蓆酸を含む溶液で洗滌後ルツボに移し注意して灼熱蓆酸塩を分解させ、直に濃塩酸で溶解し、蒸留水で希釈、塩酸ヒドロキシルアミンを加えて加温し、 Fe^{3+} の妨害を除去し、比色試料とする。Ceの含有量の多い場合は更に前操作の塩酸ヒドロキシルアミンを加えて加温した溶液に Al^{3+} を加え、水酸化物としてpHを4.5~5.5でThを共沈させ、沈澱を分離し、塩酸に溶解後、比色試料にあてる。やや面倒の様ではあるが、この操作をした方が測定値に良い結果を与える。

c) 海水の場合

海水はThの含有量が少い為、 Al^{3+} にて先づ水酸化物としてThを共沈、濃縮後、b)法の処理を行うが、陽イオンの妨害よりむしろ陰イオンの妨害に充分注意して沈澱の洗滌等にあたる必要がある。 SO_4^{2-} の妨害が案外大きい。蓆酸塩処理後の Al^{3+} による水酸化物処理が必要である。

d) 多量の鉄を含む場合

有馬温泉の沈澱物の様に、試料が水酸化鉄、酸化鉄の混合物の大部分よりなるものには、先づ試料を塩酸にて溶解後不溶性のシリケートを分離し、ブロム水を加えて加熱し、鉄を全部 Fe^{3+} に酸化後エーテル法にて Fe^{3+} を抽出し、(ごく少量のThはエーテル層に移ると云われている)、抽出残液を加熱してエーテルを蒸発除去し蓆酸塩法による処理を行う。以下 b), c)と同じ。

比色操作

比色試料はThを5 γ /10ml程度含むものが適当である。試料に塩酸ヒドロキシルアミンの10%溶液を数ml加え、加熱してFeの妨害を除去後冷却して、比色試薬0.1%溶液を試料10mlにつき1ml加え、pH1で比色測定を行う。

比色には分光光電光度計を用うるのが最適である。測定波長は545 $\text{m}\mu$ で行う。フィルターを用うる光電光度計でもフィルターの選び方が良ければ充分使用出来る。筆者等の実験によれば、例えば日立製作所の光電光度計で、フィルターBY、主吸収波長570 $\text{m}\mu$ のものでも充分使用出来る。

この比色法によるThの感度は1 γ /10ml迄測定可能である。

補正操作

妨害イオンの除去及びThの濃縮操作が数段にわたる際は次の補正操作を行った方が正確な測定値が得られる。即ち、第一回の分析によりThの値が求められたならその値の倍量に近いThを原試料に加え、既知量のTh

を加えた試料と、加えない試料とを二つ一緒に併行して同様の分析操作を行い、夫々の値を測定する。そうすると次の関係式よりThの分析値が求められる。

今、試料中のThの含有量を x 、加えたThの量を a 、共沈率(又は補正項)を y 、測定値を夫々 P, Q とすれば

$$\begin{cases} xy = P \\ (x+a)y = Q \end{cases}$$

なる聯立方程式より

$$x = aP/(Q-P)$$

として求められる。

結 語

以上の検討により、種々の合成試料につき分析を行い満足すべき結果を得たので表示する。

第1表 a 法 共存塩なし

Th ⁴⁺ added γ /L	Th (NO_3) ₄ を使用	found
0.1		0.096
1		0.98
10		10.2

第2表 b 法

NaCl = 30g/L $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10^{-5}\text{M}$ $\text{Fe}^{++} = 10\text{mg/L}$ (FeCl_3 を還元)		
$\text{Zr}^{++}, \text{Ce}^{++} = 50\gamma/\text{L}$		
Th ⁴⁺ added γ /L	found (補正)	found (補正せず)
10	10.3	9.1
50	49.9	48.3
100	98.6	106.2

第3表 c 法

$\text{F}^- = 1.9\text{mg/L}$ $\text{SO}_4^{--} = 2.6\text{g/L}$ $\text{Cl}^- = 19\text{g/L}$ (共にNa塩として)		
Th ⁴⁺ added γ /L	found (補正)	found (補正せず)
0.1	0.12	0.08
1	0.99	0.86
10	10.1	9.20

第4表 d 法

$\text{Fe}^{+++} = 20\text{mg}/100\text{ml}$ (FeCl_3 を使用)	
Th ⁴⁺ added γ /L	found
10	10.5
50	49.8

次に和歌山県白浜沖海水、3月24日採水、 $\text{Cl}^- = 18.45\%$ のものについてThを測定し0.07 γ/L なる値を得、有馬温泉、新温泉のものについては87 γ/L 、同沈澱物については $\text{Fe}^{3+} 2.7\text{mg}$ 中Th 9.8 γ なる値を得ている。之等のものについては、更に別報で地球化学的な見地より報告する。

文 献

- 1) 石橋、東：日化、化学と工業、12巻(1949連報)。
- 2) Thomason, P. E.: *Anal. Chem.*, **21**, 1239 (1949)。
- 3) Taylor & Dillon: *Anal. Chem.*, **24**, 1624 (1952)。

(名古屋工業大学工業化学教室*) (昭和28年8月28日受理)

微量電量分析及びそのクロマトグラフ定量化への応用研究(第1報)

銅の定量について

山 田 保

Coulometric Microanalysis and its Application to Quantitative Estimation of Chromatography. I. Estimation of Copper

TAMOTSU YAMADA

(Department of Engineering Chemistry, Nagoya Institute of Technology)

予め一定電流で一定時間微電計を作動して微電計を檢定しておき、単位目盛に対応する電氣量 c クロームを決定しておけば、この電解に要した電氣量は $c \cdot d$ クロームで、この物質の電氣化学当量を E とすれば、

$$w = E \cdot c \cdot d \text{ (g)}$$

である。本研究では既知量 w の銅を含む試料を電量分析して $c \cdot d$ クロームを求め、分析値 w 及び電流効率 Ae を求めて検討した。

[2] 定電位電解 一般に他のイオンの電解を伴う試料では陰極電位限定法^{10, 11)} による。本法に應用するに第2図において、飽和甘汞電極 SC を用い償却法によって檢流計 (5 μ A の電流計を用いた) の振れないように電解電源 B_1 の抵抗 R_1 を手動調節した。定電圧電解の場合と同様にして分析値 w , 電流効率 Ae を求めて検討した。

[3] クロマトグラフ定量化への応用について クロマトグラフ法^{13, 14, 15)} によって分離された単一物質を採り出しこれを本電量分析によって定量するもので、本報では濾紙クロマトグラフ法に應用した。即ち既知量の銅を含む試料溶液を不純物を含まない濾紙の一端に点着し、展開後銅を含む部分の濾紙を切り採った (不明瞭の時は同時に展開したものを顕色して比較する)。更に濾紙片の量を少量にする為濾紙の一端を精製蒸留水面に接し他端を乾燥しつゝ、水をもって展開し銅を濾紙端に集め、その部分を切り採り (陽極回転、回転子攪拌では濾紙による攪拌妨害等がおこり易いためこの操作を必要としたが陽極振動攪拌法によって行う時はこの操作は不必要となった。詳細は後報に譲る)。水と共に電解槽に入れ電解を行う。

IV 実験結果

(1) 試料溶液 CuCl_2 の結晶を溶解して 0.5N 水溶液を調製し、従来の電解分析によって濃度の標定を行った。この溶液を順次希めて 0.1~0.0001N の標準溶液とし、この標準液の一定量をマイクロビュレットで電解槽に採取しビュレット及び電解槽壁に附着した液は、僅少の精製水で流し込み、電解を行って定量した。

第2表 定電圧電解による電量分析結果

実験 番号	供試液 濃度 (N)	銅含量 (γ)	分析結果 分析値 (γ)	電流効 率(%)	備 考 電解電 圧(V)	所要時間 (min)
1	0.1	76.3	78.2	103	1.3	60
2	"	86.6	90.3	104	"	45
3	"	89.9	91.3	102	"	50
4	"	138	137	99	"	40
5	"	153	153	100	"	60
6	"	41.7	40.5	97	2.0	15
7	"	43.4	41.2	97	"	20
8	"	57.7	55.3	96	"	20
9	"	85.5	84.7	99	"	22
10	"	106	103	97	"	19
11	0.01	6.00	6.18	103	"	6
12	"	7.63	7.40	97	"	4.5
13	"	8.07	8.31	103	"	7
14	"	65.3	65.3	100	"	20
15	"	87.2	86.3	99	"	25
16	0.001	0.55	0.56	102	"	2
17	"	1.35	1.39	103	"	6
18	"	1.84	1.86	101	"	9
19	"	8.71	8.45	97	"	11
20	"	15.3	15.1	99	"	13

(2) 定電圧電解結果 前記の定電圧電解法によって電量分析を行った。この場合電解時間による電流の変化は前記のようになる。この最低残余電流を示す時に電量計の指示する電氣量から基底液 (本研究では精製水) の残余電流による電氣量を控除したものをこの試料中の銅の電解に要した電氣量として分析値を求めた。更に採取した試料の量から算出した理論電解電氣量との比、即ち電流効率を求めて、採取試料の濃度、及び採取量 (銅の重さ) 等に対して示した結果は第2表のようになる。

(3) 定電位電解結果 陰極電位を限定して電解した結果を第3表に示す。定電圧法と同様の結果を得た事は試料液が銅のみを含むものであるから当然であるが、定電圧法では銅に随伴析出する物質を含む試料の場合にも、この電量分析を行い得ることを示す。小型電解槽内の攪拌の均一性が得難い欠点があったが陰極電位を 0.05V 以内で一定にすることを得た。更に精密に限定する為には自動操作を必要とするようである。

第3表 定電位電解による分析結果

実験 番号	供試液 濃度 (N)	銅含量 (γ)	分析結果 分析値 (γ)	電流効 率(%)	考 電解電 圧(V)	備 所要 時間
1	0.1	53.5	51.9	97	1.5~0.3	40
2	"	77.2	77.2	100	"~0.4	49
3	"	92.8	93.8	101	2.2~0.4	52
4	0.01	126	126	100	1.1~0.4	18
5	"	133	137	103	1.6~0.4	23
6	0.001	102	105	103	0.9~0.4	50

(4) クロマトグラフ定量化への応用 前記試料溶液の一定量を 1cm $\times$ 40cm の東洋濾紙 No.5 B へ展開液面から 6cm の所へ点着し、 n -Buthanol+6N HCl の等容混合展開剤を以て展開させた。展開後風乾して展開剤を蒸発除去し、更に約 80°C に乾燥後銅の存在する部分のみを切断採取し、濾紙の量を縮小した後電解槽に入れ、精製水を加えて溶解し電量分析を行った。又単に展開剤、操作、濾紙の影響を試験する為、試料溶液を点着した紙片に展開剤を浸潤させたものを上記同様な操作を行った後電量分析した。又展開剤として水を用いたものについても試験した。これは試料溶液が希くて展開剤からの不純物の影響を受ける場合を考慮したものである。

第4表 濾紙クロマトグラフの定量分析結果

実験 番号	供試液 濃度 (N)	銅含量 (γ)	分析結果 分析値 (γ)	電流効 率(%)	展開剤	備 考
1	1.	109	114	105	n -Buthanol+6N HCl	展開処理 $R_f=0.56$
2	"	140	139	99	"	" $=0.55$
3	"	438	416	95	"	" $=0.53$
4	0.1	30.2	29.6	98	"	浸潤処理*
5	"	52.5	53.6	102	"	"
6	"	56.9	55.1	97	"	"
7	"	114	112	98	"	"
8	0.001	0.88	0.87	99	H_2O	展開処理
9	"	1.25	1.22	98	"	"
10	"	1.59	1.48	93	"	"

但し * は上記の展開剤の浸潤処理によったもの。

以上濾紙クロマトグラフの定量分析を行った結果を第4表に示す。但し定電圧法によって行った。

V 結論と考察

微量の電氣量を簡易に測定し得る毛細管型直読式微量電量計(微電計)を応用して微量電量分析を行い、定電圧下と定電位下に銅の電解分析を行った結果は、銅として 10^{-4} ~ 10^{-6} g 程度を含む試料溶液を $\pm 4\%$ 以内の精度で定量し得た。

更にクロマトグラフ法(濾紙を用いた)によって分離操作を行った銅についても定量を行った結果、 $\pm 5\%$ 以内の精度で定量し得た。

銅のみを電解し得る試料については定電圧電解法を、他の物質も同時に電解する憂のある試料については定電位電解法を行って微量電量分析を行うことが出来る。

クロマトグラフ法によって分離を行ったものについては、多くは定電圧電解法を行って充分であると考え、場合によっては定電位電解法も必要と考える。

尙分析値精度の向上については更に研究を行っており、又其他の物質の分析に適用した結果については共に後報に譲る。

終りに本研究の微電計の製作については高千穂通信機器製作所並びに同所中尾一美、丹羽一正両氏の御厚意に

よったもので深甚の謝意を表したい。(本研究の一部は昭和27年11月日本化学会東海支部大会、及び昭和28年5月日本分析学会分析化学討論会で講演。)

文 献

- 1) Lingane, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1916(1945).
- 2) 同: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 147(1944).
- 3) Lingane, J. J., Swan, C. G., & Fields, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1348(1943).
- 4) 山田, 近藤: 名古屋工業大学学報, **4**, 232(1952).
- 5) 日本特許: 196, 201(1952).
- 6) 松井: 電解分析(裳華房, 昭7).
- 7) 同 上.
- 8) 田中: 電氣化学実験法(内田老鶴圃, 昭23).
- 9) Fischer, A.: *Die Chemische Analyse, IV/V Band, Elektrolytische Schenell Methoden.* (Stuttgart, Verlag v. Ferdinand Enke, 1908).
- 10) Lingane, J. J.: 1), 2) に同じ.
- 11) 松井: 6) に同じ.
- 13) 桑田: クロマトグラフィ(広川書店, 昭27).
- 14) *Physikalische Methoden im Chemischen Laboratorium*, (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin).
- 15) 植村, 柴田: 化学の領域, **4**, 406(1950).

(北海道大学工学部応用化学教室*) (昭和28年9月1日受理)

濾紙に対する微量銅イオンの吸着

大 蔵 武

Adsorption of Cu^{++} by Filter Paper

TAKESHI OKURA

(Faculty of Technology, Hokkaido University)

A phenomenon of adsorption of a small amount of ion by the filter paper was studied with the use of Cu^{++} . The adsorption of Cu^{++} is not only caused by heretofore considered exchange of ash contained in the paper but a certain chemical combination with the cellulose, electrical or other physical adsorption is possible. Factors which have the influence on the amount of adsorption are concentration of solution, ash content, speed of filtration and temperature; especially, the influence of temperature is important from various standpoints. The liberation of adsorbed ion is difficult with the use of filter paper of high ash content and filtered at high temperature. The adsorption is increased with an increase in the concentration but these portions of increased adsorption are easily liberated by washing. Also, the change of adsorption phenomena of $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ and Al^{+++} are studied and its mechanism is clarified.

(Received September 1, 1953).

濾紙を用いる濾過操作は化学分析に於て常に行われることであるが、濾過過程に於て溶液中に含まれる物質の一部は濾紙に吸蔵或は吸着されるので、濾過後必ず洗滌の操作を行う。特に微量の物質を取扱う場合には濾紙の吸着性によって起る問題が多くあり分析誤差の一つの重要な要因とも考えられる。

古く I. M. Kolthoff¹⁾ は濾紙による電解質の吸着について研究し、その吸着作用は濾紙中の不純物たる灰分によって起る所謂「交換吸着」なりと推定した。

著者は濾紙の吸着作用について特に比較的低濃度の物質を取扱う場合の二三の現象を研究し、興味ある結果を得又吸着の機構についても考察した。

実験 1 稀薄硫酸銅溶液の吸着並びに脱着

非常に稀薄な CuSO_4 溶液を濾紙で濾過する場合に起

* 札幌市北十二条八丁目

る吸着、及びこの様にして吸着した Cu^{++} の水洗による脱着について実験を行った。

微量 Cu^{++} の定量は $\text{Fe}^{+++} + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{S}_4\text{O}_6^{--}$ 反応に対する微量 Cu^{++} の触媒作用を利用して求めた²⁾。即ち既知量の Cu^{++} を含む 10cc の溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1M 1cc を加え 25°C に保って、之に Fe^{+++} (硫酸第二鉄アムモニウム溶液) 0.4M 1cc を加えて反応せしめ、30秒でこの系に Na_2HPO_4 0.1M 溶液の少過剰を加えて Fe イオンを沈澱させて反応を中止し、未反応の $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ を 0.01M I_2 溶液で滴定して求める。 Cu^{++} の量と未反応 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ との関係を予め求めておき、未知試料について全く同様に測定を行い、結果を外挿して微量の Cu^{++} を求める。

漏斗に径 9cm の各種濾紙をつけ、予め水で濡して密着させ、之に CuSO_4 稀薄溶液 10cc ($100\gamma\text{Cu}^{++}$ を含有)を