2.4.3 妨害元素 分光定性により検出されなかった成分については特に考慮しなかった。タリウムを含みぬ場合は塩酸溶液 (8M)-MIBK 法によりインジウムを抽出除去しもよい。

銅は 20 μg 共存しても妨害しなかった。

2.4.4 分析例 2.2.6 および 2.4.1 に従って, Y 社製 99.95% インジウム中の鉛を定量して Table XIV の結果を得た。

Table XIV Determination of lead

Method	Pb found (ppm)		
Colorimetry : Procedure-(1)	16.4	14.6	
	17.0	15.9	
	14.9	15.4	15.4
Polarography :	18.2	16.6	

終りに, 本実験を行なうにあたり, ご指導を賜わり発表を許可された中 俊一所長ならびに分光定性をされた土淵 昭氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 古賀俊一: 工業レアメタル, No. 6, 46 (1957).
- 2) アルム出版社編: 工業レアメタル, No. 13, 17 (1960).
- 3) 斎 加美彦: ポーラログラフィー, 8, 107 (1960).
- 4) 斎 加美彦, 西野一雄: 本誌, 9, 557 (1960).
- 5) 安盛善一, 西村隆雄: 同上, 9, 37 (1960).
- 6) 安盛善一, 江口 正: 同上, 9, 127 (1960).

- 7) 上原博義: ポーラログラフィー, 7, 81 (1959).
- 8) 斎 加美彦: 同上, 7, 70 (1959).
- 9) 田島信雄, 黒部森司: 本誌, 9, 801 (1960).
- 10) 田島信雄, 寺田弘明, 黒部森司: 同上, 11, 69 (1962).
- 11) 上原博義: ポーラログラフィー, 7, 86 (1959).
- 12) 白井ひで子: 本誌, 9, 206 (1960).
- 13) F. A. Pohl, W. Bonsels: *Z. anal. Chem.*, **161**, 108 (1958).
- 14) W. Doll, H. Specker: *ibid.*, **161**, 354 (1958).
- 15) R. Bock, H. Kusche, E. Bock: *ibid.*, **138**, 167 (1953).
- 16) 田島信雄, 寺田弘明, 黒部森司: 本誌, 11, 69 (1962).

☆

Polarographic and photometric determination of lead, cadmium and zinc in highly pure indium. (Analysis of impurities in purest indium. I.) Koichi NISHIMURA and Teruo IMAI (Sumitomo Metal Mining Co., Tokyo Laboratory, Musashino, Tokyo)

After the separation of indium from 5N hydrobromic acid solution with iso-propyl ether extraction, the aqueous solution was heated with nitric acid or nitric and perchloric acids to dryness.

The residue was dissolved in phosphoric acid (4+50), and subjected to the square wave polarographic determination of lead and cadmium ($-0.5 \sim -1.1 \text{ V vs. Hg}$) and zinc ($-1.1 \sim -1.6 \text{ V vs. Hg}$).

Lead was determined also by colorimetry with dithizone-benzene extraction, but the results were a little lower.

(Received Dec. 9, 1963)

銅のエチレンジアミンテトラ酢酸キレート化合物によるインジウムの間接光度定量

大西 寛, 永井 斉*

銅(II) およびインジウム(III) のエチレンジアミンテトラ酢酸(H_4Y) のキレート化合物のみかけの生成定数のあいだには大きな差がある。そのため銅のエチレンジアミンテトラ酢酸キレート(CuY^{2-} であらわす) にインジウムを加えれば, 置換によって, インジウムのキレート(InY^-) が生成し, 銅イオンが遊離される。 CuY^{2-} の 740 $\text{m}\mu$ における吸光度の減少からインジウムを定量することができる。

吸光度の減少を測定するには, インジウムを含む試料溶液を対照として, CuY^{2-} のみを含む試薬ブランクの吸光度を測定する方式を用いた。

pH 4.3 において, 100 mg の $\text{Na}_2\text{CuY} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて, 25 ml 中 5~20 mg のインジウムを精度よく定量することができる。

* 日本原子力研究所化学部: 茨城県東海村

1 ま え が き

銅(II)とエチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA; H_4Y であらわす)のキレート化合物は700~750 $m\mu$ に光吸収を示す。この性質を利用して、銅の光度定量法がつけられたり。

20°C, イオン強度0.1における銅(II)およびインジウム(III)のEDTAキレートの生成定数(K_{MY})の対数はそれぞれ18.80および24.9である²⁾。pH 4におけるみかけのキレート生成定数(K_H)の対数は銅-EDTAキレートに対して10.36, インジウム-EDTAキレートに対して16.5となる³⁾。

いま, pH 4において, 銅のエチレンジアミンテトラ酢酸キレートにインジウムイオンを加えると,

の反応が右へ進むであろう。もし InY^{-} と Cu^{2+} が700~750 $m\mu$ に光吸収を示さなければ, CuY^{2-} による吸光度の減少を測定することによりインジウムの定量が可能であろうと考えた。このような銅(II)のエチレンジアミンテトラ酢酸キレートの置換を利用した光度定量法はまだ報告されていない。

2 装置および試薬

2.1 装 置

吸光度の測定は日立EPU-2A分光光度計, 1 cm セルを用いて行なった。pHの測定には堀場 Model M-3 pHメーターを使用した。

2.2 試 薬

銅のエチレンジアミンテトラ酢酸キレート(以下Cu-EDTAであらわす)溶液をつぎの二つの方法によって調製した。どちらの場合も同じインジウムの結果を与えた。

(1) 分光分析の電極用の純粋な銅1.4 gを正確にはかりとり, 1:1 硝酸20 mlに溶解した。溶液を蒸発して過剰の酸を除いたのち水約200 mlに溶解した。

別に特級EDTA·2Na·2H₂O (=Na₂H₂Y·2H₂O)を80°Cで乾燥し, 銅と等モル数, すなわち8.202 gを約200 mlの水に溶解した。両溶液を混合し, 希アンモニア水または希塩酸でpHを約4に調節したのち水で正確に1 lにうすめた。この溶液1 mlは10.35 mgのNa₂CuY·4H₂Oに相当する。

(2) 同仁薬化学研究所製Cu-EDTA 10 gを正確にはかりとり, 水に溶解し, 希塩酸または希アンモニア水でpHを約4に調節後水で正確に1 lにうすめた。この溶液1 mlは10.00 mgのNa₂CuY·4H₂Oに相当する。

インジウム標準溶液: 横沢化学 K. K. 製金属インジ

ウム(純度99.95%以上)10.34 gに1:1塩酸を加え, 加熱溶解後水で正確に1 lにうすめた(pH 1.2)。この溶液を, キシレノールオレンジを指示薬として, 標準EDTA溶液で滴定⁴⁾した結果, 1 mlは10.22 mgのインジウムに相当した。

緩衝溶液: 1M酢酸溶液と1M酢酸ナトリウム溶液をいろいろの比で混合して, ちがったpHの溶液をつくった。

3 定量方法

20 mg以下のインジウムを含むわずかに酸性の試料溶液をビーカーにとり, Cu-EDTA溶液10.0 mlを加え, つぎにpH 4.3の1M酢酸塩緩衝溶液2.5 mlを加える。必要ならば希アンモニア水または希塩酸でpHを4.3に調節し, 水で正確に25 mlにうすめる。同様にして試薬ブランクをつくる。1 cmセルを用い, 試料溶液を対照, すなわち吸光度0にして, 740 $m\mu$ における試薬ブランクの吸光度を測定する。

既知量のインジウムを用い, 上と同じように操作して検量線をつくる。

なお, 実験はすべて16~26°Cの室温で行なった。

4 結果および考察

4.1 Cu-EDTAの検量線

EDTAによる銅の光度定量のための諸条件はNielschとBöhlzによって詳しく検討された⁵⁾。それによれば, pH 4.75~6.50でCu-EDTAの吸光度は一定であり, pH 4.75以下では吸光度は徐々に減少する。NielschらによればpH 3.2とpH 5.0における吸光度の比は約1:1.16である。また銅の一定量を取り, EDTAを加えていくと, 1:1のモル比において吸光度は最大となり, それ以上EDTAを加えても吸光度は変わらない。

一般的にいって, EDTAはpHが高くなるとより多くの金属イオンと反応する。したがって, インジウムの場合もできるだけ低いpHで定量することが望ましい。

4.2で述べるように, pH 3.2~5.3でインジウムの検量線は一定であった。参考のために, pH 4.3におけるCu-EDTAの量と740 $m\mu$ における吸光度の関係をFig. 1に示す。この場合水を対照にした。Cu-EDTAの分子吸光係数は91となる。

4.2 pHのインジウムの定量に及ぼす影響

退色(fading)を利用する間接光度定量の方法はReileyとHildebrandによって考察された⁶⁾。著者らもかれらの方法のひとつに従い, 試料溶液を対照, すなわち吸光度を0として, 試薬ブランクの吸光度を測定するこ

Fig. 1 Calibration curve for Cu-EDTA
pH 4.3

とにした。以下、本報告であらわされる吸光度はそのようにして測定されたものである。

インジウム 0, 5, 10, 20 mg をとり, $\text{Na}_2\text{CuY}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 106 mg を加え, pH 3.2, 3.5, 4.0, 4.3, 4.7, 5.3 (どの場合も最終酢酸塩濃度は 0.1M) における吸光度を測定した結果, まったく同一の検量線が得られた。この場合インジウムを含む溶液と試薬ブランクの pH は同じにした。pH 3.2 以下では, 酢酸塩緩衝溶液は適当でないので検討を行なわなかった。

4.3 酢酸塩濃度の影響

インジウム 10 mg と 20 mg をとり, 酢酸塩の濃度は変化させるが pH は 4.3 に一定して, 吸光度の変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。したがって, 酢酸塩の濃度は 0.10M に決めた。

4.4 Cu-EDTA 濃度の影響

インジウム 10 mg と 20 mg をとり, pH 4.3 において Cu-EDTA の濃度を変えて吸光度の変化をみた。 $\text{Na}_2\text{CuY}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が 90, 100, 110, 120 mg の範囲ではまったく同一の検量線が得られた。

4.5 吸光度の時間的变化

インジウム 10 mg と 20 mg をとり, 3 の定量方法に従って得られた吸光度の時間的变化を Fig. 3 に示す。室温 24°C において, 吸光度は少なくとも 3 時間は安定であった。

4.6 インジウムの検量線

3 の定量方法によって得られたインジウムの検量線を Fig. 4 に示す。インジウムの適当な濃度範囲は 5~20

Fig. 2 Effect of acetate concentration
pH 4.3

Fig. 3 Variation of absorbance with time

mg In/25 ml である。検量線からインジウムのみかけの分子吸光係数を求めると -65 となる。

試薬を混合し, 25 ml に希釈後 80°C の水浴中で 10 分間加熱, 室温に冷却して吸光度を測定しても Fig. 4 と同じ検量線が得られた。

インジウム 10.22 mg を用い, 3 の方法の再現性を調べた。10 回定量の結果は, 平均吸光度 0.233, 標準偏差 0.0015, 標準偏差率または変動係数は 0.64% であった。

試薬を加える順序を逆にして, 最初に Cu-EDTA を加え, つぎにインジウムを加えても結果に差は認められなかった。

Fig. 4 Calibration curve for indium
 $\text{Na}_2\text{CuY} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 106.5 mg

Fig. 4 はまたモル比法の実験結果とみることもできる。Fig. 4 において、検量線の折れる点を求めると 26.0 mg In となる。もし (1) 式において反応が完全に右へ進む、すなわちインジウムによる置換が完全に行なわれるならば、理論値は 26.1 mg In である。したがって置換はほとんど完全であるとみなしてよい。

このことはまたつぎの実験によっても確かめられた。すなわち (1) 式の右辺のものの吸光度が左辺のものの反応により生じた生成物の吸光度と等しいという実験である。(1) 式の右辺に対応させるために、インジウム (III) 26.1 mg をとり、それと同じモル数の EDTA を加えてインジウム-EDTA を生成させ、さらに銅 (II) 14.4 mg と緩衝溶液を加えた。この溶液を対照として銅-EDTA 溶液の吸光度を測定して 0.630 の値を得た。この値は Fig. 4, 26.1 mg のインジウムの吸光度 (すなわちインジウム (III) 26.1 mg に銅-EDTA と緩衝溶液を加え、この溶液を対照として銅-EDTA 溶液の吸光度を測定したもので、(1) 式の左辺に相当する) 0.615 と実験誤差内で一致する (容積はどの場合も 25 ml)。

4.7 共存元素の影響

共存元素の影響を Table I に示す。用いた金属塩は主として塩化物、硝酸塩、または硫酸塩である。ビスマス (III)、リン酸塩イオンは沈殿を生じ、妨害する。ジル

コニルイオン ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を使用) は非常に妨害する。みかけのキレート生成定数 (pH 4 における $\log K_H$

Table I Determination of indium in the presence of foreign substances

Ions or compounds added (mg)		In found (mg)
Al(III)	1.0	10.5
	5.0	11.5
Bi(III)	1.0	precipitate
Ca(II)	5.0	10.4
Cd(II)	4.9	10.5
Co(II)	1.0	10.5
	5.0	10.8
Cu(II)	1.0	10.2
	5.0	8.4
Fe(II)	0.10	10.2
	1.0	11.4
Fe(III)	0.10	10.5
	1.0	12.8
Ga(III)	0.078	10.3
	0.78	11.7
Hg(II)	1.0	10.2
	5.0	18.9
La(III)	1.0	10.5
	5.0	12.1
Mg(II)	5.0	10.5
Mn(II)	5.0	10.5
Mo(VI)	5.0	10.1
Ni(II)	1.0	10.5
	5.0	11.0
Pb(II)	1.0	10.4
	5.2	11.9
Sc(III)	1.0	10.3
	5.2	10.5
Sn(II)	0.10	10.0
	1.0	precipitate
Th(IV)	0.10	10.3
	1.0	10.8
Ti(IV)	0.10	10.4
	5.1	precipitate
Tl(I)	1.0	10.2
	5.0	10.5
U(VI)	5.0	10.5
V(V)	1.0	10.1
	5.0	10.0
W(VI)	5.0	10.0
Y(III)	0.10	10.0
	1.0	10.4
Zn(II)	0.10	10.2
	1.0	10.5
Zr(IV)	0.10	11.2
	1.0	11.5
F(as NaF)	0.50	10.1
	1.0	10.1
	10	7.2
P(as KH_2PO_4)	0.50	precipitate
KCl	1.0 m mol	10.1
KNO_3	1.0 m mol	10.1
Na_2SO_4	1.0 m mol	10.2

In(III) taken = 10.2 mg

は14.7) から考えると²³⁾, スカンジウム(III) は妨害すると予想されるが, 妨害を認めることができなかった。

インジウムと同じ方法でトリウム(IV) の定量を試みたが, pH の影響が大きく, 実際的な定量方法をつくることができなかった。

文 献

- 1) W. Nielsch, G. Böltz: *Z. anal. Chem.*, **143**, 1 (1954).
- 2) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 31 (1960), (南江堂).
- 3) 上野景平: 同上, p. 35.
- 4) J. Kinnunen, B. Wennerstrand: *Chemist-Analyst*, **46**, 92 (1957).
- 5) C. N. Reilly, G. P. Hildebrand: *Anal. Chem.*, **31**, 1763 (1959).

☆

Indirect spectrophotometric determination of indium with copper ethylenediaminetetraacetate.
Hiroshi ONISHI and Hitoshi NAGAI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-

ken)

Copper ethylenediaminetetraacetate shows a light absorption at 700~750 mμ. The molar absorptivity is 91 at pH 4.3. At pH 4, apparent formation constants, log *K*, for CuY²⁻ and InY⁻ are 10.36 and 16.5, respectively, where Y is an ethylenediaminetetraacetate anion. Consequently, the following reaction (replacement or displacement) takes place: $\text{In}^{3+} + \text{CuY}^{2-} \rightleftharpoons \text{InY}^{-} + \text{Cu}^{2+}$. Therefore, indium can be determined by measuring the decrease in absorbance of CuY²⁻ at 740 mμ.

The decrease in absorbance was measured by measuring the absorbance of a reagent blank containing CuY²⁻ alone against a sample solution containing indium. CuY²⁻ was prepared by mixing equal moles of Cu²⁺ and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt. Commercially available copper ethylenediaminetetraacetate also serves the purpose.

At pH 4.3, using 100 mg of Na₂CuY·4H₂O, 5 to 20 mg of indium in 25 ml can be determined with good precision. Apparent molar absorptivity for indium is -65.

(Received Nov. 30, 1963)

回転白金電極を用いるシアン酸塩の電流滴定

池田 早苗, 西田 義郎*

シアン酸塩と硝酸銀の沈殿反応に電流滴定法を適用するために種々検討し, 1% 程度の誤差でシアン酸塩を定量する分析法を確立した。

定量操作は次のとおりである。0.001 F 程度のシアン酸塩を正確にはかりとり, 1 F 硝酸カリウム溶液 10 ml, 1% ゼラチン溶液 2 ml およびメタノール 25 ml を添加し, 試料が炭酸塩を含むときには, さらに 1 F 硝酸バリウム溶液を 10 ml 加えてこれを完全に沈殿させ, 水を加えて全容を 100 ml にしてよく混合し, 5°C 以下に冷却したのち, 0.1 N 硝酸銀標準溶液を滴加しながら, 回転微小白金電極を指示電極, S. C. E. を対極として短絡滴定を行なう。

本報告では, 定量の条件として, 温度, 有機溶媒, 支持電解質, pH ならびに共存塩類の影響などについて検討した。

1 緒 言

シアン酸塩の定量方法として, (1) クロム酸カリウムを指示薬とする銀滴定法¹⁾, (2) 吸着指示薬としてフルオレセインを用いる沈殿滴定法²⁾, (3) シアン酸銀として沈殿分離後, チオシアン酸塩法による銀イオンの定量に基づく定量法¹²⁾, (4) シアン酸塩に硫酸銅(II) とピリジンを反応させ, ジシアナトジピリジン銅(II) 錯体の沈

殿をつくりクロロホルムで抽出し, その中の銅(II) をヨウ素法により間接的に滴定する方法³⁾, (5) 硝酸銀溶液による電位差滴定法⁴⁾, (6) 酸性においてシアン酸を分解し, イオン交換法によってアンモニウムイオンを分離して, ネスラー試薬で発色させ比色する方法⁵⁾, (7) ジシアナトジピリジン銅(II) 錯体のクロロホルム抽出液の青色で比色定量する方法⁶⁾, および (8) 塩酸セミカルバジドによる重量分析法⁷⁾などが報告されている。

しかしながら, (1) および (2) は反応生成物であるシ

* 徳島大学工業短期大学部: 徳島市南常三島町 2 丁目