える試料の濃度と一致してくる。この第 1~5 フラクシ
ョンの流出液は 5g のシリカゲルカラムにふたたび流せ
ば、鉄は完全に除去されるので、このような方法によっ
て、TBP 抽出相中の鉄と金の分離が可能になってくる。

3 結 言

以上、本研究によって明らかになったことは、TBP
抽出相中の鉄と金の分離には、普通、びんの中にたくわ
えられているシリカゲルをそのまま用い、1M 塩酸で予
備平衡した TBP を流せばよいということである。

これは、鉄と金の TBP 抽出相におけるそれぞれの分
配比が、塩酸の濃度によって異なるため、鉄はシリカゲ
ルに保持されている水の中へ移行し、金は移行しないた
めと思われる。

終わりに、本研究を行なうにあたり、終始ご指導いた
だいた金沢大学理学部木羽敏泰教授、ならびに種々便宜
を取り計らっていただいた同大学分析化学教室のかたが
たに深謝申し上げる。

なお、本研究は昭和 42, 43 年度文部省科学研究助成
補助金(奨励研究)ならびに昭和 41~43 年度石川県奨
励研究金を受け、研究を行なったものである。ここに深
謝の意を表する。

(昭和44年 4 月, 日本化学会第22年会において講演)

文 献

- 1) 大田 稔: 本誌, **16**, 808 (1967).
- 2) 大田 稔: 同上, **15**, 169 (1966).

☆

Separation of gold(III) from iron(III) by passing their TBP solution through a silicagel column. Minoru OTA (Kanazawa Izumigaoka High School, Togashi-machi, Kanazawa-shi)

Both iron and gold can be extracted with TBP from their hydrochloric acid solution and their mutual separation is achieved only by passing their TBP solution through a silicagel column without any back-extraction. The distribution ratio of iron between TBP and HCl is reduced markedly by lowering the acid concentration below 4M but that of gold is not. Their mutual separation is hence carried out as follows: in a glass tube is packed 8g of silicagel, containing, 53.8, 43.9 and 4.9% of water, respectively, and 1 ml of the TBP containing iron as tetrachloroferrate(III) and gold as tetrachloroaurate(III) is poured onto the column. Then the eluent that is pure TBP pre-equilibrated with 1M HCl is flowed down through the column. Iron is retained entirely on the column, whereas gold is eluted down in the first fraction of the effluent.

(Received Dec. 12, 1969)

カルボキシアルセナゾによるトリウムの吸光光度定量

本島 健次, 山本 忠史, 武藤 博, 加藤 義春*

(1969 年 12 月 29 日受理)

カルボキシアルセナゾによるトリウムの光度定量法を確立した。0.3M 硝酸溶液中で、トリウムはカルボキシアルセナゾ錯体をつくり、630 および 675 m μ に吸収極大を示す。675 m μ におけるモル吸光係数は約 3.5×10^4 で、6.0 μ g Th/ml までの範囲でベールの法則に従う。ジルコニウムは妨害するが、10 倍量のウラン、希土類元素は妨害しない。

1 緒 言

2-(2-カルボキシフェニルアゾ)-7-(2-アルソノフェニルアゾ)-クロモトロープ酸はカルボキシアルセナゾ¹⁾²⁾またはアルセナゾ K³⁾と呼ばれ、Novikova ら⁴⁾によつて、硫酸イオンをバリウムで滴定する際の指示薬として

用いられた。吸光光度法では、ランタン⁵⁾⁶⁾、ベリリウム⁶⁾などの定量に用いられているが、トリウムについては Savvin⁷⁾が定量試薬としての可能性を示唆しているにすぎない。著者らは、うすい酸溶液中でトリウムがカルボキシアルセナゾと錯体をつくって発色することを利用し、種々の検討を行ない、この試薬によるトリウムの光度定量法を確立した。

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村

トリウムの吸光光度法には、すでにアルセナゾ III⁸⁾, アルセナゾ I (ネオトリン)⁹⁾, トリン¹⁰⁾, キシレノールオレンジ¹¹⁾¹²⁾, メチルチモールブルー¹²⁾などの試薬が報告されている。本法は最も高感度のアルセナゾ III を用いる方法に比較して感度は約 1/4 であるが、トリウムに対して 10 倍量のウランが妨害しない点ですぐれている。また 0.3M 硝酸酸性で発色しうるので、他元素との錯体生成が起こりにくく、妨害元素が少なく操作も簡便である。

2 試薬および装置

2.1 試薬

トリウム標準溶液：特級硝酸トリウム $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.2 g を 0.2M 硝酸で溶解ならびに希釈して 500 ml にし、EDTA 滴定法¹³⁾で標定した。必要に応じてこれをうすめて用いた。

カルボキシアルセナゾ溶液：ドータイト・カルボキシアルセナゾ 0.10 g を水 100 ml に溶解した。

2.2 装置

分光光度計：島津製作所製分光光電光度計 QV-50 型、ガラス製吸収セル、光路長 10 mm のものを使用した。

3 定量操作

トリウム 10~150 μg を含む弱硝酸酸性試料溶液をメスフラスコ (容量 25 ml) にとり、最終溶液の濃度が 0.3M となるように硝酸を加え、水で約 20 ml とする。カルボキシアルセナゾ溶液を正確に 2 ml 加える。水で正しく 25 ml とし、溶液の一部を吸収セルにとり、同様にして調製したブランク溶液を対照として 675 m μ における吸光度を測定する。あらかじめつくった検量線を用いてトリウム量を求める。

4 定量条件の検討

4.1 吸収曲線

0.3M 硝酸溶液におけるトリウム-カルボキシアルセナゾ錯体の吸収曲線を Fig. 1 に示した。630 m μ 付近および 675 m μ に吸収極大が認められる。以後の検討にはブランク値の低い 675 m μ の波長を用いることにした。

4.2 硝酸濃度

100 μg のトリウムをとり吸光度と硝酸の濃度との関係を検討した結果を Fig. 2 に示した。硝酸の濃度が増加するにつれて、徐々に吸光度が減少する。一方、10 mg のウランにつき、その影響と硝酸の濃度との関係を

Fig. 1 Absorption spectra of thorium carboxy-arsenazo complex

(1) Th 50 μg vs. H_2O ; (2) Th 50 μg vs. blank; (3) Blank vs. H_2O

あわせ Fig. 2 に示した。0.2M 以下ではウランの影響が大きく、定量操作では 0.3M 硝酸濃度を選んだ。

酸の濃度が変わった場合のトリウム錯体の吸光度への影響は、0.3M に比べて、0.25M では 1.6% 増加し、0.35M では 3.2% 減少した。ブランク値は 0.25~0.35 M の範囲内ではほぼ一定値を示した。

Fig. 2 Effect of nitric acid concentration

(1) Th 100 μg ; (2) U 10 mg vs. blank

4.3 試薬濃度

吸光度とカルボキシアルセナゾの濃度との関係を

Fig. 3 に示した。最終容積 25 ml において, カルボキシアルセナゾ溶液 (0.1%) を 1 ml 以上加えれば, 試薬ブランク溶液を対照としてほぼ一定の吸光度が得られる。定量操作では 2 ml を加えることにした。このときのブランクの吸光度は水を対照として約 0.03 であった。

Fig. 3 Effect of reagent added

(1) Th 50 μg vs. blank; (2) Blank vs. H_2O

Table I Determination of thorium in the presence of diverse ions

Addition		Th found (μg)	
Al^{3+}	1 mg	100.1,	99.7
Ba^{2+}	1 mg	100.8,	101.6
Ca^{2+}	1 mg	100.4,	99.2
Ce^{4+}	500 μg	102.2,	102.5
"	1 mg	105.0,	105.5
Co^{2+}	1 mg	100.0,	99.9
Cu^{2+}	1 mg	99.5,	100.8
Fe^{2+}	1 mg	100.7,	100.0
Fe^{3+}	1 mg	203,	201
Fe^{3+}	1 mg	100.0†,	98.7†
Gd^{3+}	1 mg	99.8,	100.0
La^{3+}	1 mg	99.7,	100.0
Mg^{2+}	1 mg	98.5,	98.5
Nd^{3+}	1 mg	99.8,	100.0
Ni^{2+}	1 mg	100.0,	100.2
Sm^{3+}	1 mg	100.4,	100.5
U^{6+}	1 mg	104.1,	105.0
		100.5†,	99.7†
Y^{3+}	1 mg	100.2,	100.6
Zr^{4+}	5 μg	104.2,	104.6
HClO_4	1 mmol	99.0,	98.5
NaCl	1 mmol	99.7,	99.0
NaNO_3	1 mmol	99.0,	99.0
NaF	0.05 mmol	11.7,	12.0
H_2SO_4	0.06 mmol	98.0,	98.0
H_3PO_4	0.04 mmol	96.0,	97.0
EDTA	0.05 mmol	96.7,	97.0

Th taken: 100.0 μg ; † 5 ml of 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ was added to sample solution and the solution was warmed to 60~70°C for 10 min.

4.4 安定性

トリウム錯体の室温における安定性を調べた。3の操作に従って発色した溶液の 675 m μ における吸光度は, 放置するとわずかに減少するが, 2 時間後の減少率は 2% 以内である。

4.5 検量線

3の操作によって作成した検量線はトリウム 0~150 μg の範囲で直線となる。またトリウム 1 μg あたりの吸光度は 0.0058~0.0061 の範囲にあり, 平均 0.00595 であった。モル吸光係数は 3.5×10^4 となる。

4.6 共存元素の影響

トリウムを3の操作に従って定量する場合の共存元素の影響を検討した。結果を Table I に示す。ジルコニウムは著しく妨害するので, あらかじめ除去する必要がある。鉄 (III) は妨害するが, あらかじめ試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1%) 5 ml を加え, 60~70°C で 10 分間加温し, 還元しておけばその影響を除くことができる。なお, この還元操作により, ウランが共存してもそれが影響するようなことはない。フッ素イオンは著しく妨害する。

(昭和44年10月3日, 本会第18年会において講演)

文 献

- 1) K. F. Novikova, N. N. Basargin, M. E. Tsyganova: *Zh. Analit. Khim.*, **16**, 348 (1961).
- 2) 今村寿明: 本誌, **18**, 1273 (1969).
- 3) A. Muk, S. B. Savvin, R. F. Propistsova: *Zh. Analit. Khim.*, **16**, 348 (1961).
- 4) 神森大彦, 田口 勇: ドータイトニュースレター, **14**, No. 1, 2 (1966).
- 5) 平井登世子, 柴田正三: 本会第 14 年会講演要旨集, p. 1 (1965).
- 6) 柴田正三, 後藤一男, 平井登世子: 同上, p. 1 (1965).
- 7) S. B. Savvin: "Arsenazo III, Metodui fotometricheskobo opredeleniya redkikh i asktinid-nikh elementov", p. 74 (1966), (Atomizdat, Moscow).
- 8) 大西 寛: 本誌, **12**, 1153 (1963).
- 9) 石橋雅義, 東慎之介: 同上, **4**, 14 (1954); **5**, 135 (1959).
- 10) F. S. Grimaldi: "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 5, p. 189 (1962), (International Publishers).
- 11) B. Budesinsky: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 226 (1962).
- 12) 小友 允: 本誌, **14**, 229 (1965).
- 13) 上野景平: "キレート滴定法", p. 313 (1960), (南江堂).

Spectrophotometric determination of thorium with carboxyarsenazo. Kenji MOTOJIMA, Tadashi YAMAMOTO, Hiroshi MUTO and Yoshiharu KATO (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken)

A spectrophotometric method is described for determination of thorium. In 0.3M nitric acid, thorium forms a coloured complex with carboxyarsenazo {2-(2-carboxyphenylazo)-7-(2-arsonophenylazo)-chromo-

tropic acid}. The complex has absorption maxima at 630 and 675 m μ . The molar absorptivity at 675 m μ is *ca.* 3.5×10^4 , and Beer's law holds over the range of 0~6.0 μ g Th/ml. Zirconium interferes, but less than 1 mg of uranium or rare earth elements does not interfere with the determination of 100 μ g of thorium.

(Received Dec. 29, 1969)

交流ポーラログラフィーによる潤滑油中の鉛と亜鉛の同時定量

石井 猛，武者 宗一郎*

(1970 年 1 月 10 日受理)

交流ポーラログラフィーにより，潤滑油中の鉛と亜鉛を同時定量する方法について検討した。

試料を希釈剤兼抽出助剤であるベンゼン-ジチゾン溶液に溶解する。溶解後，基礎液（塩酸-過塩素酸）で試料を抽出し，一定容積に希釈する。その溶液の一部を電解びんにとり，15 分間窒素通気ののち， $-0.1 \sim -1.5V$ (*vs.* Hg-pool) の加電圧範囲で交流ポーラログラムを記録し，あらかじめ同じ条件で作成した検量線によって鉛（亜鉛）を定量する。

本方法は，従来の湿式灰化などの複雑な操作の要なく，迅速で，かつ簡単である。

1 緒 言

潤滑油中には酸化防止剤および清浄剤として亜鉛塩が添加されていることは周知の事実である¹⁾。著者らはさきに潤滑油中の亜鉛を原子吸光分析法により定量する方法を報告した²⁾。

直流ポーラログラフィーによる潤滑油中の無機金属の定量方法は，かつて著者の総説によって紹介したが³⁾，交流ポーラログラフィーによる鉛と亜鉛の同時定量方法についてはほとんど研究されていない状態にある。そこで本研究は潤滑油中に含まれる亜鉛および微量に存在する鉛を同時定量する目的で種々の基礎的検討を行なった。その結果，満足すべき結果が得られたので以下に報告する。

2 装置および試薬

交流ポーラログラフ：既報の石油中のマンガンの⁴⁾，バナジウムの⁵⁾の定量と同様のものを使用した。

原子吸光測定装置：既報の潤滑油中の亜鉛²⁾の定量に使用したものを用いた。

鉛，亜鉛各標準液：各純金属の一定量をはかりとり，塩酸に溶解したのち過塩素酸を加え加熱濃縮して各金属の過塩素酸塩をつくった。冷却後 0.1F 過塩素酸に溶解しそれぞれ 100 ppm のものを調製した。

ジチゾン-ベンゼン溶液：武内ら⁶⁾の調製方法に準拠してつくり，ベンゼン中に 0.005% の溶液をつくった。

3 実験および結果

3.1 鉛と亜鉛の交流ポーラログラム

鉛と亜鉛の各標準液を各金属イオンにつき 20 ppm に相当する量を 100 ml メスフラスコに採取し，支持電解質として過塩素酸の濃度が 0.5F となるように電解供試液を調製する。その一部を電解びんに移し 25 $\pm$ 0.1 $^{\circ}$ C の恒温そうにつけ窒素ガスを 5 分間通気したのち，電極間距離を 5 mm に一定し⁷⁾， $-0.1 \sim -1.0V$ (*vs.* Hg-pool) の加電圧範囲で交流ポーラログラムを記録したものを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 から明らかなように，本支持電解質中の鉛と亜鉛の交流ポーラログラムはそれぞれ $-0.35V$ ， $-0.82V$

* 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町