Wireless Div., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma-shi, Osaka)

Rapid determination of zinc in grease was investigated by fluorescent X-ray spectrography. Two equal quantities of a sample were weighed out. One was dissolved in dithizone-chloroform solution, and the other in zinc-dithizone-chloroform solution. Two pieces of filter paper were separately soaked in each solution and dried. The amount of zinc in the sample

was calculated from fluorescent X-ray intensities of these filter papers using standard-addition-method.

The method was applied to the analysis of samples containing 0.007 to 0.24% of zinc, and the results were in good agreement with those by chemical method. The time required for an analysis was about forty minutes.

(Received Sept. 5, 1966)

高周波ポーラログラフ法による亜鉛とコバルトまたは ニッケルの同時定量*

古 谷 貞 治**

コバルト、ニッケルと共存する亜鉛の同時定量を目的として、周波数可変高周波ポーラログラフを用い支持塩を臭化テトラメチルアンモニウムとしたときの実験条件について検討を行なった。支持塩濃度 $0.5 M$ のとき亜鉛、コバルト、ニッケルともに 100 kc において最も再現性のよい波を示し、検量線は亜鉛 $5 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-5} M$ 、コバルト、ニッケル $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} M$ の範囲で良好な直線性を示した。 100 kc 、重畳電圧 0.6 V においては 100 倍量のコバルト、ニッケルと共存する亜鉛の定量が可能であり、コバルトは 5 倍量の亜鉛、ニッケルは 10 倍量の亜鉛の存在下で定量可能であった。

1 緒 言

化学肥料の多用、農業のはん用はわが国の農業構造に飛躍的、革命的变化をもたらしたが、一方、たい肥、人ふん尿に代わる化学肥料の施用は微量元素の欠乏化を、農業の散布は特定成分の過剰化という新しい事態をひき起こしている。本研究は農産物中微量成分の変化を追求することを目的とし、まず各成分の定量法を設定しようと試みたものである。

微量亜鉛の定量法としては比色法がすぐれ、ジチゾン法¹⁾、ジコン法²⁾などが利用されているものの、銅、水銀、金、ビスマス、カドミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガンなどの妨害物質除去に時間を要するために電気分析法もまた多く研究されている。亜鉛は種々の支持塩中で可逆性のよいポーラログラムを与えるが、その半波電位は、たとえば $1 M$ 塩化カリウム³⁾ 中では亜鉛の -1.022 V に対しコバルト -1.20 V 、ニッケル -1.1 V 、 $1 M$ 塩化アンモニウム- $1 M$ アンモニア水³⁾ 中では亜鉛 -1.33 V 、コバルト -1.30 V 、ニッケル

-1.10 V というようにきわめて接近しているため、両者との分離定量^{4)~12)} は困難とされている。

著者は亜鉛-ニッケル、亜鉛-コバルトの同時定量を可能にするような支持電解質を種々検討し、臭化テトラメチルアンモニウムが適当であるとの結論を得たので報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

ポーラログラフ：柳本製高周波ポーラログラフ PF-501 型を使用した。この PF-501 型は前型式 PF-500 型を著者の研究室ならびに名古屋工業技術試験所砂原研究室からの希望にこたえて改良した機種である。おもな改良点は PF-500 型の水晶発振器 455 kc 固定に対し、ハートレー型発振器を使用し、高周波重畳電圧周波数を広げたこと、および残余電流の影響を少なくし感度をより高めるため、新たにメカニカルチョッパーを組み込み W ゲート回路としたことである。したがって本機は $50, 100, 250, 500, 1000 \text{ kc}$ の五つの周波数を使用することができる。また感度は高周波のときは増幅器感度 $1/1$ 、記録計感度 $0.04 \mu\text{A}/\text{mm}$ においてペンの振れ幅 1 cm 以内である。く形波のときは従来の $1/2, 0.04$ に対し、増幅器感度 $1/1$ 、記録計感度 $0.04 \sim 0.02 \mu\text{A}/\text{mm}$ まで上げて使用することが可能であるばかりでなく、低支持塩濃度 (0.1

* 食品中の微量成分に関する研究 (第 1 報)

** 九州大学農学部食品分析学教室：福岡市大字箱崎

～0.2 M) で現われる $-0.4 \sim -0.6$ V (水銀池対極) の大きなピークが約 1/10 以下 (著者の比較実験による) まで減少し、この領域すなわち、銅、鉛を低塩濃度下で高感度で定量することができる。しかしながら残念なことに、高周波領域は 500 kc 以外の周波数を使用するときいささか安定性に欠けること、および 500 kc の 6 V を除いて、重量電圧に限度があり、50 kc ではわずか 0.3 V、100 kc では 1 V、250 kc は 4 V、1000 kc で 5 V 程度までしか重量できない弱点がある。

温度調節装置：付属のドロップスタット内蔵の温度調節装置を使用すると PF-500 型ほどはひどくないとはいえ電気的ノイズが避けられないため、早川電気製電子冷却装置 (TEB-10 型) を接続して用いた。

電解びん：付属の柳本製びんは並ガラス製のため、クロム硫酸、硝酸などによる洗浄によって侵され、微量ながらも金属を溶出する懸念があること、封入白金線が細くしかも短いため接触抵抗などによって感度を減ずるだけでなく、各電解ビンごとに測定値が大きく変わることを認めたので、直径 1 mm の白金線を封入したテレックス製の電解びんを新たに作り使用した。

測定条件：水銀池対極

強制滴下 $2 \sim 3$ sec (水銀池内圧 0.4 kg/cm²)

gate $\begin{cases} \text{I} & 2 \sim 7 \\ \text{II} & 3 \sim 7 \end{cases}$

span voltage 2.0 V

温度 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$

除酸素：後述精製窒素ガスを 10 分間通して行なった。

2.2 試薬

水：脱イオン水を鯨島の方法¹³⁾に準じて精製した。すなわち水酸化ナトリウム、過マンガン酸カリウムを加えて蒸留し、続いて硫酸を加えて再蒸留し、留出液をさらに蒸留して用いた。

標準液：亜鉛、ニッケル、コバルトとも市販特級品 (硫酸または硝酸塩) を上記精製水を用いて 3 回再結晶精製して得られた標品を用いて調製した。

臭化テトラメチルアンモニウム：国産特級品はいずれも強いアミン臭を発し、そのポーログラムは -2.0 V (水銀池対極) に大きなピークを示した。このピークはメルクのポーラロ用試薬についても検出され、ニッケルの定量に支障をきたすため次のように精製した。臭化テトラメチルアンモニウム 15 g を 50 ml の精製水に溶かして汙過後、クロロホルム 50 ml を加え、分液漏斗中で 2 分間激しく振とうする。静置後有機層を捨てる。この操作を 5 回くりかえして得られた水層にエチルアルコール 150 ml を加え、冷蔵庫中に 1 夜放置する。生じた結晶を汙別し、さらに 2 回再結晶をくりかえす。アルコール、エーテルで脱水後、真空デシケーター中で乾燥して 11.5 g (収率 76%) の結晶を得た。再結晶にはすべて特級試薬を用いた。

Fig. 1 にメルク製品についての精製前後のポーログラムを示した。完全ではないが -2.0 V のピークは 1/5 に縮小した。上記国産品を同様に精製した場合、ピークは 1/50～1/100 以下に縮小し、残存波高はメルク精製

品と同程度であった。

Fig. 1 Purification of tetramethylammonium bromide (A): Merck's reagent, 0.2M, (B): Purified reagent, 0.2M, 100kc, H.F. volt 1.0V, Amplifier sensitivity 1/2, Recorder sensitivity 0.2 $\mu\text{A}/\text{mm}$

除酸素用窒素ガス：ガスクロマトグラフ用高純度窒素ガスを館の方法¹⁴⁾に準じて、アルカリ性ピロガロールで酸素を除いたのち 5 N 硫酸、精製水を通して精製した。

3 実験および結果

3.1 亜鉛の定量

3.1.1 条件の検討 亜鉛の濃度を $2 \times 10^{-5} \text{M}$ とし、臭化テトラメチルアンモニウムの濃度を 0.1 M から 1 M

Fig. 2 Effect of tetramethylammonium bromide concentrations on the wave height of Zn^{2+}

—●— 50kc, H.F. volt 0.3V, —△— 100kc, H.F. volt 1.0V, —○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —x— 500kc, H.F. volt 5.0V, —▲— 1000kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity 1/2, $\text{Zn}^{2+} : 2 \times 10^{-5} \text{M}$

まで変化させた場合、50 kc (高周波重畳電圧 0.3 V), 100 kc (1.0 V), 250 kc (4.0 V), 500 kc (5.0 V), 1000 kc (5.0 V) における亜鉛の波高は Fig. 2 のように変化した。

Fig. 2 から明らかなように波高は支持塩濃度の増加につれて大きくなるが、その変化の様子は周波数によって異なる。1000 kc ではなだらかな漸増傾向を示し、50 kc と 500 kc では同じような傾向と値を示し、直線に近い変化図を与えた。250 kc と 100 kc では類似の S 字形曲線を示したが、250 kc では支持塩濃度 0.4~0.8 M の間ではほぼ平らとなるのに対し、100 kc では 0.5~0.8 M の間で最小の傾きを示した。

Fig. 3 に塩濃度を 0.5 M および 0.6 M に固定して周波数を変えたときの波高の変化を示した。

Fig. 3 Relationship between the wave height of Zn^{2+} and the high frequencies
—●— 0.5M Tetramethylammonium bromide
—○— 0.6M Tetramethylammonium bromide
H.F. voltage: 50kc=0.3V, 100kc=1.0V, 250kc=4.0V, 500kc=5.0V, 1000kc=5.0V, Amplifier sensitivity 1/2, Zn^{2+} : $2 \times 10^{-6} M$

高周波重畳電圧が 0.3~5.0 V と大きく異なるため厳密な比較のできないことは当然であるが、このような条件下では亜鉛の波高は 100~250kc で最も高く、50, 500, 1000 kc で低い、台形様の変化図を示した。Fig. 2 および Fig. 3 から明らかなように亜鉛の波高は支持塩濃度と周波数の両方の影響を受ける。実際の定量に際しては、支持電解質としてはそのわずかな濃度変化によって波高に影響を及ぼさず、最も高い波高を与えるような濃度が、高周波としては最も鋭敏で同時に一番高い波高を与えるような周波数を選ぶことが望ましい。この見地か

ら Fig. 2 と 3 を検討すると高周波としては 250 kc, 支持塩濃度としては 0.4~0.8 M が、ついで 100 kc で 0.5~0.8 M が最も適当と思われる。

3.1.2 検量線 支持塩として 0.5 M 臭化テトラメチルアンモニウムを用いて亜鉛の検量線を作成し、Fig. 4 の結果を得た。

Fig. 4 Calibration curves of Zn^{2+} in 0.5 M tetramethylammonium bromide

—△— 100kc, H.F. volt 1.0V, —○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —×— 500kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity 1/1

Fig. 4 から明らかなように感度は 100, 250 kc では大差なく、500 kc では 20% 程度低くなった。一方直線性は 100 kc において最も高く、 $5 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-5} M$ におけるばらつきは 2% 以下であった。250 kc においては $5 \times 10^{-6} M$ 以上は 100 kc と同程度またはそれ以上の直線性を示したが、 $4 \times 10^{-6} M$ 以下では 5% 以上もばらつくことがあった。500 kc ではこれと逆に特に $5 \times 10^{-6} M$ 以下の低濃度で良好な再現性、直線性を示したが、高濃度 ($2.3 \times 10^{-5} M$ 以上) では波高と濃度の間に比例関係が成立しなかった。

3.2 コバルトの定量

3.2.1 条件の検討 支持電解質濃度と波高との関係を Fig. 6 に示した。塩濃度の増加による波高の伸びは 250 kc (重畳電圧 4.0 V) で最も大きく臭化テトラメチルアンモニウム 0.5 M で最大波高を示し以後は塩濃度を増すと逆に漸減する傾向を示した。塩濃度の影響は 1000 kc (5.0 V) において最小であった。100 kc (1.0 V),

Fig. 5 H. F. polarogram of Zn^{2+} in 0.5 M tetramethylammonium bromide
100kc, H.F. volt 1.0V, Amplifier sensitivity 1/1,
 $\text{Zn}^{2+} : 1 \times 10^{-5} M$

Fig. 6 Effect of tetramethylammonium bromide concentrations on the wave height of Co^{2+}
—●— 50kc, H.F. volt 0.3V, —△— 100kc, H.F. volt 1.0V,
—○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —×— 500kc, H.F. volt 5.0V,
—▲— 1000kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity 1/5,
 $\text{Co}^{2+} : 2 \times 10^{-4} M$

500 kc (5.0 V), 50 kc (0.3 V) では塩濃度が増加するにつれて波高も高くなり、0.2~1.0 M では 1.0 M で最

大値を記録した。

支持塩濃度 0.5 M および 0.6 M, コバルト濃度 $2 \times 10^{-4} M$ における波高と周波数との関係を Fig. 7 に示し

Fig. 7 Relationship between the wave height of Co^{2+} and the high frequencies

—●— 0.5M Tetramethylammonium bromide
—○— 0.6M Tetramethylammonium bromide
H.F. voltage : 50kc=0.3V, 100kc=1.0V,
250kc=4.0, 500kc=5.0V, 1000kc=5.0V,
Amplifier sensitivity 1/5, $\text{Co}^{2+} : 2 \times 10^{-4} M$

た。Fig. 7 から明らかなように波高は 250 kc において最も高く、続いて 100, 500, 50 kc の順になり、1000 kc で最も低かった。

3.2.2 検量線 支持塩濃度を 0.5 M とし、コバルト濃度を $5 \times 10^{-6} M$ から $1 \times 10^{-4} M$ まで変化させたときの波高と濃度との関係を Fig. 8 に示した。Fig. 8 に明示するように検量線としては 100 kc (高周波重畳電圧 1.0 V) が最もすぐれ、全領域にわたって直線を与えた。250 kc では感度最高にもかかわらず $4 \times 10^{-6} M$ 以下の低濃度領域で比例関係を示さなかった。コバルトのポーログラムならびに波高作図法を Fig. 9 に示した。

3.3 ニッケルの定量

3.3.1 条件の検討 Fig. 10 に示したように支持塩濃度はニッケルの波高に強い影響を与える。波高は一方向的に増大する傾向を示し、垂鉛の 250, 100 kc の場合に見られたような“肩”は現われなかった。

周波数と波高との関係を Fig. 11 に示した。塩濃度

Fig. 8 Calibration curves of Co^{2+} in $0.5 M$ tetramethylammonium bromide

—△— 100kc, H.F. volt 1.0V, —○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —x— 500kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity $1/2$

Fig. 9 H. F. polarogram of Co^{2+} in $0.5 M$ tetramethylammonium bromide

100kc, H.F. volt 1.0V, Amplifier sensitivity $1/2$, $\text{Co}^{2+} : 8 \times 10^{-4} M$

0.5M と 0.6M におけるニッケルの波高順位は $250 \text{ kc} > 100 \text{ kc} > 50 \text{ kc} > 500 \text{ kc} > 1000 \text{ kc}$ であった。0.6M 以上の高塩濃度になると支持塩中の不純物 ($E_{1/2} = -2.0 \text{ V}$,

Fig. 10 Effect of tetramethylammonium bromide concentrations on the wave height of Ni^{2+}

—●— 50kc, H.F. volt 0.3V, —△— 100kc, H.F. volt 1.0V, —○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —x— 500kc, H.F. volt 5.0V, —▲— 1000kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity $1/5$, $\text{Ni}^{2+} : 2 \times 10^{-4} M$

Fig. 11 Relationship between the wave height of Ni^{2+} and the high frequencies

—●— $0.5 M$ Tetramethylammonium bromide
—○— $0.6 M$ Tetramethylammonium bromide
H.F. voltage : 50kc=0.3V, 100kc=1.0V, 250kc=4.0V, 500kc=5.0V, 1000kc=5.0V, Amplifier sensitivity $1/5$, $\text{Ni}^{2+} : 2 \times 10^{-4} M$

Fig. 1 参照) を無視しえなくなる。このノイズは 250 kc において最も大きく、しかも塩濃度に比例するため 0.8 M 以上ではその立ち上がり電位がニッケルの頂点電位 ($E_{1/2} = -1.62$ V, 水銀池対極) と重なるようになり、電位のずれ——1 M 濃度液中では -0.08 V ずれて $E_{1/2} = -1.7$ V となる——を生ずるばかりでなく、陰電位側の谷 {Fig. 13, (b)} が極度に浅くなるという好ましくない結果を示した。したがって、ニッケルの定量にはいっそう純度の高い支持塩を使用することが望ましい。

3.3.2 検量線 臭化テトラメチルアンモニウムの濃度を 0.5 M とし、ニッケルの濃度を 5×10^{-6} M から 1×10^{-4} M まで変化させ Fig. 12 の結果を得た。検量線

Fig. 12 Calibration curves of Ni^{2+} in 0.5 M tetramethylammonium bromide

—△— 100kc, H.F. volt 1.0V, —○— 250kc, H.F. volt 4.0V, —×— 500kc, H.F. volt 5.0V, Amplifier sensitivity 1/2

のこう配は 250 kc (重畳電圧 4.0 V) で最大値を示したが、再現性に欠け、くりかえし実験による各点のばらつきは最高 10% にも及び、検量線として好ましくないことを示した。100 kc と 500 kc ではともにばらつきは 2% をこえることなく良好な比例関係を示した。

3.4 亜鉛、コバルト、ニッケルの分離定量

3.4.1 亜鉛に対するコバルト、ニッケルの影響

一般に重畳電圧が大きくなるほど感度(波高)は高くなるが、分離は逆にわるくなる。Fig. 14 に亜鉛、コバルト、ニッケルの波高に及ぼす重畳電圧の影響を示した。高周波としては 100 kc を用い、塩濃度は 0.5 M とした。

Fig. 13 H. F. polarogram of Ni^{2+} in 0.5 M tetramethylammonium bromide
100kc, H.F. volt 1.0V, Amplifier sensitivity 1/2, $\text{Ni}^{2+} : 5 \times 10^{-6}$ M

亜鉛の波高は 0.6 V までゆるやかに減少し、以後急に落ちるのに対し、コバルトとニッケルでは 0.5 V まで直線的に減少する。したがって、コバルト、ニッケルと共存する亜鉛の定量には重畳電圧 0.6 V が最適と考えられる。

Fig. 14 Effect of H. F. voltages at 100kc on the wave height of Zn^{2+} , Co^{3+} and Ni^{2+}

—△— 2×10^{-5} M Zn^{2+} , —○— 1×10^{-4} M Ni^{2+} , —●— 1×10^{-4} M Co^{3+} , 100kc, Amplifier sensitivity 1/2

亜鉛濃度 $2 \times 10^{-5} M$, 支持塩濃度 $0.5 M$ の検液中に共存するコバルト, ニッケルの濃度を $0 \sim 5 \times 10^{-5} M$ まで変化させたときの亜鉛の波高を求め Table I の結果を得た。測定条件は Fig. 14 の結果に従い 100 kc, 重量電圧 0.6 V とした。Table I から明らかなように 100 倍量までのコバルト, ニッケルの共存は亜鉛の波高に対し少しも影響を及ぼさない。なお本機のこの感度 (100 kc, 0.6 V, 増幅器感度 1/2, 記録計感度 $0.08 \mu A/mm$) での $2 \times 10^{-5} M$ 亜鉛の波高誤差は 8 回のくりかえし実験によると最大 1 mm であった。

Table I Effect of Co^{2+} and Ni^{2+} on the wave height of Zn^{2+}

	Concn. (M)							
	0	5×10^{-5}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	5×10^{-3}
Co^{2+}	6.5	6.5	6.6	6.6	6.5	6.6	6.8	7.6
Ni^{2+}	6.5	6.5	6.5	6.6	6.5	6.5	6.7	7.2

100kc, H.F. volt 0.6V, Amplifier sensitivity 1/2,
Recorder sensitivity $0.08 \mu A/mm$, $Zn^{2+} : 2 \times 10^{-5} M$,
Tetramethylammonium bromide : $0.5 M$

3.4.2 コバルト, ニッケルの定量に及ぼす亜鉛の影響 水銀池を対極とするとき $0.5 M$ 臭化テトラメチルアンモニウム中での亜鉛の正方角のピークの頂点電位は $-0.98 V$, コバルトは $-1.37 V$, ニッケルのそれは $-1.62 V$ である。亜鉛はコバルト, ニッケルにとって前放電物質であるため, 陽電位側の谷は亜鉛波の影響を受けやすく変動するが, 陰電位側の谷 ($Co : -1.6 V$, $Ni : -1.78 V$ 水銀池対極, $0.5 M$ 支持塩) は影響を受けにくい。陽電位側の谷からの波高 a, 陰電位側の谷から頂点までの波高 b, および両者の算術平均 $(a+b)/2$ に対する亜鉛濃度の影響を調べ Table II の結果を得た。

Table II から明らかなように陰電位側から頂点波高を測定した値 b を用いれば, コバルトはモル濃度比 1 : 5 すなわち 5 倍量の亜鉛の存在下に定量を行なうことが

Fig. 15 H. F. polarogram of Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} in $0.5 M$ tetramethylammonium bromide

100kc, H. F. volt 0.6V, Amplifier sensitivity 1/1, $Zn^{2+} : 2 \times 10^{-5} M$, Co^{2+} , $Ni^{2+} : 1 \times 10^{-4} M$

できる。一方, ニッケル波はコバルト波よりも陰電位側に現われるため亜鉛の影響がより少なく, 10 倍量の亜鉛と共存する場合でも定量可能である。

Fig. 15 は支持塩濃度 $0.5 M$, 復極剤濃度を亜鉛 $2 \times 10^{-5} M$, コバルト $1 \times 10^{-4} M$, ニッケル $1 \times 10^{-4} M$ としたときの $-0.7 \sim -1.8 V$ のポーログラムである。周波数は 100 kc, 重量電圧は $0.6 V$ である。Fig. 15 からわかるように亜鉛とコバルト, 亜鉛とニッケルの同時定量は可能であるが, コバルトとニッケルの分離定量にはさらに条件の検討が必要である。

Table II Effect of Zn^{2+} on the wave heights of Co^{2+} and Ni^{2+}

		Zn^{2+} added (M)							
		0	1×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	7.5×10^{-4}	1×10^{-3}
Co^{2+}	b	7.8	7.8	7.8	7.7	7.7	7.7	7.5	6.5
	a	7.8	7.2	6.2	5.3	4.4	3.5	2.8	1.6
	$(a+b)/2$	7.8	7.5	7.0	6.5	6.1	5.6	5.2	4.1
Ni^{2+}	b	5.1	5.1	5.2	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
	a	7.3	7.3	7.0	7.0	7.1	6.5	5.3	4.9
	$(a+b)/2$	6.2	6.2	6.1	6.1	6.1	5.8	5.2	5.0

100kc, H.F. volt 0.6 V, Amplifier sensitivity 1/2, Recorder sensitivity $0.1 \mu A/mm$, Co^{2+} , $Ni^{2+} : 1 \times 10^{-4} M$
Tetramethylammonium bromide : $0.5 M$

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 626 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 2) 日本分析化学会編: "分析化学便覧", p. 397 (1961), (丸善).
- 3) 機器分析ハンドブック編集委員会編: "機器分析ハンドブック", p. 90 (1965), (技報堂).
- 4) 横須賀 繁, 森川文樹: 本誌, **7**, 512 (1958).
- 5) 瀬戸寿太郎: 同上, **10**, 401 (1961).
- 6) 西村耕一, 今井照男: 同上, **13**, 423 (1964).
- 7) 中村 宏, 上原博義, 丸莊太郎: 同上, **13**, 509 (1964).
- 8) 石井 一, 永長久彦, 青木栄一: 同上, **14**, 149 (1965).
- 9) 熊代 誠, 杉崎満寿雄: 同上, **15**, 496 (1966).
- 10) 斎藤篤義: 日化, **82**, 718 (1961).
- 11) 藤永太郎, 斎藤篤義: "ポーラログラフィー" (化学の領域増刊, 50号), p. 97 (1962), (南江堂).
- 12) 神原富民, 長谷部清訳: "新しいポーラログラフィー", p. 106 (1966), (化学同人).
- 13) 鮫島実三郎: "物理化学実験法", 第12版, p. 141 (1945), (裳華房).

- 14) 館 勇: "ポーラログラフィー", p. 183 (1954), (岩波書店).

☆

Simultaneous determination of zinc and cobalt or nickel by high frequency polarography. (Study of trace elements in food. I.) Sadaji FURUTANI (Laboratory of Food Analysis, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka)

A high frequency polarographic method for simultaneous determination of zinc and cobalt or zinc and nickel has been studied in tetramethylammonium bromide supporting electrolyte. Application of the high frequency of 100 kc among 50 kc, 100 kc, 250 kc, 500 kc and 1000 kc gave a good result, and calibration curves were linear in the range of 5×10^{-7} to $2.6 \times 10^{-5} M$ for zinc, 5×10^{-8} to $1 \times 10^{-4} M$ for cobalt and nickel, respectively. It is possible to determine zinc coexisting with 100 times of cobalt and nickel in 0.5 M supporting electrolyte solution at 100 kc and H. F. voltage 0.6 V. In the case of cobalt and nickel in solution containing zinc, the amounts of zinc must not exceed 10 times of nickel and 5 times of cobalt.

(Received Sept. 6, 1966)

ジアンチピリルメタンを用いるセメントおよび 原料中のチタンの吸光光度定量法*

石 井 一**

ジアンチピリルメタンを用いるチタンの吸光光度定量法につき、これまでにみられる若干の報告に基づいて基礎的な定量条件を総合的に再検討してセメントおよび原料中のチタンの定量方法を確立した。

本法によれば標題試料中の少量ないし微量のチタンを良好な精度と再現性をもって定量することができ、さらに、本法はこれら試料中のチタンの定量法として従来知られている方法に比べかなりすぐれていることがわかった。

1 緒 言

チタンの吸光光度定量法としては過酸化水素¹⁾, チロソ¹⁾, クロモトローブ酸¹⁾, スルホサリチル酸¹⁾, BPA²⁾, カルシクロム³⁾ などを用いる方法があるが、これらの方法は妨害元素が多いためあらかじめ分離を必要としたため、感度が低かったり発色操作が煩雑だったりする欠点がある。しかしながら、標題物質中のチタンの定量方法

としては、これらのなかで最も一般的な方法である過酸化水素を用いる方法が通常用いられており、この場合、標題試料中にあるチタンは少量ないし微量成分であるため、主として感度の低いことが欠点とされており、そのために試料の量を増加したり、吸光度を測定する際のセルに光路長の長いものを使用するなど若干のくふうもみられるが、なお高感度な方法が望まれている。一方、近年 Minin⁴⁾ によりジアンチピリルメタン (以下 DAM と略記) を発色試薬とする方法が報告されるによび、この方法は妨害元素も少なく、高感度であることから、鉄鋼および鉄鉱石⁵⁾, ニッケルおよび鉄合金⁶⁾,

* この研究は小野田セメント株式会社中央研究所において行なったものである。

** 科学技術庁無機材質研究所: 東京都杉並区井草4