7 分析時間および費用について

現在、当製錬所ではガス分析および微量分析を除いて、ほとんど全面的にケイ光X線分析法を採用しているが、試料交換および標準試料の測定時間を含めて、重元素（銅、ニッケル、コバルト、鉄）約50成分の分析時間が約2時間であり、軽元素（カルシウム、イオウ、ケイ素、マグネシウム）約35成分の測定時間が約3.0~4.0時間である。本装置では重元素の分析から軽元素の分析に切替える際にX線検出器、分光結晶、X線通路などの交換とその調整に約1時間を要する欠点があるが、これらの点について改良された装置を用いることにより、この不便を解消することができる。

なお、一成分あたりの分析費用は、装置の原価償却費や人件費を含めて考えて従来の化学分析費の約半分である。

おわりに、本研究を御督励下さった副所長 相原正氏、技師長 松尾忠氏、また終始御指導を賜った分析課長 田中正雄氏に感謝します。

文 献

- 1) T. J. Cullen : *Anal. Chem.*, **32**, 516 (1960).
- 2) I. A. Hans : *Chim. Anal.*, **42**, 236 (1960); *Chem. Abstr.*, **54**, 18174 (1960).
- 3) S. C. Sun : *Anal. Chem.*, **31**, 1322 (1959).

- 4) 中島篤之助, 高橋正雄 : 本誌, **8**, 248 (1959).

☆

Application of the fluorescent X-ray analysis to copper and nickel smelting. Senryo TOMIZAWA and Miyoshi KAWAHARA (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Besshi Mine Office).

A fundamental research on routine analysis by fluorescent X-ray method in the smelting of copper and nickel has been made. The sample used were ores, mattes and slags, while the elements determined were Cu, Ni, Co, Fe, Ca, S, Si, and Mg.

Several representative samples from each lot were chosen to give standard samples, and those were analyzed accurately by the standard chemical methods.

Calibration curves were made from the percentages of elements and their fluorescent X-ray intensities. Twenty nine combinations were obtained from the kinds of sample and the elements to be determined, and analytical conditions characteristic to each combination were given.

The analytical error in each case was given by the variation in the difference of values obtained by fluorescent X-ray analysis and those by the standard chemical method. The standard deviations were 1~3% for the prime grade elements and 3~10% for most of low grade ones. The errors were comparable with, or even less than, those usually met in the rapid chemical analysis.

(Received Feb. 24, 1962)

含水溶媒を用い遅延電極を使った直接微分 滴定法によるハロゲンイオンの銀滴定

鹿 島 哲*

含水溶媒を使ってハロゲンイオンの銀滴定を行なうとき、有機溶媒（アルコール類）と水との混合割合の滴定に及ぼす影響を、銀電極を指示電極とし、液間電位の変動を避けるため、遅延電極を用いた直接微分電位差滴定法を使って検討した。直接微分滴定には、スポイト電極に注射筒と三方ガラス管、または窒素ボンベと三方コックを組合わせた装置を考案して迅速正確な測定を行なった。その結果、一般的に溶媒中の有機溶媒の含量の多いほど、また、溶媒の親水性が減るにつれて測定感度が向上したが、その反面、測定が困難不安定になることがわかった。

80%イソプロパノールを溶媒として使うことによって、水のみを溶媒としたときより塩素イオンおよび臭素イオンの測定感度をそれぞれ7倍および3倍程度向上させることができた。

1 緒 言

非水溶媒を使う中和滴定¹⁾を行なってきたが、有機溶媒を使えばハロゲン化銀の溶解度積を小さくできるに

かわらず、ハロゲンイオン、特に臭素およびヨウ素イオンの銀滴定を有機溶媒を使って行なう報告^{2)~6)}が少ないので検討を行なってみた。

無機のハロゲン化合物は水以外の溶媒にほとんど溶けないので、試料をまず無関係電解質を含む水溶液に溶かし、

* 国立衛生試験所：東京都世田谷区玉川用賀町2丁目

有機溶媒を加えて滴定を行ない、有機溶媒と水との混合割合および有機溶媒の性質が滴定に及ぼす影響を調べた。これらの実験を行なうとき、水溶液を用いた塩橋を有する電池を使ったのでは、有機溶媒を使うため、および滴定中に溶媒の組成が変化するため、塩橋と試料液との液間電位は大きく、変化、変動もしやすいので、有機溶媒の滴定に及ぼす影響を正確に検討できない。そこで、液間電位の変動の影響を受けない遅延電極を用いる直接微分滴定法⁷⁾（電気的微分滴定法に対し直接機械的に微分することから、著者が以前に仮に命名した）を使い、銀線を指示電極として滴定を行なった。

2 装置および試薬

2.1 装置

カール・フィッシャーの滴定装置を便宜的に利用し、滴定フラスコとしては三つびフラスコを用い、スポイト電極（試料液 2ml が入る）と三方ガラス管および注射筒(10ml)よりなる遅延電極と指示電極を Fig. 1 のようにそうし、厚地の黒布でしゃ光しながら直接微分を行なう方法で滴定した。なお、スポイト電極のガラス表面および滴定フラスコにはベックマン製の“Desicote”またはシリコン油、FK 96 (350) を塗った。

電位の測定にはベックマン pH 計、GS 型を用い、電気的しゃへいをしてアースをとり、温度補正ダイヤルを 30°C におき pH 目盛りを読んだ。このとき 1 pH は 60 mV に相当し、補助ダイヤルの 1 目盛りは 0.2 mV になる。

2.2 試薬

エタノール：特級試薬 1 l に硝酸銀 2 g および粒状水酸化ナトリウム 10 g を加えて分別蒸留したときの 78°C の留分。

イソプロパノール：特級試薬 1 l に硝酸銀 2 g および粒状水酸化ナトリウム 10 g を加えて分留したときの 82°C の留分。

エチレングリコール：特級試薬 1 l に硝酸銀 2 g および粒状水酸化ナトリウム 10 g を加えて分留したときの 198°C の留分。

純水：イオン交換樹脂で精製したハロゲンイオンを含まないもの。

硝酸銀：特級試薬を微粉末とし、光をさえぎりながら硫酸デシケーターで 12 時間以上乾燥。

塩化ナトリウム：標準試薬、白色結晶性粉末、110°C で 2 時間以上乾燥。

塩化カリウム：特級試薬、カメル電極用で臭素イオンを含まないもの、白色結晶性粉末、110°C で 2 時間以上乾燥。

塩化アンモニウム：特級試薬、白色結晶性粉末、デシケーター（シリカゲル）で 12 時間以上乾燥。

臭化カリウム：試薬の臭素酸カリウムを水から再結晶し、蒸発ザラに入れて赤熱したとき得られた白色粉末。

臭化ナトリウム：薬局方適品、白色結晶性粉末、110°C

で 4 時間以上乾燥。

ヨウ化カリウム：特級試薬、無色透明の結晶、微粉末とし 110°C で 4 時間以上乾燥。

フタル酸水素カリウム：E. Merck 製、緩衝液用、結晶性粉末、110°C で 2 時間以上乾燥。

銀線：直径 1.2mm、純度 99.9% 以上のもの、徳力より購入。

0.02N 硝酸銀標準液（エタノール溶媒）：硝酸銀 1.7 g を 10ml の水に溶かし、エタノールを加えて 500ml とする。

0.02N 硝酸銀標準液（イソプロパノール溶媒）：硝酸銀 1.7 g を 10ml の水に溶かし、イソプロパノールを加えて 500ml とする。

0.02N 硝酸銀標準液（水溶媒）：硝酸銀 1.7 g を約 100 ml の水に溶かし、10ml の Tween 20 を加えよく振り混ぜてから水で 500ml とする。

これらの標準液は塩化ナトリウム約 50 mg を使って標定した。

3 実験方法

1 本の銀線から切り取ってつくった 2 本の銀電極は、その表面をまず目の細かい紙やすりでみがいておき、滴定のたびごとに硝酸（1:1）に十数秒間つけ、純水でよく洗ってから使用した。一方の銀電極は指示電極として直接試料液につけ、他方の電極は試験管の先端を引き延ばして細い孔を開けたものの中央に保持した「スポイト電極」をつくり、遅延電極として使った。そのスポイト電極内の液は、三方ガラス管の開いた口を押さえながら注射管の内筒を押して排出し、次にその内筒を引くか、押さえた指を離すかして液を入れる。このような操作をくり返すことによって迅速にスポイト電極内の液を外側の試料液と同じ組成にした。また、注射筒と三方ガラス管の代わりに、窒素ボンベと三方コックとを使って更に迅速に同じ操作を行なうことができた（Fig. 1）。

Fig. 1 遅延電極を用いた直接微分滴定装置

E：銀電極（指示電極） B：セミマイクロビュレット
R：銀電極（スポイト電極） F：滴定フラスコ
G：三方ガラス管 C：しゃ光用黒布
S：注射筒 M：マグネチックスターラー

試料約 0.4 ミリモルまたは 0.2 ミリモルと、フタル酸水素カリウムまたは硝酸 2~100 ミリモルとを滴定フラスコにとり、100 ml の水を加えて溶かすか、適当量の水に溶かしてから有機溶媒を加えて 100 ml とする。

その試料液に硝酸銀標準液 0.1 ml を加えてよくかきまぜ、遅延電極内の液も同じ組成にして両電極間の電位差、 E_0 を pH 計で測定した。次に標準液 0.1 ml を加えてよくかき混ぜて電位差、 E_1 を測定する。このときスポイト電極内の液は 1 度目の標準液を加えた状態を保つから、 $(E_1 - E_0)/0.1 \text{ ml}$ は $\Delta E/\Delta V$ (電位差の変化/加えた標準液の量) を求めることになる。以上のような操作をくり返して得られた結果を直接グラフに描き、作図により $\Delta E/\Delta V$ の極大で表わされる終点を求めた (直接微分滴定法)。測定は恒温室 ($23 \pm 1^\circ \text{C}$) で行ない、電極はできるだけ接近させ、電気的絶縁をよくして測定した。

4 実験結果

比較のため、ハロゲン化物の水溶液を、水を溶媒とした硝酸銀標準液で滴定したところ、Table I にあげた結果が得られた。このとき試料液に添加する無関係電解質の濃度が低いほど測定感度が増大していったが、測定は不安定になっていったので、大多数の測定はフタル酸水素ナトリウムを加え、その濃度を 0.02M にして行なった。

次に、試料の水溶液をエタノールを溶媒とした硝酸銀標準液で滴定したところ、水を溶媒とした標準液を使ったときより測定感度がやや向上した (Table II)。

また、イソプロパノールを溶媒とした標準液で滴定すると、臭素イオンの測定感度が上った (Table III)。

試料を含水溶媒に溶かし、イソプロパノールを溶媒とした硝酸銀標準液で滴定したところ、測定感度が前記の 2 種の条件で測定した場合に比べて更に向上した。有機溶媒としてエチレングリコールを使ったときは測定感度の向上はわずかであったが、イソプロパノールを用いた

ときは大きかった (Fig. 2 および 3)。

2 本の銀電極を並べて試料液に入れて滴定したときの電位の変化は測定精度の範囲 ($\pm 0.1 \text{ mV}$) 程度であった。溶媒およびフタル酸水素カリウムのブランク値は標準液の 1~2 滴であり、遅延電極を使ったために起る滴定の遅れによる誤差は無視できる量[†]であった。なお、一級試薬の臭化カリウム中には 2~3% の塩化物が含まれていた。

Table II ハロゲン化物 (水溶液) を硝酸銀標準液 (エタノール溶媒) で直接微分滴定

試 料	採取量 (g)	定量値 (%)	感度 (%)
塩化ナトリウム	0.0298	100.0	0.025
塩化カリウム	0.0297	99.6	0.025
塩化アンモニウム	0.0315	99.2	0.025
塩化カルシウム	0.0283	99.3	0.03
臭化ナトリウム	0.0374	98.8	0.015
臭化カリウム	0.0447	99.2	0.015
ヨウ化カリウム	0.0626	99.0	0.004

測定値は 3 回の平均値

Table III 種々の溶媒に溶かしたハロゲン化物を硝酸銀標準液 (イソプロパノール溶媒) で直接微分滴定

試 料	溶媒の組成	採取量 (g)	定量値 (%)	感度 (%)
塩化ナトリウム	水	0.0239	100.0	0.03
	50% G	0.0274	99.9	0.025
塩化カリウム	水	0.0284	99.7	0.03
	25% G	0.0310	99.7	0.025
	50% G	0.0297	99.6	0.025
	50% G	0.0301	99.6	0.02
	80% G	0.0301	99.7	0.02
	25% P	0.0285	99.6	0.015
	50% P	0.0292	99.6	0.015
	80% P	0.0302	99.6	0.005
臭化カリウム	水	0.0441	98.8	0.01
	50% G	0.0427	99.0	0.009
	50% P	0.0446	98.9	0.008
	80% P	0.0439	99.0	0.007
ヨウ化カリウム	水	0.0552	99.0	0.003
	50% G	0.0550	99.1	0.003

測定値は 3 回の平均値

G: エチレングリコール, P: イソプロパノール

Table I ハロゲン化物 (水溶液) を硝酸銀標準液 (水溶媒) で直接微分滴定

試 料	採取量 (g)	定量値 (%)	感度 (%)†
塩化ナトリウム	0.0301	100.0	0.035
塩化カリウム	0.0318	99.7	0.035
臭化ナトリウム	0.0507	98.8	0.02
臭化カリウム	0.0547	99.0	0.02
ヨウ化カリウム	0.0610	99.0	0.005

加えた無関係電解質: フタル酸水素カリウム (0.02M 濃度)

測定値は 3 回の平均値

† 感度 = $\frac{\text{終点で } 1 \text{ mV の変化を生ずるに必要な標準液の体積}}{\text{終点までに消費した標準液の体積}}$

終点までに消費した標準液の体積

Fig. 2 溶媒による塩化ナトリウム滴定曲線の変化
試料液の溶媒 1, 2: 水 3: 50% エチレングリコール

Fig. 3 溶媒の含水量による滴定曲線の変化

試料: 塩化カリウム

溶媒 1: 水

2: 25% イソプロパノール

3: 50% イソプロパノール

4: 80% イソプロパノール

5 考 察

銀滴定を電位差法で行なうときは、普通 (1) 式で表わされる電池を使う。

試料の溶媒として水を使うときは、液間電位、 E_j は厳密な理論的扱いをするとき以外はほとんど無視できる。しかし、溶媒として水以外のものを使うときは E_j の値は大きく、また変動もしやすいという問題が起ってくる。試料液の溶媒組成が変化しない場合には、同じ組成の溶媒を用いた補助電極 (基準電極) を使うことによって安定な測定ができるが⁹⁾¹⁰⁾、標準液の溶媒と試料液の溶媒とが違っているときは、その方法も不適当になる。また、白金、アンチモンなどの金属電極を使うと、液間電位は存在しないが、その代わりその電極電位が一定であることも、再現性を得ることもあまり期待できない。つまり、有機溶媒を使う滴定、特に滴定中に試料液の溶媒組成が変化する場合には、その液間電位をきわめて小さくし、安定化できる直接微分滴定法が最もすぐれた方法であることは、著者が先に報告⁷⁾したところからも明らかである。その測定に使う電池は (2) 式で表わされる。

この直接微分滴定法は種々の形式¹¹⁾¹²⁾で行なわれているが、遅延電極の形が複雑だとその折れ曲った部分やすき間に液がたまり、標準液を加えるたびごとに液の濃度

が均一になりにくいから、遅延電極本体の形はできるだけ単純な方がよい。それが「スポイト電極」⁸⁾を使った理由であるが、ゴム製の乳首を使って試料液を遅延電極に出入させる在来の方法では、電極内の液量を一定ににくいこと、スポイトが液を吸入するとき乳首が元の形にもどるのに案外時間がかかることが前の実験⁷⁾で確かめられたので、新しい方法を考案したことによりよい結果が得られた。

直接微分滴定法で直接求められる一次微分曲線 (Fig. 2 および 3) はその頂点がやや丸くなるため、滴定曲線の両側を外そうして交わった点を終点とした。それは、測定値から計算と作図とによって求めた二次微分曲線をグラフに描いたときの曲線と横軸との交点を終点とした場合と測定誤差の範囲内で一致した結果が得られた。

ハロゲンイオンの種類あるいは溶媒による測定感度の変化を比較するために、Table I の下の式で示したような式で感度を表わしたのは、終点に達するまでに要する標準液の量が違うことによる起電力の変化を補正するためである。その値は微分するために一度に加える標準液の体積 (0.1 ml) が小さいために生ずる誤差と、そのときの起電力の変化 (40 mV 以上) の測定誤差から、その測定精度は $\pm 2\%$ の誤差を含むことになる。

沈殿滴定では共沈および吸着をいかにして防ぐかが重要な問題であるが、水のみを溶媒として滴定するときには Tween 20 を 0.1~0.5% 加えることによってよい成績をあげることができたが、有機溶媒の含量が多いときはその効果よりかえって弊害が多くなった。その弊害の少ない溶媒であるエチレングリコールでは測定感度の向上は多くなかった。

Fig. 2 および 3 と Table I, II および III から、溶媒の含水量および溶媒の親水性が減るほど測定感度が増大することがわかった。エチレングリコールを用いたときには、その含量が 80% になってもあまり感度は向上しなかったが、イソプロパノールを使ったときには測定感度の上昇が大きく、特にその含量が 80% にもなってくると急に感度が上って行った。その感度を重量で表現してみると、塩化カリウムの場合、水溶液のみを使ったとき $3 \mu\text{g}$ であったものが $0.3 \mu\text{g}$ まで向上したことになる。溶媒中の含水量を 20% 以下にすると、試料液の電気伝導度が低下し、反応速度も遅くなり、測定が急に困難、不安定に傾いて行った。そこで実用上イソプロパノールの含量が 80% のときが、最も感度のよい測定条件と考え、その条件で水溶液のみを使ったときとを比較してみたわけである。

本研究を行なうにあたり、御指導、御援助をいただい

た京都大学宇野豊三教授，国立衛生試験所刈米達夫所長ならびに長沢佳熊部長に感謝の意を表します。

(昭和35年4月5日，第13回日本薬学大会で発表)

文 献

- 1) 鹿島 哲ほか：薬誌，76，50，931 (1956)；衛生試報，74，9，15 (1956)，78，15 (1960)。
- 2) N. A. Izmailov, E. I. Vail : *Ukrain. Khim.*, 23, 662 (1957) ; *Chem. Abstr.*, 52, 7006 (1958)。
- 3) I. Streipa : *Latv. Iauksaimniecibas Akad. Raksti*, 1958, 25 ; *Chem. Abstr.*, 53, 21390 (1959)。
- 4) G. R. Waterbury, E. H. Van Kooten, B. Morison : *Anal. Chem.*, 30, 1627 (1958)。
- 5) R. W. Freeman : *ibid.*, 31, 214 (1959)。
- 6) J. G. Hanna, J. Jura : *ibid.*, 31, 1820 (1959)。
- 7) T. Kashima : *Chem. Pharm. Bull.*, 6, 229 (1958)。
- 8) N. F. Hall, M. A. Jensen, S. E. Bachstrom : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2217 (1928)。
- 9) R. A. Glenn : *Anal. Chem.*, 25, 1916 (1953)。
- 10) N. Al-Qaraguli, K. G. Stone : *ibid.*, 31, 1448 (1959)。
- 11) D. A. MacInnes *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2831 (1926) ; 53, 555 (1931) ; *Z. physik. Chem.*, 130A, 217 (1927)。
- 12) A. Kirrmann, N. Daune-Dubois : *Compt. rend.*, 236, 1361 (1953)。

☆

Argentimetric titration of halogen ions in mixtures of an organic solvent and water by direct differential potentiometric titration. Tetsu KASHIMA (National Institute of Hygienic Sciences)

Halogen ions are titrated in mixtures of an organic solvent and water in order to increase the sensitivity of the measurement. The effect of the organic solvent in the mixture has been examined by a direct differential potentiometric titration.

The conventional potentiometric titration in aqueous solution using a cell with a salt bridge would not be applied in the presence of any organic solvent, since the liquid junction potential between an aqueous solution of the salt bridge and an organic solution of the sample is very large and unstable, especially in the course of the titration.

In this paper the author has introduced a direct differential titration method using silver-silver retarded electrodes in order to avoid the fluctuation of the liquid junction potentials. Using a "squirt electrode" with a syringe and a three-way glass tube, or a nitrogen gas bomb and a three-way glass cock, the titration is carried out more conveniently and more accurately than the older method using a rubber squirt. The results of the experiments showed that the sensitivity and stability of the measurement were much increased. (Received Mar. 17, 1962)

含水溶媒を使った銀-ガラス電極を用いるハロゲンイオンの銀滴定

一 滴定中に試料液の溶媒組成を急に大きく変化させる分別滴定 一

鹿 島 哲*

含水溶媒を使い，無関係電解質としてフタル酸水素カリウムを加えて，ハロゲンイオンを硝酸銀標準液で滴定するとき，使用する溶媒の種類（イソプロパノール，エチレングリコール，アセトンおよびジオキサン）とその含水量などの滴定に及ぼす影響を，銀-ガラス電極を用いる電位差滴定で検討した。

標準液の溶媒としてイソプロパノールを使い，試料液の溶媒として含水アセトンあるいはイソプロパノールを使うことにより，溶媒として水のみを使ったときと比較して，塩素イオンの測定精度を4～10倍，臭素イオンのそれを2～3倍に向上させることができたが，ヨウ素イオンのそれはあまり向上しなかった。

2種のハロゲンイオンを含む試料を滴定するとき，まず水のみを溶媒として一方のハロゲンイオンを滴定してから，多量のアセトンを加えて滴定を続けることにより残りのハロゲンイオンを滴定する方法を考案した。これにより，2種のハロゲンイオンを単一組成の溶媒を使う場合より正確にして精度のよい分別滴定をすることができた。

1 緒 言

無関係電解質として弱酸または弱塩基の塩を使う沈殿

* 国立衛生試験所：東京都世田谷区玉川用賀町2丁目

または酸化還元滴定では，ガラス電極が他の電極より安定で再現性のよい基準電極（補助電極）の役目をするとはよく知られている。しかし，含水溶媒を使うときには緩衝作用をする塩を含んでいても，滴定中一定の電位