文 献

- 1) 久田正典, 柏川嘉一: 本誌, **9**, 87 (1960).
- 2) H. Flaschka, H. Abdine: *Z. anal. Chem.*, **152**, 77 (1956).
- 3) 桃木弘三, 関野 順: 電気化学, **31**, 842 (1963).
- 4) 桃木弘三, 関野 順: 本誌, **12**, 560 (1963).
- 5) H. Flaschka, H. Abdine: *Chemist-Analyst*, **45**, 58 (1956).
- 6) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 107 (1962), (南江堂).
- 7) 貴家恕夫: 電気化学協会スラグ分析委員会資料, No. 110 (1962).
- 8) 三菱金属鉱業株式会社提出: 電気化学協会スラグ分析委員会資料, No. 67 (1962).

☆

EDTA titration of lead in solution containing small amount of iron(III) using Cu-PAN indicator.
Kozo MOMOKI and Jun SEKINO (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Oookamachi, Minamiku, Yokohama)

EDTA titration of lead in solution of pH 5 containing small amount of iron(III) has usually been thought as not being affected by iron(III) provided that Cu-PAN is used as an indicator. From the results of similar titration using XO indicator, however, the present authors doubted of this concept, and assumed that positive errors would be caused by the presence of iron(III) for

percentages of lead obtained in EDTA titration of such solutions even with Cu-PAN indicator. This assumption came from their general observation that iron(III) had so slower chelate formation rate against its so larger chelate formation constants, and was verified, in this paper, by small but definite positive errors found for the first time in this titration system. These positive errors were supposed to have the same origin as in the titration of solutions containing iron(III) only, as both showed similar dependance on the quantities of iron(III) present. On the other hand, errors were larger than, and thought to have somewhat different mechanism from, the case of XO-EDTA titration.

Masking of iron(III) for the determination of lead without further separation process was successful by a successive titration method based on the one developed by the authors for the case of XO-EDTA system. After the solution containing lead and small amount of iron(III) was titrated at pH 2.5 for iron(III) using sulfosalicylic acid indicator, the solution was then adjusted to pH 5 and titrated for lead using Cu-PAN indicator.

This method was applied successfully to the determination of lead in lead slag, showing quite a practical but excellent nature, as the separation process of lead sulfate precipitate was able to be minimized yet it rather maximized precision and accuracy of the titration.

(Received May 24, 1963)

アルセナゾ III によるトリウムおよびジルコニウムの光度定量

大 西 寛*

アルセナゾ III によるトリウムとジルコニウムの両者の光度定量法を提出した。シュウ酸を含む 3*N* 塩酸酸性において、ジルコニウムはマスクされ、トリウムのみがアルセナゾ III と反応して発色する。またゼラチンを含む 9*N* 塩酸酸性においては、トリウムもジルコニウムも発色する。9*N* 塩酸溶液における吸光度はトリウムとジルコニウムが単独に存在するときの吸光度の和にひとしい。したがって、ジルコニウムは差から求めることができる。Th/Zr の重量比 0.5~6 の範囲でよい結果が得られた。

1 ま え が き

アルセナゾ III はトリウム、ウラン(IV)、ジルコニウムなどに対する非常に鋭敏かつ選択的な呈色試薬である¹⁾。これらの元素はきわめて高い塩酸濃度において光度定量ができる特長をもっている。トリウムとジルコニウムが共存するときに、ジルコニウムはシュウ酸によ

てマスクされる²⁾。しかし、トリウムのみをマスクする試薬はまだ報告されておらず、トリウムはジルコニウムの定量を妨害する³⁾。

本研究は、トリウムとジルコニウムをあらかじめ分離することなく、アルセナゾ III によって両元素を簡単に定量する方法をつくることを目的とした。ここに発表する方法の原理は次のとおりである。ジルコニウムを 3*N* 塩酸溶液においてシュウ酸でマスクし、トリウムのみを

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

アルセナゾ III により定量する。9N 塩酸酸性において、トリウムおよびジルコニウムの混合溶液の吸光度は、トリウムとジルコニウムが単独に存在するときの吸光度の和にひとしい。したがって、ジルコニウムは吸光度の差から求めることができる。

これと同じような原理によって、著者らはアルセナゾを用いる希土類元素とトリウム²⁾、スカンジウムとトリウム²⁾の定量法をすでに提出した。キシレノールオレンジを用いてニオブとジルコニウムを定量する方法が石渡によって報告された⁴⁾。

なお、著者らはキシレノールオレンジを用いてトリウムとジルコニウムの両者の定量を試みたが、よい結果を得ることができなかった。

2 試薬および装置

2.1 試薬

シュウ酸溶液：40 g を水 1 l に溶解した。

ゼラチン溶液：1 g に水 50 ml を加え、水浴上でかきまぜながら加熱溶解し、冷却後水で 100 ml にうすめた。この溶液は毎日調製した。

アルセナゾ III 溶液：ドータイト・アルセナゾ-III 0.10 g を水 100 ml に溶解した。

トリウム標準溶液： $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.379 g を 2N の塩酸に溶解し、2N 塩酸で希釈して正確に 1 l にした。この溶液を、キシレノールオレンジ(XO)を指示薬として、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)で滴定⁵⁾して標定した。この溶液(1 mg Th/ml)を 2N 塩酸でうすめて 10 μg Th/ml の溶液をつくった。

ジルコニウム標準溶液： $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 3.533 g を 2N 塩酸に溶解し、2N 塩酸でうすめて正確に 1 l にした。この溶液を、XO を指示薬として、EDTA で滴定⁵⁾して標定した。この溶液(1 mg Zr/ml)を 2N 塩酸でうすめて 10 μg Zr/ml の溶液をつくった。

2.2 装置

吸光度の測定は日立 EPU-2A 分光光度計を使用して行ない、1 cm セルを用いた。

3 定量方法

3.1 検量線

3.1.1 3N 塩酸におけるトリウムの検量線(検量線 I) 0, 10, 20, 30, 40 μg のトリウムをそれぞれ 25 ml メスフラスコにとり、濃塩酸 6 ml を加える。4% シュウ酸溶液 10 ml を加え、次に 0.1% アルセナゾ III 溶液 1.0 ml を加える。標線まで水を加えたのちよくふりまぜる。溶液を 1 cm のセルに移し、波長 665 m μ における吸光度を水を対照として測定する。

3.1.2 9N 塩酸におけるトリウムの検量線(検量線 II) 0, 10, 20, 30 μg のトリウムをそれぞれ 25 ml

メスフラスコにとり、1% ゼラチン溶液 1.0 ml, アルセナゾ III 溶液 1.0 ml, 濃塩酸 18.5 ml を加え、標線まで水を加えてよくふりまぜる。1 cm のセルを用い、665 m μ における吸光度を水を対照として測定する。

3.1.3 9N 塩酸におけるジルコニウムの検量線(検量線 III) 0, 5, 10, 15 μg のジルコニウムをそれぞれ 25 ml メスフラスコにとり、以下 3.1.2 と同様に操作する。

3.2 定量操作

試料溶液の一定量を 25 ml メスフラスコにとり、検量線 I の場合と同じ操作をして吸光度(A_1)を測定する。検量線 I からトリウムの量を決定する。

別に等量(もしくはそれ以下)の試料溶液を 25 ml メスフラスコにとり、検量線 II の場合と同じ操作によって吸光度(A_2)を測定する。

検量線 I から得られたトリウムの量に対する吸光度(A_3)を検量線 II から決める。検量線 III により($A_2 - A_3$)に対応するジルコニウムの量を決定する。

4 結果および考察

4.1 トリウムの定量

トリウムを定量するための諸条件は Savvin によって検討されている¹⁾。それによると 9N 塩酸酸性、波長 665 m μ においてトリウムの分子吸光係数は 1.3×10^5 である。著者の検討によれば、シュウ酸を加えない場合に、3N 塩酸酸性においてもまた 9N 塩酸酸性においても、 1.2×10^5 の値が得られた(665 m μ)。アルセナゾ(アルセナゾ I)によるトリウムの分子吸光係数は 0.05N 硝酸溶液で 2.2×10^4 である²⁾から、アルセナゾ III はトリウムに対して約 5 倍の高い感度を与えるわけである。

3N 塩酸酸性でシュウ酸が存在するとき、すなわち 3.1.1 の条件下では、トリウムの分子吸光係数はやや減少して 1.0×10^5 の値が得られた。なお、定量に適当なトリウムの濃度は 25 ml 中 3~30 μg である。トリウム錯体の吸光度は室温(28°C)において少なくとも 2 時間は安定であった。200 μg のジルコニウムはシュウ酸によって完全にマスクされた。ジルコニウムが 1 mg 存在すると約 1 μg のトリウムに相当する吸光度が認められた。1 mg の鉄(III)はトリウムの定量を妨害しない。

9N 塩酸においては、トリウムとジルコニウムの吸光度の和を求めるために、ゼラチンを加えなければならない。3.1.2 の条件下で得られたトリウムの分子吸光係数は 1.2×10^5 であり、したがってゼラチンの影響は認められない。

4.2 ジルコニウムの定量

ジルコニウムの量が比較的多い場合には 2*N* 塩酸性で、より高い感度が望まれるときは 9*N* 塩酸性で定量することを Savvin は勧めている¹⁾。ゼラチンはジルコニウム錯体の吸光度を安定にする²⁾。著者は、最終溶液 25 ml に対して 0.1% アルセナゾ III 溶液 1 ml を用いて、2~5*N* 塩酸性でジルコニウムの検量線をつくったが、いずれの場合も原点を通る直線が得られなかった。しかしながら、9*N* 塩酸溶液では 0~20 μg Zr/25 ml の範囲でベールの法則が成立する。ジルコニウムのみかけの分子吸光係数は 665 m μ において 1.4×10^5 であった。この場合、ジルコニウム中に含まれているであろうハフニウムについては考慮しなかった。Savvin はジルコニウムに対して 1.2×10^5 の値を、ハフニウムに対して約 9.5×10^4 の値を報告している³⁾。なお、柴田らはアルセナゾ I によるジルコニウムの光度定量法を報告している⁴⁾。それによれば、ジルコニウムの分子吸光係数はわずかに 2.4×10^5 である。

4.3 トリウムおよびジルコニウムの定量

本研究の初期において、トリウム・アルセナゾ III 錯体の吸光度は 3*N* 塩酸性でも 9*N* 塩酸性でも変わらないが、ジルコニウムの場合は非常に大きく変化することを利用して、トリウムとジルコニウムの両者の定量を試みた。しかし 4.2 で述べたように、3*N* 塩酸溶液では、ジルコニウムの検量線として原点を通る直線が得られなかったのでこの試みは失敗した。

3 の方法を適用して得られた結果を Table I に示す。

Table I Determination of thorium and zirconium with arsenazo III

Taken		Found	
Th, μg in 25ml	Zr, μg in 25ml	Th, μg in 25ml	Zr, μg in 25ml
29.4	0	29.6, 29.0	0, 0.4
9.8	5.3	10.2, 10.0	5.0, 5.5
19.6	5.3	20.0, 19.8	5.1, 5.3
29.4	5.3	29.6, 29.6	4.7, 4.9
4.9	10.6	5.4, 5.2	10.2, 10.7
9.8	10.6	10.5, 10.0	10.2, 10.6
19.6	10.6	20.2, 20.0	9.6, 10.2
0	10.6	0.3, 0	10.4, 10.8

5~30 μg のトリウム、5~10 μg のジルコニウムの範囲で、または Th/Zr の重量比が 0.5~6 の範囲でよい結果が得られた。

トリウム 10 μg とジルコニウム 5 μg を含む錯体の溶液の吸光度の時間的変化を調べた結果、室温で少なくとも 2 時間は安定であった。1 mg の鉄 (III) はトリウムおよびジルコニウムの定量を妨害しない。

アルセナゾ III によってトリウムを定量するさいの他元素の影響はかなり詳しく調べられている⁵⁾。ジルコニウムを定量する場合にも、金属イオンの影響はほぼ同じと考えてよいであろう。選択性および感度からみて、ここに提出した方法はひろい適用性をもっているものと考えられる。

実験に協力された本研究所の永井 斉、樋田行雄の両氏に感謝する。

文 献

- 1) S. B. Savvin : *Talanta*, 8, 673 (1961).
柴田正三 : *Dotite News Letter*, 11, No. 2, 2 (1963), 総説.
- 2) H. Onishi, H. Nagai, Y. Toita : *Anal. Chim. Acta*, 26, 528 (1962).
- 3) H. Onishi, C. V. Banks : *ibid.*, 29, 240 (1963).
- 4) 石渡名澄 : 本誌, 11, 1283 (1962).
- 5) J. Körbl, R. Přibil, A. Emr : *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 22, 961 (1957).
- 6) J. Körbl, R. Přibil : *Chemist-Analyst*, 45, 102 (1956).
- 7) S. V. Elinson, K. I. Petrov : "Tsirkonii. Khimicheskie i Fizicheskie Metody Analiza", p. 94 (1960), (Atomizdat, Moskva).
- 8) S. Shibata, Y. Ishiguro, T. Matsumae : *Anal. Chim. Acta*, 23, 384 (1960).

☆

Photometric determination of thorium and zirconium in a mixture of the two. Use of arsenazo III. Hiroshi ONISHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken)

A spectrophotometric method is described for the determination of both thorium and zirconium with arsenazo III. In 3*N* hydrochloric acid containing oxalic acid, thorium alone forms a colored complex with the reagent. The absorbance is measured at 665 m μ . In 9*N* hydrochloric acid containing gelatin, both thorium and zirconium form colored complexes. The absorbance of the 9*N* hydrochloric acid solution at 665 m μ is equal to the sum of the absorbances of the thorium and zirconium complexes.

Therefore, zirconium can be determined by difference. Satisfactory results were obtained with 5~30 μg of thorium and 5~10 μg of zirconium in a volume of 25 ml or with weight ratios of Th/Zr ranging from 0.5 to 6.

(Received July 31, 1963)