部分尿素態である。化学分析値と比較すると窒素分およびカリ分はよく一致し、水溶性リン酸分もほぼ一致しているが全リン酸分がかなり少ない。Table III に示す塩類以外の回折ピークが認められるが、これは各種尿素複塩、リン酸二石灰二水塩、リン酸一石灰などと一致せず正体不明である。

M-10 は過リン酸石灰、塩化カリ、アンモニアおよび尿素から、また M-16 はリン酸、硫酸、尿素、アンモニアおよび塩化カリからつくられたものである。この2種の試料中の尿素的回折ピークは、試薬の尿素や肥料用尿素やまた T-15 試料中の尿素的回折ピークとは異なって幅広く高さが低くなっており、ピークの高さから求めた尿素的定量値は M-10 では 8%, M-16 では 5% で著しく低い。試薬や T-15 試料中の尿素的結晶は 50μ 以上の大きさであるが、M-10 および M-16 試料中の尿素的結晶は微細で、ことに M-16 試料中のものは細かく、 $5\sim 10\mu$ 程度である。M-16 では製造過程に尿素はいったん酸液に溶解し、他原料添加と乾燥によってふたたび晶出する。尿素は単に微粉碎しただけではこのようにピークが極端に低く幅広くなることはないので、M-16 の場合は、尿素結晶中に不純物がはいり込んで結晶格子を乱したのではないかと思われる。M-10 試料中の尿素もこれに近い状態であると思われる。

これら両試料中にも尿素複塩の存在ははっきりしない。M-10 中の水溶性リン酸、全窒素や、M-16 中のアンモニア態窒素、塩素などのX線定量値は化学分析値よりかなり低いが、この理由についてはさらに検討を要する。その他の成分では、X線定量値は化学分析値とかな

り近い結果を与えている。

以上の結果から、一部の尿素化成を除いてX線定量値はかなり正確な値を与えていることがわかる。尿素化成についてもさらに検討を加えれば結果は向上するであろう。このような定量的研究によって化学肥料についても、製造過程の諸反応や製品の品質について明らかな知見が得られるようになるであろう。

文 献

- 1) 安藤淳平, 松野清一: 工化, **64**, 81~85 (1961).
- 2) J. Ando, J. P. Smith: *J. Agricultural & Food Chem.*, 投稿中.
- 3) 安藤淳平: 工化, **60**, 535 (1957).
- 4) 安藤淳平, 松野清一, 秋山 堯: 日本化学会第 15 年会講演 (1962).

☆

Quantitative analysis of compounds in mixed fertilizers by X-ray diffraction. Jumpei ANDO and Takashi AKIYAMA (Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Bunkyo-ku, Tokyo)

An X-ray diffraction method is described by which twenty compounds and five solid solutions in various types of mixed fertilizers are identified and their amounts are determined.

The compounds include ammonium, potassium and calcium phosphates, sulfates, chlorides, nitrates and urea. Spinel serves as the internal standard. Relative intensities of characteristic diffraction peaks are presented for the compounds and solid solutions, and the effect of crystallite size and the interference by other compounds are discussed. The method is sufficiently accurate to yield practical informations on the mineralogical composition of mixed fertilizers.

(Received Mar. 18, 1964)

ベンゼン抽出分離-ピロカテコールバイオレット による鉄鋼中のスズの光度定量

田 中 克*

鉄鋼中のスズをヨウ化物としてベンゼンで抽出分離後、ピロカテコールバイオレットを用いて光度定量した。試料を硝酸または塩酸との混酸に溶解し、残余の酸を過塩素酸と加熱して白煙除去する。スズを硫酸 7~9N, ヨウ化ナトリウム約 0.5M 溶液中からベンゼンに抽出, ついで希塩酸中にストリップしたのちこれをピロカテコールバイオレットを用い, pH 3.5~4.0 で発色させ 562 m μ フィルターで光度定量するとき, 鋼中 0.002% (含タングステン鋼中 0.01%) のスズが精度よく定量できる。抽出液中の鉄(III), クロム(VI)は硫酸チタン(III)で還元した。また, リン酸1滴の添加はタングステン酸析出による妨害を抑制することができた。

* 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町

1 緒 言

微量のスズの光度定量において最も重要な点は、すぐれた発色試薬、たとえばジチオール¹⁾、カコテリン²⁾、ヘマトキシリン³⁾、フェニルフルオロン⁴⁾、フラボノール⁵⁾などがあげられるが、いずれによる方法も共存物質による影響を受けやすいので、前もって分離することが必要である。方法として蒸留法²⁾は装置、操作に難点がある。二酸化マンガ共沈法⁶⁾は少量の他元素の随伴を免れない。鉄鋼中のスズを EDTA 共存において水酸化ベリリウムで共沈捕集する方法⁷⁾はかなりすぐれていると思われる。その他 DDTC 塩の抽出光度定量¹⁾、銅またはカドミウムとともに硫化物として捕集する方法¹²⁾も有益と思われる。

著者は鉄鋼中のスズを分離するにあたって、そのヨウ化物をベンゼンに抽出する方法¹³⁾を採用し、希塩酸中に逆抽出したのち、これをピロカテコールバイオレットで発色させる方法を行ない良好な結果を得た。本法によると鉄鋼中 0.002%、含タングステン鋼中 0.01% のスズが 30~40 分で精度よく定量できる。

2 実 験

2.1 試薬および装置

ピロカテコールバイオレット 0.05% 水溶液：ドータイト P V を用い 0.5% 水溶液として保存する。本液は少なくとも 6 箇月は安定で、使用に際し純水で 10 倍に希釈する。

ヨウ化ナトリウム 5M 水溶液 (75 g/100 ml)。

硫酸チタン (III) 水溶液：関東化学製 40% 硫酸チタン (IV) 溶液 150 ml を水で 2 倍に希釈して密せんした 500 ml の試薬びんに移す。亜鉛アマルガムを加え、よくふりまぜてチタン (IV) を還元し、そのまま密せんして保存する。本液の還元価は 1.3~1.4N に相当し、この 1 ml は鉄 (III) の 70~80 mg、クロム (VI) の 24 mg を還元することができる。亜鉛アマルガムは硝酸水銀の硝酸溶液で精製した水銀 2 kg に横沢化学製純亜鉛約 20 g を溶解させた。

スズ標準液：金属スズを濃硫酸に加熱溶解し、約 6N 硫酸を用いて 1 mg/ml とする。使用にあたって希塩酸で適宜希釈した。

ベンゼンその他の試薬はすべて特級品を使用。

pH 測定：東亜電波工業製ガラス電極 pH メーターを使用。

吸光度測定：平間理化研究所製光電比色計、562 mμ フィルター、1 cm セルを使用。

2.2 定量操作

2.2.1 スズの抽出分離 試料(タングステン、モリブデンを含まない炭素鋼、ステンレス鋼など) 約 0.5 g

程度以下を 100 ml のコニカルビーカーにひょう取し、硝酸 (1+1) または塩酸との混酸 (1+1) に溶解したのち、過塩素酸約 10 ml を加えて加熱し十分に白煙を発生させて硝酸を除去する。冷却後硫酸 (1+2) 15 ml を加えて溶解し、これに硫酸チタン (III) をその呈色が認められるまで滴下して鉄 (III)、クロム (VI) を還元する。分液ロートに移し、硫酸 (1+2) 約 10 ml を用いてビーカー内容物を全部分液ロートに洗い移す。ヨウ化ナトリウム 3 ml、ついでベンゼンを正確に 10 ml 入れ、2 分間よくふりまぜてスズを抽出する。両相分離後、下部の水相を捨て、ベンゼン相中に乾いたピペット* をそう入れ、正確に 5 ml を分取して別の小型分液ロートに移し、希塩酸 (0.5~1N 程度) 数 ml を用い 20~30 秒間ふりまぜてスズを逆抽出し、さらに数 ml の希塩酸で分液ロート内を洗い、これらの液を合わせてスズの定量に供する。

含タングステン、含モリブデン鋼では 0.1 g 前後 (タングステン 20 mg 以下) をひょう取し、リン酸 (85%) 1 滴を含む混酸 (塩酸 1 + 硝酸 1) に溶解、過塩素酸数 ml を加えて加熱し白煙を発生させて硝酸を除去する。冷却後、水約 10 ml を入れ加温して内容物を溶解する。なお、ケイ酸以外の不溶物が見られる場合には EDTA 0.1~0.2 g を加える。ついで硫酸チタン (III) を滴下して鉄 (III)、クロム (VI) を還元したのち分液ロートに移し、硫酸 (1+1) 約 10 ml を用いてビーカー内容物を全部分液ロートに移す。これにヨウ化ナトリウム 2 ml を添加し、前記によってスズの抽出およびストリップを行なう。

2.2.2 ピロカテコールバイオレットによる発色定量

ストリップして得たスズの塩酸溶液から 50 μg 以下を 50 ml のビーカーにとり、少し加温して混入してきたベンゼンを揮散させ水で液量を約 15 ml とする。冷却後ピロカテコールバイオレット 1 ml、酢酸ナトリウム 0.2~0.5 g を添加して溶解させたのち希アンモニア水 (1+10) を滴下して pH メーターを用いて pH を 3.5~4.0 に調節する。ただちに 25 ml メスフラスコに移し、少量の水で電極およびビーカーを洗い、メスフラスコに入れて液量を 25 ml とする。かるくふりまぜて数分後、前記と同じ濃度、ほぼ同じ pH のピロカテコールバイオレットを対比液として 562 mμ フィルターで吸光度を測定し、検量線よりスズ量を求める。

検量線は標準液よりスズ 0~50 μg をとり、上記と同様に発色させてつくる。これを Fig. 1 に示す。

* ガラス壁に水滴がついていると、この部分にスズがストリップされて加水分解する。

Fig. 1 Calibration curve for Sn

0.05% PV aq. 1ml; pH 3.5; 562m μ filter,
1 cm cell; Reagent blank as reference

3 定量法の検討

3.1 スズの抽出率

著者はさきにヨウ化カリウムを含む硫酸溶液中からスズをベンゼンに抽出し、たとえばヨウ化カリウム 0.5M の場合、硫酸 7N 以上で抽出率 99.9% であることを示した¹³⁾。2.2.1 に述べた抽出分離においては水相中に少量の過塩素酸を含むのでヨウ化ナトリウムを使用した。ヨウ化カリウムもナトリウム塩も本質的に差異はないと思われる。鉄鋼中のスズを抽出する条件付近における抽出率を求めて Table I に示す結果を得た。ただし試料として電解鉄を用い、これにスズ 2.08 mg を添加して 2.2.1 に述べた分離操作を行なって抽出後、水相中に残留したスズを再抽出して定量、得られた値から抽出率を計算によって求めた。Table I に見るように、いずれの条件においてもスズはほとんど完全にベンゼン中に抽出されているとみてよい。

Table I Extraction percentages of Sn on the various conditions of extraction

H ₂ SO ₄ (N)	H ₂ SO ₄ (ml)	HClO ₄ (ml)	Fe (mg)	Ti(III) (ml)	5M NaI (ml)	H ₃ PO ₄ (ml)	E (%)
12	25	1~2	0.5	10	3		99.8
"	20	"	"	"	"		"
18	"	"	"	"	2		99.7
"	10	"	0.1	2	"	0.05	99.8

なお、本抽出系において水相に含まれる鉄、チタン、過塩素酸の存在は、同じ濃度の硫酸だけの溶液中から抽出する場合よりも抽出性をよくするのに効果があると考えられる。事実過塩素酸はきわめて有効で、Gilbertら¹⁴⁾はこの酸の 1.5M、ヨウ化ナトリウム 0.5M、過塩素酸ナトリウム 3M からなる溶液中から定量的にスズの抽出を行なっている。著者が過塩素酸-ヨウ化ナトリウム溶液中から抽出した結果を Fig. 2 に示す。これに見るように、ヨウ化物濃度が同じであっても硫酸中から行なう場合¹³⁾よりも、低濃度の過塩素酸で目的を達することができる。

Fig. 2 Extractability of SnI₄ as functions of HClO₄ and NaI concentrations

—x— 1.0M NaI —o— 0.5M NaI
—△— 0.05M NaI

3.2 ピロカテコールバイオレットによる定量

ピロカテコールバイオレットはスルホフタレイン系染料の一つで、スズ(IV)と反応して赤紫色を呈するので比色定量試薬として使用することができる¹⁵⁾¹⁶⁾。吸収極大は 552 m μ 付近にあり、試薬ブランクを対比液として測定するとき分子吸光係数は 7.9×10^4 ¹⁵⁾ である。呈色は安定で感度が高く、しかも発色操作が簡単である点すぐれているが、ほぼ同様に呈色を示す金属イオンが多いので選択的でない。しかし本抽出分離操作によれば、ほとんどすべての金属からスズを単離することができるので問題とならない(ヒ素¹⁷⁾、ゲルマニウム¹⁸⁾の全部とアンチモン¹⁷⁾の一部が随伴するが、少量ではスズの発色の妨害とならない)。ただ抽出後のベンゼンを分取する際、水相中に多量に存在する鉄、チタン、タングステンなど(これらは強く呈色する)が機械的に混入するおそれがあるので注意が必要である。

3.3 含タングステン鋼に対する考慮

含タングステン鋼をそのまま酸に溶解するとタングステン酸を析出する。このものはスズを強く吸着し、実験した結果 20~30 mg のタングステン共存においては 200~300 μg のスズはほとんど吸着されて定量されなかった。また実際の試料について行なったところ分析値は 40~60% の低値を示した。この事実から含タングステン鋼（おそらく含モリブデン鋼も同様と思われる）では特別な考慮が必要である。

著者は試料の溶解および硫酸 7~9N 溶液中からスズを抽出する条件においてもタングステン酸を析出させない方法を検討した結果、少量のリン酸の共存が有効であることを認めた。少量のリン酸の共存はスズの抽出率に影響を与えないが、主成分である水相中の鉄 (III) などをチタン (III) で還元することによって生じたチタン (IV) が、不溶性のリン酸塩となって抽出操作を不可能にする。したがって存在するタングステン、鉄、チタン、リン酸との間にある程度制約がある。実験の結果、リン酸 1 滴* (0.05 ml) の添加は試料約 0.1 g (タングステンが最高 20% として 20 mg まで) の定量操作を上記の障害をおこさせることなく行なうことができる。また過塩素酸処理後、10 ml の水で溶解させる場合、少量の EDTA を添加するとモリブデン、ジルコニウム、スズなどの加水分解、あるいはリン酸、バナジン酸塩の沈殿を抑制することができる。

4 分析結果および結語

鉄鋼、特殊鋼中のスズを本法によって定量した結果を Table II に示す。再現性はきわめて良好で、分析所要時間は 30~40 分である。

試薬ブランクを検討した結果、硫酸チタン (III) 10 ml 中 4~5 μg 、硝酸、塩酸、過塩素酸のおおの 10 ml 中には検出しなかった。通常 0.01% 以上のスズの定量ではブランクを考慮する必要がない。また特殊鋼では溶解に塩酸と硝酸との混酸を用いたが、Table II にみるように塩化物としてのスズの揮損は無視してよいと考える。

著者の実験室では本法を非鉄金属中の微量のスズについても応用して良好な結果を得ている。また過塩素酸中から抽出分離 (Fig. 2) することも可能であり、ピロカテコールバイオレットによる光度定量法との組み合わせ

* リン酸とタングステン酸とは可溶性のリンタングステン酸をつくる。この組成をかりに $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ とすれば、リン酸 (85%) 0.05 ml は化学量論的に 1740 mg のタングステンと上記化合物を生成しうる。

Table II Determination of Sn in iron and steels

Sample	Taken (g)	Sn added (μg)	Sn found (μg)	Content (%)
Steel B. C. S. 218/1 Sn=0.040%		0.105	39.0	0.037
		0.122	46.5	0.038
		0.109	83.5	0.038
		0.097	36.0	0.037 ^{a)}
		0.144	42.5	0.037 ^{b)}
Steel B. C. S. 239/1 Sn=0.060%		0.090	43.0	0.047
		0.114	53.4	0.047
		0.223	106	0.048
		0.290	244	0.047
Stainless steel		0.593	33.0	0.0056
		0.528	29.0	0.0055
		0.592	55.6	0.0058
W-Steel ^{c)} N. B. S. 50C Sn=0.018%		0.124	20.0	0.016
		0.120	19.0	0.016
		0.104	40.5	0.018
W-Steel ^{d)}		0.116	23.5	0.020
		0.120	26.0	0.021
		0.104	41.5	0.019

a) Dissolved in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$

b) Dissolved in $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$

c) W=18.44%, Mo=0.082%, Cr=4.13%, V=1.16%

d) W=17.78%, Mo=0.52%, Cr=3.22%, V=0.73%

によって、各種試料中の微量のスズに適用できると考える。

終りに、貴重な分析試料を提供してくださった鈴木産業株式会社金属研究所に深謝する。

文 献

- 1) M. F. Worth, J. Pekola: *Anal. Chem.*, **26**, 735 (1954).
- 2) H. Onishi, E. B. Sandell: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 153 (1956).
- 3) 後藤秀弘, 柿田八千代: 金属誌, **16**, 560 (1952); **17**, 220 (1953).
- 4) H. Teiler, L. Gordon: *Anal. Chem.*, **25**, 1182 (1953).
- 5) 石橋雅義, 重松恒信, 井上 泰, 山本勇麓: 本誌, **7**, 473 (1958).
- 6) 岡 好良, 田中玲子: 日化, **81**, 1846 (1960).
- 7) 石原義博, 小室秀夫: 本誌, **12**, 380 (1963).
- 8) 後藤秀弘, 柿田八千代: 金属誌, **17**, 223 (1953).
- 9) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 本誌, **10**, 1335 (1961).
- 10) 若松茂雄: 同上, **11**, 1151 (1962).
- 11) 後藤秀弘, 柿田八千代: 東北大研報, **9A**, 253 (1957).
- 12) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 852 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 13) 田中 克: 本誌, **11**, 332 (1962).
- 14) D. D. Gilbert, E. B. Sandell: *Micro-Chem. J.*, **4**, 491 (1960).
- 15) 田中 克, 山吉勝利: 本誌, **13**, 540 (1964).
- 16) W. J. Ross, J. C. White: *Anal. Chem.*, **33**, 421 (1961).

Photometric determination of tin in iron and steels after extractive separation with benzene.
Katu TANAKA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, Kanazawa-ku, Yokohama)

A method for the microdetermination of tin in iron and steels has been presented, which involves the extractive separation of tin with benzene as its iodide and the photometric determination of tin with pyrocatechol violet (PV).

The recommended procedure is as follows. Dissolve 0.1~0.5 g of a sample in nitric acid or a mixture of nitric and hydrochloric acids, expel the remaining acids by fuming with perchloric acid. Put the residue in a separating funnel with 15~20 ml of sulfuric acid (1:2), add titanium (III) sulfate aqueous solution (obtained by reducing a 20% solution of reagent grade titanium (IV) sulfate with zinc amalgam) to reduce iron (III) and chromium (VI) and 1 ml of sodium

iodide (5M) for each 10 ml of the solution, then extract tin as iodide for 2 minutes with 10 ml of benzene. Pipet 5 ml of the benzene into another separating funnel, back-extract the tin into a suitable volume of 1~2N hydrochloric acid and determine the tin photometrically using PV under the following conditions of color development; 1 ml of 0.05% PV in 25 ml (for 0~50 μ g of tin), pH 3.5~4.0 (acetate-NH₃ buffer) and at 552 m μ or neighboring wavelengths.

The extractability of tin by benzene from a medium of 7~9N sulfuric acid with 0.5M iodide exceeds 99.8%. The reduction of iron (III) and chromium (VI) with titanium (III) sulfate is successful. The PV-tin chelate is sensitive and stable in color. The method can be applicable for 0.002% of tin in ordinary iron and steels only in 30~40 minutes.

(Received Mar. 21, 1964)

焦点クロマトグラフ法の大型化とイオン強度の影響に関する研究

品川 睦明, 柳 忠, 玉井 忠治,
西沢嘉寿成, 尾上 史郎, 池田 健郎*

さきにロ紙片 (2×22 cm) を用いて行なう従来の分析用焦点クロマトグラフ法により, 諸種放射化学的物質分離の有効な実験例を得た。本研究では, 人絹用バルブ・シートを用いて大型化し, 従来のものに比して多量の試料を用いた分離法を確立するため, まず金属イオンの焦点化に及ぼす基礎的因子はいかなるものかを解明することを目的とした。すなわちイオン強度, 電極室の pH の変化, 電位こう配, 錯化剤濃度および通電時間などについて検討した。

それぞれ $10^{-3}M$ の銅イオン, ニッケルイオンの共存溶液より, 銅イオン, ニッケルイオンの分離を行なうにあたり, トリポリリン酸ナトリウムを錯化剤として用いる場合を例にとって検討を加えた。その結果, 試料溶液の帯域のイオン強度を隣接する帯域のそれに比して小にすれば分離に良好な結果を得ることができることを知った。なお錯化剤には, 分離のための至適濃度が存在することが判明した。また錯化剤の濃度こう配のほか, 電位こう配, pH こう配, イオン強度のこう配などの各こう配と焦点化の問題についても知見を得ることができた。

1 緒 言

迅速分析法としての焦点クロマトグラフ法が Schumacher¹⁾ によりはじめて報告されて以来, 品川, 木曾ら^{2)~5)}により分離, 分析に及ぼす基本的因子の検討が行なわれ, 数種の金属イオンが迅速に分離できる条件が明らかにされた。一方, 品川, 大吉^{6) 7)}らにより F. P., アルカリ金属, RI などの分離の可能性が検討された。本

研究では, これらの方法を従来の実験室的なものより規模を大きくし, 比較的多量の試料を用いた場合でも良好な焦点化が得られるための最適の実験条件の確立を目的とした。なお, この問題に対する基礎的因子として, 次のものが考えられる。すなわちイオン強度, 電極室溶液の pH の変化, 電位こう配, 錯化剤の濃度およびそのこう配, 通電時間などが問題となる。本報ではこれらの項目につき検討を行なった。その結果電極室溶液および試料溶液のそれぞれのイオン強度は, 金属イオンの移動距離, 焦点化した焦点幅および金属イオン相互間の分離状

* 大阪大学工学部原子力工学教室: 大阪市都島区東野田町