ガレインによるスズの抽出吸光光度定量

村野 正躬， 宮 崎 滋*

スズを含む弱酸性溶液にガレインを加えると赤色の錯塩を生成する。これをイソアミルアルコールで抽出し、抽出液の吸光度を測定するスズの抽出吸光光度定量法を検討した。すなわち、溶液の酸性度やガレイン濃度および共存塩類などの吸光度に与える影響を検討し、さらに呈色の安定性、錯塩の生成速度、妨害金属元素などにつき検討を行ない、定量に利用する際の基礎的な知見を得た。

この結果、普通の場合は酸性度 $0.15N$ 、測定波長 $575\text{ m}\mu$ 、また、高い感度を必要とするときは $0.05N$ 、 $500\text{ m}\mu$ を定量操作条件として選んだ。

1 緒 言

ガレインはフタレイン染料の一種で、分析化学上の用途としては pH の指示薬として使用されるほか、金属イオンの比色および検出用試薬としても用いられ、アンチモンの分析に利用した例は比較的多く見られる。また、スズ、ゲルマニウム、鉛などについてもいくつかの報告がなされている。

スズについては 1956 年 Wood¹⁾ が土壌中のスズの分析に用い、以後 McDonald²⁾、Marranzino³⁾ らにより、同じ目的のために抽出吸光光度法が研究された。

著者らは、金属材料中の微量スズの分析を目的として独自に抽出吸光光度法を研究してきたが、抽出する際の酸性度、ガレイン濃度および測定波長などの定量条件で、これら発表された方法とは異なった結論が得られたので報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

吸光度の測定には日立 EPB-5 型分光光電光度計および 10 mm のガラスセルを用いた。

pH の測定には東亜電波 HM-5A 型 pH メーターを使用した。

2.2 試 薬

ガレイン溶液 (0.1%)：東京化成工業製特級ガレイン 0.200 g を 200 ml のエチルアルコールに溶解し、一昼夜放置後、ろ過して使用した。

スズ標準溶液：特級金属スズ 0.2500 g を 5 ml の濃硫酸に強熱溶解し、冷却後塩酸 (1+1) 40 ml を加え、水により 250 ml にうすめ保存溶液を作成した。この溶

液は 1 ml 中にスズ $1000\text{ }\mu\text{g}$ を含有し、また酸性度は $1.53N$ であった。使用にあたってはこの溶液を適当にうすめて使用したが、この際、酸性度は $0.5N$ になるように $1N$ 塩酸により調整した。

そのほかの試薬はすべて市販特級品を使用した。

3 定量操作

$0\sim 50\text{ }\mu\text{g}$ のスズを含む試料溶液を 50 ml のメスフラスコにとり、希釈後酸性度が $0.15N$ になるように $1N$ 塩酸を添加し、水を加えて液量を約 30 ml にする。ガレイン溶液 2 ml を加え、水で標線までうすめよく振りまぜ 15 分以上放置する。溶液を分液ロートに移し、イソアミルアルコール 10 ml を加え、約 30 秒間振とうし抽出を行なう。しばらく静置後イソアミルアルコール相を乾燥ろ紙を通して吸収セルにとり、ブランクを対比液として $575\text{ m}\mu$ 付近の吸光度を測定する。

なお、より高い感度を必要とする場合には、希釈後の酸性度を $0.05N$ 、ガレイン量を 1 ml とし、抽出後 30 分以内に $500\text{ m}\mu$ 付近の吸光度を測定する。

4 定量条件の検討

4.1 吸収曲線

ガレイン試薬ならびにスズ錯塩のイソアミルアルコール抽出液につき吸収曲線を求めた。

試薬については希釈後各種酸性度になるように塩酸を加え、3 の定量操作に従って操作し、イソアミルアルコールを対比液として $380\text{ m}\mu$ から $650\text{ m}\mu$ まで順次波長を変えて吸光度を測定した。結果は Fig. 1 に示すように吸収極大は $480\text{ m}\mu$ 付近に存在する。

スズ錯塩についてはスズ $20\text{ }\mu\text{g}$ を含むスズ溶液に各種酸性度になるように塩酸を加え、試薬のときと同じよう

* 神奈川県工業試験所：横浜市金沢区富岡町

に操作しブランクを対比液にして吸光度を測定した。結果は Fig. 2 に示すように吸収極大は $500\text{ m}\mu$ 付近に存在し、試薬よりも $20\text{ m}\mu$ ほど長波長側にずれている。また、酸性度が強くなると $580\text{ m}\mu$ 付近に小さな肩が現われてくる。

Fig. 1 Absorption spectra of gallein
Extracted from: ① $0.02N$ HCl, ② $0.05N$ HCl,
③ $0.10N$ HCl, ④ $0.20N$ HCl

Fig. 2 Absorption spectra of tin-gallein complex

Extracted from: ① $0.02N$ HCl ② $0.05N$ HCl
③ $0.15N$ HCl ④ $0.20N$ HCl ⑤ $0.30N$ HCl

4.2 酸性度の影響

Fig. 1 および 2 から試薬および錯塩のいずれも酸性度の影響を受けることがわかるが、さらにこの関係を明白にするために、 $500\text{ m}\mu$ および $575\text{ m}\mu$ における吸光

度を各酸性度についてプロットしたものが Fig. 3 である。

Fig. 3 から、測定波長 $500\text{ m}\mu$ では試薬ならびに錯塩いずれの吸光度も酸性度の影響を強く受けることがわかる。また、錯塩の吸光度は $0.05N$ 付近で最も高く、それより強くても弱くても減少するが、試薬の吸光度は酸性度に比例して急速に増加する。これに対し、測定波長 $575\text{ m}\mu$ ではいずれも酸性度による影響が少なく、錯塩の場合には $0.05\sim 0.20N$ の間でほとんど一定の吸光度を示し、また試薬の吸光度は酸性度に比例して漸増するが、 $500\text{ m}\mu$ に比べてはるかに少ない。

Fig. 3 Effect of acidity on absorbance
— Complex, --- Reagent, x: pH 2

4.3 エチルアルコール濃度の影響

検討実験を実施するうえで、ガレインの溶媒として用いているエタノールの量をいつも同一にするのはむずかしいので、これによる影響を検討した。

スズ $20\text{ }\mu\text{g}$ をとりエタノール濃度を変え、3 の定量操作に準じて吸光度を測定したところ、Table I に示すようにエタノールの増加に伴い吸光度が減少する結果が得られた。

この原因としては、エタノール濃度によって抽出液量が変わるためと考えられるので、ビュレットを改造した試験管型メス容器により抽出液量を測定し吸光度を補正したところ、補正した値は Table I に示すようにだいたい一致した。この結果によると、エタノール量の増加による吸光度の減少は抽出液量の増加のためと考えられ、以後の実験では必要に応じてこの補正を行なった。

Table I Variation of absorbance with concentration of ethylalcohol

Amt. of ethylalc.†(ml)	Absorbance (575m μ)	Vol. of iso-amylalc.†† after extraction(ml)	Corrected absorbance
2.0	0.350	9.10	0.350
4.0	0.322	9.44	0.335
6.0	0.310	9.98	0.342

† Volume of the solution : 50ml

†† iso-Amylalc. used for extraction : 10ml

4.4 ガレイン濃度の影響

十分な発色を得るのに必要なガレイン量について検討した。

まずスズ 20 μ g をとり、酸性度を調節し 0.25~3.5 ml のガレイン溶液を加え、3 の定量操作に準じ 15 分後に抽出を行ない吸光度を測定した。

結果は Fig. 4 に示すように、十分な発色をうるには 0.02N, 0.05N のときには約 1 ml (1 mg), 0.15N のときには 2 ml (2 mg) のガレインを必要とする。これはスズに対してモル比で 16 倍および 32 倍であり、相当過剰な量といえる。

Fig. 4 Effect of reagent concentration

① 0.15N HCl, 575 m μ ② 0.05N HCl, 500 m μ
 ③ 0.02N HCl, 500 m μ
 — Tin soln., Sn: 20 μ g, against blank
 --- Blank, against iso-amylalcohol

4.5 呈色の安定性

錯塩抽出液の呈色の安定性を検討するため、抽出後の経過時間に対する吸光度の変化を求めた。

操作は 3 の定量操作に準じ、各種塩酸性溶液からガ

レイン溶液を添加希釈後 15 分放置して抽出を行ない、抽出後の放置時間を変えて吸光度を測定した。

結果は、ガレイン溶液 1 ml を使用した場合は Fig. 5 に示すように、0.02N および 0.05N のときには安定性がわるく、特に 575 m μ の測定では 1 時間後に 20% 程度吸光度の減少が見られた。また 575 m μ の吸光度は、酸性度が強くなるに従って安定性を増す傾向があり、0.15N ではほとんど経時変化をしない。Fig. 6 はガレイン溶液 2 ml を使用した場合であるが、1 ml のときに比べいずれも安定性が改善されることがわかる。

Fig. 5 Stability of tin-gallein complex

Gallein soln. (0.1%) taken: 1ml, Extracted from:
 Δ 0.02N HCl, $\times$ 0.05N HCl, $\circ$ 0.15N HCl

Fig. 6 Stability of tin-gallein complex

Gallein soln. (0.1%) taken: 2ml, Extracted from:
 Δ 0.02N HCl, $\times$ 0.05N HCl, $\circ$ 0.15N HCl

4.6 共存塩類の影響

この方法を実際に利用する際塩類の混入は避けられないと思われるので, 塩酸塩, 硝酸塩, 硫酸塩などについてその影響を検討した。

操作はブランクおよびスズ $20\text{ }\mu\text{g}$ を含むスズ溶液に各種塩類 2 g を添加し, $0.02N$, $0.15N$ 塩酸酸性となし, 3 の定量操作に従って操作し吸光度を測定した。

結果は Table II に示すように, ブランクに対しては相当大きく影響するが, スズ錯塩に対しては比較的影響は少ない。ブランクに対する影響では, 硫酸塩がブランクの吸光度を低めるのに対し, 塩酸および硝酸塩は高める傾向が著しい。また, $500\text{ m}\mu$ と $575\text{ m}\mu$ の測定波長を比べると, $575\text{ m}\mu$ のほうが影響を受ける度合いが少ないことがわかる。なお, カリウム, ナトリウム, アンモニウムの陽イオンによる差は認められない。

Table II Effect of common salts

Salt†	Absorbance			
	$500\text{ m}\mu$		$575\text{ m}\mu$	
	Blank††	Tin sol.†††	Blank††	Tin sol.†††
NaCl	0.84	0.84	0.26	0.32
KCl	0.83	0.88	0.26	0.33
NH ₄ Cl	0.90	0.80	0.26	0.32
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0.45	0.82	0.22	0.29
K ₂ SO ₄	0.41	0.74	0.20	0.26
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.43	0.70	0.21	0.27
NaNO ₃	1.30	1.00	0.31	0.35
KNO ₃	1.20	1.01	0.30	0.36
NH ₄ NO ₃	1.23	1.05	0.32	0.36
Salt nothing	0.58	0.88	0.26	0.31
NaCl	> 2	0.45	0.41	0.31
KCl	"	0.55	0.38	0.32
NH ₄ Cl	"	0.49	0.41	0.32
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0.93	0.85	0.27	0.34
K ₂ SO ₄	0.72	0.95	0.24	0.34
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.71	0.90	0.25	0.33
NaNO ₃	> 2	0.48	0.48	0.32
KNO ₃	"	0.53	0.47	0.33
NH ₄ NO ₃	"	0.45	0.49	0.32
Salt nothing	1.22	0.74	0.32	0.34

(a) Extracted from $0.02N$ HCl, (b) Extracted from $0.15N$ HCl

† Amount of salt taken : 2 g , †† Against *iso*-amylalcohol,

††† Against blank, Sn : $20\text{ }\mu\text{g}$

4.7 錯塩生成速度

ガレイン溶液添加後抽出までの放置時間が吸光度にどの程度影響するかを検討し, さらに反応速度についてより詳細な検討を試みた。

まず反応速度とスズ濃度の関係を求めるため, 3 の定量操作に準じ, 各量のスズを含む $0.15N$ 塩酸酸性溶液から放置時間を変えて抽出を行ない吸光度を測定した。

結果は Fig. 7 に示したようにスズ濃度に関係なく 15 分ぐらいで一定の吸光度に達する。そこで, 一定の吸光

度になるまでに示す吸光度が錯塩の生成量に比例し, 一定吸光度に達した状態では完全に錯塩生成が行なわれていると仮定できるならば, Fig. 7 から半減期を求めるといづれも同じくらいであることから, この反応はスズについて一次であると考えることができる。また, 求められた半減期 $2\text{ 分 }40\text{ 秒}$ から, 98% 錯塩生成に要する時間を一次反応速度式を使って計算すると約 15 分 となり, 放置時間 15 分 で錯塩生成はほぼ完成するといえる。

Fig. 7 Relation between reaction rate and tin concentration

Acidity: $0.15N$ HCl

Gallein concentration: $2\text{ mg}/50\text{ ml}$

--- Half period

次にガレイン溶液濃度と反応速度の関係を求めるため, スズ $20\text{ }\mu\text{g}$ を含む $0.15N$ 塩酸酸性溶液に, 各量のガレイン溶液を加え放置時間を変えて抽出を行ない, 3 の定量操作に準じ吸光度を測定し Fig. 8 に示す結果を得た。

前と同じ仮定に基いて Fig. 8 から半減期を求めると, ガレイン量が 2 mg , 1 mg , 0.5 mg と減るに従い $2\text{ 分 }40\text{ 秒}$, $5\text{ 分 }10\text{ 秒}$, $12\text{ 分 }40\text{ 秒}$ とふえ, 半減期はだいたいガレイン量に反比例している。このことから, この反応はガレインについても一次であると考えられる。なお, 0.5 mg のときに比例関係からのはずれが大きいのは, この濃度はスズ濃度と比べてそれほど過剰とはいえないので, 反応の進行に伴う試薬濃度の減少により, 一次反応としての取り扱いが無理となってくることによると推測される。

次に, 反応速度と酸性度との関係を求めるためにスズ $20\text{ }\mu\text{g}$, ガレイン 1 mg を含む各酸性溶液から放置時間

を変えて抽出を行ない、3の定量操作に準じて吸光度を測定し、Fig. 9に示す結果を得た。

前と同様な仮定に基いて Fig. 9 から半減期を求めてみると、酸性度が $0.02N$, $0.05N$, $0.15N$ とふえるに従い30秒、1分15秒、5分と増加し、半減期はだいたい酸性度に比例することがわかった。

以上、反応速度に対するスズ濃度、ガレイン濃度、酸性度などの関係を検討してきたが、その結果、錯塩の生

成速度は酸性度に反比例し、ガレイン濃度ならびにスズ濃度に比例すると思われる。また、3の定量操作条件で十分に錯塩生成が行なわれているといえる。

5 定量操作条件の選定

これまでの検討実験によって、この方法が相当広い酸性領域で利用できることがわかった。しかし、この領域の中で最も適当な条件を選ぶことはなかなかむずかしいが、最も感度のよい条件を選ぶとするならば、酸性度に $0.05N$ 、測定波長として $500m\mu$ を選ぶことができる。この条件では吸光度は最も大きく、反応速度も十分大きいのが長所であるが、ブランク値が酸性度により大きく影響を受けること、ならびに呈色の安定性がやや不良であるのが満足できない点である。酸性度をこれよりさらに少なくした場合には、 $0.02N$ 以下では急速に吸光度を減ずる傾向があるので好ましくないし、また $0.02N$ では $0.05N$ に比べ反応速度がさらに大きくなり、SN比(錯塩の吸光度/ブランクの吸光度)も若干改善されるが、錯塩に対する酸性度の影響が大きい点を考えると、 $0.05N$ よりすぐれているとは考えられない。

次に $0.05N$ より酸性度を高めた場合であるが、代表点として錯塩の吸光度が酸性度の影響を受けない領域の中心付近 $0.15N$ を選んでみると、この場合には $500m\mu$ の測定波長はブランク値があまりにも高く、さらに酸性度による影響が非常に大きいので利用できない。しかし、 $575m\mu$ を測定波長として選ぶならば、酸性度による影響が少ないので酸性度の調節が容易であることは操作上大きな利点と考えられる。さらに呈色の安定性がすぐれ、塩類の影響が少ないのも好ましい点である。反面吸光度は $0.05N$ のときに比べ約3分の1、SN比もかなりわるいなど感度の点では劣っている。また、反応速度においても小さすぎる欠点がある。

以上、各条件におけるおもな長所ならびに欠点をあげたが、結論としては、実際分析に本法を利用する際感度が $0.15N$ で得られるもので満足できるならば、操作の容易さからも、またスズの加水分解のおそれが少ないことからしても酸性度 $0.15N$ 、測定波長として $575m\mu$ を選んだほうがよいと考えられる。また、その感度では不足する場合に酸性度 $0.05N$ 、ガレイン量 $1ml$ 、測定波長に $500m\mu$ を選び、抽出後30分以内に吸光度を測定するようにすればよいと考えられる。

6 妨害金属元素

妨害金属元素を調べるため各種金属元素 $1mg$ を含む $0.02N$ および $0.15N$ 塩酸酸性溶液から抽出し、

Fig. 8 Relation between reaction rate and gallein concentration

Acidity: $0.15N$ HCl
Tin concentration: $20\mu g/50ml$
--- Half period

Fig. 9 Relation between reaction rate and acidity

Tin concentration: $20\mu g/50ml$
Gallein concentration: $1mg/50ml$
--- Half period

380~660 $m\mu$ 間の各波長における吸光度を測定した。

この結果, 錯塩を生成し抽出される元素をあげると鉄(III), バナジウム(V), セリウム(IV), アンチモン(III), ジルコニウム, ゲルマニウム, モリブデン, タングステン, チタンなどであるが, このうち前の三元素は, 吸収極大波長がスズ錯塩のものより相当短波長側にずれているため妨害の程度は少ない。なお妨害しない元素を列記すると銅(I, II), 鉄(II), ヒ素(III), アンチモン(V), バナジウム(III), 水銀(II), インジウム(III), 鉛, 亜鉛, アルミニウム, クロム, 銀 (20 μg), マンガン, ビスマス, カドミウム, ニッケル, カルシウム, マグネシウム, コバルト, ケイ素などである。

7 検 量 線

3の定量操作に従い, 0.05*N* および 0.15*N* 塩酸性スズ溶液から抽出を行ない吸光度を測定し, スズ濃度に対し吸光度をプロットし検量線を作成した。結果は Fig. 10 に示すように, いずれもベールの法則によく従い直線が得られた。

Fig. 10 Calibration curve

—○— 0.15 *N* HCl, 575 $m\mu$
 —×— 0.05 *N* HCl, 500 $m\mu$
 Extracting solvent: 10 ml of *iso*-amylalcohol,
 Cell: 10 mm

8 結 語

定量の基礎的条件の検討について明らかにしてきたが, 本報告で得た結論と McDonald²⁾, Marranzino³⁾らの方法を比較すると Table III のようになる。

Table III Comparison with other methods

	Proposed method	McDonald's ²⁾	Marranzino's ³⁾
Acidity	0.15 <i>N</i> or 0.05 <i>N</i>	pH 2~2.5	pH 2~2.5
Wavelength	575 $m\mu$ or 500 $m\mu$	500 $m\mu$	Visual
Gallein concentration (mg/50ml)	2 or 1	0.2	1
Extracting solvent	<i>iso</i> -Amylalc.	Pentylalc.	Mixture of cyclohexanone and <i>o</i> -dichlorobenzene
Standing time for complex formation	15 min <	10 min	2 min

Table III からわかるようにおもな相違点としては, 本法ではより強い酸性領域から抽出を行ない, 測定波長に 575 $m\mu$ を選んだことである。

終りにのぞみ, 実験に協力された神奈川大学学生木村俊之君に感謝の意を表する。

(昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会において講演)

文 献

- 1) G. A. Wood : Congreso Geologico Internacional XX a Sesión, 1956, Sobretiro del Symposium de Exploration Geoquímica, Segundo Tomo, p. 461.
- 2) A. J. McDonald, R. E. Stanton : *Analyst*, **87**, 600 (1962).
- 3) A. P. Marranzino, F. N. Ward : *U. S. Geological Survey Bulletin*, No. 1152, 74 (1963).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of tin with gallein. Masami MURANO and Shigeru MIYAZAKI (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Kanazawa-ku, Yokohama)

Tin forms a red colored complex with gallein in a weakly acidic solution. The proposed method for determination of tin involves the extraction of the complex with *iso*-amylalcohol and measurement of the absorbance of the extract. Influence of various factors on the absorbance including the acidity of the solution, the concentration of gallein and coexisting salts, the color stability, and the velocity of the complex formation have been studied.

The recommended procedure: a sample solution containing 0~50 μg of tin is taken into a 50 ml volumetric flask and acidity of the solution is adjusted with 1*N* hydrochloric acid so that it reaches 0.15*N* by the final dilution. After an addition of 2 ml of 0.1% gallein solution, it is diluted to the mark with water and is allowed to stand for at least 15 minutes. The solution is extracted with 10 ml of *iso*-amylalcohol and the extract is taken into a 1 cm cell through a dry filter paper. The absorbance is measured at 575 $m\mu$ against the blank.

When higher sensitivity is needed, the acidity is adjusted to 0.05*N* and the absorbance is measured at 500 $m\mu$ within 30 minutes.

A large amount of sulphate decreases the absorbance of the reagent although chloride or

nitrate increases it.

Molybdenum, tungsten, titanium, germanium, zirconium, iron(III), vanadium(V), antimony(III), and cerium(IV) interfere with this method.

(Received Apr. 27, 1964)

タイロンによるニオブおよびタンタルの同時光度定量法

清水 恒雄*, 細原 匡一**

タイロンによるタンタルの吸光光度定量法およびタンタルおよびニオブの同時光度定量法を見いだした。シュウ酸アンモニウム-ピロ硫酸カリウム溶液において、タンタルは pH 4.9, 420 $m\mu$ で 0.5~2.0 mg/25 ml の範囲でベールの法則が成り立つ。ニオブについては pH 7.5, 450 $m\mu$ で 2.7 mg/25 ml 以下の範囲で定量しうる。

ニオブおよびタンタルが共存するときは、pH 4.9 において発色し、420 $m\mu$ でタンタルおよびニオブの吸光度の含量を測定する。この呈色溶液の一部をとり、pH 7.5 に調節し、450 $m\mu$ で吸光度を測定すれば、ニオブのみが定量される。このニオブ定量値に相当する pH 4.9, 420 $m\mu$ における吸光度をタンタルおよびニオブの吸光度の含量より差し引いてタンタルの吸光度を求め、タンタルを定量し、よい結果を得た。

1 緒 言

タンタルの吸光光度定量法としては、広くポリフェノール系の化合物^{1)~5)}が使用され、特にピロガロールが一般に用いられている。そのほか、オキシシン⁶⁾、アルセナゾ⁷⁾、ケルセチン⁸⁾、メチルバイオレット⁹⁾、マラカイトグリーン¹⁰⁾、フェニルフルオル¹¹⁾、およびその誘導体¹²⁾などが報告されている。

一方、タイロンは鉄、チタンの比色試薬として初めて Yoe¹³⁾¹⁴⁾ らによって用いられ、モリブデン¹⁵⁾、セリウム¹⁶⁾、ウラン¹⁷⁾およびスカンジウム¹⁸⁾の吸光光度定量法に利用されている。また、Flaschka¹⁹⁾ はニオブ(V)がタイロンと黄色の錯体を形成することを見だし、塩酸溶液(1.6*N*)における吸光光度定量法を提出しているが、タンタルは妨害しないと報告している。この方法では、ピロ硫酸カリウムおよびシュウ酸アンモニウムなどの共存下ではニオブは発色せず、また、塩化ニオブ溶液の調製は加熱封管中で行なわれ、試料および標準溶液の調製は非常に繁雑である。

本法では、ニオブをピロ硫酸カリウム溶融し、シュウ酸アンモニウム溶液で抽出した溶液についてのニオブの

タイロンによる発色条件を検討し、また、タンタルもニオブと異なる pH のもとで同じくタイロンと呈色することを認めたので両者の同時定量法を明らかにし、その結果について報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

タンタル標準溶液：強熱恒量にした酸化タンタル（横沢化学製 99.9%）約 0.63 g を精ひょうし、白金ルツボにとり、ピロ硫酸カリウム 10.6 g を加えて溶融し、冷却後、50 g/l 濃度のシュウ酸アンモニウム溶液に溶解し、同溶液で 250 ml とする。2.01 mg Ta/ml。

ニオブ標準溶液：強熱恒量にした酸化ニオブ（横沢化学製 99.9%）約 0.35 g を精ひょうし、白金ルツボにとり、ピロ硫酸カリウム 6.6 g を加えて溶融し、冷却後、50 g/l 濃度のシュウ酸アンモニウム溶液に溶解し、同溶液で 250 ml とする。0.99 mg Nb/ml。

タイロン溶液：タイロン（同仁化学製ドータイト試薬）1.7 g を水に溶解し、50 ml とする。3.4% 溶液。

ピロ硫酸カリウム-シュウ酸アンモニウム溶液：ピロ硫酸カリウム（守随製特級）8 g を白金ルツボにとり溶融し、冷却後、50 g/l 濃度のシュウ酸アンモニウム溶液に溶解し、同溶液で 250 ml とする。

酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液：0.1*M* 酢酸 250 ml および 0.1*M* 酢酸アンモニウム溶液 500 ml を混合し pH 4.9 とする。

リン酸二水素ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝溶液：

* 群馬工業高等専門学校：前橋市鳥羽町

** 群馬大学学芸学部化学教室：前橋市清王寺町