この研究によって現在市販されているチタン合金ならびに開発途上の大部分のチタン合金について迅速で正確な定量分析が可能となった。

(1970 年 4 月, 日本金属学会)
(第 66 回講演会において発表)

文 献

- 1) 水野知巳, 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 金属誌, **34**, 476 (1970).
- 2) 松村哲夫, 小谷直美, 工藤 豊, 長谷川信弘, 山下 孝: 本誌, 投稿中.
- 3) J. Sherman: *Spectrochim. Acta*, **7**, 283 (1955).
- 4) 杉本正勝: 本誌, **12**, 475 (1963).
- 5) 足立敏夫, 伊藤六仁: 電気製鋼, **34**, 384 (1963).
- 6) H. J. Beattie, R. M. Brissey: *Anal. Chem.*, **26**, 980 (1954).
- 7) 俣野宣久, 大野勝美, 瀬野英夫: 本誌, **16**, 175 (1967).
- 8) H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, P. D. Zeman: "X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry" (1966), (John Wiley & Sons, Inc.).
- 9) 杉本正勝: 本誌, **11**, 1168 (1962).

☆

X-Ray fluorescent analysis of titanium alloys. (Spectrochemical analysis of titanium and its alloy. IV.) Tetsuo MATSUMURA, Naomi KOTANI and Takeshi GOTO (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Fukiai-ku, Kobe-shi)

The X-ray fluorescent analysis of titanium alloys was investigated for the accurate determination of widely varying concentrations of many alloying elements.

The analytical curves for the elements, aluminum, cobalt, chromium, copper, iron, manganese, tantalum, vanadium and zirconium were found to be linear with a standard deviation of difference of chemical and X-ray results of ± 0.005 to $\pm 0.178\%$ for single measurement at the concentrations of 0.05 to 20.0%. However, discrepancies from the chemical analyses were found for molybdenum, palladium and tin, and were shown to be caused by an interelement effect due to X-ray absorption, which was empirically corrected by means of an equation, by the use of mass absorption coefficient, derived from the fundamental X-ray intensity formula. To establish the analytical curves by this correction procedure, it is not necessary to produce a great number of standards.

The analysis by the method can be accomplished in approximately one-fifth to one-tenth of the time necessary for conventional wet chemical methods.

(Received Apr. 24, 1970)

1,10-フェナントロリンとブロムクレゾールグリーンによる 亜鉛の溶媒抽出吸光光度定量法

坪 内 正 弘*

(1970 年 4 月 24 日受理)

水溶液中に, 1,10-フェナントロリン-亜鉛キレートとブロムクレゾールグリーンが共存するとき, 1,2-ジクロロエタンと振り混ぜると無色のキレート陽イオンとブロムクレゾールグリーンの陰イオンがイオン対となって有機層へ抽出される. このような現象に基づく微量亜鉛の吸光光度定量法を検討した. その結果, pH 7 において抽出し, 試薬ブランクを対照として $416\text{ m}\mu$ で吸光度を測定すれば, 水溶液中の亜鉛濃度が $1 \times 10^{-5}M$ まではベール則に従い, 感度よく亜鉛を定量できることがわかった. 抽出種の組成についても検討し, フェナントロリン-亜鉛キレートとブロムクレゾールグリーンが 1:2 のモル比で抽出されていることを明らかにした. なお, 重金属イオンの共存は定量を妨害する.

1 緒 言

無色の陰イオンを有色の陽イオンとともに有機溶媒に抽出し, 有機層における陽イオンに基因する吸光度を測

定することによって当該陰イオンを定量する方法については多くの報告が見られる。この方法において金属イオンを対象とする場合には適当な錯化剤を加えて錯陰イオンに変える必要がある。しかしこれとは反対に, 有色の陰イオンを使用して無色の陽イオンを抽出し, 当該陽

* 鳥取大学教育学部化学教室: 鳥取市湖山町

イオンを吸光光度定量する方法も可能であると考えられる。本法はこのような原理に基づいて、亜鉛を対象として検討したものである。亜鉛を 1,10-フェナントロリンキレート陽イオンとし、陰イオンにはブロムクレゾールグリーンを、溶媒には 1,2-ジクロロエタンを選んで検討したところ良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置および試薬

分光光度計：島津製 QR-50 型光電分光光度計で、吸収セルは石英製 10 mm のものを使用した。

pH メーター：東亜電波製 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

振り混ぜ器：イワキ製 KM 型を使用した。

1,10-フェナントロリン溶液：1,10-フェナントロリン（和光純薬製，試薬特級）の一定量を 0.05*N* 硫酸に溶かして 0.02*M* 溶液を調製した。

亜鉛標準溶液：硫酸亜鉛の一定量を脱イオン水に溶かし、EDTA で標定して 0.01*M* 溶液を調製した。実験ではこれをさらに希釈して用いた。

ブロムクレゾールグリーン溶液：ブロムクレゾールグリーン（以後 BCG と略記）（和光純薬製，試薬特級）の一定量を 0.01*N* 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 2×10^{-3} *M* 溶液を調製した。

緩衝溶液：リン酸二水素カリウム溶液と希水酸化ナトリウム溶液を混合して pH を調節し、脱イオン水を加えてリン酸塩として 0.5*M* 溶液をつくり使用した。

その他の試薬類：市販の特級品をそのまま使用した。

2.2 標準操作

最終溶液の亜鉛濃度が 1×10^{-5} *M* 以下になるように試料溶液の適当量（または 5×10^{-5} *M* 亜鉛標準溶液の 1~5 ml），フェナントロリン溶液（0.02*M*）の 2 ml，緩衝溶液（pH 7.0）の 5 ml および BCG 溶液（ 2×10^{-3} *M*）の 5 ml を 100 ml 分液漏斗にとり、脱イオン水で約 25 ml に希釈する。1,2-ジクロロエタン 10 ml を加えて 1 分間振り混ぜる。約 5 分間静置後有機層を分離し、約 1 g の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水したのち、脱イオン水または試薬ブランクを対照として 416 mμ で吸光度を測定する。なおこの操作は以下の諸条件を検討した結果、最適条件のもとで定めたものである。

3 結果と考察

3.1 吸収スペクトル

吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。水溶液中に亜鉛が微量存在するときには、BCG は亜鉛が存在しない場合よりもよく抽出されることがわかる。水溶液中には大過剰のフェナントロリンが含まれているから、亜鉛はキレ

ート陽イオンとして存在すると考えられる。また BCG は pH 3.7~5.4 で変色する弱酸型 pH 指示薬であり、pH 7 では陰イオンとして存在すると考えられる。したがってこのとき抽出されるものはフェナントロリン-亜鉛キレート陽イオンと BCG 陰イオンとのイオン対であると推定される。抽出した有機層の極大吸収波長は 416 mμ にあり、この波長は試薬の濃度変化によって変化することはなかった。なお中性水溶液中における BCG の極大吸収波長は 400 mμ と 615 mμ にあった。

Fig. 1 Absorption spectra

1: 8×10^{-5} *M* solution of zinc; 2: Reagent blank;
Reference: H₂O

3.2 pH の影響

抽出に及ぼす pH の影響について検討した結果、pH 6.2~7.2 において最大一定の吸光度が得られた。pH 5 以下になると試薬ブランクの吸光度が高くなり、亜鉛の存在による吸光度の増大もほとんど認められなかった。また pH 8 以上になると吸光度は低下しはじめ、pH 11 では試薬ブランクとの差はほとんど認められなかった。また緩衝溶液の濃度を種々変化させて検討したところ、リン酸塩としての最終濃度が 0.01*M* 以下になると、有機層と水層の分離に長時間を要するが、0.02~0.2*M* の濃度では有機層の吸光度に変化は認められなかった。

3.3 試薬の影響

キレート剤、有色の陰イオンおよび抽出溶媒の組み合わせについて検討した。キレート剤としてエチレンジア

ミン、ジフェニルエチレンジアミン、フェナントロリン、バソフェナントロリン、ビピリジルおよびトリピリジルトリアジンについて、有色陰イオンとして用いた色素はBCG、ブロムフェノールブルー、チモールブルー、ブロムクレゾールパープル、レザズリンおよび2,5-ジニトロフェノールであり、抽出溶媒としてはニトロベンゼン、ジクロルエタン、ベンゼン、モノクロルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、酢酸エチル、イソアミルアルコール、メチルイソブチルケトン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンおよびエーテルについて抽出挙動を検討した。その結果、

(1) エチレンジアミンおよびジフェニルエチレンジアミンを用いた場合には、どの組み合わせにおいても $10^{-5}M$ 程度の亜鉛濃度に対しては、抽出による呈色は見られなかった。

(2) バソフェナントロリンを用いた場合には、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼンおよびエーテルについてはどの色素を用いても呈色は見られず、他の溶媒について抽出による呈色がわずかに認められる程度であった。

(3) 抽出溶媒にイソアミルアルコールを用いると、亜鉛が存在する場合にも存在しない場合にも色素が抽出され、どの組み合わせにおいても定量法としては不十分であった。

(4) 色素としてチモールブルーおよび2,5-ジニトロフェノールを用いた場合には、ニトロベンゼンにのみよく抽出されて黄色を呈した。しかしニトロベンゼンそのものもわずかに黄色を呈しているので吸光度の測定には不十分であると考えられる。

(5) レザズリンを用いた場合もニトロベンゼンにのみ抽出されたが、抽出後30分以内に退色しはじめ、呈色が不安定であった。

(6) キレート剤としてトリピリジルトリアジンを用いると、どの色素と組み合わせても試薬ブランクが高く不適当であった。

(7) ビピリジルよりもフェナントロリンを用いるほうがどの色素に対してもより強い呈色が得られた。

(8) BCG、ブロムクレゾールパープルおよびブロムフェノールブルーは、フェナントロリン、ビピリジルおよびトリピリジルトリアジンなどのキレート剤を用いた場合、ニトロベンゼンに抽出すると青～紫色を呈し、ジクロルエタンに抽出すると黄色を呈した。またそれ以外の溶媒には抽出されなかった。なお、ニトロベンゼンに抽出する場合にはpH 11付近で最大の呈色が得られ、ジクロルエタンには中性付近でよく抽出された。これら

の理由は本実験だけでは明らかではないが、これらの色素は微酸性で黄色、強アルカリ性で青～紫色を呈することから、ジクロルエタンには1価、ニトロベンゼンには2価の陰イオンとしてイオン対を形成して抽出されるのではないかと推定される。

(9) BCG、ブロムフェノールブルーおよびブロムクレゾールパープルのうちで、BCGを用いて抽出した場合が最大の呈色を示した。

(10) BCGとフェナントロリンを用いてニトロベンゼンに抽出する場合には、pH 11において最大の呈色が得られ、その極大吸収波長は635 mμにあるが、ジクロルエタンに抽出した場合に比べて再現性がわるく吸光度も低かった。これは強アルカリ性においてはフェナントロリン-亜鉛キレートが不安定になるためと推定される。以上のことよりBCG-フェナントロリン-ジクロルエタンの組み合わせを用いた。

フェナントロリンおよびBCGの濃度についても検討したところ、亜鉛の最終濃度が $8 \times 10^{-6}M$ の場合、最大一定の吸光度を得るためには、フェナントロリンが $5 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-3}M$ 、BCGが $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}M$ 必要であることがわかった。

3.4 定量に及ぼすその他の条件

抽出液を室温(14~17°C)で放置し、吸光度の変化を調べた結果少なくとも1時間は安定であった。

また振り混ぜ時間は30秒で抽出平衡に達し、5分間振り混ぜても吸光度の変化は認められなかった。

ジクロルエタンの10 mlずつを用いてくりかえし抽出し、有機層の吸光度の変化について検討した。その結果、3回目の抽出液では試薬ブランクとの差は認められなかった。また1回の抽出により約90%の亜鉛が抽出されていると考えられる。

実験は14~17°Cの室温で行なったが、抽出時の温度が26°Cになると、得られた吸光度は16°Cで抽出した場合の1.7%程度低下する傾向がみられた。

BCGの試薬としての安定性についても検討した。BCGを0.01*N*水酸化ナトリウム溶液に溶かし、希釈して毎日吸光度の変化を調べた結果、615 mμ(pH 11における極大吸収波長)における吸光度は2か月間変化なく安定であった。

3.5 検量線

亜鉛標準溶液を用いて検量線を作成した。その結果をFig. 2に示す。 $1 \times 10^{-5}M$ までベール則に従った。

なお、亜鉛濃度 8×10^{-6} で試薬ブランク対照で測定

Fig. 2 Calibration curve

Reference : Reagent blank

した場合の 10 回のくりかえし精度を求めたところ、平均吸光度 0.512 に対して標準偏差は 1.5% であった。

3.6 共存イオンの影響

共存するイオンの影響について検討した。その結果を Table I に示す。陽イオンは硫酸塩、塩化物あるいは酢酸塩として添加し、陰イオンはカリウム塩、ナトリウム塩あるいはアンモニウム塩として添加した。他種イオン

Table I Effect of diverse ions

Ion	Tolerance (M)	Ion	Tolerance (M)
Ag ⁺	1×10^{-7}	Ni ²⁺	1×10^{-7}
Al ³⁺	2×10^{-3}	Pb ²⁺	2×10^{-4}
Bi ³⁺	2×10^{-4}	Sb ³⁺	2×10^{-4}
Ba ²⁺	5×10^{-3}	Sn ⁴⁺	5×10^{-6}
Be ²⁺	5×10^{-3}	Tl ⁺	5×10^{-4}
Ca ²⁺	5×10^{-3}	Th ⁴⁺	5×10^{-4}
Cd ²⁺	2×10^{-7}	Br ⁻	5×10^{-3}
Co ²⁺	2×10^{-7}	CH ₃ COO ⁻	1×10^{-2}
Cr ³⁺	5×10^{-4}	Cl ⁻	1×10^{-2}
Cu ²⁺	2×10^{-7}	CN ⁻	1×10^{-3}
Fe ²⁺	2×10^{-7}	F ⁻	1×10^{-2}
Fe ³⁺	2×10^{-7}	I ⁻	1×10^{-5}
Hg ²⁺	1×10^{-7}	NO ₃ ⁻	5×10^{-4}
Mg ²⁺	5×10^{-3}	SCN ⁻	1×10^{-5}
Mn ²⁺	5×10^{-5}	SO ₄ ²⁻	1×10^{-2}

が存在しない場合、 $8 \times 10^{-6} M$ の亜鉛に対して有機層の吸光度は水を対照にして 0.710 であり、他種イオンの及ぼす影響が吸光度で 0.025 以上にならないような最高濃度をそのイオンの許容量とした。 $10^{-4} M$ 程度以下でも妨害する陽イオンは正誤差を与えるものであり、これらの金属イオンは亜鉛と同様にフェナントロリンとキレート陽イオンを形成して BCG とともに抽出されるものと考えられる。また EDTA を添加しても、フェナントロリンと安定なキレートを生成するために EDTA とは反応せず、したがってマスキングすることはできなかった。一方、ヨウ化物イオンやチオシアン酸イオンは、フェナントロリン-亜鉛キレートが BCG 以外のこれらの共存陰イオンとイオン対を形成して抽出されるために、かなり微量でも負誤差を与える。

3.7 抽出種の組成

亜鉛イオンはそのままでは BCG が存在しても抽出されないで、本法ではキレート陽イオンとなって抽出されるものと考えられる。過剰のフェナントロリンの存在のもとでは、亜鉛：フェナントロリンのモル比が 1 : 3 のキレート陽イオンを生成する²⁾。また連続変化法により亜鉛と BCG の抽出組成比を求めた結果を Fig. 3 に示す。亜鉛と BCG のモル比が 1 : 2 のときに最大の吸光度が得られた。したがって抽出される化学種は $[Zn(フェナントロリン)_3]^{2+} \cdot (BCG)_2^{2-}$ のようなイオン対であると推定される。

Fig. 3 Continuous variation method

$[Zn] + [BCG] = 4 \times 10^{-5} M$; Reference : Reagent blank ;
1 : 416 m μ ; 2 : 450 m μ

4 結 語

亜鉛の吸光光度定量法としてはジチゾン法およびジコン法が知られているが³⁾、本法はこれらの方法とは呈色機構を異にしたものであり、試薬濃度など最適条件の範囲がかなり広い。しかし重金属イオンによって妨害される欠点がある。またキシレノールオレンジ法⁴⁾に比べて 2~3 倍感度が高い。

最後に、有益なご助言を賜った広島大学山本勇麓教授に感謝いたします。

(昭和 45 年 4 月、日本化学
会第 23 年会において発表)

文 献

- 1) 山本勇麓：“比色分析”（基礎分析化学講座，15），p. 102 (1968)（共立出版）。
- 2) I. M. Kolthoff, D. L. Leussing, T. S. Lee: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 390 (1951)。
- 3) E. B. Sandell: “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd Ed., p. 941 (1965), (Interscience Publishers, Inc., New York)。
- 4) 宮島 努：本誌，**13**, 257 (1964)。
- 5) 石原義博，浪花俊一，横倉清治，内田昭二：同

上，**17**, 991 (1968)。

☆

Spectrophotometric determination of zinc by solvent extraction with 1,10-phenanthroline and Bromocresol Green. Masahiro TSUBOUCHI (Faculty of Education, Tottori University, Tottori-shi)

A spectrophotometric method is proposed for the determination of trace amounts of zinc by solvent extraction. This method is based on the formation of an ion-pair complex of 1,10-phenanthroline-zinc chelate cation and bromocresol green anion. The recommended procedure is as follows.

In a separatory funnel, a sample solution containing 3.3~16.4 μg of zinc, 2 ml of 0.02 *M* 1,10-phenanthroline solution, 5 ml of 0.5 *M* phosphate buffer solution (pH 7.0) and 5 ml of 2×10^{-3} *M* Bromocresol Green solution are mixed. This solution is diluted to 25 ml with water, and shaken for 1 min with 10 ml of 1,2-dichloroethane. The absorbance of the organic layer is measured at 416 $m\mu$ against a reagent blank.

A linear relationship is observed between the absorbance and the concentration of zinc ($2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ *M*) in the aqueous solution. The chemical formula of the extracted species is deduced to be $[\text{Zn}-(1,10\text{-phenanthroline})_3]^{2+} \cdot (\text{bromocresol green})_2^{2-}$ from the continuous variation method. Heavy metal ions interfere with the determination.

(Received Apr. 24, 1970)

回転電極法によるランタン，ネオジウムおよびイットリウム 中の微量元素の発光分光分析*

大角 泰章，加藤 明彦，三宅 義造**

(1970 年 4 月 24 日受理)

ランタン，ネオジウムおよびイットリウム酸化物中の希土類元素および一般元素を定量するための溶液発光分光分析法を検討した。試料を塩酸で分解後，セシウムもしくはメチルアルコールを加え，これを再蒸留水で希釈して試料溶液とした。この溶液を回転電極を用いて高圧整流スパーク放電で発光することにより，1~45 ppm 以上の各元素を 16% 以内の変動係数で定量することができた。なお，本研究により，微量元素のスペクトル線強度に及ぼす主成分元素，酸，セシウムおよびメチルアルコールの影響に関して二，三の知見を得た。

* 希土類元素の発光分光分析に関する研究（第 5 報）。第 4 報は Y. Osumi, A. Kato, Y. Miyake: *Z. Anal. Chem.*, **251**, 7 (1970)

** 大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘 1 丁目