で、注意しなければならない。粒度および詰め方については特に問題は生じなかった。

終わりに臨み、本研究に試料の提供ならびにご協力に賜った新日本金属化学株式会社西村新一博士に深く感謝する。

(昭和42年4月、日本化学会第20年会において発表)

文 献

- 1) JIS M 8405 (1965).
- 2) 柴田村治訳：“ランタニドの化学”，p. 30, 84 (1964)，(共立出版)。
- 3) 永井英夫，山崎育子：本誌，**16**, 95 (1967)。
- 4) V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **32**, No. 11, 19A (1960)。
- 5) D. C. Stewart, D. Kato: *ibid.*, **30**, 164 (1958)。
- 6) 柴田雄次：“無機化学全書”，IX-1, p. 195 (1948)，(丸善)。
- 7) 吉田博之：本誌，**13**, 203 (1964)。
- 8) 高野恒雄：同上，**16**, 27 (1967)。
- 9) 堤 健一：化学の領域，増刊，**60**, 85 (1964)。
- 10) 高橋義人，浅田栄一：本誌，**11**, 926 (1962)。
- 11) 木村健二郎：日化，**54**, 213 (1933)。
- 12) E. E. Vainshtein, N. V. Turanskaya: *Zhur. Anal. Khim.*, **4**, 323 (1949); *Chem. Abstr.*, **44**, 3398 (1950)。
- 13) 舟阪 渡，安藤貞一，富田与志郎：化学の領域，増刊，**76**, 35 (1966)。

☆

Determination of lanthanum in rare earth oxide mixtures by X-ray fluorescence. Wataru FUNASAKA, Teiichi ANDO and Yoshiro TOMIDA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi)

Lanthanum in rare earth oxide mixtures was determined by three X-ray fluorescence methods: addition method, direct comparison method, and internal standard method. By the last method with barium as internal standard, lanthanum and cerium could be determined simultaneously with no influence of co-existing thorium.

The results obtained by the above three methods were in good agreement with one another. The validity of the lanthanum contents thus determined was supported by the results of lanthanum oxide addition experiments and of chemical analysis of cerium, as well as by the consideration on the “infinitely diluted state.”

(Received Jan. 27, 1968)

チモールを用いるアンモニア

窒素の光度定量法

橋谷 博，吉田秀世*

1 緒 言

ネスラー法同様インドフェノール系の比色法は古くから用いられており¹⁾，同じ原理に基づく報告は数多くある²⁾。報告されている方法はネスラー法よりも若干感度はよいが，温度の影響などを受けやすく，安定性を欠くうらみがあつた。最近になり Roskam ら³⁾は，チモールを用いる海水中のアンモニア窒素の光度定量法を報告した。この方法は試験管に試料 10 ml をとり，マスキング剤，次亜塩素酸塩，チモール，ふたたび次亜塩素酸塩を順次加えて発色させるものであり，感度はネスラー法より数倍高い。しかしこの報告は海水の分析に関するものが主であり，発色条件についての詳細は示されていない。著者らの検討が終わったころ，那須ら⁴⁾は，同様に Roskam ら³⁾の方法を追試し，陸水中のアンモニア窒素の光度定量法として報告したが，その操作は，発色の際の温度を規制 (25°C±1°C) した以外 Roskam らのものとはほとんど同じであつた。

著者らの検討によれば，この方法では，次亜塩素酸塩添加時および発色時の溶液の pH，次亜塩素酸塩添加よりチモール添加までの時間の影響などを無視できない。確立した方法によれば，5~30°C の範囲で温度の影響はまったくない。

2 試薬および装置

窒素標準溶液：塩化アンモニウム 0.3819 g を水に溶かして 1 l とし，1 ml 中窒素 100 μg を含む溶液をつくった。これを原液とし，適宜希釈して用いた。

炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液 (pH 10)：炭酸水素ナトリウム溶液 (1M) 60 ml と炭酸ナトリウム溶液 (1.5M) 50 ml を混ぜ合わせ，水で 1 l にうすめた。pH メーターを用い，pH を確認しておくことが望ましい。

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素量 0.3%)：市販次亜塩素酸ナトリウム溶液 (10%) 20 ml を No. 5A 濾紙で濾過し，水で 500 ml にうすめた。この溶液の 15 ml をとり，ヨウ化カリウム 2 g，塩酸 5 ml を加え，でん粉を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液 (N/10) で滴定し，有効塩素量を求めた。適宜水でうすめて用い

* 日本原子力研究所原子炉化学部：茨城県那珂郡東海村

たが、冷蔵庫に保存すれば1か月は使用できる。

チモール溶液：チモール 5g をアセトン 50 ml に溶解した。これを使用にさきだち等容の水酸化ナトリウム溶液 (0.9M) と混ぜ合わせて用いた。混合の際発熱するので両溶液はあらかじめ冷却しておくことが望ましい。

pH メーター：堀場 M3 型、ガラス電極。

分光光度計：島津 QR 50 型、1cm ガラスセル。

3 定量操作

アンモニア窒素 3~60 μg を含む弱酸性試料液 (30 ml 以下) を 100 ml ビーカーにとり、フェノールフタレイン溶液 (0.1%) 1 滴を加えたのち、溶液がわずかに微桃色を呈するまで水酸化ナトリウム溶液 (1M) を加える。次に炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液 2 ml を加える (pH は 9.8~10.3 となる)。次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.2 ml を加えてかき混ぜ、20 秒後チモール溶液 2.5 ml を加える (pH は 11.5~11.9 となる)。50 ml メスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめよく振り混ぜる。1 時間放置後ブランクを対照に 660m μ における吸光度を測定し、あらかじめつくった検量線より窒素量を求める。

4 検討および考察

インドフェノール系光度法の発色機構は明確ではないが、チモールを用いた場合次のように 2 段階の反応があるものと推測されている³⁾。

著者らは第1の反応で生ずる三塩化窒素の不安定なことおよび反応に及ぼす pH の影響に留意して検討をすすめた。

4.1 次亜塩素酸塩添加時の pH の影響

窒素 40 μg を含む種々の pH の溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.2 ml を加え、3 の定量操作に準じて発色させた。Fig. 1 に示すように、pH 9.8~10.3 の範囲で一定の吸光度を得た。pH の調節に用いる緩衝液を数種

Fig. 1 Effect of pH of the solution

(1) At the step of adding hypochlorite; (2) After adding thymol soln.

検討してみたが、ホウ酸塩、トリエタノールアミンは発色を妨げるため、リン酸塩はさらに発色の際に pH を上げる (pH 11.7 ± 0.2) ことがむずかしくなることから、用いることができなかった。本法で用いた炭酸塩も若干影響を及ぼすが、用いた範囲では無視できた。あらかじめ指示薬を用いて試料液の pH を 10 前後にしておき、ついで緩衝液 2 ml を加えれば、所定の pH に調節することは容易である。なおフェノールフタレイン溶液は 5 滴程度加えても光度定量の妨害とならない。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量は 0.1~0.7 ml の範囲で吸光度に変化を与えなかった。

4.2 チモールの添加時期

次亜塩素酸塩添加後チモールを加えるまでの時間の影響を、40 μg の窒素につき、3 の定量操作に準じて検討してみた。Fig. 2 に示すように時間の経過とともに吸光度は減少する。Roskam ら³⁾は次亜塩素酸塩を一度に加えるよりもチモール添加前後に二度に分けて加えるほうが好ましいと報告し、那須ら⁴⁾もこれに従っている。これらは第一の反応で生成すると考えられている三塩化窒素が不安定なものであることを示唆している。著者らの検討では、30 秒以内なら吸光度の減少は 3% 以下であり無視することもできる。そこで、振り混ぜながら 20 秒待ち、ついでチモールを加えるようにした。この操作によれば、チモール添加後さらに次亜塩素酸塩を加えても何の効果もなかった。

Fig. 2 Effect of the time interval between the addition of hypochlorite and that of thymol

4.3 チモールの添加量

2で示したチモール溶液を用い、窒素 40 μg につき 3の定量操作に準じてチモール添加量の影響を検討してみた結果、5% 溶液 2.5 ml 以上を加える必要のあることがわかった (Fig. 3)。これは当量の数 100 倍になる。

Roskam ら³⁾はアセトンの増感効果を示唆し、チモールのアルコール溶液を用いながらもアセトンを加えているのに対し、那須ら⁴⁾はアセトンの増感効果はあまりない

Fig. 3 Effect of amount of thymol

† A mixture of the equal volumes of thymol soln. (10% in acetone) and NaOH (0.9M)

いと報告している。本法で、チモールのアセトン溶液の代わりにアルカリ溶液を同量加えた場合の吸光度は前者の約 1/20 であり、明らかに増感効果が認められる。Fig. 3 でチモール溶液添加量 2.5 ml 以上でもなお吸光度の増大が見られるのは、チモール溶液中のアセトンに基づくものであり、試薬溶液 2.5 ml 存在下、これに相当する量のアセトンを加えても同様の結果が得られた。なお、アセトンを加えた場合吸収極大波長は若干長波長側へ移行する。

4.4 発色時の pH の影響

チモール溶液を加えたのちの pH の影響を検討した。

Fig. 1 に示すように、見かけの pH 11.5~11.9 の範囲で吸光度は一定であり、pH 11.3 以下では溶液は白濁した (この溶液はアセトンを約 2.5% 含んでいる)。

このように本法には厳密に pH を規制しなければならない箇所が二つあるが、一定量の緩衝液および試薬溶液を加えるかぎり、pH メーターを用いる必要はない。

4.5 温度の影響

一般にインドフェノール系光度法では温度の影響は大きいと報告されており、那須ら⁴⁾は $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ とし、試料液と並行して既知濃度の窒素を発色させてみることをすすめている。著者らは、液温 5, 10, 20, 30°C で、それぞれ数個ずつの試料液を発色させ、吸光度を比較してみた。その結果 5~ 20°C では吸光度は一定であり、 30°C ではこれらより 5% 程度低い吸光度を得た。これは操作中に増感作用のあるアセトンが失われたためであり、本質的には 5~ 30°C の範囲で温度の影響はまったくないものと考えられる。

4.6 経時変化

反応生成物中のフェノール基はアルカリ性でキノイド形の陰イオンとなり、光や酸素の影響を受けて退色することが予想される。実験によれば、発色後 60 分で吸光度は一定となり、以後暗所にたくわえれば、少なくとも 5 時間は吸光度に変化が認められなかった。暗室で操作して発色させたものについてもまったく同じ結果が得られた。無色メスフラスコにたくわえ、窓ぎわの明るい場所に放置すると退色は激しく、2 日後には溶液は黄かっ色になり、沈殿を生じた。かっ色メスフラスコを用い、暗所にたくわえるかぎり問題はない。

4.7 吸収曲線、検量線、定量精度

発色溶液の吸収極大波長は 660 m μ 付近にあり、一方

から試験液の 600 m μ 以上における吸収は無視しうる。最終液量 50 ml のときの窒素 1 μ g あたりの吸光度は 0.0165, モル吸光係数は 1.16×10^4 であり, ネスラー光度法より 4~5 倍高感度である。

10~50 μ g の窒素につき, 3~4 個ずつ実験日をかえて 3 回, 合計 13 個の回収実験結果を Table I に示す。

本法は, 水蒸気蒸留などで主成分から分離後のアンモニア窒素の光度定量法として, 正確さ, 精度ともじゅうぶん満足すべきものと考ええる。

Table I Recovery test for determining ammonia nitrogen†

N taken (μ g)	N recovered (μ g) (Av. $\pm$ stand. dev.)
10	9.7 $\pm$ 0.5
20	20.5 $\pm$ 0.8
30	30.0 $\pm$ 0.7
40	40.4 $\pm$ 1.1
50	50.1 $\pm$ 1.3

† $n=13$

終わりに, 有益なご教示をいただいた岡山大学理学部 桐米恭二教授に厚く感謝する。

(昭和 42 年 7 月, 本会分析化学討論会において発表)

文 献

- 1) M. P. E. Berthelot : *Rept. Chim. Appl.*, **1859**, 284.
- 2) 森田弥左衛門, 小暮幸全 : 分析機器, **3**, No. 5, 6 (1965).
- 3) R. Th. Roskam, D. de Langen : *Anal. Chim. Acta*, **30**, 56 (1964).
- 4) 那須淑子, 酒井優子 : 日本化学会第 20 年会講演要旨集, p. 366 (1967).

☆

Spectrophotometric determination of ammonia nitrogen using thymol. Hiroshi HASHITANI and Hideyo YOSHIDA (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken)

The sensitive photometric method, using thymol, reported by Roskam and de Langen [*Anal. Chim. Acta*, **30**, 56 (1964)], has been examined, and the following factors were found to be important in this method : (1) The pH of the solution at the step of adding hypochlorite (pH 9.8~10.3), (2) the time interval between the addition of hypochlorite and that of thymol (within 30 seconds), and (3) the pH of the colored solution (pH 11.5~11.9).

The maximum color intensity was attained after 60 minutes and remained constant for at least 5 hours, when the solution was stored in dark place. No effect of temperature was observed in the range of 5~30°C. The absorbance per 1 μ g nitrogen was 0.0165 (molar absorptivity = 1.16×10^4) at 660 m μ by the following established procedure:

Sodium hydroxide solution (1 M) is added to a weakly acidic sample solution (less than 30 ml) containing 3~60 μ g of ammonia nitrogen, to which has been added one drop of phenolphthalein solution (0.1%), until pink color appears, and then 2 ml of sodium bicarbonate (0.06 M)-sodium carbonate (0.075 M) buffer solutions added to adjust the pH to 10. Then, 0.2 ml of sodium hypochlorite solution containing 0.3 % active chlorine is added to the solution. After 20 seconds, 2.5 ml of a freshly prepared mixture of the equal volumes of thymol solution (10% in acetone) and sodium hydroxide solution (0.9 M) is added to it. The resultant solution is transferred to a 50 ml measuring flask, and diluted to the mark with water. After standing for 1 hour in darkness, the absorbance of the colored solution is measured against the blank at 660 m μ .

(Received Feb. 1, 1968)

協同効果を利用した TTA による

コバルト (II) の抽出光度定量

川 本 博*

1 緒 言

テノイルトリフルオルアセトン (TTA) によるコバルト (II) の抽出光度定量法にはアセトン-ベンゼンの混合溶媒を用いる方法がある。しかしこの方法の定量範囲は 0.3~1.2 mg で, 3 価のコバルトイオンに酸化したのち TTA のキシレン溶液に抽出する方法²⁾に比較して感度はよくない。これは 400 m μ 付近でのから試験液の吸収が大きいために, コバルト (II)-TTA 錯体の極大吸収波長を利用できないことに起因している。から試験液の妨害を除くためには低濃度の TTA 溶液でコバルト (II) を抽出する必要がある。そこで著者は TTA によるコバルト (II) の光度定量法の感度を改善する目的で Irving らが報告した協同効果^{3,4)}を用いて検討し, 協同効果を利用すれば低濃度の TTA 溶液でコバルト (II) を定量的に抽出できるとともに定量感度を向上できることを明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

TTA 溶液 : 同仁薬化学製の TTA 22.2 g をベンゼン

* 群馬大学工学部応用化学科 : 群馬県桐生市天神町 1 丁目