Rapid determination of microamounts of iron and copper in pure tin. Kiyoo SUNOUCHI and Akio IWATA (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Central Research Laboratory, Nakakokubun-cho, Ichikawa-shi, Chiba-ken)

Simple and rapid spectrophotometric methods were proposed for the determination of microamounts of iron and copper in pure tin.

A large amount of tin (IV) was masked by tartaric acid, and influences of other impurities were removed by EDTA.

The iron and copper were determined spectrophotometrically with *o*-phenanthroline and sodium diethyldithiocarbamate, respectively.

The time for an analysis was remarkably reduced and the analytical results were in good agreement with those by JIS and other methods.

(Received Jan. 16, 1971)

メチルキシレノールブルーによる ドロマイト中の鉄の吸光光度定量

出口正一, 山吹末広*, 屋敷幹雄**

(1971 年 1 月 20 日受理)

1 緒 言

キレート滴定用金属指示薬であるメチルキシレノールブルー (MXB) は、最近アルミニウムをはじめいくつかの金属の光度定量試薬^{1)~8)}としても応用されている。著者らは既報⁹⁾では血液鉄の定量への応用について検討したが、このたびは鉄錯体の発色条件に検討を加え測定時間の短縮を行なったのち、この方法をドロマイト中の鉄の定量に応用した結果、簡便な操作により適用できることが認められたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

鉄(III) 標準溶液：特級硫酸第二鉄 アンモニウムを 0.2*N* 硝酸に溶かし鉄(III) 1 mg/ml の溶液とし、さらに 0.2*N* 硝酸でうすめ適当濃度の溶液とした。

MXB 溶液：ドータイト MXB 0.1 g を水に溶かし 100 ml とした。

1*N* および 0.2*N* 硝酸：特級硝酸を水でうすめた。
その他の試薬：市販特級品を使用した。

* 広島大学工学部応用化学科：広島市千田町

** 広島大学医学部法医学教室：広島市霞町

2.2 装 置

吸収曲線の作成には島津 QV-50 型光電分光光度計、1 cm ガラスセルを用い、他の実験には日立 FPW-4 型光電光度計、1 cm ガラスセルを用いた。pH の測定には日立-堀場 M-3 型ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 基礎条件の検討

3.1 吸収曲線

鉄(III) 30 μg を含む 0.2*N* 硝酸溶液を 25 ml メスフラスコにとり、適量の 0.2*N* 硝酸および水を加え液量を約 20 ml とし (最終溶液の pH が 1.4~1.5 になるよう調節する)、次に MXB 溶液 1.0 ml および水を加え定容とする。ただちに $55 \pm 2^\circ\text{C}$ の水浴中に 3 分間つけたのち取り出し流水中で冷却する。そのち試薬ブランクを対照液とし、鉄錯体溶液の吸光度を 400~640 $m\mu$ で測定して吸収曲線を作成したところ、その極大吸収は 600~605 $m\mu$ に認められた。よって諸検討は 610 $m\mu$ (フィルター) で吸光度を測定して行なうことに定めた。

3.2 鉄錯体の発色に及ぼす温度の影響

常温では鉄錯体の発色速度が小さいため、測定までの待ち時間が 50 分を要したので、その改善方法として MXB 溶液添加後の加温条件につき検討した結果、 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ の水浴中で 3 分間加温したのち流水中で冷却し、その吸光度を MXB 溶液添加後 10~30 分において測定するのが適当であることが認められた。

3.3 pH の影響

鉄(III) 30 μg をとり、添加する 0.2*N* 硝酸の量を変えて最終溶液の pH を調節し、その影響を調べた結果、pH 1.4~1.5 で最大かつ一定の吸光度を示した。

3.4 MXB 溶液添加量の影響

MXB 溶液添加量の影響を調べた結果、0.8~1.0 ml では一定の吸光度値を示したのでその量は 1.0 ml とした。

3.5 検量線

3.1 の操作に準じ検量線を作成した結果、鉄(III) 5~40 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ でベールの法則に従った。鉄(III) 5 μg を境とし低濃度域では検量線のこう配がやや鈍化し、定量感度も低下することがわかった。よって検量線の適用濃度範囲を 5~40 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ と定め、吸光度の再現性を調べたところ、鉄(III) 30 μg では 0.220 ± 0.003 であった。

3.6 共存物質の影響

定量時の共存物質の影響を検討した結果を Table I に示す。鉄(III)と同量が共存しても妨害を与えるものはビスマス(III)、トリウム(IV)、ジルコニウム(IV)、チタン(IV)、モリブデン(VI)などであった。なおチタン(IV)の妨害除去のため、鉄(III) 30 μ g とチタン(IV) 500 μ g の混合溶液からメチルイソブチルケトン(MIBK)により鉄を抽出分離したのち、ふたたび水相に逆抽出しその水相につき、3.1 の操作を適用したところ妨害を与えなかった。

Table I Effect of diverse ions (Fe³⁺ 30 μ g)

Ion	Added (mg)	Added as	Absorbance at 610 m μ
None			0.220
Ca ²⁺	20.0	Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	0.217
Mg ²⁺	10.0	Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0.216
Sr ²⁺	1.0	Sr(NO ₃) ₂	0.219
Ba ²⁺	"	Ba(NO ₃) ₂	0.220
Zn ²⁺	"	Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0.219
Cd ²⁺	"	Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	"
Hg ²⁺	"	HgCl ₂	"
Co ²⁺	"	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0.220
Pb ²⁺	"	Pb(NO ₃) ₂	0.219
Mn ²⁺	"	MnCl ₂ ·4 H ₂ O	"
Ni ²⁺	"	Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	"
Al ³⁺	"	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24 H ₂ O	0.221
Cu ²⁺	0.1	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	0.217
Bi ³⁺	0.03	Bi(NO ₃) ₃ ·5 H ₂ O	0.258
Th ⁴⁺	"	Th(NO ₃) ₄ ·4 H ₂ O	0.246
Zr ⁴⁺	"	ZrOCl ₂ ·8 H ₂ O	0.318
Ti ⁴⁺	"	Ti(SO ₄) ₂	0.206
Mo ⁶⁺	"	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.227
Cl ⁻	1.0	KCl	0.220
PO ₄ ³⁻	"	KH ₂ PO ₄	"
F ⁻	0.03	NaF	0.217

4 ドロマイト試料への応用

4.1 操作

試料 0.1~1.5 g をはかりとり、塩酸 (1+1) 10 ml および硝酸 1 ml を加えて溶かし、水浴上で加温して蒸発乾固する。残さに 1N 硝酸 25 ml および熱水 50~60 ml を加え可溶成分を溶かしたのちろ過し、ろ液に水を加えて 250 ml とする。その溶液から 5~10 ml を分取し直接に 3.1 の操作を適用して 610 m μ での吸光度を測定し (直接法と略記)、検量線から鉄量を求める。なお、チタンなどの妨害元素が多量に共存する場合には、発色操作の前に分取液から鉄を MIBK により抽出分離⁹⁾したのち、ふたたび水相に逆抽出し、その水相につき 3.1 の操作を行えばよい (MIBK 法と略記) と考えられる。

4.2 分析例

実試料につき、本法 (直接法, MIBK 法) および常用されている α -フェナントロリン法 (OPT 法と略記) を適用し分析を行なった結果を Table II に示す。Table II の A, B, D 各試料の分解溶液における鉄測定値のくりかえし精度を変動係数 ($n=6$) で示すと、本法の直接法ではいずれも約 0.4~0.7% であり、OPT 法では約 0.3~0.5% であった。また A, C, D の各試料につき本法の直接法を適用し、鉄(III) の添加回収実験を 3 回ずつ行なった結果、その平均回収率はそれぞれ 99, 101, 100% であった。以上の実験結果から、本法は OPT 法より特にすぐれた点は認められないが、ドロマイト中の鉄の定量法として利用できるものと考えられる。酸化第二鉄量として 0.05~1.0% を含む試料に対して適する。

Table II Analytical results of iron in dolomite

Sample	Sample taken (g)	Fe ₂ O ₃ found (%)		
		MXB method		OPT method
		Direct method	MIBK method	
A	{ 0.2521	0.47 ₄	—	0.47 ₇
	{ 0.2486	0.48 ₂	0.48 ₈	0.49 ₀
B	{ 0.3038	0.35 ₅	—	0.35 ₇
	{ 0.3009	0.35 ₇	0.36 ₀	0.36 ₁
C	{ 0.2490	0.33 ₄	—	0.34 ₂
	{ 0.2970	0.32 ₉	—	0.33 ₀
D	{ 1.5029	0.072 ₆	—	0.078 ₉
	{ 1.5112	0.073 ₇	0.078 ₅	0.076 ₆

文 献

- 1) *Dotite News Letter*, **16**, No. 2, 17 (1968).
- 2) 椿 勇, 中西 務: 日本分析化学会第 18 年会講演要旨集, p. B152 (1969).
- 3) 西岡利国: 日本化学会, 日本分析化学会, 高分子学会中国四国支部合同松山大会講演要旨集, p. 37 (1969).
- 4) 出口正一, 坂井紘治: 本誌, **19**, 241 (1970).
- 5) 出口正一, 坂井紘治, 奥村逸男: 同上, **19**, 836 (1970).
- 6) 森 逸男, 榎 健寿: 薬誌, **90**, 494 (1970).
- 7) 出口正一, 屋敷幹雄: 広大医誌, **18**, 113 (1970).
- 8) 西岡利国: 日本分析化学会第 19 年会講演要旨集, p. B261 (1970).
- 9) 森本市郎, 田中 征: 本誌, **11**, 861 (1962).

☆

Photometric determination of iron in dolomite with Methylxlenol Blue. Masakazu DEGUCHI, Suehiro YAMABUKI* and Mikio YASHIKI** (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Senda-machi, Hiroshima-shi; **Department of Legal Medicine, Faculty of Medicine, Hiroshima University, Kasumi-machi, Hiroshima-shi)

A method was proposed for the photometric determination of iron in dolomite with Methylxlenol Blue (MXB) as a photometric reagent.

Iron(III) formed a blue complex with MXB in an aqueous solution of pH 1.4~1.5. The calibration line followed Beer's law over the range of 5~40 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ of iron(III) at 610 m μ .

The recommended procedure for iron in dolomite was as follows. A dolomite sample of 0.1~1.5 g the amount depending on the iron content was dissolved in 10 ml of hydrochloric acid(1+1) and 1 ml of nitric acid, and was heated to dryness on a water bath. The residue was taken up with 25 ml of 1 N nitric acid and 50~60 ml of hot water, and the filtrate was diluted to 250 ml with water. To an aliquot (5~10 ml) were added suitable amounts of 0.2 N nitric acid and 1.0 ml of MXB solution, and the mixture was diluted to 25 ml with water (the final pH 1.4~1.5). It was then heated in a water bath of $55\pm 2^\circ\text{C}$ for 3 minutes, and the absorbance was measured at 610 m μ against the reagent blank.

(Received Jan. 20, 1971)

ザー, 脱溶媒器などを試作した。これらは部品を購入, または自作して組み立てたので安価に作ることができ, また安定に動作することがわかったので報告する。

2 超音波発生装置

2.1 超音波振動子

この装置のような目的には超音波の周波数は 500kHz ~数 MHz が適しているといわれている。著者らは製作上の容易さなどの点から, 1 MHz を選んだ。超音波振動子には, テルモセラミックス製の PZT 振動子 (D3-100) を使用した。これは直径 28 mm, 厚さ 2.0 mm, 共振周波数 1.0 MHz の平板状のもので, 両面に銀電極が取り付けられており, その有効径は 20 mm である。振動子として球かく状のものを使用したり, プラスチック製のレンズを利用して超音波を液体表面に集中させる方式も発表されているが^{4,5)}, この方式では超音波出力が小さくてよいという利点があるかわりに, 液面と振動子と

分光分析用超音波エーロゾル

発生装置の試作

河口広司, 長谷川雅康, 水池 敦*

(1971 年 1 月 21 日受理)

1 緒 言

超音波を液体の内部から表面に向けて, 適当な条件下で液体が霧状になって出てくるという現象はよく知られている。このような超音波の性質を, 発光分光分析や原子吸光分析における試料溶液の霧化装置に応用する試みが多数行なわれてきた^{1~4)}。

超音波を利用する霧化装置は, 粒径が小さく(2~4 μ), しかも大きさが比較的そろった霧を作ることができるという特徴を持ち, 毛細管と気体流を用いた普通のアトマイザーに比べて試料溶液の利用効率をはるかに高く, 分析感度も上昇するといわれている。このような特徴があるにもかかわらず, 比較的普及していないのは, 試料交換の点でやや難点があることのほかに, 現在ではまだ市販の超音波発生装置が割合高価であるということによると思われる。著者らは, 試料溶液を高周波無電極放電で発光させることを目的として, 超音波発生装置, アトマイ

* 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Transducer (dimensions in mm)

A: Dielectrics porcelain (P. Z. T.); B: Rubber ring;
C: Brass; D: Lucite; E: Spring