Table I Analytical results (B_2O_3 %)

Sample	Tube and bulb glass†	Bottle glass†	Telex†	Low boron†	Opal†
Acid decomp.	0.99×10^{-3}	1.12×10^{-2}	13.1	0.96	1.06×10^{-2}
	1.00×10^{-3}		13.5		
	0.97×10^{-3}		13.0		
With fusion	1.03×10^{-3}	1.16×10^{-2}	13.3	0.98	1.03×10^{-2}
Titration	—	—	13.20	0.98	

† Standard samples (The Ceramic Association of Japan, Glass division)

結果を併記した。

分析精度を明らかにするため管球ガラスを用い、酸分解のみで数回定量を試みたところ、変動係数は約3%であった。

3 結 言

本報によりガラス中のホウ素が $2 \times 10^{-5}\%$ から数%まで迅速に定量できる。クルクミン比色法やマンニット滴定法のように妨害物質からのホウ素の分離操作などが不要なので、非常に簡単であり分析所要時間は約1時間である。数%のホウ素の定量は滴定法に比べて正確さに欠けるが、微量のホウ素の定量には最良の方法と考えられる。

本研究について貴重な試料を提供していただいた旭ガラス株式会社中央研究所能代 誠氏ならびに牧野一郎氏に深謝します。

(1971年4月、日本化学会第24年会において講演)

文 献

- 1) ASTM: "Standards on glass and glass products", p. 346 (1950).
- 2) Y. Kusaka: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 917 (1958).
- 3) J. F. Grebski, M. Lukomski, K. Czapkiewicz: *Szklo Ceram.*, **16**, 94 (1965).
- 4) 日下 譲, 辻 治雄, 柴川政彦: *日化*, **88**, 1006 (1967).
- 5) 能代 誠, 実桐幸男: *本誌*, **18**, 1200 (1969).
- 6) J. J. McIntosh, J. E. Cox: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 123 (1960).
- 7) I. Dobeš: *Sklář a Keramik*, **11** (4), 114 (1961).
- 8) 磯崎昭徳, 内海 諭: *日化*, **88**, 741 (1967).
- 9) 内海 諭, 磯崎昭徳: *同上*, **88**, 545 (1967).
- 10) 内海 諭, 伊藤舜介, 磯崎昭徳: *同上*, **86**, 921 (1965).

☆

Spectrophotometric determination of boron in glasses by extraction of Methylene Blue-tetrafluoroborate complex. Akinori ISOZAKI and Satori UTSUMI (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, Chiyoda-ku, Tokyo)

A rapid and simple spectrophotometric method for determining boron in glasses is devised.

A 0.100 g sample is decomposed with acid mixture of H_2SO_4 , HF and H_2O_2 in a teflon beaker by heating on a water bath for 20 min. The solution is diluted to 20 ml when the content of boron is expected to be less than $10^{-3}\%$, and to 200 ml when the content is $10^{-2} \sim 10^{-3}\%$. To 20 ml of the sample solution in a polyethylene separatory funnel, Methylene Blue solution and dichloroethane are added and the mixture is shaken. After washing the organic phase with silver sulfate solution, its absorbance is measured at 660 nm. When the content of boron is a few %, a 0.010 g sample is taken and decomposed. After diluting the solution suitably, H_2SO_4 and HF are added anew to 10 ml of the sample solution, and its solution is diluted to 20 ml with water. Then, the determination can be carried out in the same way.

Various substances usually present in glasses do not interfere with the determination of boron. It was possible to determine $2 \times 10^{-5} \sim$ a few % of boron in glasses.

(Received Dec. 9, 1971)

硫化ナトリウムを発色剤とする水およびアルミニウム中の微量鉄の吸光光度定量における還元剤

岩附正明, 内藤芳夫, 深沢 力*

(1971年12月16日受理)

1 緒 言

さきに硫化ナトリウムを発色剤としてアルカリ性で水および高純度アルミニウム中の微量鉄を吸光光度定量する方法を報告した¹⁾。その際第二鉄イオンを還元するため硫酸ヒドラジンをを用いたが、他の還元剤については検討しなかった。その後種々の還元剤(アスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウム、塩酸ヒドロキシルアミン、硫酸

* 山梨大学工学部応用化学科：甲府市武田4丁目

ヒドラジンなど)について比較検討した結果, 感度, および呈色の安定性ともに向上したので報告する.

2 試薬および装置

アスコルビン酸, 亜硫酸水素ナトリウム, 塩酸ヒドロキシルアミン, 硫酸ヒドラジンなどの還元剤溶液は, いずれも特級品を実験直前に水に溶かして用いた. 他の試薬および装置はすべて既報¹⁾と同じものを用いた.

3 実験方法

3.1 水分析における還元剤の検討

鉄標準溶液 5 ml (鉄として 50 μg を含む) を 100 ml ビーカーにとり, 水を加えて約 50 ml (実際試料に相当) とし, 種々の還元剤溶液一定量を加え, pH 試験紙を用いて 0.5% 水酸化ナトリウム溶液で中和した. 次に 100 ml メスフラスコに移し, 0.3M 硫化ナトリウム溶液 5 ml を加え, 水で標線まで希釈し, 振り混ぜたのち吸光度の時間変化を測定した. 試薬および試料溶液は, すべて恒温水そう中で 30°C に保って実験した.

3.2 アルミニウム分析における還元剤の検討

鉄標準溶液 5 ml (鉄として 50 μg を含む) を 100 ml メスフラスコにとり, 水を加えて約 30 ml とし, 種々の還元剤溶液一定量を加えた. 次にアルミニウム溶液 20 ml (アルミニウムとして 1 g を含む), 0.3M 硫化ナトリウム溶液 10 ml を加え, 水で標線まで希釈したのち, 3.1 と同様に吸光度の時間変化を測定した.

4 結 果

4.1 水分析の場合

代表的な結果を Fig. 1 に示した. アスコルビン酸を用いた場合には感度は最も高いが, 吸光度の時間変化および還元剤添加量の影響がきわめて大きく再現性もわるかった. 亜硫酸水素ナトリウムの場合には感度は比較的高く再現性はよいが, 吸光度は時間とともに増加し, その時間変化はやや大きかった. 塩酸ヒドロキシルアミンの場合は, 感度は以上の両者に比べややわるいが硫酸ヒドラジンの場合よりはるかによく, 吸光度も 30 分でほぼ一定の値を示した. また添加量については, 5% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 0.2~3 ml にわたって検討してみたが, 0.2 ml では吸光度はやや低いが 2 ml から 3 ml の間では一定値を示した. 0.5% 硫酸ヒドラジン溶液の場合は添加量を 1~4 ml の範囲にわたって検討したが, この範囲では吸光度は常に一定値を示した. 以上より水分析の場合, 還元剤として塩酸ヒドロキシルア

Fig. 1 Effect of reducing agents (water analysis)

Fe: 50 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$; (1) 2% ascorbic acid 2 ml; (2) 5% NaHSO_3 3 ml; (3) 5% NaHSO_3 2 ml; (4) 5% hydroxylamine hydrochloride 2~3 ml; (5) 0.5% hydrazine sulfate 1~4 ml; Cell: 50 mm; Wavelength: 430 $\text{m}\mu$; Reference: Water

Fig. 2 Calibration curve for iron in water

(1) 5% hydroxylamine hydrochloride 2 ml; (2) 0.5% hydrazine sulfate 2 ml; Cell: 50 mm; Wavelength: 430 $\text{m}\mu$; Reference: Water

Table I Analytical results of water

Sample	Fe added (μg)	Proposed method		o-Phenanthroline method		Difference (ppm)
		Fe found (μg)	In sample (ppm)	Fe found (μg)	In sample (ppm)	
Well water A	0	0.5	0.01	0.6	0.01	0.00
	20	20.0	0.00	20.5	0.01	0.01
Well water B	0	31.7	0.63	31.0	0.62	0.01
	20	51.3	0.63	50.6	0.61	0.02
City water	0	3.5	0.07	2.5	0.05	0.02
	20	24.0	0.08	22.0	0.04	0.04

Sample taken : 50 ml

ミンを用いると最もよいことがわかり、5% 溶液 2 ml を用いることにした。塩酸ヒドロキシルアミンおよび既報の硫酸ヒドラジンを用いた場合の検量線を Fig. 2 に示した。また 5% 塩酸ヒドロキシルアミン 2 ml を用いて本法により実際試料中の微量鉄を定量した結果、Table I に示したように、o-フェナントロリン法による結果ともほぼ一致し、良好な結果を得た。

4.2 アルミニウム分析の場合

代表的な結果を Fig. 3 に示した。1% アスコルビン酸溶液 1 ml を用いた場合は、水分析の場合と同様、感度は最も高いが、呈色の安定性、再現性ともにきわめてわるかった。5% 亜硫酸水素ナトリウム溶液 2 ml また

は 3 ml 加えた場合については、添加量の影響は少なく感度も比較的高く、また呈色の安定性、再現性ともにすぐれていた。0.5% 硫酸ヒドラジン溶液 2 ml を用いた場合は、呈色の安定性ならびに再現性は亜硫酸水素ナトリウムの場合と同程度によい。感度は亜硫酸水素ナトリウムの場合よりややよかった。水分析の場合に最もよかった塩酸ヒドロキシルアミンについては、水分析と同様 5% 溶液 2~3 ml の範囲で検討したが、感度、呈色の安定性ともに亜硫酸水素ナトリウムまたは硫酸ヒドラジンの場合よりわるかった。以上よりアルミニウム分析における還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウムも使用できると思われるが、硫酸ヒドラジンのほうがやや感度がよいことから、アルミニウム分析の操作は既報のままでよいことがわかった。

5 ま と め

種々の還元剤について検討した結果、水分析の場合は 5% 塩酸ヒドロキシルアミン 2~3 ml を用いるのが最もよいことがわかり、これを用いることにより硫酸ヒドラジンを用いた既報に比べ感度、呈色の安定性ともさらに向上した。アルミニウム分析の場合は、還元剤として硫酸ヒドラジンが最もよく、既報の操作でよいことがわかった。

文 献

- 1) 深沢 力, 岩附正明, 浅川ひらく: 本誌, **20**, 444 (1971).

☆

Reducing reagent for the determination of a trace of iron in water and aluminum with sodium sulfide in alkaline media. Masaaki IWATSUKI, Yoshio NAITO and Tsutomu FUKASAWA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda, Kofu-shi)

A new analytical technique was developed previously for the photometric determination of a trace of iron in water and in high-purity aluminum with sodium sulfide in alkaline media by the present authors. In the previous paper, hydrazin sulfate was used as the reducing reagent for iron (III), but no experiment

Fig. 3 Effect of reducing agents (aluminum analysis)

Fe: 50 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$; (1) 1% ascorbic acid 1 ml; (2) 0.5% hydrazine sulfate 2 ml; (3) 5% NaHSO_3 3 ml; (4) 5% NaHSO_3 2 ml; (5) 5% hydroxylamine hydrochloride 3 ml; (6) 5% hydroxylamine hydrochloride 2 ml; Cell: 50 mm; Wavelength: 430 m μ ; Reference: Water

hydrazine sulfate described in the previous paper or 3 ml of 5% sodium hydrogen sulfite was better than other reducing reagents for the determination of iron in aluminum. Analytical results of well and city waters obtained by the recommended procedure using hydroxylamine hydrochloride and those by the *o*-phenanthroline method are also described.

(Received Dec. 16, 1971)

[illegible]

☆

☆

☆

☆