mination of magnesium in cast iron.

The absorbance for magnesium was measured at $285\text{ m}\mu$ by using 30 mA of tube currents of hollow cathode lamp, 1.1 kg/cm^2 of air pressure and 0.48 kg/cm^2 of acetylene gas. Calcium was measured at $422\text{ m}\mu$ by using 50 mA filament currents of hollow cathode lamp with 1.1 kg/cm^2 air pressure and 0.5 kg/cm^2 of acetylene gas.

Effects of diverse ions and acid concentrations were also examined.

Aluminum, silicon and several other ions inter-

fered with the atomic absorption of magnesium and calcium in flame, but those interferences were all eliminated by 1500 ppm strontium in the sample solution. These fundamental results were applied for the determination of magnesium and calcium in slag.

Magnesium in cast iron was also determined by a direct addition method without any preliminary separation. The results were very accurate and highly reproducible.

(Received July 20, 1963)

ク形波ポーラログラフによる微量の鉄および銅の同時定量

萩 原 一 芳*

ク形波ポーラログラフによって、高純度物質中の微量の鉄と銅を同時に定量する目的で、諸種の支持電解質を検討した結果、少量の硫酸あるいは過塩素酸を含むシュウ酸溶液を用いることによって、鉄と銅の波の分離がよくなり、鉄ばかりでなく銅についても感度よく定量できることを認めたので、これについて基礎的な検討を行なった。

その結果、 $0.3M$ シュウ酸、 $0.1M$ 硫酸溶液中で、鉄の $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}M$ 、銅の $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}M$ の範囲で検量線は直線となった。また鉄と銅が共存する場合、鉄は銅に対して約 30 倍共存してもさしつかえないが、銅は鉄に対して約 4 倍以下にしておく必要があった。

また、本法を試薬級の亜ヒ酸中の鉄と銅の定量に適用して好結果を得ることができた。

1 緒 言

ポーラログラフによる鉄の定量には、従来酒石酸、クエン酸、シュウ酸などが支持電解質として用いられており¹⁾、また銅については、アンモニア-塩化アンモニウム、酒石酸、塩酸などが知られている²⁾。また、これらの支持電解質と鉄あるいは銅との錯塩に関する研究も行なわれており、たとえば、鉄-シュウ酸錯塩については、Schaap³⁾、Lingane⁴⁾、山田⁵⁾らによる報告がある。また銅-シュウ酸錯塩については、Meites⁶⁾の研究などがある。

さらに鉄および銅をポーラログラフによって同時定量する場合には、エチレンジアミン-酒石酸塩⁷⁾、EDTA⁸⁾、ジアミノシクロヘキサン四酢酸⁹⁾などのキレート試薬が用いられている。

一方、ク形波ポーラログラフによって鉄を定量するには、シュウ酸支持塩が適当であることを、安盛¹⁰⁾が述べており、また銅は、塩酸¹⁰⁾¹¹⁾、硫酸¹²⁾、アンモニア-塩化アンモニウム、あるいは酢酸アンモニウム-塩酸-酒石

酸の混合溶液¹³⁾、過塩素酸¹⁴⁾、リン酸¹⁵⁾などの支持塩を用いて定量されている。

今回、ク形波ポーラログラフによって、高純度物質中の微量の鉄および銅を同時に定量する目的で、諸種の支持塩を検討した結果、少量の硫酸あるいは過塩素酸を含むシュウ酸溶液を用いることによって、鉄ばかりでなく銅についても感度よく定量できることを認めたので、これについて基礎的な検討を行なった。

その結果、 $0.3M$ シュウ酸、 $0.1M$ 硫酸の溶液中で、鉄の $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}M$ 、銅の $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}M$ がそれぞれの共存で定量できることがわかった。

さらに本法を試薬級の亜ヒ酸中の鉄と銅の定量に適用して好結果を得たので、ここに詳細を報告する。

2 装置および試薬

柳本製高感度ポーラログラフ PA 201 型を使用した。電解セルは通常のポーラログラフセルを用い、分析には水銀浴を対極とした。

両端電圧は $2V$ とし、実験にはすべて、ゲート 2~7、タイムコンスタント 4.1、ク形波重畳電圧 20 mV を用い、滴下同期装置は使用していない。

* 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区大仁西 2

使用した水銀滴下電極は、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、閉回路（0 加電圧）において、 $t = 3.59 \text{ sec}$ 、 $m = 1.205 \text{ mg/sec}$ であった。

鉄標準溶液：J. T. Baker 社製の純鉄粉を硫酸および硝酸に溶解し、加熱して硫酸の白煙を出してから水で希釈して、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液とした。

銅標準溶液：大工試製の硫酸銅を水に溶解して、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液を調製した。

実験には、これらの溶液を適当に希釈して用いた。

シュウ酸溶液：特級シュウ酸を1回再結晶したのち、水に溶かして 0.5 M 溶液とした。

3 実験および結果

3.1 実験操作

20 ml のメスフラスコに、鉄および銅溶液を最終濃度がそれぞれ $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ になるようにとり、これに 0.5 M シュウ酸溶液 12 ml 、 4 M 硫酸 0.5 ml を加え、水で標線まで希釈する。この溶液の一部をポーログラフ用セルに移し、窒素ガスで除酸素したのち、水銀池を対極として、 $0 \sim -0.6 \text{ V}$ 間のク形波ポーログラムを記録する。

鉄波のピークは -0.21 V 、銅波は -0.35 V に現われる。ポーログラムの一例を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Polarogram of iron and copper in 0.3 M oxalic acid and 0.1 M sulfuric acid solution

Fe: $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ Cu: $6 \times 10^{-6} \text{ M}$

3.2 各種酸濃度の影響

シュウ酸を支持塩とした場合、溶液を酸性にするほど鉄および銅のピーク電位は正側に移行するが、その傾向は鉄のほうがいちじるしい。

鉄および銅の濃度を $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ とし、シュウ酸濃度を 0.3 M としたとき、添加した各種の酸の濃度と、ピーク電位との関係は、Fig. 2 のようになった。

Fig. 2 Effect of various acid concentrations on the peak potential of iron and copper

Solid line: Fe ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Broken line: Cu ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Oxalic acid: 0.3 M

○ H_2SO_4 □ HClO_4 ● H_3PO_4 × HNO_3

△ CH_3COOH

Fig. 2 から明らかなように、硫酸、過塩素酸、硝酸などの場合は、とくに鉄のピーク電位が負側にずれ、銅波との分離がよくなる。

この場合のそれぞれの波高を測定すると、Fig. 3 のようになり、酢酸の場合を除いて、酸濃度が増加するにつれて波高は減少する。硫酸、過塩素酸などはおなじような傾向を示すが、 0.1 M 程度では波高の減少はほとんどみられない。また硝酸はとくに影響が大きく、 0.3 M で、鉄の波は消失した。

以上の検討の結果から、シュウ酸に、 0.1 M 程度の硫酸あるいは過塩素酸を添加した溶液が支持塩として、適当であると考えられる。

3.3 シュウ酸濃度の影響

硫酸の濃度を 0.1 M とし、シュウ酸の濃度を変化させた場合、Fig. 4 に示すように、シュウ酸が 0.1 M から 0.8 M の間では、鉄、銅のピーク電位はそれぞれほとんど一定である。

また、このときの波高は Fig. 5 に示すとおりで、鉄の場合は、シュウ酸が約 0.2 M 以上で大体一定となる

Fig. 3 Effect of various acid concentrations on the wave height of iron and copper

Solid line : Fe($1 \times 10^{-5} M$)
 Broken line : Cu($1 \times 10^{-5} M$) Oxalic acid : $0.3 M$
 ○ H_2SO_4 □ $HClO_4$ ● H_3PO_4 × HNO_3
 △ CH_3COOH

Fig. 4 Effect of oxalic acid concentration on the peak potential of iron and copper

Solid line : Fe($1 \times 10^{-5} M$)
 Broken line : Cu($1 \times 10^{-5} M$) Sulfuric acid : $0.1 M$

が、銅はシュウ酸濃度の増加につれて、その波高が減少するので、本実験においてはシュウ酸濃度は正確に一定に保つ必要がある。

3.4 温度の影響

鉄および銅の濃度をそれぞれ $1 \times 10^{-5} M$ とし、 $12 \sim 31^\circ C$ の間における温度係数の平均を求めたところ、鉄について 1.9% 、銅について 0.3% であった。

3.5 検量線

3.1 の操作法にしたがって、鉄および銅が単独に存在する場合について検量線を作製したところ、Fig. 6 に

Fig. 5 Effect of oxalic acid concentration on the wave height of iron and copper

Solid line : Fe($1 \times 10^{-5} M$)
 Broken line : Cu($1 \times 10^{-5} M$) Sulfuric acid : $0.1 M$

Fig. 6 Calibration curves for iron and copper

Solid line : Fe Broken line : Cu

示すように、鉄の $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} M$ 、銅の $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} M$ の範囲で、鉄および銅量と波高との間に直線関係が得られた。

3.6 鉄、銅が共存する場合

鉄と銅が共存する場合に、共存量がそれぞれの波高に及ぼす影響を検討するため、まず、銅の $2, 4, 6, 8 \times 10^{-6} M$ をとり、これに鉄の種々の量を添加してポーラログラムを記録し、銅の波高と鉄の共存量との関係を探ると Fig. 7 のようになり、上記銅量に対して、共存する鉄が $6 \times 10^{-5} M$ 程度までは、銅の波高にほとんど影

響がみられない。

また鉄の濃度を $1, 3, 5, 7 \times 10^{-5} M$ として、これに添加する銅量を変化させた場合は、Fig. 8 に示すよう

Fig. 7 Effect of the iron concentration on the determination of copper

Fig. 8 Effect of the copper concentration on the determination of iron

に、上記鉄量に対して、銅の共存量が増加して行くと鉄の波高がわずかつ減少し、ことに鉄量が少なく、銅量が多いときは、鉄の波の肩のところに銅波の上昇部分が重なるので、鉄の波高が測定しがたくなる。

したがって、銅については、共存する鉄量が 30 倍程度あってもさしつかえないが、鉄については、共存する銅は 4 倍以下にしておく必要がある。

3.7 共存塩類の影響

鉄と銅の濃度をそれぞれ $2 \times 10^{-5} M$, $7 \times 10^{-6} M$ とし、シュウ酸 $0.3 M$, 硫酸 $0.1 M$ の溶液に、各種の塩類を共存させて、そのときの鉄および銅のピーク電位を調べたところ、硫酸ナトリウムを加えた場合に、鉄のピーク電位が負側にずれるが、その他の場合はいずれも大きな変化はみられなかった。結果を Fig. 9 に示す。

また、この場合の波高については、Fig. 10 に示すよ

Fig. 9 Effect of diverse salt concentrations on the peak potential of iron and copper

Solid line: Fe ($2 \times 10^{-5} M$)
Broken line: Cu ($7 \times 10^{-6} M$)
Oxalic acid: $0.3 M$ Sulfuric acid: $0.1 M$
 $\triangle$ KNO_3 $\circ$ $NaClO_4$ $\bullet$ Na_2SO_4

Fig. 10 Effect of diverse salt concentrations on the wave height of iron and copper

Solid line: Fe ($2 \times 10^{-5} M$)
Broken line: Cu ($7 \times 10^{-6} M$)
Oxalic acid: $0.3 M$ Sulfuric acid: $0.1 M$
 $\triangle$ KNO_3 $\circ$ $NaClO_4$ $\bullet$ Na_2SO_4

うに、いずれの塩類を共存させても、その濃度の増加につれて徐々に減少する傾向を示した。

その他の金属イオンのピーク電位は、Table I に示すとおりで、ビスマス以外に妨害するものはないと考えられる。しかし、ビスマスについても銅のピーク電位との差が約 70 mV あるので、ビスマスが銅よりも多量に存在しないかぎり銅の定量に妨害を与えないと思われる。

Table I Peak potential of diverse metallic ions

Metallic ion	$E_p(V)$ (vs. Hg pool)
Pb ²⁺	-0.70
Se ⁴⁺	-0.80
Te ⁴⁺	-1.13
Bi ³⁺	-0.42
Sb ³⁺	-0.64
As ³⁺	-0.88

3.8 亜ヒ酸中の鉄および銅の定量

本法を試薬級の亜ヒ酸中の鉄と銅の定量に適用した。

まず試料中の鉄と銅を分離濃縮し、あわせて測定時の共存塩類の影響をなくすために、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムが、5 価のヒ素とキレートを作りにくいことを利用して¹⁰⁾、本試薬による鉄と銅の溶媒抽出を行なった。

種々検討の結果、次のような操作を行なうことにした。

亜ヒ酸試料の適当量を 50 ml ビーカーにひょう取し、少量の硝酸、塩酸および硫酸を加えて加熱分解する。このときヒ素は 5 価に酸化される。加熱を続けて硝酸、塩酸の大部分を追出し、冷却後水で約 30 ml に希釈し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの 2% 水溶液 2 ml を添加する。この溶液に酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を加え、さらにアンモニア水で、pH を 4~5 に調節する。この溶液を分液ロートに移し、約 10 ml のクロロホルムで 2 回抽出を行ない、クロロホルム層を分離して、少量の水と 4M 硫酸 0.5 ml を加え、あたためてクロロホルムを揮散させたのち、30% 過酸化水素水約 1 ml を加えて加熱し、有機物を破壊する。さらに硫酸の白煙が出初めるまで加熱して過剰の過酸化水素を分解し、冷却後 0.5M シュウ酸 12 ml を加え、水で 20 ml に希釈し、以下ポーラログラムを記録する。

このようにして実験した結果の一例を Table II に示す。

4 考 察

Barker¹⁷⁾ はク形波ポーラログラフにおける可逆

Table II Determination of Fe, Cu in reagent grade As₂O₃

Sample taken (g)	Fe added (μg)	Cu added (μg)	Fe found (μg)	Cu found (μg)	Fe determined (ppm)	Cu determined (ppm)
2.0	—	—	11.2	2.3	5.6	1.2
2.0	22.3	5.1	33.6	7.5	5.7	1.2
2.0	—	—	10.1	2.5	5.1	1.2
2.0	22.3	5.1	32.5	7.3	5.1	1.1

系の場合、その半値幅を $W=3.52 \times RT/nF$ mV で与え、 $n=1, 2, 3$ のとき、それぞれ 90.4, 45.2, 30.1 mV となることを報告している。また、斎藤¹⁸⁾はこれを正弦波交流ポーラログラフの場合に適用している。本実験の場合、鉄波および銅波の半値幅はそれぞれ 90 mV, 50 mV であった。

直流ポーラログラムの log プロットの傾斜を測定したところ、それぞれ 58 mV, 31 mV であった。このことから、本実験条件においては、鉄波は可逆であり、銅波もだいたい可逆であると考えられるが、シュウ酸濃度が増加するにつれて銅波の可逆性がわるくなり、したがって、Fig. 5 に示すように波高が減少するものと思われる。

ヒ素中の鉄および銅を定量する際、多量の試料を用いることによって、さらに微量の鉄、銅が定量できるものと期待されるが、これについては検討中である。

本実験を行なうにあたり、ご指導を賜った京都大学理学部藤永太郎先生ならびに当所第 5 部三宅義造部長に深く感謝いたします。

(昭和 38 年 10 月、本会第 12 年会にて発表)

文 献

- 1) 石橋雅義、藤永太郎：“ポーラログラフ分析法”，p. 111, 198 (1956), (丸善)。
- 2) W. B. Schaap, H. A. Laitinen, J. C. Bailar: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5868 (1954)。
- 3) J. J. Lingane: *ibid.*, 68, 2448 (1946)。
- 4) 山田 彬：日化，84, 224, 231 (1963)。
- 5) L. Meites: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3269 (1949)。
- 6) J. Doležal, J. Novák: *Chem. Listy*, 52, 1353 (1958); *Anal. Abstr.*, 6, 1618 (1959)。
- 7) K. J. Cathro, A. Walkley: *J. Polarographic Soc.*, 2, 36 (1958)。
- 8) K. J. Cathro, A. Walkley: *Aust. J. Appl. Sci.*, 9, 105 (1958)。
- 9) 安盛善一、江口 正：本誌，9, 1049 (1960)。
- 10) 田島信雄、黒部森司：同上，9, 801 (1960)。
- 11) 斎加美彦、西野一雄：同上，9, 557 (1960)。
- 12) 安盛善一、江口 正：同上，9, 127 (1960)。
- 13) 瀬戸寿太郎、山崎 進：ポーラログラフ，8, 153 (1960)。
- 14) 斎加美彦、梶 照：本誌，8, 703 (1959)。

- 15) G. W. C. Milner, L. J. Slee: *Analyst*, 82, 139 (1957).
- 16) 日本分析化学会編: “有機試薬による分離分析法”, 上, p. 116 (1959), (共立).
- 17) G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner: *A. E. R. E.*, C/R, 1786 (1957).
- 18) 斎藤篤義: 日化, 82, 212 (1961).

☆

Simultaneous determination of trace amounts of iron and copper by square-wave polarography.
Kazuyoshi HAGIWARA (Government Industrial Research Institute, Oyodo-ku, Osaka)

Various supporting electrolytes have been tested for simultaneous square-wave polarographic determination of trace amounts of iron and copper in highly pure substances.

Oxalic acid solution containing a small amount of sulfuric acid was found to be suitable and its fundamental studies were carried out. The peak of iron appeared at -0.21 V (vs. Hg pool) in a solution containing $0.3M$ oxalic acid and $0.1M$ sulfuric acid, and that of copper at -0.35 V (vs. Hg pool).

Calibration lines were linear in the range of $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} M$ for iron and $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5} M$ for copper. Although 30 times as much iron than copper had no disturbing influence, the amount of copper must not exceed 4 times of iron.

Several ppm of iron and 1 ppm of copper in a reagent grade arsenous acid were accurately determined by extracting them preliminarily with sodium diethyldithiocarbamate.

(Received Oct. 24, 1963)

レニウムタングステン中のレニウムの定量

布施谷 正義*

強酸性溶液中でレニウムにジメチルグリオキシムおよび塩化第一スズを作用させるとオレンジ色の錯体を生ずる。この錯体は $462 m\mu$ に吸収があり、この波長における吸光度を測定するレニウムの光度定量法を検討した。最適定量条件は、強酸性中で 30% クエン酸溶液 $7.5 ml$, 1% ジメチルグリオキシム溶液 $6 ml$, 25% 塩化第一スズ溶液 $5 ml$ である。共存元素の影響、呈色の安定性などについても実験した。本法は主成分であるタングステンにクエン酸を加えてその妨害作用をいんべいできる。

1 緒 言

レニウムの定量法としては、重量法、容量法、比色法があり、重量法¹⁾としてはニトロソ塩、テトラフェニルアルソニウム塩²⁾、タリウム塩、硫化物がひょう量形として用いられている。容量法としては過レニウム酸をアルカリで中和滴定³⁾するか、亜鉛アマルガムで還元後酸化還元滴定するか、EDTA による間接滴定⁴⁾する方法により定量されている。また、ポーログラフ法では接触波を利用する接触還元⁵⁾法がある。比色分析法としては、チオオキシシン法⁶⁾、テトラフェニルアルソニウム塩を溶媒抽出する方法⁷⁾、過レニウム酸イオン (Re^{7+}) をレニウム酸イオン (Re^{6+}) に還元して比色する方法としては、硫酸ヒドラジン法⁸⁾、チオシアン酸法⁹⁾、ジメチルグリオキシム法^{10,11)}がある。モリブデンと共存するレニウムをイオン交換分離し、 α -フリルジオキシムで比

色¹²⁾定量する方法がある。しかし、ジメチルグリオキシム比色定量法については基礎的条件の詳細な検討は報告されていない。本報ではジメチルグリオキシム法によるレニウムの比色定量法の基礎的条件の検討を行ない、さらにレニウム-タングステン中に 1~10% 含まれるレニウムの定量に応用したところ、満足できる結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

レニウム標準溶液: 金属レニウム (純度 99.99%) $1 g$ を $300 ml$ コニカルビーカーに入れ、30% 過酸化水素水 $30 ml$ を徐々に加えて大部分を溶解し、さらに加熱して完全に溶解させ、煮沸させて過酸化水素を分解し、純水で希釈し、レニウム $1 mg/ml$ 溶液を調製した。

3N 塩酸溶液。

30% クエン酸溶液: 試薬特級クエン酸 $30 g$ を純水 $100 ml$ に溶解して使用した。

1% ジメチルグリオキシム溶液: 試薬特級ジメチルグ

* 株式会社日立製作所茂原工場: 千葉県茂原市早野