高純度クロム中のイオウの定量*

柳原 正, 俣野 宣久, 川瀬 晃, 永井 弘**

高純度クロム中のイオウを定量するために, いったんイオウを硫酸塩として固定したのち還元する方法と, 試料を直接還元剤に溶解し硫化水素として発生させメチレン青法で定量する方法とについて検討を行なった。

硫酸塩還元法では試料溶解に使用する酸に問題があり, 塩酸-硝酸(4+1)を用いるときは低値を示す。これは溶解時に発生したガスとともにイオウが損失するため, これを防止するため酸化剤としてブロムを添加する王水-ブロム法, 塩酸-ブロム法, 発生ガスを硝酸-ブロムで固定する王水-ガス吸収法を用いて, 直接還元剤に溶解する直接溶解法と比較検討を行なった。

還元時に硝酸が残存していれば大きな妨害となり, 完全に除去する必要がある。硝酸の除去には塩酸を用いるよりはギ酸を用いる方が良好な結果が得られる。

王水-ブロム法, 王水-ガス吸収法, 直接溶解法で当研究所のクロムを分析した結果は 29.7, 28.1 および 31.6 ppm で直接溶解法は若干高値を与える。

1 緒 言

クロム中のイオウは脆性に関係があるといわれており, その定量が望まれているのでその定量について検討を行なった。

一般にイオウの定量方法としては硫酸または亜硫酸として定量する方法と, 硫化水素として定量する方法とが考えられる。前者は燃焼法が普通採られているが, クロムを燃焼させることは困難であるため後者の方法をとった。

定量には感度の点でメチレン青法¹⁾を採用し, さらに二, 三の検討を加えた。

クロム中のイオウはそのほとんどが硫化物として存在していると考えられるので, 単に酸に溶解しイオウを硫化水素として発生させ定量することも考えられるが, 塩酸を用いた場合には 1/3~1/4 のイオウが発生するに過ぎず, 完全に発生させるにはリン酸と高温で加熱しなければならない²⁾。

他の方法としては試料中のイオウを酸化し硫酸塩としたのち還元剤で硫化水素とする方法が考えられる。還元剤は第一クロム塩-リン酸³⁾, 第一スズ塩-強リン酸⁴⁾, ヨウ化水素酸系⁵⁾⁶⁾の還元剤などが用いられているが, リン酸系の還元剤はガラスを溶解し空実験値を大きくするため, 石英製の蒸留装置が必要であるので検討よりは

ずし, ヨウ化水素酸系の還元剤を用いることにした。

また前記の硫酸塩還元法とは別に, クロムがヨウ化水素酸系の還元剤に容易に溶解することに着目し, 試料を直接還元剤に溶解する直接溶解法について検討を加えた。

第一クロム塩による硫酸塩の還元はヨウ素イオンの存在では非常に強くなる⁷⁾。したがって窒素雰囲気でクロムを還元剤に溶解するとき, 硫酸塩として含まれているイオウも同時に還元されて定量できると考えられる。この方法は硫酸塩還元法によるより若干高値が得られるが, 迅速性, 精度の点ですぐれていると認められるのであわせて報告する。

2 装置および試薬

蒸留装置は C. M. Johnson ら⁸⁾の用いたものに準じて製作した。吸収管の導入管には径 1.2mm 位の肉薄のガラス管とポリエチレン管を用いてつなぎ, 発色させるときには導入管をはずして吸収液中に残す。装置は Fig. 1 に示した。

加熱にはホットコーンヒーター(450W)を用いスライダックで電圧を調節しておだやかに煮沸する程度とした。

吸収曲線の測定にはベックマン DK-2 型自記分光光度計, 吸光度の測定には島津製作所製分光光度計 QR-50 型にそれぞれの 10mm ガラスセルを用いて行なった。

還元剤(I): 赤リン 15g, ヨウ化水素酸(S. G. 1.7) 100ml, ギ酸(90%) 75ml の割合で混合し窒素を通じながら徐々に加熱して温度をあげ, 115~117°C で 1 時間保ったのち放冷して使用する⁹⁾。

* 高純度クロム分析法 (第 6 報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2 丁目

還元剤(II)：ヨウ化水素酸(S. G. 1.7)と次亜リン酸(47.5%)とを(10+1)または(10+2.5)の割合に混合し、逆流冷却器をつけて、窒素を通じつつ1時間加熱する。

窒素洗浄溶液：5gの塩化第二水銀を2%過マンガン酸カリウム100mlに溶解する。

ピロガロール-リン酸ナトリウム洗浄液：ピロガロール10g、リン酸水素二ナトリウム結晶10gを水に溶かして100mlとする。

吸収溶液：酢酸亜鉛二水塩50g、酢酸ナトリウム三水塩12.5g、酢酸5mlに水を加えて1lとする。

p-アミノジメチルアニリン溶液：p-アミノジメチルアニリン塩酸塩1gを水500ml、硫酸340mlに溶解し、水を加えて1lとする。

鉄明ばん溶液：鉄-アンモニウム明ばん250gを5mlの硫酸を含む水に溶解して1lとする。

イオウ標準溶液：5.434gの硫酸カリウムを水に溶かして1lとする(1mg S/ml)。これを10μg S/mlにうすめて使用する。

使用する塩酸、硝酸は特級品を石英製の蒸留装置で蒸留して用いる。

使用器具はできる限り石英製のものをを用い、塩酸で洗って使用する。

Fig. 1 蒸留装置

3 発色条件の検討

3.1 発色方法

100mlのメスフラスコ中で10mlの吸収液、水70mlに発生した硫化水素を吸収させ、恒温槽中で20~25°Cの間の一定温度に保ち、p-アミノジメチルアニリン溶液10mlをすみやかに加えて混合し、さらに鉄明ばん溶液

2mlをすみやかに加えて栓をし、よく混合して恒温槽に約30分間つけて発色させたのち、水を加えて正確に100mlとし、665mμの吸光度を測定する。

3.2 発色条件の検討

発色時の温度の影響は大きく、24±2°C位が最もよい結果が得られ、その前後では低値を示すりとか、液温が低いと高値を与える⁹⁾とかいわれているのでこの点につき検討を行なった。なお発色させたメチレン青は665mμと743mμに極大吸収を有するが、665mμにおける吸収は強く、発色時の酸度の変化による影響も少ないのでこの波長を定量に用いた。

煮沸させて酸素を除去した水に硫化水素を溶解し、その一定量を吸収フラスコに加え発色させて発色時の温度と放置時間による吸光度の変化をTable Iに示した。温度が低いと吸光度は大きくなる傾向を示し、高温時に比べて放置時間の増加とともに若干減少する傾向を示している。これらの結果により発色の安定性、再現性のためには20~25°Cの間の一定温度に保つことが必要である。

Table I 放置時間の影響

放置時間 (分)	液 温 (°C)							
	10		20		25		30	
	溶液1	溶液2	溶液1	溶液2	溶液1	溶液2	溶液1	溶液2
5	0.128	0.380	0.132	0.347	0.115	0.317	0.112	0.309
10	0.132	0.380	0.121	0.346	0.115	0.322	0.112	0.307
20	0.132	0.368	0.121	0.335	0.115	0.318	0.112	0.304
30	0.132	0.352	0.119	0.327	0.114	0.314	0.112	0.304
120	0.131	0.348	0.118	0.328	0.114	0.315	0.112	0.304

発色速度は硫化水素濃度が非常に高いときでも20°Cでは3分間で完全に発色し、時間の経過とともに徐々に減少する。

p-アミノジメチルアニリンは調製のしかたで試薬のみの空実験値が高く、時間とともに減少し、約20分間放置すれば吸光度は小さくなることもある。このようなときには試薬の調製を直す必要がある。

以上の実験の結果から発色条件として20~25°Cの間の一定温度に保ち発色後30分間放置することにした。

4 還元剤の撰択

硫酸塩還元のため三種のヨウ化水素酸系還元剤について検討を行なった。

まず還元剤単独による還元力の比較を行なった。イオウとして0~80μgのイオウ標準溶液を蒸留フラスコに

取り, ほとんど乾固させてのち還元剤 10 ml を加えて加熱, 窒素を通じつつ 30 分間蒸留する. この結果を Fig. 2 に示した. 還元剤 (II) はいずれも還元剤 (I) よりも還元力が弱く, かつバラツキも大きい. 還元剤 (I) による検量線の傾斜はヨウ素で標定した硫化ナトリウムによる検量線と傾斜はほとんど等しく完全に還元されていることを示している.

次に直接溶解法の場合についてであるが, クロム中のイオウが硫化物だけでなく硫酸塩も共存しているとすれば, 硫酸塩を完全に還元するものでなければ使用できない.

クロム (II) はヨウ素イオンの存在するときには強い還元性を示すため, 直接クロムを窒素雰囲気中で溶解すればクロム (II) を生じ還元剤の還元力を強くすることができると考えた. したがって比較的還元力の弱い還元剤 (II) のような還元剤を用いても硫酸塩の完全還元が望まれるので次のようにして検討を行なった.

イオウ標準溶液 0~80 μg をフラスコに採り, ほとんど乾固したのちクロム 1 g を加え, 還元剤 30 ml を添加し 50 分間加熱溶解し還元を行なう. この結果を Fig. 2 にあわせて示した.

この結果によると, クロムの共存のため還元剤 (II) の還元力は強くなっているが還元剤 (I) よりも弱い. 還元剤 (I) はクロムの共存によっても還元力に変化はない.

Fig. 2 種々の還元剤による検量線

したがって検量線作成の場合還元剤 (II) を用いるときはクロムの存否によって傾斜が変わるためイオウ含有量既知の試料を用いなければならず, さらに完全還元が行なわれないため直接溶解法には用いられない. この目的に合っているのは還元剤 (I) であるため, 以後の実験ではこの還元剤を用いることにした.

5 硫酸塩還元法

5.1 還元条件の検討

5.1.1 蒸留時間 硫酸塩を還元剤と加熱し硫化水素とする場合の蒸留時間の検討を行なった. イオウとして 40 μg を蒸留フラスコに入れ蒸発乾固したのち 10 ml の還元剤を加え窒素を通じつつ 10~60 分間蒸留した結果 (Table II) 10~20 分ではバラツキが大きく低値を示し, 60 分では多少低値を与える. 30~40 分ではほとんど一定の吸光度を示すので蒸留時間は正確に 30 分とした.

5.1.2 還元剤の液量 試料の液量と還元剤の液量との関係は結果に大きな影響を与える. 実際にどれだけ液量を減少すればよいかを検討した結果を Table III に示した.

還元剤 5 ml では液量 2 ml ですでに低値を与える. 実際クロム 1 g を溶解した場合 5 ml 以下にするのは容易であるが, 2 ml 以下にするのは困難であるので, 還元剤は 10 ml を用い試料の液量はできるだけ蒸発して少なくするようにした.

Table II 蒸 留 時 間

蒸留時間 (分)	吸 光 度		
10	0.428	0.463	
20	0.425	0.450	
30	0.499	0.496	
40	0.499	0.500	
60	0.483	0.472	0.485

Table III 試料と還元剤の液量との関係

還元剤 (ml)	吸 光 度			
	乾 固	試料 2 ml	試料 4 ml	試料 6 ml
5	0.323	0.302	0.209	0.038
10	0.325	0.326	0.307	0.283
15	0.329	0.322	0.287	0.301

6 溶解法の検討

硫化物は非酸化性の酸に溶解すれば硫化水素としてとり出せるが, クロムの場合には完全には行かない. 市販のクロム ($S=0.059\%$) 100 mg を塩酸 (1+1) 20 ml

に溶解し発生したイオウを定量したところ、30.5, 22.1, 27.8 μg が定量され約半分のイオウしか発生してこない。これは硫酸塩として存在しているためとも考えられるが、塩酸による溶解が不完全であると考えた方がよい²⁾。前記市販クロムにつき塩酸に溶解したときのガス中および溶液中のイオウを別々に硝酸とブロムで固定し定量した結果は、Table IV に示すようにその含量は全イオウ量に一致する。このように塩酸溶解による発生法で定量することは困難である。したがって試料を非酸化性または酸化力の弱い酸で溶解する場合には、発生したガス中のイオウを硝酸とブロムで固定して合わせて定量すればよい結果が得られると考えられる。

クロムの硫化物は硝酸で分解されるので試料の溶解に硝酸が用いられればよいが、不動態となって溶解せず、塩酸を併用することにした。塩酸-硝酸(3+1)には溶解が困難なときもあるので(4+1)を用いた。さらにこの混酸の酸化力の不足をおぎなうためにブロムを併用することについても検討を加えた。

Table IV ガスおよび溶液中のイオウ量 (μg)

No.	ガス中	溶液中	合計
1	25.3	36.7	62.0
2	27.9	31.1	59.0

6.1 硝酸による妨害と除去法

王水を用いて分解した試料では硝酸が残存するが、これがどのような影響を与えるかについて検討を行なった。

イオウとして 20 μg のイオウ標準溶液に NO_3 として 0~30 mg の硝酸カリウムを添加し蒸留した結果は、Table V に示すように 6 mg ですでに低値を与え 30 mg では完全に発色が妨害される。この際発生ガス洗浄に用いるピロガロール-リン酸ナトリウム溶液は新しいものが必要で、何度も使用した後の洗浄液は効力を失っている。したがって硝酸を用いる場合には硝酸はできるだけ完全に除去し、毎日新しいピロガロール-リン酸ナトリウム洗浄液を使用することが必要である。

硝酸除去法としては、塩酸で何度も乾固する方法とギ

Table V 硝酸による妨害

NO_3 (mg)	S (μg)	吸光度
0	0	0.015
0	20	0.219
6	20	0.176
18	20	0.188
30	20	0.003

† NO_3 30mg 蒸留後の洗浄液使用

酸で分解する方法とが考えられる。塩化クロムをクロムとして 1g 採り硝酸 5ml を添加し、イオウ 20 μg について回収実験を行なってこれら方法の比較をした。

塩酸法：試料を蒸発しシロップ状としたのち塩酸 5 ml を加えて蒸発し、ふたたびシロップ状とする。さらに 2 回繰り返す。

ギ酸法：試料を蒸発しシロップ状としたのち塩酸 5 ml に溶解し、ギ酸 5 ml を添加、加熱分解する。蒸発してシロップ状とし塩酸 5 ml に溶解してフラスコに移す。

このようにして硝酸を除去し、イオウを定量した結果は Table VI に示したようにギ酸法がすぐれているためギ酸法を採用することにした。

Table VI 硝酸除去法の比較

方法	イオウ回収値 (μg)		
塩酸法	16.8	14.5	17.0
ギ酸法	20.6	20.4	21.4

S 20 μg 添加

6.2 ブロムによる妨害

王水の酸化力の不足をおぎなうため、また単体イオウの酸化のためブロムを添加するがこの影響を検討した。

ブロムは硝酸と異なり容易に揮発するため、塩酸とシロップ状まで蒸発するだけで除去され 20 μg のイオウにつき 19.4, 19.9, 20.0 μg の回収値を得た。

6.3 錯化の影響

クロム(III)は錯塩をつくる能力が強く、硫酸錯塩では硫酸根はバリウムイオンで完全に沈殿させることが困難である。硫酸を還元する際、クロム 1g が存在するときにも還元が完全にゆき、錯化の影響があるかどうかを検討した。イオウ標準溶液をクロムを溶解するときと蒸留直前に加えた場合と比較したが、なんらの影響は認められなかった。

6.4 試料分解法

6.4.1 王水分解法 試料 1g を塩酸-硝酸(4+1) 30 ml に溶解し硝酸を除去したのち、イオウを定量した結果は、Table VII に示したごとくバラツキが大きく、他の方法に比べて低値を示している。しかし硫酸塩として添加したイオウの回収値はよい結果を示している(Table VIII) ので、低値の原因は王水の酸化力不足によってイオウが損失するためと考えられる。

6.4.2 王水-ブロム分解法 王水単独では酸化力が

不足で一部のイオウが損失するので, 王水にブロムを添加して酸化力を強めた. 塩酸-硝酸(4+1) 30 ml をビーカーに入れ氷水を入れた石英蒸発皿でカバーをし, 試料を加えて溶解が始まればブロム 2 ml を徐々に滴加して常にブロムが存在するようにする. 溶解したならばさらにブロム 2 ml を加え少時加熱し完全に酸化する. このようにして溶解した試料についてイオウを定量した結果 (Table IX) はバラツキも少なく, 回収値も満足できる.

なお, 王水のかわりに塩酸のみを用いてブロムで酸化しても良好な結果が得られ, 後述の直接溶解法による定量値とよく一致した値を得た (Table X).

6.4.3 王水-ガス吸収法 王水では酸化力が不足でイオウが損失するが, これは溶解時発生したガスとともに失われると考えられるので発生ガスを硝酸とブロムで固定したのち溶液に合わせて定量する.

200 ml のフラスコに試料を入れ, 分液ロートおよびガス導管をすり合わせてフラスコにつけ, 分液ロートに 30 ml の塩酸-硝酸(4+1) を入れ, 導管の先端にグラスフィルター (No. 2) をつけて熱硝酸 35 ml にブロム数滴添加した酸を入れたシリンダー中につける. 分液ロートより酸を加えて加熱分解し, ガスは一度硝酸-ブロムで洗って放出する. このようにして分解させたのちフラスコを少し冷却し, シリンダー内の硝酸をフラスコ内に逆流させて, しばらく加熱する. このようにして分解した試料についてイオウを定量した結果は, Table XI に示すようにバラツキも少なく, 王水-ブロム法とほぼ一致する値が得られた.

Table VII 王水分解法による定量結果

No.	吸光度	S (ppm)
1	0.243	23.7
2	0.255	24.9
3	0.293	28.6
4	0.253	24.7
5	0.258	25.2
		平均 $\bar{X}=25.4$ 標準偏差 $\sigma=1.86$

Table VIII 王水分解法による回収値†

No.	S添加量(μg)	吸光度	回収値(μg)
1	0	0.126	—
2	20	0.336	20.5
3	40	0.532	39.5
4	60	0.738	59.7
5	80	0.954	80.6

† クロム試料が異なりS量が低いもの

Table IX 王水-ブロム法による定量結果†

No.	S添加量(μg)	吸光度	回収値	S (ppm)
1	0	0.308	—	30.1
2	0	0.294	—	28.7
3	0	0.293	—	28.6
4	0	0.303	—	29.6
5	0	0.325	—	31.7
6	20	0.522	21.2	—
7	20	0.519	20.9	—
8	20	0.513	20.4	—
				$\bar{X}=29.7$ $\sigma=1.26$

† 試料は Table VII と同じ

Table X 塩酸-ブロム法による定量結果†

No.	吸光度	S (ppm)
1	0.254	24.7
2	0.216	20.9
3	0.236	22.9
4	0.250	24.3
5	0.262	25.4
		$\bar{X}=23.6$ $\sigma=1.78$

† 直接溶解法 S=23.2 ppm

Table XI 王水-ガス吸収法による定量結果†

No.	吸光度	S (ppm)
1	0.286	27.9
2	0.280	28.1
3	0.290	28.3
4	0.287	28.0
5	0.288	28.1
		$\bar{X}=28.1$ $\sigma=0.15$

† 試料は Table VII と同じ

7 定量操作

王水単独では損失が起こるので採用できないが, そのほかの方法はいずれを用いてもよい. 王水-ブロム, 塩酸-ブロム法はブロムを多量に用いる点, ガス吸収法は特別の分解装置が必要な点は便利が悪い.

1g のクロム (偏析の多いため粉末とした試料を用いることが望ましい) を 6.4.2, 6.4.3 の方法で溶解し, 石英ビーカーに溶液を移して加熱, 蒸発してシロップ状とする. 塩酸 5 ml を加えて溶解, 蒸発してシロップ状としたのち塩酸 5 ml とギ酸 5 ml を加えて加熱し硝酸を分解, シロップ状となるまで蒸発する. 塩酸 5 ml と少量の水で溶解し蒸留フラスコに移す. 蒸発して溶液量をできるだけ減らす. 冷却後還元剤 (I) 10 ml を加え蒸留を始める. 窒素は 60 ± 30 ml/min の割合で送る.

生成した硫化水素は水 70 ml, 吸収液 10 ml を入れた 100 ml のメスフラスコに毛細管で導き吸収させる。30 分後 3-1 の方法で発色させ 665 m μ での吸光度を求め、全操作の空実験値を差引いてイオウ量を求める。検量線はイオウ標準溶液を 0~80 μ g 取りフラスコ内でほとんど蒸発乾固したのち上記のようにして蒸留を行ない、吸光度とイオウ量の関係を求めて作製する。

8 直接溶解法による定量

クロムを直接還元剤に溶解する方法はクロム中のイオウが全部硫化物として存在せず、硫酸塩として存在する場合にも定量でき、したがって全イオウが定量できると考えられるので検討を行なった。

1 g のクロムを溶解するには少なくとも 25 ml の還元剤は必要であるため 30 ml を用いて検討した。溶解には約 15 分、追出しと還元に 30 分間必要で合計 50 分間蒸留することにした。

1 g のクロムをフラスコに入れ還元剤(I) 30 ml を加えて 50 分間窒素を通じつつ加熱、発生した硫化水素は常法によって吸収、発色させて定量する。

この結果は Table XII に示した。なお、市販クロム 100 mg についても行ない王水-ブロム法と比較した (Table XIII)。

また、この直接溶解法では試料の採取量は少なくとも 0.1~1.0 g までは関係なくよい定量値を与える (Fig. 3)。

以上の方法を比較すると直接溶解法は王水-ブロム法 (29.7 ppm) 王水-ガス吸収法 (28.1 ppm) に比べ高い値を与えているが、硫酸塩として添加実験した回収値も満足できるので十分信頼できると考えられる。

(昭和 35 年 10 月, 日本金属学会
秋期 (第 47 回) 大会にて一部発表)

Fig. 3 試料量の影響 (直接溶解法)

Table XII 直接溶解法による定量結果†

No.	吸光度	S (ppm)
1	0.322	31.4
2	0.331	32.3
3	0.329	32.1
4	0.296	28.9
5	0.343	33.4
		$\bar{X}=31.6$
		$\sigma = 1.67$

† 試料は Table VII と同じ

Table XIII 市販クロム定量結果

No.	S (μ g)	
	直接溶解法	王水-ブロム法
1	59.5	54.7
2	60.0	59.5
3	59.9	56.0
4	56.7	56.0
5	—	52.2
平均	59.0	55.6

試料 100mg

文 献

- 1) 横須賀 繁, 白川彰一: 本誌, 7, 368 (1958).
- 2) O. Horak: *Z. anal. Chem.*, 137, 255 (1952).
- 3) 北川 公, 柴田則夫: 本誌, 7, 587 (1958).
- 4) 木羽敏泰: 同上, 9, 651 (1960).
- 5) C. L. Luke: *Anal. Chem.*, 15, 602 (1943); 17, 298 (1945); 21, 1369 (1949).
- 6) C. M. Johnson, H. Nishita: *ibid.*, 24, 736 (1952).
- 7) H. W. Stone, J. L. Forsther: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1840 (1957).
- 8) Max. S. Badd, Howard A. Bewick: *Anal. Chem.*, 24, 1536 (1952).

☆

Determination of sulfur in high-purity chromium. (Chemical analysis of chromium. VI.) Tadashi YANAGIHARA, Nobuhisa MATANO, Akira KAWASE and Hiroshi NAGAI (National Research Institute for Metals)

Quantitative determination of sulfur in high-purity chromium has been investigated. Chromium is dissolved in an acid and sulfur is oxidized to sulfate. It is converted into hydrogen sulfide by use of a reducing agent containing hydrogen iodide and sulfur is determined by the methylene blue method¹⁾. It is necessary to use an acid of strongly oxidative nature for dissolving. In case of an insufficient oxidation, the sulfur is lost together with evolving gases during the dissolution, and it necessary to carry out the dissolution by adding bromine (Table IX) or to fix the evolved gas by oxidation with a hot nitric acid-bromine mixture (Table XI). The nitric acid should be removed as it has a disturbing influence

for the coloration (Table V). The nitric acid was removed more completely by treating the solution with formic acid than by evaporating it with hydrochloric acid (Table VI). The reducing agent composed of red phosphorus-formic acid-hydrogen iodide⁶⁾ showed the strongest action and the reduction was complete.

Since chromium can be dissolved easily in this reducing agent, a method with a direct dissolution and a simultaneous reduction of the sample

(Table XII) was also investigated and a good result was obtained. The analyses of high-purity chromium, prepared by electrolytic process from chromic acid, were done by three methods, *i. e.* aqua regia-bromine method, aqua regia-gas absorption method, and direct dissolution method and the values 29.7, 28.1, and 31.6 ppm were obtained respectively.

(Received Dec. 26, 1960)

塩酸エメチンの螢光分析*

市 村 陽 二**

塩酸エメチンは水、アルコールなど一般溶媒に溶解したのみではほとんど螢光を認めない。著者は塩酸エメチンのアルコール溶液がヨウ素のアルコール溶液と反応した時、黄金色の強い螢光を発する事実より、この螢光による分析を計画し、その螢光スペクトルを測定し、 $570\text{m}\mu$ と $620\text{m}\mu$ にピークが存在することを認め、かつその発螢光性、安定性、および直線性など各種条件を検討した結果、この螢光はアンモニアアルカリ性において安定であり、かつ発螢光性も増大する。また螢光励起フィルターに東芝製 UV-D_{1b}、および日立製干渉フィルター 436、螢光選択フィルターに干渉フィルター 47、およびガラスフィルター 61 を用いて最も能率的な発螢光条件を検討したところ、励起フィルターに 436、選択フィルターに 61 を使用するのが最適であり、螢光相対強度と試料濃度は $0.05\sim 1.0\text{ }\gamma/\text{cc}$ において直線関係が成立することを認めた。ゆえに発螢光条件を一定にすれば塩酸エメチンの微量定量法として螢光分析が可能であると認める。

1 緒 言

著者は前報¹⁾において塩化コタルニンの螢光分析について報告したが、今回は塩酸エメチンがヨウ素と反応して生ずる黄金色の螢光を利用し、塩酸エメチンの微量定量法としての分析条件を種々検討したところ、好結果を得たので報告する。

2 実験操作および条件

2.1 発螢光操作

塩酸エメチン 10 mg をメトラー直示天秤で正確に秤取し、精製無水アルコール約 50 cc に溶解し、これにヨウ素の 10% アルコール溶液 2 滴 (約 0.1 cc) を加えて水浴上で 30 分間煮沸し、冷後アンモニアアルカリ性となし、アルコールを加え全量をメスフラスコを用いて正確に 100 cc とし (塩酸エメチンとして $100\text{ }\gamma/\text{cc}$ 溶液)、この溶液を測定用原液とした。なお、アルコールの精製は硫酸を加えて煮沸し、蒸留後、硝酸銀、水酸化カリウ

ムとともに煮沸し、蒸留した。

2.2 螢光エネルギー分布 (螢光スペクトル)

螢光エネルギー分布の測定は日立製 自記分光光度計 EPS-2 型 (RCA 製 1P28 二次電子増倍管付き) に螢光測定用装置 L-3 型を組合せ螢光励起光源に東芝製超高压水銀燈 SHL-100 UV-2、励起フィルターに東芝製 UV-D_{1b} を使用した。測定試料は測定用原液を 2 倍に希釈し、 $50\text{ }\gamma/\text{cc}$ 濃度のものを用いた。

この機器により測定し得た螢光エネルギー分布曲線の各波長における螢光相対強度を読みとり、その数値にマツダ・タンゲステンリボン標準電球を用いて測定した、各波長における受光部の分光特性の逆数を乗じて補正し、Fig. 1 の螢光エネルギー分布曲線 (絶対曲線) を得た。

2.3 螢光エネルギー相対強度

螢光エネルギー相対強度測定に使用した日立製螢光光度計 FPL-2 型は前報において詳述したが、今回は励起フィルターに東芝製 UV-D_{1b}、日立製干渉フィルター

* 医薬品の螢光分析に関する研究 (第 7 報)

** 国立衛生試験所：東京都世田谷区玉川用賀町