文 献

- 1) H. Weisz : *Mikrochim. Acta*, **1954**, 140.
- 2) H. Weisz : "Microanalysis by the Ring Oven Technique" (1961), (Pergamon Press, London).
- 3) A. Musil, W. Haas, J. Drabner : *Mikrochim. Acta*, **1962**, 1121.
- 4) F. R. Haba, C. L. Wilson : *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **1963**, 196 ; *Chem. Abstr.*, **58**, 11956 (1963).
- 5) S. D. Biswas, K. N. Munshi, A. K. Dey : *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **1963**, 40 ; *Chem. Abstr.*, **58**, 8395 (1963).
- 6) M. B. Celap, T. J. Janjic, M. Ilic : *Mikrochim. Acta*, **1962**, 504.
- 7) A. F. Farr, A. L. Chaney : *Anal. Chem.*, **33**, 1790 (1961).
- 8) P. V. Penrifoy, M. Nager : *ibid.*, **32**, 1135 (1960).
- 9) T. Meisel, A. Nemeth, L. Erdey : *Mikrochim. Acta*, **1961**, 874.
- 10) C. Huygen : *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **1963**, 6 ; *Chem. Abstr.*, **58**, 10656 (1963).
- 11) H. Balczó, M. Hodós : *Mikrochim. Acta*, **1960**, 267.
- 12) A. Biro : *Magyar Kém Folyóirat.*, **66**, 285 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **54**, 3042 (1960).
- 13) H. Balczó, H. Weisz : *Mikrochim. Acta*, **1957**, 751.
- 14) J.B. Mooney : *Anal. Chem.*, **34**, 1506 (1962).
- 15) H. Weisz, L. J. Ottendorfer : *Mikrochim. Acta*, **1961**, 191.
- 16) H. Weisz, L. J. Ottendorfer : *ibid.*, **1962**, 725.
- 17) H. Mallisa, F. Loley : *Anal. Chim. Acta*, **27**, 381 (1962).
- 18) D. A. Hilton, D. Reed : *Analyst*, **89**, 132 (1964).
- 19) H. Weisz : *Talanta*, **11**, 1041 (1964).

☆

Microdetermination of nickel in nickel-bearing alloys with dimethylglyoxime by the ring oven technique. Yai SHIOBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Kyoiku University, Bunkyo-ku, Tokyo)

The Weisz's ring oven techniques has been applied to the separation, concentration and determination of nickel in several nickel-bearing alloys. The method is rapid, taking about 10 min. to complete an analysis. The average relative error of the method is 1 to 3% when applied to the determination of nickel in Arms-bronze, copper-nickel alloys and German silver. As little as 10 to 20 μg of samples are sufficient for the rapid determination of nickel. The method may also find its use in other fields.

(Received Jan. 19, 1965)

沈殿分離-チオシアン酸アンモニウムによる 鉄鋼中の微量ニオブの光度定量

蔭山 良一，遠藤 芳秀，東森 利安*

鉄鋼中の微量ニオブ定量法として，EDTA で鉄その他の共存元素を陰べいし，ベリリウムをコレクターとしてアンモニアアルカリ性でニオブを沈殿分離し，分離したニオブをチオシアン酸アンモニウム吸光光度法で定量した。

EDTA-ベリリウム分離法でニオブを分離するとき，他元素の陰べい用いる EDTA の過剰量のないときは，ニオブはほとんど定量的に分離できるが，試料中にチタンが共存する場合，チタンもニオブと同様沈殿するので，チタンの共沈をおさえるためやや過剰の EDTA を加える必要がある。この場合，EDTA の過剰量に比例してニオブの収率はわずかながら減少し，10% EDTA 溶液 3ml の過剰でチタン約 5mg を陰べいできるが，ニオブの回収率は約 95% となる。

この分離法の利点はニオブの分離の際，チオシアン酸アンモニウムと着色錯体を生成するモリブデン，タンゲステン，チタンなどを可溶性錯塩とすることができるので，これらの元素が共存してもニオブの定量になんら影響を与えず，特にニオブを含有する特殊鋼に有効である。

* 川崎製鉄株式会社技術研究所：神戸市葺合区脇浜町3丁目

1 はしき

鉄鋼中のニオブ定量法としては種々な方法があるが、その代表的なものは JIS (1963) に採用されているタンニン分離-ピロガロール法であろう。

この方法はニオブ量が比較的多い場合には好結果が得られるが、0.1% 以下のときはタンニンによる分離は定量的でなく、またニオブの呈色剤であるピロガロールも微量のニオブを対象とした場合、若干感度不足である。

鉄鋼中の微量ニオブを対象とした分離法には、Kidman¹⁾ のフェニルアルゾン酸分離法あるいはフッ化物抽出法²⁾ などがあり、いずれも好結果が得られるようであるが、特殊鋼を対象とした場合はモリブデン、タングステン、チタンなどの妨害を受けやすく、これらを含む鋼種については、これらの方法を直接適用することができないようである。

著者らは、鉄鋼中の微量ニオブの分離法として、EDTA で鉄 (III) その他の共存元素を陰べいし、ベリリウムをコレクターとしてアンモニアアルカリ性で微量ニオブを共沈する分離法を試みたところ、陰べいに用いる EDTA 過剰量がほぼ一定であれば、ニオブの回収率もまた定量的であることがわかった。

したがって、本分離操作における基礎的条件を確立し、分離したニオブをチオシアン酸アンモニウム吸光度法で定量したところ、好結果が得られた。

以下、実験の経過を報告する。

2 試薬および装置

(1) ニオブ標準溶液 A: 三津和化学製の金属ニオブ (99.6%) を硫酸水素カリウムで融解し、1.2M 酒石酸溶液でうすめて 20 μg Nb/ml, 5 μg Nb/ml の溶液を調製した。

(2) ニオブ標準溶液 B: 上記 (1) の金属ニオブを硝酸、フッ化水素酸で溶解し、硫酸を加え硫酸白煙発生処理を行なったのち、水でうすめて 200 μg Nb/ml および 50 μg Nb/ml の溶液を調製した。

(3) ベリリウム溶液: 硫酸ベリリウムを水に溶解して、5 mg Be/ml の溶液を調製した。

(4) 10% EDTA 溶液: EDTA-2Na $\cdot$ 2H₂O 100 g を水に溶解して 1 l にした。

(5) 2M 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ (SnCl₂·2H₂O) 112.8 g を塩酸に溶解し、塩酸でうすめて 250 ml にした。

(6) 1.2M 酒石酸溶液, 3M チオシアン酸アンモニウム溶液, アセトン, そのほかの試薬はすべて特級品を用い、水はイオン交換脱塩水を用いた。

(7) 光電光度計: 日立製 FPW-4 型, フィルター S37, 吸収セル 10mm。

(8) pH メーター: 東亜電波製 HM-5 型。

3 分析操作

試料 1 g (ニオブ含量が 0.2% 以上のときは、ニオブ含量が 2 mg 以下になるよう適宜採取する) を 300 ml ビーカーにはかりとり、王水 20 ml を加えて加熱溶解し、過塩素酸 20 ml を加え、引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させながら液量が約 10 ml になるまで濃縮する (試料中にクロムを 50 mg 以上含んでいるときは、過塩素酸白煙発生時に塩化ナトリウムを用いて塩化クロミルとして揮散させる)。冷却後、塩酸 10 ml を加えて塩を溶解し、ベリリウム溶液 (5 mg Be/ml) 2 ml, 10% EDTA 溶液 (EDTA と錯塩を生成する共存元素の当量+約 3 ml) を加え、水でうすめて液量を約 130 ml にする。アンモニア水を加えて約 pH 3 に調節し、約 2 分間煮沸したのち、アンモニア水 15 ml を加えてベリリウム、ニオブの水酸化物沈殿を生成させ、2~3 分間煮沸後、流水中で冷却して約 30 分間放置する。沈殿をろ過し、アンモニア水 (2+100) で 6~7 回洗浄し、さらに水で 2 回洗浄する。沈殿はろ紙とともに白金のつばに移し入れ、約 550°C で灰化したのち、硫酸 (1+1) 0.5 ml, フッ化水素酸 5 ml を加え、加熱して硫酸白煙を発生させる。1.2M 酒石酸溶液を加えて塩を溶解し、50 ml メスフラスコに移し入れ、1.2M 酒石酸溶液でうすめて正確に 50 ml にする。この溶液 5 ml を正確に 50 ml メスフラスコに分取し (ニオブ含量が 0.03% 以下のときは 10 ml 分取する)、1.2M 酒石酸溶液 5 ml, 塩酸 10 ml, 2M 塩化第一スズ溶液 1 ml, 水 5 ml, アセトン 10 ml をこの順序でそれぞれ正確に加え、約 20°C に冷却する。次に 3M チオシアン酸アンモニウム溶液 10 ml を正確に加え、1.2M 酒石酸溶液でうすめて正確に 50 ml にし、よく振り混ぜたのち約 20°C に保ちながら 20 分間放置し、すみやかに波長 385 m μ における吸光度を水を対比液として測定 (吸収セル 10mm) し、あらかじめ作成してある検量線よりニオブ量を求める。

4 実験および考察

Cheng³⁾ は金属とほぼ当量の EDTA が共存している場合の各金属水酸化物沈殿生成と pH の関係について実験し、pH 6.5~10 の領域で沈殿する元素はベリリウム、ニオブ、タンタル、チタン、水銀、銀、スズ、アンチモンなどであると表示している。

したがって、鉄鋼中のニオブの分離に EDTA を陰べい剤に用いれば、大部分の鉄 (III) は EDTA 錯塩となり、そのほか鉄鋼中に含まれるほとんどの元素も同じく可溶性塩となり分離できるものと推察される。

しかし本実験では微量ニオブの定量を対象としているため, 単独でニオブのみを水酸化物として分離することは困難であることが予想されるので, ニオブ沈殿生成時, コレクターとして, 前川らの報告⁴⁾(EDTA 共存下, スズの沈殿生成にコレクターとしてベリリウムを用いている)を参照し, この実験でもベリリウムを用いることにした。

また分離後のニオブの定量には, Levitt, Freund⁵⁾の行なったニオブに対して比較的高感度なチオシアン酸アンモニウムを用いて光度定量することにした。

4.1 ベリリウムをコレクターとしてのニオブの分離

ベリリウムをコレクターとした場合のニオブの共沈効果および EDTA の影響について調べるため, ニオブ標準溶液 B の一定量を取り, ベリリウム溶液 2 ml (Be = 10 mg) および 10% EDTA 溶液の種々の量ならびに塩酸 10 ml, 過塩素酸 10 ml を加えたのち, 水でうすめて液量を約 130 ml にし, アンモニア水で中和後, さらにその過剰 10 ml を加えてベリリウムおよびニオブを沈殿させ, 約 3 分間煮沸後, 3 の操作に準じてニオブを分離し, 1/10 に分液後, チオシアン酸アンモニウムでニオブを定量した場合と, 分離操作を行わずにニオブを直接呈色させた場合と比較して回収率を求めた。

その結果, Table I に示すように EDTA が共存しない場合のニオブはほとんど回収されるが, EDTA の共存量が増加するにしたがって回収率はわずかながら低下する。これは EDTA の過剰により, Nb-EDTA の見かけの安定度が増加し, 沈殿生成を阻害するものと考えられる。しかし EDTA の過剰量がほぼ一定であれば, ニオブの回収率もほとんど一定であった。

次にニオブ標準溶液 B の種々の量を取り, 10% EDTA 溶液 3.5 ml を共存させ, ニオブを分離定量した結果, Table II に示すようにニオブ量が 200 μ g 以下のような

Table I Relation between recoveries of niobium and excess amount of EDTA

10% EDTA added (ml)	Nb added (μ g)	Nb found (μ g)		Recovery (%)	
		(1)	(2)	(1)	(2)
0	400	380	385	95.0	96.3
2.5	"	375	380	93.8	95.0
3.5	"	380	380	95.0	95.0
4.5	"	375	370	93.8	92.5
5.5	"	370	380	92.5	95.0
10.0	"	355	345	88.8	86.3
15.0	"	330	320	82.5	80.0

Filter : S37, Cell width : 10 mm

Table II Recoveries of various amounts of Nb from EDTA solution

Nb added (μ g)	10% EDTA added (ml)	Nb found (μ g)		Recovery (%)	
		(1)	(2)	(1)	(2)
100	3.5	90	94	90.0	94.0
200	"	180	180	90.0	90.0
300	"	285	285	95.0	95.0
400	"	385	375	96.3	93.8
800	"	755	740	94.4	92.5
1200	"	1155	1140	96.3	95.0
1600	"	1503	1503	93.9	93.9
2000	"	1910	1885	95.5	94.3

Filter : S37, Cell width : 10 mm

な場合の収率はわずかながら低くなる傾向があるが, それ以上のものは約 95% の収率でほぼ一定の回収率が得られた。

したがって, 実際試料適用の場合は分離操作を経た検量線を用いる必要がある。

また過剰の EDTA 共存の際, 水酸化ベリリウムの沈殿を煮沸生成させる場合, EDTA の過剰により沈殿を消失することがあった。これは煮沸時 Be-EDTA の見かけの安定度が増加し, 溶解度が増大したものと考えられる。しかしこのような場合でも, 煮沸後冷却すればふたたび沈殿を生成し, 10% EDTA 溶液 3.5 ml 過剰の場合, 煮沸時間は 5 分まで, 沈殿生成時の冷却温度 15~30°C および冷却放置時間 30~90 分の範囲ではニオブの回収はほとんど変わらなかった。

4.2 共存元素の影響

4.2.1 鉄 鉄の影響を調べるため, 電解鉄 1 g およびニオブ標準溶液 B の種々の量をはかりとり, 3 の操作に従って (10% EDTA 溶液 70 ml を添加した。この場合の EDTA 過剰量は約 3.5 ml になる) ニオブを分離

Table III Influence of Fe³⁺ on recoveries of Nb

Fe ³⁺ added (g)	Nb added (μ g)	Nb found (μ g)		Recovery (%)	
		(1)	(2)	(1)	(2)
1.0	50	45	45	90.0	90.0
"	100	90	95	90.0	95.0
"	200	180	185	90.0	92.5
"	300	285	290	95.0	96.7
"	400	385	380	96.3	95.0
"	800	760	750	95.0	93.8
"	1200	1130	1130	94.2	94.2
"	1600	1520	1510	95.0	95.0
"	2000	1890	1890	94.5	94.5

Each solution contained 10% EDTA 70 ml,
Filter : S37, Cell width : 10 mm

定量した結果、鉄 (III) は EDTA によって陰べいされ、鉄を含まない場合 (Table II) と同率のニオブ回収率が得られ、鉄 1g の共存もなら影響のないことがわかった。その結果を Table III に示す。

4.2.2 チタン EDTA-ベリリウムでニオブを分離するとき、同時に沈殿してチオシアン酸アンモニウムで呈色し、ニオブの定量に影響する元素にチタンがある。チタンは EDTA の過剰が共存しないときは定量的に沈殿するが、EDTA の過剰共存により、Ti-EDTA の見かけの安定度を高くし、EDTA により陰べいされると考えらる。3 の操作で分離操作を行なったのちニオブを定量した場合は、Table IV に示すように、10% EDTA 溶液過剰量約 3.5 ml の共存で約 8 mg のチタンを十分陰べいできる。

Table IV Masking of Ti with EDTA on separation of Nb

Ti added (mg)	Fe added (g)	Nb added (μg)	Nb found (μg)	
			(1)	(2)
0	1.0	400	390	385
2	"	"	390	382
4	"	"	382	394
6	"	"	385	399
8	"	"	402	385
10	"	"	461	423

Each solution contained 10% EDTA 70 ml,
Filter: S37, Cell width: 10 mm

4.2.3 モリブデン、タングステン、コバルト 本分離法では、これらの元素はアンモニアあるいは EDTA と可溶性錯塩を生成して沈殿しないが、水酸化ベリリウムの沈殿に随伴したとき、チオシアン酸アンモニウムと呈色錯体をつくるので、その影響について調べた結果、少なくともモリブデン、コバルトはそれぞれ 50 mg、タ

ングステンは 10 mg 共存してもニオブの定量に影響しない。その結果を Table V に示す。

4.2.4 クロム クロムは 3 の操作では過塩素酸でクロム (VI) に酸化され、理論的には EDTA と反応しないが、水酸化ベリリウムでニオブを沈殿させるとき煮沸操作を行なうので、クロム (VI) は溶液中の EDTA で一部還元されてクロム (III) を生成する。このクロム (III) は EDTA の錯塩生成速度が小さいので、アンモニア水で急激に pH を上昇させたとき、水酸化クロムを生ずる場合があり、この沈殿があるところ過速度を小さくし、作業能率上好ましくないので、試料中にクロムが大量に共存するようなときは、クロムをクロム (VI) とし、塩化ナトリウムを添加して塩化クロミルとして揮散させるほうがよい。

しかし、この揮散法は若干操作が繁雑になるので、クロム含量の低い場合には、還元されたクロム (III) を Cr-EDTA 錯塩として、水酸化クロムの沈殿生成を抑制することもできる。

Table VI は、クロム (VI) を EDTA 共存下 pH 3 で加熱し、EDTA で還元されたクロム (III) を Cr-EDTA としてクロムを陰べいする方法により、少なくともクロム 50 mg が共存しても影響のないことを示している。したがって低クロムの試料については、pH 3 で Cr-EDTA の錯塩生成操作を加えれば、いって塩化クロミルの揮散操作を行なう必要はない。

Table VI Influence of Cr on the proposed method

Fe (mg)	Added		Nb found (μg)		Excess amount of 10% EDTA (ml)
	Cr (mg)	Nb (μg)	(1)	(2)	
1000	0	400	392	394	3.3
990	10	"	394	394	4.0
970	30	"	394	388	5.3
950	50	"	390	399	6.6

Each solution contained 10% EDTA 70 ml,
Filter: S37, Cell width: 10 mm

Table V Influence of Mo, Co, W on the proposed method

Fe (mg)	Added				Nb found (μg)	Excess amount of 10% EDTA (ml)
	Co (mg)	Mo (mg)	W (mg)	Nb (μg)		
1000	0	0	0	400	391	3.3
970	30	"	"	"	385	4.7
950	50	"	"	"	380	5.7
970	0	30	"	"	390	3.4
950	"	50	"	"	391	3.5
995	"	0	5	"	390	3.5
990	"	"	10	"	391	3.8

Each solution contained 10% EDTA 70 ml,
Filter: S37, Cell width: 10 mm

4.2.5 共存元素量と EDTA 添加量との関係 本定量法では、クロム (VI)、シリコンは EDTA と結合せず、またモリブデン、タングステンのように原子量の大きい元素が共存する場合は EDTA 添加量を適宜変える必要がある。しかし以上の実験結果より、試料中にこれらの元素およびコバルトが含量で 50 mg 以下共存する場合は、10% EDTA 溶液添加量はひょう取試料全体を鉄としてその当量+約 3 ml でよい。この場合、10% EDTA 過剰量は約 3~5 ml の範囲にある。

4.3 チオシアン酸アンモニウムによるニオブ 呈色条件の検討

本実験は微量のニオブの定量を対象にしているので, 高感度の呈色法が必要であるため, Levitt, Freund⁵⁾が発表したアセトン-水系溶液でニオブをチオシアン錯塩として呈色する方法を用いた。

Levitt, Freund はニオブ呈色時の試薬濃度の影響について, 塩酸, チオシアン酸アンモニウム, アセトンの濃度が高くなるほど, また塩化第一スズの濃度が高くなるほど, ニオブの色調は増加し, 酒石酸, 硫酸水素カリウムはニオブの色調を弱めると報告しており, ニオブ-チオシアン錯塩を安定させる適当な試薬濃度はないようであるので, 著者らも3の操作に示したように, 原報⁵⁾どおりの呈色条件を用いた。

しかしニオブ呈色後, 時間の経過とともに漸次増色する傾向があるので, ニオブ標準溶液Aを用いて直接呈色させ, ニオブ呈色後の経時変化および温度の影響について調べた。

その結果, 経時変化については Fig. 1 に示すようにわずかではあるが漸次増色し, 同一放置時間での空試験値を補正すれば一定の吸光度を示す。

Fig. 1 Effect of standing time on absorbance

① Nb (80 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$) ② Nb (40 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)
③ Nb (0 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)

またニオブ呈色時の温度の影響については, Fig. 2 に示すように, 少なくとも 18~25°C の範囲では影響ない。

Fig. 2 Effect of temperature on absorbance

① Nb (40 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$) ② Nb (0 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$)

Fig. 3 Calibration curve for Nb

① Without separation
② By the proposed method

Table VII Determination of Nb in steel with the proposed method

Sample	Taken (g)	10% EDTA added (ml)	Standard value of Nb (%)	Nb found (%)	Other elements		
B.C.S.277	1.0	70	0.021	{ 0.021 0.020			
B.C.S.276	1.0	70	0.055	{ 0.053 0.056			
B.C.S.271	1.0	70	0.11	{ 0.115 0.114			
N.B.S.101 e	1.0	58	0.013	{ 0.015† 0.015†	Ni 9.5 Co 0.2	Cr 18.0 Mo 0.4	
N.B.S.153	0.5+ {Fe 0.5 g Nb 400 µg}	66	0.04	{ 0.041† 0.042†	Ni 0.2 Co 4.2	Cr 4.2 Mo 8.4	V 2.0 W 1.6
N.B.S.123B	0.2	16	0.75	{ 0.755 0.750	Ni 9 W 0.2	Cr 18.7 Ta 0.2	Mo 0.2

† Cr is removed as CrO_2Cl_2 . Filter: S37, Cell width: 10 mm

4.4 検量線

ニオブ標準溶液Aを用いて直接発色させ、またニオブ標準溶液Bを用いて分離操作を行なって（ただし、10% EDTA 溶液過剰共存量を 3.5 ml にした）作成した検量線の1例を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より明らかなように、分離操作によりわずかではあるが低値を示すので、試料分析の際に用いる検量線は試料と同様に分離操作を行なって作製しなければならない。

4.5 実際試料定量結果

以上の実験結果を基にして、3 の操作法に従って実際試料を定量した結果、Table VII に示すように十分な精度をもって定量できた。

本法によれば、チオシアン酸アンモニウムと呈色錯体を生成するチタン、コバルト、タングステン、モリブデンなどの影響がないので、特に特殊鋼については有効である。

文 献

- 1) L. Kidman: *Metallurgia*, **111**, 153 (1961).
- 2) 石井芳文, 五十崎徳正, 山根照男: 学振 19 委 7470 (1964).
- 3) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, **33**, 783 (1961).
- 4) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 本誌, **10**, 1335

(1961).

- 5) H. Freund, A. E. Levitt: *Anal. Chem.*, **23**, 1813 (1951).

☆

Photometric determination of small amounts of niobium in steel using EDTA-beryllium hydroxide separation and thiocyanate method. Ryoichi KAGEYAMA, Yoshihide ENDO and Toshiyasu TOMORI (Technical Research Laboratory, Kawasaki Steel Co., Fukiai-ku, Kobe)

A method for the micro determination of niobium in iron and steels was presented in which iron and other coexisting elements were masked by EDTA, niobium was separated with beryllium hydroxide as a collector, and it was then determined photometrically by ammonium thiocyanate. In the absence of excessive EDTA for the masking of diverse elements, the precipitation of niobium was quantitative, but a definite excess of EDTA was needed to prevent the coprecipitation of titanium, and this caused a slight lowering of the recovery of niobium. (An excess of 3 ml of 10% EDTA solution masked completely 5 mg Ti, but the recovery of Nb was 95%.)

The method of separation nevertheless has an advantage that Mo, W, and Ti are converted to their soluble complexes which do not react to form their colored thiocyanates. This is especially useful in the analysis of special steels containing niobium.

(Received Jan. 26, 1965)

過酸化水素およびベンジジンによる微量のバナジウムの定量

西 田 宏*

硫酸酸性においてベンジジンを過酸化水素で酸化するときバナジウムが接触作用を示す。すなわち、バナジウムを含む溶液をとり水で 2 ml にうすめ、硫酸 10 ml, 過酸化水素溶液 (3%) 0.50 ml を加えて水冷し、これにベンジジン溶液 0.50 ml を加え沸騰水中で加熱すると黄かっ色に発色し、それからしだいに退色し無色となる。最初の発色は加熱後 4~5 分で最大となり、バナジウム量が多いほど強くなる。また、退色の速度はバナジウム量が多いほど大きくなる。そこで、次の二つの定量法を検討し好結果を得た。(1) 一定の色相まで退色する時間を測定して 0.001~2 μg のバナジウムを定量した。(2) 溶液を 4~5 分間沸騰水中で加熱したのち、ただちに室温まで水冷し、430 m μ における吸光度を測定し 0.002~0.05 μg のバナジウムを定量した。

1 緒 言

硫酸酸性においてジフェニルアミンあるいはジフェニルカルバチドを過酸化水素で酸化するとき、バナジウム

が接触作用を利用した微量のバナジウムの定量法はすでに報告した¹⁾²⁾。同様に、硫酸酸性においてベンジジンを過酸化水素で酸化するときもバナジウムが接触作用を利用を見だし、微量のバナジウムの定量に用い好結果を得た。

* 岩手県工業指導所：盛岡市内丸