。これらは Mg と水溶性赤色キレート化合物を生成するが、その反応は選択的で妨害イオンが少なく、かつ感度がきわめて高い。

筆者はキシリジブルー II によって高純度金および電気金中の Mg を定量することを試み、満足すべき結果を得た。

2 試薬および装置

(1) Mg 標準溶液：金属マグネシウム 0.100 g を少量の塩酸にとかし、水で 1 l とする。使用に際してこの液を 10 倍または 100 倍に希釈して 1 ml = 10 μ g または 1 μ g などにして用いる。

(2) XB 溶液：キシリジブルー II、すなわち 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene) の 0.01% エタノール溶液。同仁薬化学製ドータイト XB II 10 mg を 100 ml の 95% エタノールに溶かし、使用に際して不溶物をろ別する。以下 XB 溶液と略す。

(3) 緩衝溶液：ホウ酸ナトリウム 15.3 g を水にとかし、500 ml にしたものだ。

(4) ジメチルグリオキシム溶液：1% エタノール溶液。

(5) シアン化カリウム溶液：5% 水溶液。

(6) 光度計：Unicam SP 600 型分光光電光度計。10 mm セル使用。

(7) その他：前報に同じ。

3 実 験

3.1 発色操作

Mg 標準溶液 (0.2～10.0 μ g) を 25 ml メスフラスコにとり、フェノールフタレインを指示薬にして 0.25 N 水酸化ナトリウムで中和する。ついで 0.01 N 塩酸を用いて指示薬の色を消し、これに XB 溶液 7 ml および緩衝溶液 0.5 ml を加え、エタノールで正しく 25 ml にする。この時エタノール濃度が 70% 以上になるように、すなわち初めの水溶液の液量が 7 ml 以下におさまるよう留意する。約 30 分間放置後、吸光度を測定する。

3.2 吸収スペクトル

キシリジブルー II の吸収スペクトルは 620 m μ と

* 高純度物質中の微量不純分の分析方法に関する研究（第 8 報）

** 日本鉱業株式会社：東京都港区赤坂英町 3

565 m μ 付近に極大があり, 620 m μ の方がやや大きい。530 m μ 付近にはまだかなり大きい吸収を残す。

Mg-XB II 錯塩の吸収スペクトルは, XB 溶液に大過剰の Mg を加えて得られたもので, Mg に対してキシリジルブルー II が過剰に存在する場合と比較して同一の構造の錯塩にもとづくものと考えられる。このスペクトルは 530 m μ に極大があり, 620 m μ 以上ではほとんど吸収を示さない。

Fig. 1 Absorption spectra of XB II and Mg-XB II complex

a: XB solution 5ml only
b: XB solution 5ml+Mg 5 μ g
c: XB solution 5ml+Mg 150 μ g
Total volume: 25ml, cell: 10mm

3.3 検量線

Mg-XB II 錯塩のみを単独に得ることは困難であり, 上述の操作によれば常に過剰のキシリジルブルー II が混ざった溶液が得られる。したがって, Mg の検量線の求め方にはつぎの三とおりの方法が考えられる (Fig. 1 参照)。

- 620 m μ でキシリジルブルー II の吸収の減少を求める。
- 530 m μ 付近で吸収の増加を求める。
- 二つの波長で吸光度を測定し, 過剰のキシリジルブルー II にもとづく吸収を算出して差引き, Mg-XB II 錯塩のみにもとづく吸収を求める。この場合の波長は 620 m μ と 530 m μ とを選ぶのが適当である。

以上のおおの方法による検量線を Fig. 2 に示す。a), b) の2法では濃度一定の XB 溶液一定量を用いることが条件となる。c) 法では XB 溶液は任意でよいが, キシリジルブルー II および Mg-XB II 錯塩それぞれの, 二つの測定波長における吸光度の比率が濃度

にかかわらず一定であることが必要である。このことは 620 m μ と 530 m μ との2点で実測し, Mg-XB II 錯塩では 620 m μ の吸収は 0 とみなしてよいこと, およびキシリジルブルー II の吸収の 530 m μ と 620 m μ の吸光度の比は約 0.690 で測定誤差の範囲内で一定であることを確かめた。

本研究では, 毎回一定濃度の XB 溶液を使用するのが困難であること, および用いた光度計は波長を変えて測定するのが非常に容易であることなどの点から分析方法としては c) 法を採用することにした。c) 法の検量線は

$$E_{530 \text{ Mg}} = E_{530} - E_{620} \times \frac{E_{530 \text{ XB}}}{E_{620 \text{ XB}}}$$

によって算出した $E_{530 \text{ Mg}}$ を Mg 含有量に対してプロットしたものである。ただしここに

E_{530} = 発色させた試料溶液の 530 m μ での吸光度の測定値。

E_{620} = 発色させた試料溶液の 620 m μ での吸光度の測定値。

$E_{530 \text{ Mg}}$ = Mg-XB 錯塩にもとづく 530 m μ での吸光度。

$E_{530 \text{ XB}}$ = XB 溶液単独の場合の 530 m μ での吸光度。

$E_{620 \text{ XB}}$ = XB 溶液単独の場合の 620 m μ での吸光度。

$E_{530 \text{ XB}}/E_{620 \text{ XB}}$ は先に述べたようにキシリジルブルー II の濃度にかかわらずほぼ 0.690 で一定している。Fig. 2 に a), b), c) それぞれの方法による検量線を示す。いずれの場合も検量線はよく直線になり, 感度も非常に高いが試薬の量は XB 溶液 5ml では Mg 5 μ g 以上の場合に不足になり, 検量線が直線からはずれる。XB 溶液 7ml を用いれば Mg 10 μ g までよく直線にのる。本研究のようにごく微量の Mg を対象にする場合には, 測定誤差をできるだけ小さくするために過剰のキシリジルブルー II はなるべく少ない方がよい。XB 溶液 1ml を用いた場合の検量線を Fig. 3 に示す。Mg 1 μ g 以下でよく直線になり, 0.1 μ g まで十分測定可能である。

いずれの場合も経時変化は少なく, 吸光度は発色後 20~30 分間やや減少するが, それ以後 2 時間以上では変化は無視できる。

Table I 経 時 変 化

		経 過 時 間 (min)						
		2	15	25	35	45	75	105
吸光度†	方法 a)	0.234	0.226	0.222	0.214	0.211	0.209	0.205
	方法 b)	0.116	0.110	0.111	0.108	0.107	0.105	0.104
	方法 c)	0.275	0.267	0.263	0.258	0.255	0.251	0.247

† Mg 5 μ g. a), b) では空実験値を差引いてある。

Fig. 2 Calibration curve by various methods

a: By a. method, 5ml/ 0.01% XB soln. used
 b: By b. method, "
 c: By c. method, { $\frac{5}{7}$ "
 Total volume: 25ml, cell: 10mm

Fig. 3 Calibration curve for Mg less than 1μg

Table II 妨害イオン

イオン	添 加 量 (μg)			
	5	10	20	1000
Cu	1.3	2.8	5.0†	
Fe	0	0	0	
Pb	0	0.4	1.0	
Ag	0	0	0	
Pd	0.2	0.5	0.6	
Al	0	0.7	1.3	
As	0	0	0	
Mn	0.8	1.4	1.8	
Au	0	0	0	1.3

数値は Mg 相当量 (μg)

3.4 妨害イオンについて

3.4.1 妨害イオン

キシリジルブルー II による Mg の吸光光度法の妨害イオンについては、今まで Fe, Cu, Al などが妨害すると指摘されているが⁶⁾、その妨害の大きさあるいは除去方法などは述べられていない。筆者はこれについて検討を加えた。その結果は Table II に示すように、Cu, Pb, Al, Mn, Pd などの存在は正の誤差をあたえることがわかった。Au も多量に存在すれば妨害する。一方 Fe は 20 μg まではその影響が認められない。

3.4.2 妨害イオンの除去

これらの妨害イオンのうち Au はもちろん、既報⁷⁾と同様にあらかじめ抽出分離することにする。他のものについてはイオン交換法、オキシニ抽出法、ジチゾン抽出法、マスキング法などを試みたが、いずれも完全には成功しなかった。

塩素錯イオンによる陰イオン交換分離を実験したが、Au, Pd などを Mg から容易に分離することはできるが、空実験値が増大し、本研究のように 1 μg 程度の Mg を対象にする分析法としては好ましくない。

オキシニ抽出法はキシリジルブルー I による Mg の吸光光度法には応用された例があり、Pd および Au 以外の妨害イオンを分離することが可能である。しかしキシリジルブルー II の場合には、筆者の実験では微量のオキシニが残存しても Mg の発色が妨げられるようである。Table III は一定量の Mg 標準溶液について直接に 3.1 に準じて Mg を定量した場合と、文献⁶⁾に準じて pH 4.7 でオキシニ抽出をおこなったのち、さらにクロロホルムで 2 回抽出してできるだけオキシニを除いてから 3.1 の方法で Mg を定量した場合とを比較したものである。

Table III オキシニの影響

Mg 定量法	Mg 添加量(μg)	Mg 検出量(μg)	
直接 3.1 に準じる	4.0	4.0	4.1
オキシニ抽出をおこなったのち 3.1 による	4.0	2.2	0.9

Al などのマスキングはトリエタノールアミンおよび酒石酸などでおこなわれるが、これらはいずれも Mg の発色を妨害した。

しかしながら Au 以外の妨害イオンは前報⁷⁾および続報に示すように、試料中の含有率は非常に低く、通常 Mg の定量に影響を示すほどには存在しない。したがって空実験値の増大などを招かないためにも、これらの除去のための特別な処理はおこなわない方針にした。ただし妨害作用が比較的大きく、かつ試料中にも存在する機

会の多い Cu と Pd についてはつぎに示す方法により簡単にマスキングできることがわかったので、この操作はおこなうことにする。

3.4.3 Cu と Pd のマスキング Cu はシアン化カリウムにより完全にマスクされる。Pd はシアン化カリウムでは不完全であるが、ジメチルグリオキシムにより完全にマスクされる。ただし Pd の中性および塩基性溶液にジメチルグリオキシムを加えても効果なく、一度酸性溶液中で反応させて Pd のジメチルグリオキシム錯塩を完成させてから塩基性にもどせば、もはや Pd とキシリジブルー II との反応は認められない。この場合 Pd 錯塩はクロロホルムなどで抽出除去する必要はない。4 に準じてマスキングあるいはそれをさらに抽出したもののについて吸光度を測定した数例を Table IV に示す。

Table IV Cu と Pd のマスキング

イオン	添加量(μg)	マスキング法	吸光度†	Mg 検出量(μg)
Cu	10	KCN 添加	0.003	
Pd	40	KCN 添加	0.040	
Pd	40	DMG†† 添加	-0.002††	
Pd	40	DMG 抽出	-0.005	
Mg	5	KCN+DMG 添加	0.280	5.0

† 4 に準じて算出 †† ジメチルグリオキシムの略
††† 2 点の測定値の差であるため測定誤差により負になることがある。

3.5 Au との分離

Au は Table II に示したように数十 μg まで存在しても妨害しない。試料中から Mg を優先的に抽出することは困難であるので、この程度になるまで Au を除去することにする。Au の除去は既報¹⁾(第 1 報および第 3 報参照)と同じく、塩酸溶液から酢酸エチルで抽出する方法を採用する。ただしこの際、既報のように抽出後さらに還元して Au の除去を完全にする必要はない。

抽出法のみで Mg とともに残存する Au を数十 μg まで減少させることは容易であり、かつこの分離法が Mg の定量をさまたげないことは Table V に明らかである。

4 分析操作

試料 1g に王水(硝酸 1 + 塩酸 3 + 水 3) 10 ml を加え、加熱分解後シラップ状になるまで濃縮する。これを 1N 塩酸約 20 ml に溶かし、酢酸エチルを用いて Au を抽出分離する。抽出は通常初め 7 ml、つぎに 10 ml で 2 回おこなえば十分である。

水相を加熱濃縮して 2~3 ml にする。これにジメチルグリオキシム溶液 1 ml を添加し、約 5 分間放置後フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウムで中

和する。ついでシアン化カリウム溶液 0.5 ml を加えたのち、0.01N 塩酸で指示薬の赤色をちょうど消失させる。以上の操作がおわった時の全液量が 7 ml 以下になるように注意し、中和は初め濃い溶液でおこなった方がよい。つぎに XB 溶液 7 ml (Mg 10 μg 以下のとき) または 1 ml (Mg 1 μg 以下のとき) および緩衝溶液 0.5 ml を加え、エタノールを用いて 25 ml メスフラスコに移して正しく 25 ml にする。約 30 分間放置後、530 mμ および 620 mμ の波長で吸光度 E_{530} および E_{620} を測定し、次式により 530 mμ における Mg 錯塩にもとづく吸光度 $E_{530 \text{ Mg}}$ を算出してそれぞれの検量線により Mg 含有量を求める。全操作にわたって空実験をおこない、その結果を補正する。

$$E_{530 \text{ Mg}} = E_{530} - 0.690 \times E_{620}$$

Table V 分析例

試料	採取量(g)	Mg 添加量(μg)	Mg 検出量(μg)	Mg 含有率(ppm)	添加 Mg の検出率(%)
高純度金	1.00		<0.2	<0.2	
電気金	1.00		0.4	0.4	
電気金	1.00	3.0	3.3		97
—	—	3.0	3.1		103
—	—	5.0	4.8		96

5 分析結果および考察

以上に述べた方法にしたがって高純度金、電気金およびそれに Mg 標準溶液を添加したものについて分析した一例を Table V に示す。分析結果は十分満足すべきものである。分析所要時間は 5~6 時間であり、定量下限は 1g の試料から約 0.2 ppm である。

前報までに述べたのと同様に、このような分析では試薬、ガラス器具および作業室の雰囲気などから Mg が混入することがないように十分注意しなければならない。分析を実施した一例では空実験値は約 0.9 μg を示したが、この値は作業室を清浄にしてさらに下げうるものと考えられる。

なお、高純度金では Mg の含有率は 0.2 ppm 以下であり、その正確な値は確定できなかったが、電気金には 0.4 ppm が検出されて、金中には微量であるがやはり Mg が含有されていることが確かめられた。

文 献

- 1) 宮本益夫：本誌，9，748，753，869，925 (1960)。
- 2) J. G. Hunter：Analyst，75，91 (1950)。
- 3) A. E. Harvey，J. M. Komarmy，G. M. Wyatt：Anal. Chem.，25，498 (1950)。
- 4) C. K. Mann，J. H. Yoe：ibid.，28，202 (1956)。

- 5) 佐藤 清, 高田啓一: 本誌, 8, 190 (1959).
- 6) C. K. Mann, J. H. Yoe: *Anal. Chim. Acta*, 16, 155 (1957).
- 7) 緒方英世, 広井 功: 本誌, 8, 21 (1959).

☆

Determination of magnesium in high purity gold. (Studies on the analytical methods of trace impurities in high purity substances. VIII.) Masuo Miyamoto (Nippon Mining Co., Ltd.)

Analytical method for the determination of Mg in high purity gold was established, which was effected photometrically by Xylidyl Blue II met-

hod.

After decomposition of sample by aqua regia, Au is removed by ethylacetate extraction. Other interfering ions, Cu and Pd, can be masked by adding potassium-cyanide and dimethylglyoxime. Then Xylidyl Blue II is added and Mg is determined by mixed color spectrophotometry at 530 m μ and 620 m μ .

The method is very sensitive. It is easy to determine as little as 0.2 ppm of Mg with 1 g gold. The whole operation is simple and achieved within 5 hours.

(Received Sept. 8, 1960)

221

Variable internal standard 法による 酸化ウラン中の微量元素の定量

中島 篤之助, 河口 広司, 高島 教一郎, 宇留野 八重子*

分光分析による金属ウラン中の不純物の定量精度を増すために, 不純物として試料中に含まれている鉄を内標準元素とする variable internal standard 法を検討し, Ni, Cr, Mg, Mn, Si および Al の定量に本法が有効であることが知られた. 発光法は, 2% の Ga₂O₃ を担体とする担体蒸留法を使用し, 標準試料系列の作成法および計算法は Calder の方法を変形して適用した. 上記各元素の定量の再現性は, 分析線対の組合せ方によりかなり大幅な差があるが, 適当な線対を使用すれば再現性は 10% 以下となる. 内標準元素を使用しても, 標準試料と分析試料との間になんらかの性質の異なる点があると, 分析結果に大きな偏差を生ずるという例が Ni の定量の際に見出された.

1 緒 言

金属ウランの製造工程の管理が確立し, 商取引の対象として規格が確立されるようになると, それまでの探索的な分析法によって得られた経験から, 分析すべき元素の数はかなり減少し, そのかわりに相当な精度を要求されることになってきた. 方法としては担体蒸留法がもっとも広く採用されているが, 酸化ガリウムを担体とした場合の各元素についてのスペクトル線強度-時間曲線を調べて見ると, 比較的小く蒸発してくる元素グループ(Fe, Si, Mg, Al)について, 少しでも正確な分析値を得るためには内標準法を採用しなければならないことが予想される. これに反してもっとも重要な元素であるホウ素, カドミウムなどについては蒸発分離が円滑におこなわれるので, 内標準法を用いなくてもよい結果が得られる.

内標準元素として Scribner¹⁾らは Cr を用いた. そ

れにしたがって各国で Cr が広く用いられているようである. しかし Cr は普通金属ウランの結晶粒をそろえるための添加元素として用いられることもあり, またかなり含まれていて分析の対象となる場合も多い. また Co も内標準元素として提案されているが²⁾, Co は(*n, γ*) 反応によって強い誘導放射能を生ずるので厳重な規格が要求され(1~2 ppm), Co の分析を別におこなわねばならぬ不便がある.

われわれは通常製造工程管理上鉄の分析が重要であるので, 化学分析を併行しておこなう場合が多く, また通常かなり多量に存在するため, 分析値の正確度も高いことに着目し, Fe を内標準とする方法を考案した. また鉄はかなり多量に含まれていればよく性質の知られたスペクトル線を広いスペクトル範囲にわたって有することも内標準としてよい点である. ただし含有量はかなり広い範囲にわたって変動することはもちろんである. それでいわゆる variable internal standard 法を用いなければならない.

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村