ノ ー ト

オキシヒドロキノンによるガリウム、
インジウムおよびタリウムの検出

椿 勇, 中西 務*

(1973 年 8 月 4 日受理)

1 緒 言

周期表第 IIIA 族に属するガリウム、インジウムおよびタリウムの 3 元素の分析法は各元素ともそのものの独特の方法はほとんどなく、どの分析法も他元素の影響をうけるものが多い。

たとえばガリウムについていえばローダミン B により赤紫色化合物をつくる¹⁾ 方法はアンチモン、鉄、アルミニウム、タリウム、モリブデンおよびタンゲステンなどの影響を受け、クロムブルーによるけい光²⁾ はアルミニウム、インジウムでも同様なけい光を発し、またニッケル、銅、鉄、チタン、バナジウム、コバルトおよびモリブデンなどによって妨害される。またフェロシアン化カリウムによる方法³⁾ は多数の他金属により沈殿または発色するので、ガリウム独特の方法とはいえない。

インジウムについてはアリザリンにより暗赤色の、キナリザリンにより紫色のレーキ⁴⁾ をつくるが、アルミニウム、ベリリウム、ジルコニウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロムおよび鉄などが影響する。

タリウムについてはヨウ化カリウム法、クロム酸カリウム法および塩化白金酸法⁵⁾ があるが、これらは他元素の妨害が非常に多い。ローダミン B 法についてはガリウムで述べたような妨害元素がある。ベンジジン法⁶⁾ は鉛、マンガンなどの高次酸化物によっても酸化されるからタリウムのみの反応とはいえない。

このように今までの方法はガリウム、インジウムおよびタリウムの検出において、それら相互のみならず他族の元素が妨害するので確実な方法とはいえない。ところがここに取り上げたオキシヒドロキノンは簡単な手近にある試薬であるが、ガリウム、インジウムおよびタリウムともに鋭敏に発色することを発見したのでこれによる検出法を行ない、さらに影響する他元素について検討

した。

2 実験および考察

(1) 新たに調製したオキシヒドロキノン (1%) アルコール溶液を濾紙に吸収させて乾燥して試験紙を調製した。その上にそれぞれ特級試薬を溶解して調製した微酸性の各種イオンの 0.1M 溶液を 1 滴ずつ滴加したところ、硫酸ガリウム、硝酸インジウムまたは硝酸タリウムによつては Table I のように強く発色し、その検出限量も微小であった。さらに硝酸ジルコニウム、硫酸ハフニウム、硝酸トリウムおよび硝酸ウラニルについても発色することが認められたが、その検出限量はさきの 3 元素の 20~100 倍程度であった。試料液はいずれも微酸性であることが必要で、アルカリ性ではオキシヒドロキノンの酸化が促進されて灰色化するのである。

Table I Coloration and limit of detection
(μg in one drop)

Ga	blue	0.2 μg
In	red	0.2 μg
Tl	brown	0.1 μg
Zr	red-violet	4.5 μg
Hf	red-violet	9.0 μg
Th	blue-violet	11 μg
U	yellow-brown	12 μg

(2) 前記の各イオン以外の陽イオン、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、セリウム(III)、ゲルマニウム、スズ(IV)、チタン、ヒ素(III)、アンチモン(III)、ニオブ、タンタル、モリブデン、タンゲステン、クロム(III)、マンガン、鉄(II)、鉄(III) およびパラジウムは発色を示さず、また前記イオンの発色を妨害しなかった。

また次の陰イオン、硫酸、硝酸、塩素、塩素酸、過塩素酸、臭素、臭素酸、ヨウ素、酢酸およびリン酸も発色を妨害しなかった。

(3) 下記の陽イオン、銀、水銀(I)、水銀(II)、ビスマスおよび鉛はオキシヒドロキノンに還元されて灰色を呈するので Table I に示す検出を妨害する。

また陰イオンではヨウ素酸と過ヨウ素酸は還元されてヨウ素を析出し、色を呈するので同様に妨害する。

(4) 強く発色する過マンガン酸塩、重クロム酸塩も妨害する。さらに溶液自体が色を持つ銅、コバルト、ニッケル、セリウム(IV)、バナジウム(V) なども多量共

* 大阪電気通信大学：大阪府寝屋川市初町

存する場合はこの検出法は不適であった。

文 献

- 1) 柴田雄次, 木村健二郎監修: “無機化学全書”, X-1-2, p. 17 (1966), (丸善).
- 2) 柴田雄次, 木村健二郎監修: 同上, X-1-2, p. 18 (1966), (丸善).
- 3) F. Feigl: “Spot Test in Inorganic Analysis”, p. 214 (1958).
- 4) 柴田雄次, 木村健二郎監修: “無機化学全書”, X-1-2, p. 99 (1966), (丸善).
- 5) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 163 (1971), (丸善).
- 6) F. Feigl: “Spot Test in Inorganic Analysis”, p. 155 (1958).

☆

Detection of gallium, indium and thallium by hydroxyhydroquinone. Isamu Tsubaki and Tsutomu Nakanishi (Osaka Electro-Communication University, Hatsumachi, Neyagawa-shi, Osaka)

Many methods of detection of gallium, indium and thallium which belong to the IIIA group are interfered by the presence of elements of other groups. Hydroxyhydroquinone reacts with gallium, indium and thallium to produce a sensitive coloration, and color was not developed by other cations. Zirconium, hafnium, thorium and uranium develop a similar color, which is much weaker than that produced by gallium, indium or thallium, and the limit of detection of zirconium etc. is about 20~100 times that of gallium etc. Filter paper is impregnated with a 1% alcoholic solution of hydroxyhydroquinone. A drop of the test solution is placed on the dried paper. The color and the limits of detection are as follows: Gallium, blue, 0.2 μ g; indium, red, 0.2 μ g; thallium, brown, 0.1 μ g; zirconium, red-violet, 4.5 μ g; hafnium, red-violet, 9 μ g; thorium, blue-violet, 11 μ g; uranium, yellow-brown, 12 μ g. Gallium, indium and thallium can be detected and differentiated from the others by the difference of their coloration.

(Received Aug. 4, 1973)

テトラフルオロホウ酸塩水溶液中の 全フッ素の簡易定量法

能代 誠, 布施美智雄, 実桐幸男*

(1973 年 8 月 25 日受理)

1 緒 言

フッ素はホウ酸とは水溶液中で段階的に反応する。

* 旭硝子(株)研究所: 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町

上の3段階が速く、最後の段階がおそい反応である。また、アルカリ性のほうが B(OH)_3 が存在しやすく、酸性なほど BF_4^- が存在する。

水溶液中においてテトラフルオロホウ酸のほかに $\text{HBF}_3(\text{OH})$, $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ などの存在は、単離されているものもあり、著者ら¹⁾も ^{19}F NMR によって $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ が BF_4^- の加水分解によって生ずることを確認している。

工業的にいえば、フルオロホウ酸塩は、めっき工業や高級はんたフラックス工業などに、ホウ酸とフッ素イオンの水溶液が原子炉に用いられている。これらの分析においては、 BF_4^- はアリザリンコンプレキソン比色でも発色せず、フッ素イオン選択性電極にも応答しない。そのため排水中の全フッ素の定量は、蒸留したのち定量されるが、加水分解が完全に行なわれれば煩雑な蒸留操作なしに定量できると考え、このような系においてフッ素の挙動を知り迅速なフッ素の定量方法の確立を目的として検討を行なった。

2 装置および試薬

エレクトロメーター: コーニング社製 104 型デジタルタイプ, 精度 ± 0.1 mV.

フッ素イオン選択性電極: コーニング社製 No. 476042.

比較電極: コーニング社製 4M 塩化カリウムカロメル電極 No. 476109.

フッ素イオン標準溶液: あらかじめ 120°C で乾燥したフッ化ナトリウム 0.221 g を水 1 l に溶解し 100 ppm フッ素イオンの標準溶液とする。

イオン強度調整用緩衝液 (pH 5.3): 1M 塩化カリウム, 0.01M CyDTA, 1M 酢酸-酢酸ナトリウム。

$\text{Sn(BF}_4)_2$ 水溶液, $\text{Cu(BF}_4)_2$ 水溶液: 森田化学製純度 45% 以上。

$\text{Cr(BF}_4)_3$ 水溶液: 森田化学製純度 40% 以上。

テトラフルオロホウ酸ナトリウム, ホウ酸, およびその他の試薬: 市販特級試薬。

3 実 験

3.1 F-B(OH)₃ 系

著者らは、ホウ酸塩ガラス中のフッ素をアルカリ融解して定量したが低い定量値とはならなかった²⁾。細川ら³⁾は海水中でホウ素とフッ素は BF_4^- としてではなく、ほとんどホウ酸とフリーなフッ素イオンとして存在するとしており、Bock ら⁴⁾も pH 7 付近ではホウ酸は