extracted with MIBK from hydrochloric acid solution and back-extracted with water. This treatment is repeated once more, and water is removed by moderate evaporation. Perchloric acid (60%) 0.3 ml and ammonium thiocyanate solution (50.0%) 5.0 ml are added and diluted with water to exact 25 ml. The oxygen dissolved in an aliquot is removed completely by passing nitrogen gas. This solution is applied to an a. c. polarography under the voltage between -0.55

and -0.85 V against mercury pool and the amount of gallium is determined from the wave height of -0.75 V.

This method is carried out within an absolute error of 0.005%. The time required for an analysis is about 90 min. The 38 elements co-existing commonly in iron and steel scarcely interfere.

(Received May 17, 1965)

炎光光度法による純鉄中の極微量マンガンの定量法*

神森 大彦, 田口 勇, 香山 武夫, 鶴野 建夫**

純鉄中の極微量不純物分析法の研究の一つとしてマンガンの炎光光度法を検討した。著者らが先に報告したように、極微量マンガンの定量法には炎光光度法が最適と思われるが、既報の過塩素酸法ではまだ感度不足であった。そこで、2-テノイルトリフルオロアセトン(以下、TTA と略記)抽出後、有機層を直接噴霧する Johnson らの方法を連用し、酸水素炎を用いて既報の約 10 倍、Johnson らの約 100 倍の感度を有する定量法を確立した。

本法によれば、試料 0.1 g 中の 0.0002~0.0100% のマンガンを実測誤差 0.0001% 以内で、約 70 分間で定量でき、純鉄中の一般 21 元素の共存は約 4 倍量まで無視しうる。

1 ま え が き

純鉄の研究が進むにつれて純鉄中の極微量マンガンの定量法が必要となってきた。一般に微量マンガンを対象とする研究は主として吸光光度法で行なわれているが、著者らが目的とする純鉄や鉄鋼のように共存元素の多い試料を分析するには感度および作業性ともすぐれた呈色試薬および条件は得がたい。著者らは極微量のマンガン定量法に関する一連の研究において、たまたま炎光光度法では共存元素の影響が少ないことを見だし、鉄鋼中のマンガン (0.001~0.050%) の定量法として過塩素酸法を報告した¹⁾。しかし、純鉄中のマンガン含有率はこの方法の定量下限以下の場合もあったので、感度を向上させる必要があった。そこで、炎光光度法では卑近に行なわれている感度向上の試みとして、対象とする元素の錯体を有機層に抽出し、有機層を直接噴霧する方法の連用を検討した。この方法によるマンガン定量の試みはすでに Johnson ら²⁾ と Dean ら³⁾ によって報告されて

いる。Dean ら³⁾の方法はジエチルジチオカルバミン酸-クロロホルム抽出で酸素-アセチレン炎を用いるが炎の安定性が十分でなく、また悪臭のある分解生成物も生じたので、Johnson ら²⁾の TTA-混合ケトン溶媒抽出法を検討することにした。Johnson ら²⁾は試料 0.2~0.5 g 中のマンガン 0.02~1.00% を酸素-アセチレン炎で定量しているが、著者らは既報¹⁾と同様に、酸水素炎を用いて試料 0.1 g 中の 0.0002~0.0100% のマンガンを定量する方法を検討した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) 標準マンガン溶液 (1 μ g Mn/ml): 金属マンガン (キシダ化学製, 99.9%) 1.000 g を硝酸 10 ml で加熱分解し、水で 1000 ml にうすめる。使用時に水で正しく 1000 倍にうすめて調製する。

(2) 脱マンガン純鉄溶液 (20 mg Fe/ml): 純鉄 (キシダ化学製) 4.0 g を塩酸 40 ml と硝酸 10 ml で加熱分解し、過塩素酸 (60%) 30 ml を加えて白煙処理する。放冷後、塩酸 (10+6) 100 ml で分液ロート (容量 300 ml) に移し、メチルイソブチルケトン (以下、MIBK と略記) 100 ml を加えて 1 分間振とうする。静置後、有機層を水 100 ml で 30 秒間逆抽出する。水層

* 純鉄中の極微量不純物分析法の研究 (第3報)。第2報は本誌, 14, 702 (1965)。

** 八幡製鉄株式会社東京研究所: 川崎市井田

を分離したのち、有機層をさらに水 20 ml で 30 秒間洗浄し、洗液は先に分離した水層に合わせる。加熱濃縮し、硝酸 10 ml と過塩素酸 (60%) 30 ml を加えて白煙処理する。塩酸 (10+6) 100 ml を加えて上述の MIBK 抽出および水での逆抽出をくり返し、同様に過塩素酸白煙処理を行なったのち水で 200 ml にうすめる。

(3) 0.005M TTA-混合ケトン溶媒: TTA (同仁薬化製) 0.56 g を MIBK (東京化成製) 166 ml に溶解し、2-オクタノン (東京化成製) で 500 ml にうすめる。

(4) 混合緩衝溶液 (pH 8.5): 2M 塩化アンモニウム溶液 660 ml, 0.1M リン酸二水素カリウム溶液 165 ml および 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 165 ml を混合し、アンモニア水で pH を 8.5 に調節する。

2.2 装置

日立分分光光度計 EPU-2A に炎光用付属装置 H-2 を付属させて使用した。

3 定量法

3.1 定量操作

純鉄中の極微量マンガン (0.0002~0.0100%) の定量操作は次のとおりである。

操作 試料 0.100 g をビーカー (容量 50 ml) にはかりとり、塩酸 (1+1) 5 ml, 硝酸 1 ml および過塩素酸 3 ml で加熱分解し、白煙処理を行なう。放冷後、塩酸 (10+6) 20 ml と少量の水で分液ロート (容量 100 ml) に移し、MIBK 20 ml を加え、約 1 分間振とうして静置する。塩酸層をもとのビーカーに移し、硝酸 1 ml を加えて静かに煮沸濃縮し、過塩素酸白煙処理を行ない、ほぼ乾固する。放冷後、水約 10 ml を用いて分液ロート (容量 50 ml) に移し、1M 酒石酸アンモニウム 5 ml および混合緩衝溶液 (pH 8.5) 8 ml を加えて水で全量を約 25 ml とする。0.005M TTA-混合ケトン溶媒 10 ml を加えて約 1 分間振とうする。静置後、有機層の一部をろ紙でろ過しながら炎光輝度測定用セルにとり、波長 403.3 m μ における炎光輝度を測定する。マンガンの量はあらかじめ作成してある検量線から求める。なお、標準マンガンの溶液 (1 μ g/ml) 10 ml および 0 ml に脱マンガンの純鉄溶液 (20 mg Fe/ml) 5 ml を添加し、ほぼ乾固したのち上述に従って MIBK で除鉄し、マンガンを TTA-混合ケトン溶媒に抽出して、その抽出液で 100 および 0 を合わせる。

3.2 検量線

標準マンガンの溶液 (1 μ g Mn/ml) の 0~10 ml をビーカー (容量 50 ml) にはかりとり、脱マンガンの純鉄溶液 (20 mg Fe/ml) 5 ml を加える。ほぼ乾固したの

ち、塩酸 (10+6) 20 ml と少量の水で分液ロート (容量 100 ml) に移し、以下、前項の操作に従い、MIBK で除鉄し、マンガンを TTA-混合ケトン溶媒に抽出する。有機層を噴霧して炎光輝度を測定する。上述に従って作成した検量線を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Calibration curve
100 adjustment: 10 μ g Mn

4 定量条件の検討

4.1 測定波長

マンガンの測定波長は 403 m μ 付近が一般的である (403.3 m μ ²⁾, 403.4 m μ ²⁾, 405 m μ ²⁾). 3.2 の検量線作成操作に準じ、マンガン 10 μ g で炎光輝度曲線を作成した結果、既報¹⁾と同様、403.3 m μ で極大の炎光輝度が得られた。

4.2 ガス圧およびスリット幅

Johnson ら²⁾は酸素-アセチレン炎を使用しているが、本法では酸素素炎を用いた。酸素圧を 1.0 および 1.2 kg/cm² とし、炎光輝度に対する酸素圧変動の影響を調べた。結果を Fig. 2 に示した。酸素圧の変動は炎光輝度に大きく影響するが、空試験値で 0 合わせを行なえばその影響は少なくなると思われる。本法では酸素圧 1.0 kg/cm² と酸素圧 0.13 kg/cm² を測定条件として選定した。なお、酸素圧変動の影響は酸素圧変動に比較して少ない。スリット幅はマンガン 10 μ g でも十分 100 合わせを行なうことができるように 0.07 mm とした。

4.3 TTA によるマンガンの抽出条件

4.3.1 TTA 濃度 本法では Johnson ら²⁾の 1/

Fig. 2 Effect of gas pressure

O₂: — 1.0 kg/cm², ---- 1.2 kg/cm²,
Mn: (1) 10 μ g, (2) 0 μ g, 0 adjustment: water

100 程度のマンガンの定量を目的としたので, TTA 濃度の再検討を行なった. 結果は Fig. 3 に示すように, TTA-混合ケトン溶媒の TTA 濃度を Johnson ら²⁾の 0.055M から 0.001M まで下げても一定の炎光輝度が得られた. 3・1 の定量条件では安全性を考慮して 0.005 M と定めた.

Fig. 3 Effect of concentration of TTA on extraction of manganese

TTA soln.: 10 ml, Mn: 5 μ g,
100 adjustment: Mn 10 μ g

4・3・2 水素イオン濃度 TTA 抽出時の水素イオン濃度の影響を調べるために, 水溶液の pH を 5 から 9 まで変える実験を行なった. 結果を Fig. 4 に示す. 水溶液の pH が 7.3 から 8.7 まで変化しても一定の炎光輝度が得られる.

Fig. 4 Effect of pH on TTA extraction

Mn: 5 μ g, 100 adjustment: 10 μ g Mn

4・3・3 混合緩衝溶液 (pH 8.5) 量 Johnson ら²⁾の緩衝溶液 (pH 8) の調製法は煩雑であったので, 2・1 (4) に示したように改めたが, 特に問題はなかった. さらに 3・1 の定量操作では MIBK 抽出後, 塩酸層を過塩素酸白煙処理して溶存する MIBK を除去するが, この際, 多少の過塩素酸の残存は避けられない. 過塩素酸が多少残存しても, 抽出時の水素イオン濃度が 4・3・2 に示した領域内にはいるように, 緩衝溶液は Johnson ら²⁾の pH 8 より pH 8.5 に改めたものを使用した. この緩衝溶液添加量の影響を調べるために同溶液を 12 ml まで共存させて検討した. 結果は 10 ml までの共存は炎光輝度にほとんど影響しなかったが, それ以上では多少高い炎光輝度が得られた. 3・1 の定量操作では安全を考慮して 8 ml を添加するように定めた.

4・3・4 振とう時間 TTA-混合ケトン溶媒によるマンガンの抽出速度は大で, 振とう開始後 30 秒間で抽出はほぼ完了することを確認した. 3・1 の定量操作では安全性を考慮して振とう時間を 1 分間とした.

4・4 除鉄法

除鉄を行なわないと, Fig. 5 に示したように共存鉄量が 100 μ g 以上で正誤差を与える. 除鉄法として MIBK 抽出法¹⁰⁾を採用し, 除鉄後のマンガンの回収率を検討した. すなわち, 脱マンガン鉄溶液 (20 mg Fe/ml) 5 ml にマンガンの各種量を添加し, 3・1 の定量操作に従い, MIBK 抽出除鉄を行なった. 同操作を行なわないマンガン 10 μ g および 0 μ g で 100 および 0 合わせをして炎光輝度を測定し, 同じく除鉄操作を行なわないで作成

Fig. 5 Effect of co-existing iron

Mn: 5 μg , 100 adjustment: 10 μg Mn

した検量線を用いてマンガンの回収率を算出した。結果は Table I に示すように、除鉄時にマンガンは多少損失するが、回収率は 93~94% でほぼ一定であった。以上から検量線は全操作をとおして作成し、炎光輝度測定時の 100 および 0 合わせは同じく全操作をとおした 10 μg および 0 μg のマンガン溶液で行なうことにした。

4.5 共存元素

共存元素の影響として純鉄中に通常含まれる 21 元素について共存の影響を調べ、Table II に示した。Table II によると、アルカリ土類金属であるカルシウムとマグネシウムが多少の正誤差を与える程度で、他の元素の共存の影響はマンガンの約 4 倍量まで無視しうる。Johnson ら²⁾ は酒石酸アンモニウム以外にフッ化ナトリウムも共存させて TTA 抽出を行なったが、クロム、コバルトおよびニッケルがマンガンと同量程度共存すると妨害すると報告している。Table II に示したように、選択性が向上する理由は MIBK 除鉄法の併用によるとは考えられない⁶⁾ ので、Johnson ら²⁾ の酸素-アセチレン炎を本法では酸水素炎に変えたためと思われる。著者らがすでに報告した¹⁾ ように、TTA 抽出を行わずに過塩素酸溶液中でマンガンを炎光光度定量する

Table I Recovery of manganese after MIBK extraction

Mn added (μg)	Mn recovered (μg)	Recovery (%)
2.5	2.3 _s	94
5.0	4.6 _s	93
7.5	7.0	93.3
10.0	9.3 _s	93.5

Iron: 0.1 g

ときでも酸水素炎を使用すればクロム、コバルトおよびニッケルは影響しない。なお、カリウムは本法の測定波長付近 (405 m μ) で炎光輝度を有することが知られているが、純鉄中にカリウムは少なく、また 3.1 の定量操作で有機層には抽出されないものと思われる。試薬、特に混合ケトン溶媒中にカリウムが含まれたとしても 3.1 の定量操作ではほとんど影響しない。また、Table II の実験では MIBK 抽出除鉄時に除去されないことが明らかである元素⁶⁾ については、MIBK 除鉄の操作を省略した。

Table II Effect co-existing elements

Element	Element added (μg)	Mn added (μg)	Mn found (μg)	Difference (μg)
Al	20	5.0	5.0	0.0
As†	20	5.0	5.0	0.0
B	20	5.0	5.0	0.0
Ca	20	5.0	5.1	+0.1
Ce	20	5.0	5.0	0.0
Co	20	5.0	5.0	0.0
Cr†	20	5.0	5.0	0.0
Cu	20	5.0	5.0	0.0
Mg	20	5.0	5.1	+0.1
Mo†	20	5.0	5.0	0.0
Nb	20	5.0	5.0	0.0
Ni	20	5.0	5.0	0.0
P	20	5.0	5.0	0.0
Pb	20	5.0	5.0	0.0
Si	20	5.0	5.0	0.0
Sn†	20	5.0	5.0	0.0
Ta	20	5.0	5.0	0.0
Ti	20	5.0	5.0	0.0
V†	20	5.0	5.0	0.0
W	20	5.0	5.0	0.0
Zn	20	5.0	5.0	0.0

† Determined after MIBK extraction

5 実用化

5.1 混合試料の分析

脱マンガン純鉄溶液 (20 mg Fe/ml) 5 ml に標準マンガン溶液の一定量を加えて調製した混合試料中のマンガンを 3.1 の定量操作に従い、Fig. 1 の検量線 で定量した。結果は Table III に示すように良好であ

Table III Determination of manganese in mixed samples

Mn added (μg)	Mn found (μg)
4.0	4.0, 4.0, 4.1, 4.0
8.0	8.1, 8.0, 8.0, 8.1

Iron: 0.1 g

った。

5-2 実際試料の分析

標準試料 BCS No. 260 と所内試料3種中のマンガン
を3・1の定量操作に従い, Fig. 1 の検量線で定量した。
結果は Table IV に示すように良好であった。また,
BCS No. 260 の定量値は標準値とほぼ一致した。

Table IV Determination of manganese in
pure iron

Name of sample	Mn found (%)
BCS No. 260†	0.0041, 0.0040, 0.0041
Sample No. 1	0.0080, 0.0081, 0.0081
" No. 2	0.0006, 0.0006, 0.0007
" No. 3	0.0055, 0.0055, 0.0055

Sample taken : 0.1 g

† Standard value : 0.004 (%)

6 参考 (微量マンガンの定量)

マンガンは純鉄中に比較的多量に存在する元素なの
で, 上記の定量法では定量範囲 (0.0002~0.0100%) を
こえることもある。このマンガンは炎光光度法で定量す
る場合には TTA 抽出操作を省略した次の定量操作²⁾に
よるのが迅速である。この操作によれば試料 0.1 g 中の
0.002~0.100% のマンガンは約 50 分間で定量でき, 共
存元素の影響は約 4 倍量まで無視しうる。

操作 試料 0.100 g をビーカー (容量 50 ml) には
かりとり, 塩酸 (1+1) 5 ml, 硝酸 1 ml および過塩素
酸 (60%) 3 ml で加熱分解し, 白煙処理を行なう。放
冷後, 塩酸 (10+6) 20 ml と少量の水で分液ロート (容
量 100 ml) に移し, MIBK 20 ml を加えて約 1 分間振
とうして静置する。この抽出操作を 2 回くり返したのち
塩酸層をもとのビーカーに移し, 硝酸 1 ml を加えて静
かに煮沸濃縮して過塩素酸白煙処理を行ない, ほぼ乾固
する。放冷後, 過塩素酸 (60%) 13 ml を加えて水でメ
スフラスコ (容量 25 ml) に移し, 水で標線までうすめ
る。その一部を炎光輝度測定用セルにとり, 波長 403.3
m μ における炎光輝度を測定する。マンガンの定量はあ
らかじめ作成してある検量線で行なう。なお標準マン
ガン溶液を用いてマンガン 100 および 0 μ g 相当量に脱
マンガン純鉄溶液から鉄 0.100 g 相当量を添加し, ほぼ乾
固したのち上述に従って MIBK で除鉄し, 過塩素酸溶
液として 100 および 0 を合わせる。炎光輝度の測定条件
は水素圧 0.22 kg/cm², 酸素圧 0.80 kg/cm² およびス
リット幅 0.07 mm である。

7 結 論

(1) 純鉄中の極微量マンガン定量法に炎光光度法を
適用し, マンガンを抽出した有機層を直接, 酸水素炎中
に噴霧して感度の向上をはかり, 既報¹⁾の約 10 倍,
Johnson ら²⁾の約 100 倍の感度を有する定量法を確立
した。

(2) 試料を酸分解後, MIBK 除鉄法で前処理し,
TTA を含む混合ケトン溶媒でマンガンを抽出し, 有機
層中のマンガンの 403.3 m μ における炎光輝度を測定し
て定量する。

(3) 本法の所要時間は約 70 分間で, 試料 0.1 g 中
の 0.0002~0.0100% のマンガンを絶対誤差 0.0001%
以内で定量できる。

(4) 純鉄中の一般 21 元素の共存の影響は約 4 倍量
まで無視しうる。

(1965年4月, 日本金属学会春期大会において講演)

文 献

- 1) 神森大彦, 田口 勇, 鶴野建夫: 日本分析化学会
第 13 年会講演要旨 (1964)。
- 2) D. A. Johnson, P. F. Lott: *Anal. Chem.*,
35, 1705 (1963)。
- 3) J. A. Dean, C. Cain, Jr.: *ibid.*, 29, 530
(1957)。
- 4) J. A. Dean: *Analyst*, 85, 621 (1960)。
- 5) 池田重良: 日化, 78, 913 (1957)。
- 6) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 同上, 79,
1513 (1958)。

☆

Flame photometric determination of micro
amounts of manganese in pure iron. Ōhiko
KAMMORI, Isamu TAGUCHI, Takeo KAYAMA and
Takeo UNO (Tokyo Research Institute, Yawata
Iron & Steel Co., Ltd., Kawasaki)

Flame photometric method has been successfully
adopted to the determination of micro amounts
of manganese (0.0002~0.01%, sample taken 0.1 g)
in pure iron. This determination, scarcely inter-
fered with the co-existing elements, was found
to be more suitable than colorimetric determina-
tion. The sensitivity was much increased by
spraying manganese into oxyhydrogen flame after
a TTA extraction. The recommended procedure
is as follows.

One tenth g of sample is decomposed with the
mixed acids (HCl, HNO₃ and HClO₄) and iron is
removed with a MIBK extraction. Hydrochloric
acid layer is evaporated to almost dryness after
perchloric acid is added. Five ml of 1 M
ammonium tartrate and 8 ml of the mixed buffer
solution (pH 8.5) are added, and the solution is
diluted to 25 ml. Manganese is extracted with
10 ml of 0.005M TTA-mixed ketone (50 v/v % of

2-octanone in MIBK) solution. The organic layer is sprayed into oxyhydrogen flame (O_2 : 1.0 kg/cm², H_2 : 0.13 kg/cm²) and manganese is determined from the intensity at 403.3 m μ .

An analysis was carried out in about 70 min.

within an absolute error of 0.0001%. Twenty μ g of 21 elements commonly found in pure iron hardly interfered when 5 μ g of manganese was determined.

(Received May 27, 1965)

チオマリック酸による銅の吸光光度定量

林 康久*, 原 重雄**, 村木 勇夫*

チオマリック酸 (以下, TMA と略記) によって銅の吸光光度定量を行ない, 銅の 1~30 ppm の範囲でベールの法則に従う直線関係が得られた. すなわち, 銅溶液に TMA 0.6% 溶液 10 ml および硫酸ヒドラジン 1% 溶液 2 ml を加え, 酢酸-酢酸ナトリウムで pH を 5.5 とし, 15 分間放置後, 530 m μ の波長で吸光度を測定する. 硫酸ヒドラジンは銅-TMA 錯体の空気酸化を防ぐために有効である. また, この方法は他の共存元素の妨害を受けず, 銅に対する選択的吸光度定量法と考えられる.

また, 銅-TMA 錯体のモル比は 1:1 であることを見いだした.

1 緒 言

著者らは TMA, β -メルカプトプロピオン酸などのメルカプタンと種々のイオンとの反応を研究し, 分析化学の応用について検討した.

コバルト¹⁾, ビスマス²⁾, 鉛³⁾, タリウム⁴⁾についてはすでに報告した.

銅は TMA と反応し, 弱酸性で赤紫色ないし黄色を呈する可溶性錯体を生成し, 530 m μ に極大吸収を有することを見いだしたので, TMA により銅を吸光光度定量する際の基礎的条件, また錯体の組成, 共存イオンの影響について検討したので報告する.

2 実 験

2.1 試薬および装置

TMA 溶液: TMA (ナショナルアニリンディビジョン発売) を水に溶解して使用した. なお, その濃度はヨウ素標準溶液で滴定して定めた.

銅標準溶液: 大阪工業技術試験所製硫酸銅を水に溶解して使用した.

その他の試薬はすべて試薬特級品を使用した.

吸光度測定: 日立製 EPU-2 型光電分光光度計を使用し, 吸収セルはガラス製内径 10.0 mm のものを使用した.

pH 測定: 堀場製 M-3 型ガラス電極 pH メーターを使用した.

2.2 定量操作

銅標準溶液の適量 (1~30 ppm) を 100 ml のメスフラスコに移し, これに 0.6% TMA 溶液 10 ml を加え, さらに硫酸ヒドラジン 1% 溶液 2 ml および 0.1 M 酢酸-0.1 M 酢酸ナトリウム溶液 10 ml を加え pH を 5.5 に調節し, 水で正しく 100 ml とし, よく混ぜて 15 分間放置後, その一部を 10 mm のセルに移し, 水を対照として 530 m μ で吸光度を測定する.

3 定量条件の検討

3.1 銅-TMA 溶液の吸収曲線

銅は TMA と反応して赤紫色ないし黄色を呈する. この場合定性的ではあるが, 銅量に比して TMA が多い場合黄色となり, また少ない場合に赤紫色を呈する.

このことから銅-TMA 錯体には二つの型が考えられ, この両者とも比較的不安定であって, 時間の経過とともに, その呈色はしだいに退色していく. これは銅-TMA 錯体が空気酸化を受けるためではないかと考えられる. そこでこの空気酸化を防ぎ, 呈色を安定化させるために還元剤の使用について検討した. そこで, ヒドラジンを添加して銅-TMA 溶液の吸収曲線を測定した.

すなわち, 銅 10 ppm の溶液を 2.2 の定量操作に従

* 近畿大学理工学部: 大阪府布施市小若江

** 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市才田町