少量の時或は低濃度の場合に有効である。

水素、一酸化炭素、炭酸ガスを電離函に入れた場合の電離電流の測定

試料気体中に含まれる放射性元素を定量するために試料気体をそのまま電離函に入れて電離電流を測定する場合、その測定値は放射性元素の量のみでなく試料気体の組成と圧力にも依存する。従って試料中の放射性元素を定量するためには、電離電流の組成と圧力による変化を予め測定しておく必要がある。一例として C^{14} を含む一酸化炭素及び炭酸ガスを種々の圧力で電離函に

第5図 一定量の C^{14} により生ずる電離電流

- 1; CO と CO_2 の混合ガス (横軸は CO_2 の分圧, 全圧は一気圧)
- 2; H_2 と CO_2 の混合ガス (横軸は CO_2 の分圧, 全圧は一気圧)
- 3; CO_2 (横軸は全圧)
- 4; CO (横軸は全圧)

合、その測定値は放射性元素の量のみでなく試料気体の組成と圧力にも依存する。従って試料中の放射性元素を定量するためには、電離電流の組成と圧力による変化を予め測定しておく必要がある。一例として C^{14} を含む一酸化炭素及び炭酸ガスを種々の圧力で電離函に

入れた場合の電離電流の測定値およびこれ等の気体に水素を混合した場合の測定値を第5図に示した。

第5図で見られるように、混合ガスの場合には混合比によるイオン化電流の変化は殆んど完全に直線関係を示し、圧力による変化は一酸化炭素、炭酸ガスおよびこれ等のガス中に水素を混合した場合を通じ同一の変化を示す。普通には圧力による変化のみを知っていれば充分であるが、気体の組成が変化する場合でも上記の結果を用いて放射性物質の定量をすることが出来る。

結 語

以上主として気体試料の放射能を測定するためのローリッエン型検電器の改造に関する説明をした。この改造によって得られる検電器の特長は微量の放射性物質の定量、特に弱い β 線を出す C^{14} のなようなものの定量にすぐれており、電離函が放射性汚染を受けた場合に簡単に取換えられること及び電離函の気密が完全に保たれかつ気体の出入を自由に行うことが出来る点等である。

文 献

- 1) S. C. Brown, W. W. Miller: *Rev. Sci. Inst.*, **18**, 496 (1947). M. L. Eidinoff: *Anal. Chem.*, **22**, 529 (1950).
- 2) F. C. Henriques, Jr., C. Margnetti: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 417 (1946).

(東北大学金属材料研究所*)

(昭和28年12月5日受理)

ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムによる微量テルルの光度定量法及びその鉄鋼分析への応用

後 藤 秀 弘・柿 田 八 千 代

Photometric Determination of Microamount of Tellurium with Sodium Diethyldithiocarbamate and its Application for the Analysis of Iron and Steel

HIDEHIRO GOTÔ and YACHIYO KAKITA

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

Fundamental studies of photometric determination of tellurium are made by precipitating the tellurium with sodium diethyldithiocarbamate, the precipitate is extracted with organic solvent and photometric determination is applied mainly by use of Pulfrich's photometer. Benzen and chloroform are superior among various organic solvent used and the benzene is used in this experiment. A suitable concentration of acid for complete extraction is pH 3.32 to 5 N H_2SO_4 . The separation of a microamount of tellurium in steel is made by reducing its acid solution with $SnCl_2$ for deposition of metallic tellurium and suitable conditions are investigated for proposal of an analytical procedure of tellurium in steel. The time required for analysis in this method is around 2 hours.

(Received December 5, 1953)

I 緒 言

鉄鋼およびその他の金属中の微量テルルの光度定量法について研究を行った。著者等はすでにテルル及びセレンの SO_2 による分離を行い、重量法により定量することを報告した¹⁾。これは鉄鋼及びその他の金属中の微量のテルルの定量には応用困難なため更に研究を行った。テ

* 仙台市片平町

ルルの光度定量はあまり行われず、コロイド状テルルの比濁法²⁾が行われている程度である。テルルの光度定量法を探究し諸種の実験を行い、ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムによるテルルの沈澱を有機溶剤にて抽出し光度定量を行った。ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムおよび有機溶剤を用いる種々の金属の光度定量法³⁾はすでに数多く報告されているが、テルルについて

のくわしい報告は行われていないので、これについて研究を行った。又鉄鋼等から微量のテルルを分離する方法について実験を行い、酸性溶液において塩化第一錫を用いて金属テルルとして析出させて分離する方法²⁾を検討し、適当な条件を求めた。

II テルルの光度定量法

1. 装置および試薬 装置：主としてプルフリッヒ光度計を用いた。光源は水銀燈、液槽は 1 cm、濾光板は Hg 436 を用いた。なおベックマン分光光度計 DU 型を用いて透光曲線を求めた。抽出には適当な大きさの分液ロートを用いた。

試薬： H_2SO_4 , 0.1 N, 0.5 N, 3N, 6N.

ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム溶液, 0.1% 水溶液. テルル溶液, 金属テルル (蒸溜により精製したもの) 0.1000 g を精秤し, $6N H_2SO_4$ 約 10 cc 及び H_2O_2 の適量を加え加熱溶解した後白煙とし, 殆んど乾涸近くまで蒸発した後, NaOH 約 5 g を含む水に溶解し水を加えて 1 l とする。重量法によりテルル含量を求める。(0.1 mg/cc). 有機溶剤. ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素, 酢酸アミル, アミルアルコール, トルエン, キシレン等.

2. 実験方法 テルル溶液の一定量を分液ロートにとり, H_2SO_4 及びジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム溶液を加え, 全量約 25 cc とし, これに一定量の有機溶剤を加えて一定時間激しく振盪し, 次に静置して二層に分離した後有機溶剤層をとり測定する。

3. 有機溶剤の選択 テルルとジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムは黄白色の沈澱をつくるが有機溶剤に

第 1 表

有機溶剤	吸光度
ベンゼン	0.460, 0.462
クロロホルム	0.465, 0.460
四塩化炭素	0.362, 0.365
アミルアルコール	0.340, 0.342
酢酸アミル	0.415, 0.420
トルエン	0.400, 0.359
キシレン	0.360, 0.358
石油エーテル	抽出されない

テルル 100 γ , 3N H_2SO_4 5cc
0.1% ジエチルジチオカーバ
ミン酸ナトリウム溶液 3 cc
全量 25 cc, 有機溶剤 5 cc

すようにベンゼンおよびクロロホルムが最も吸光度が大きく, 殊にベンゼンは水層との分離もはやく価格も最もやすいため, 以下の実験にはベンゼンを用いた。なおセレンも同様に黄色を示すが何れの有機溶剤でも不安定で, 放置すると赤色沈澱を示す。

4. 抽出 ベンゼンを抽出剤として使用する場合につ

第 2 表

テルル 採取量	吸光度	
	1	2
180 γ	0.778	0.003
100 γ	0.480	0.000
50 γ	0.300	0.000

き振盪時間および抽出回数
について実験を行った。条
件は前実験と同様である。

テルル 1(0 γ , ベンゼン 5cc
にて 30, 60, 120秒振盪を
行い, 測定した結果, くわ
しい表示は省略するが, 何

れも吸光度 0.480 程度を示した。即ち 30 秒〜2分の振盪にて同様な吸光度を示し, 30秒以上の振盪にて充分である。又テルルの量を変化して同様に 2 回抽出を行い得た結果を第 2 表に示す。

第 2 表に示すようにベンゼン 5 cc にて 30 秒 1 回の抽出で充分である。

5. 抽出液の安定度 テルル 100 γ 3N H_2SO_4 5cc その他同様の条件にて 30 秒振盪抽出を行い, 経過時間による色の強さの変化を測定した。得た結果を第 3 表に示す。

第 3 表

時間	吸光度	時間	吸光度	時間	吸光度
0分	0.468	7分	0.468	40分	0.414
1	0.468	10	0.468	50	0.382
2	0.468	15	0.466	60	0.360
3	0.468	20	0.462	90	0.311
4	0.468	25	0.450	120	0.290
5	0.468	30	0.430	150	0.280

第 3 表に示すように 10 分程度までは一定の色の強さを示し, 後次第に僅かずつ褪色する。

6. H_2SO_4 の濃度 テルルのジエチルジチオカーバ

第 4 表

0.1 N H_2SO_4 添加量 (cc)	pH	吸光度
0.6	6.45	0.042
0.7	5.88	0.121
0.8	5.20	0.210
0.9	3.72	0.258
1.0	3.32	0.310
1.2	2.73	0.290
1.3	—	0.300
1.5	—	0.295
2.0	—	0.310
2.5	—	0.308
3.0	—	0.310
4.0	—	0.300
5.0	—	0.312
6.0	—	0.310
10.0	—	0.300

ミン酸ナトリ
ウムによる沈
澱の有機溶剤
による抽出は
 H_2SO_4 又は
HCl 酸性にて
行われ, HNO_3
酸性は空実験
値が多く且不
安定で用いら
れない, 本実
験は H_2SO_4 酸
性で行い, そ
の濃度につき
検討した。

テルル 50 γ , 0.1% ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム溶液 3 cc, 全量 25 cc, ベンゼン 5 cc にて 30 秒振盪抽出を行った。得た結果を第 4 表に示す。

更に H_2SO_4 の濃度の高いところにつき実験を行い結果を第 5 表に示す。

第 5 表

H_2SO_4 添加量 (cc)	H_2SO_4 濃度 (N)	吸光度
(0.5N) 5	0.1	0.310
10	0.2	0.300
(3N) 4.2	0.5	0.293
" 8.3	1	0.310
" 16.5	2	0.311
(6N) 12.5	3	0.310
(12N) 10.4	5	0.310

第 4 表

および第
5 表に示
すように,
pH 3.32
から H_2
 SO_4 濃度
5 N まで
呈色が完
全である。
なお H_2

O_4 5 N 以上は実験を行わなかった。

第 1 図

テルルの量の変化による吸光度の変化を測定した。結果を第 1 図に示す。

第 1 図に示すように、テルル量と吸光度は直線的関係を示す。

8. ベックマン分光光度計による透光曲線

第 2 図

ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムによる沈澱を、有機溶剤により抽出して呈色することは夫々の金属により特有の色を示すことが報告されている³⁾。例えば Bi^{3+} 黄色、 Co^{2+} 緑色、 Cu^{2+} 褐色、 Cr^{6+} 緑色、 Fe^{2+} 褐色、 Fe^{3+} 褐色、 Mo^{6+} 赤色、 Ni^{2+} 黄緑色、 Sn^{2+} 橙色、 Sn^{4+} 橙色³⁾ 等である。その他 Pb 、 Ag 、 Hg 、 Cd 、 As^{3+} は無色であるが、紫外部にて特有の吸収を示す。いずれもそれぞれ発色の条件はちがいが、最大吸収を示す波長は異なるが、無色のもの以外は、テルルの定量に大きな影響をおよぼすことは明かである。これ等については既にくわしい研究が行われ、テルルの定量に対する影響も極めて明かなため特別に検討を行わなかった。

III 鉄よりテルルの分離

ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムによる金属の沈澱は、有機溶剤の抽出により呈色することはテルルのみでなく数多くの金属が種々の色を示し³⁾ 勿論呈色条件はちがっているが、テルルの定量に影響をおよぼすことにはかわりはない。したがってこの方法を鉄鋼中のテルル定量に用いるためにはテルルを分離する必要がある。本報は、主として鉄よりの分離を行い、その他二、三の他の金属よりの分離を検討した。分離の方法としてはコロ

7. テルル量と

吸光度との関係

種々の量のテルルをとり $3N \text{ H}_2\text{SO}_4$

5 cc. 0.1% ジエチルジチオカーバ

ミン酸ナトリウム溶液 3 cc, 全量

25 cc, ベンゼン 5 cc にて約 30 秒

間振盪抽出を行い、

イド状テルルとしての比濁法²⁾ に用いられている塩化第一錫を用いる金属テルルへの還元を応用した。

1. 実験方法 電解鉄 1 g をとり、 HNO_3 (1:1) 10 cc に溶解し、テルル溶液の一定量を加え HClO_4 又は H_2SO_4 の一定量を加えて加熱蒸発して白煙とし、 HNO_3 を除去する。これに HCl (又は HClO_4 、 H_2SO_4) および水を加えて約 100 cc とし、煮沸近くまで加熱し、 SnCl_2 を固体のまま加え振盪して溶解する。そのまま室温に放置し、一定時間後、No. 5 c の濾紙にて濾過し、はじめ同濃度の酸で 2 回、次に水にて約 10 回洗滌する。沈澱は濾紙上から加温した HNO_3 (1:1) 5~10 cc にて溶解し、温湯で洗滌する。濾液および洗滌液に H_2SO_4 (1:1) 2 cc を加えた後蒸発し、白煙とする。これを水約 20 cc にて分液ロートに移し、0.1% ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム溶液 3 cc を加え混合し、ベンゼン 5 cc を加え、約 30 秒強く振盪した後放置しベンゼン層をとり、ブルフリッシュ光度計にて測定する。

2. SnCl_2 の量 テルル 100 γ 電解鉄 1 g, HClO_4 10

第 6 表			
SnCl_2	吸光度	テルル量	平均
(g)		(γ)	テルル量
3	0.410	80	
3	0.395	76	80
3	0.420	83	
5	0.485	101	
5	0.482	100	101
5	0.486	101	
10	0.482	100	
10	0.483	100	100
10	0.484	101	
15	0.480	99	
15	0.485	101	100
15	0.482	100	
20	0.482	100	
20	0.480	99	100
20	0.485	100	
25	0.480	99	
25	0.483	100	100
25	0.482	100	

空実験値 0.111

第 7 表

HCl	吸光度	テルル量	平均
(N)		(γ)	テルル量
1	0.120	2	
1	0.110	0	1
2	0.310	51	
2	0.360	64	58
3	0.483	100	
3	0.480	99	100
3	0.482	100	
4	0.480	99	
4	0.485	101	100
4	0.482	100	
5	0.484	101	
5	0.482	100	101
5	0.485	101	
6	0.485	101	
6	0.480	99	100
6	0.480	99	

空実験値 $2N: 0.120$

$3.4.5.6. N: 0.111$

cc HCl 濃度 4N にて SnCl_2 の量をかえて実験を行い、結果を第 6 表に示す。沈澱の放置時間は 2 時間以上である。

第 6 表に示すように SnCl_2 は 5 g 以上必要である。

3. HClO_4 + HCl における HCl の濃度

HClO_4 白煙によって HNO_3 を除去した後、 HCl を加えて還元を行う際の HCl の濃度について実験を行った。

テルル 100 γ, 電解鉄 1 g, HClO_4 10 cc SnCl_2 10 g にて HCl の添加量をかえて実験を行い、結果を第 7 表に示す。沈澱の放置時間は約 2 時間である。なお、沈澱は一夜放置にても約 1 乃至 2 時間放置にても同様である。

なお 1 N の時

第 8 表

HClO ₄ (N)	放 置 時 間 (時間)	吸 光 度	テル ル 量 (γ)	平均テ ルル量 (γ)
2	2	0.120	0	0
2	2	0.114	0	
2	2	0.116	0	
2	1 夜	0.120	0	0
3	2	0.290	48	48
3	2	0.290	48	
3	2	0.295	49	
3	1 夜	0.210	26	26
4	2	0.480	99	100
4	2	0.485	101	
4	2	0.480	99	
4	1 夜	0.291	48	48
5	2	0.485	101	101
5	2	0.485	101	
5	2	0.480	99	
5	1 夜	0.374	61	61
6	2	0.485	101	101
6	2	0.480	99	
6	2	0.486	101	
7	2	0.480	99	100
7	2	0.490	102	
7	2	0.480	99	

空実験値 2N: 0.120
3~7N: 0.111

第 9 表

H ₂ SO ₄ (N)	吸 光 度	テル ル 量 (γ)	平均テ ルル量 (γ)
2	0.318	56	55
2	0.310	54	
3	0.482	100	101
3	0.490	102	
3	0.485	101	
4	0.485	101	102
4	0.491	102	
4	0.490	102	
4	0.490	102	
5	0.485	101	101
5	0.480	99	
5	0.482	100	
5	0.482	100	
6	0.480	99	101
6	0.485	101	
6	0.490	102	
7	0.490	102	101
7	0.488	101	
7	0.483	100	
7	0.483	100	
8	0.490	102	100
8	0.480	99	
8	0.482	100	
8	0.482	100	
9	0.485	101	102
9	0.490	102	
9	0.491	102	
9	0.491	102	
10	0.491	102	101
10	0.490	102	
10	0.480	99	
12	0.480	99	101
12	0.491	102	
12	0.485	101	

空実験値 2~12N: 0.110

は錫が加水分解して白濁する。

第 7 表に示すように HCl 濃度 3N 以上の時テルルの沈澱は完全である。

4. HClO₄ のみにおける HCl O₄ の濃度 テルル 100γ【電解鉄 1g, SnCl₂ 10g にて HClO₄ の量をかえて実験を行い結果を第 8 表に示す。

第 8 表に示すように SnCl₂ を添加後沈澱を約 2 時間放置後濾過した場合、4N 以上の HClO₄ にて沈澱が完全である。沈澱を一夜放置したものは何れも低値を示す。

HClO₄ 2N の時 SnCl₂ を加えると沈澱は完全に脱色されず黄色が残り、Fe³⁺ の還元が不完全であり、これは SnCl₂ を更に多く添加しても同様である。なお HCl O₄ 7N 以上は濾過の際濾紙がやぶれるために行わなかった。

5. H₂SO₄ のみにおける H₂SO₄ の濃度 テルル 100γ, 電解鉄 1g にて HNO₃ 溶解後 HClO₄ を用いず H₂SO₄ の量をかえて白煙とした後、同様に SnCl₂ 10g を用いて実験した結果を第 9 表に示す。

うに、H₂SO₄ 濃度 3N 以上に沈澱は完全である。2N の際 SnCl₂ を加えた時溶液は黄色で、Fe³⁺ の還元が不十分で、又錫の加水分解が少し行われにっている。なお SnCl₂ 添加後沈澱を約 2 時間放置の場合も一夜放置後濾過しても同様である。

IV 二、三の金属よりテルルの分離

アルミニウム、ビスマス、銅等よりのテルルの分離について、鉄よりの分離と同様の方法にて検討を行った。

1. アルミニウム。アルミニウム自身は、ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムを用いベンゼンにて抽出するテルルの光度定量法には影響を与えない。然しアルミニウム地金中には、このテルルの光度定量法に影響をあたえる銅、鉄等が少量ながら含まれるため、それらを分離する必要がある。然しこれはアルミニウムを同時に分離することになるので、アルミニウムの分離によりテルルに影響をあたえないかどうか実験を試みた。テルル 100γ, アルミニウム 1g, SnCl₂ 10g にて HClO₄+HCl の方法 (HCl 3N), 及び H₂SO₄ を用いる方法 (H₂SO₄ 7N) にて得た結果を第 10 表に示す。

第 10 表

酸	吸光度	テルル量 (γ)	平均 テルル量 (γ)
HClO ₄ +HCl (HClO ₄ 10 cc) (HCl 25 cc)	0.490	102	102
	0.492	102	
	0.485	101	
H ₂ SO ₄ (H ₂ SO ₄ 20 cc)	0.485	101	101
	0.490	102	
	0.486	101	

空実験値 HClO₄+HCl : 0.111
H₂SO₄ : 0.111

第 10 表に示すようにアルミニウムは何れの方法でもよい。

2. ビスマス。ビスマスはテルルと同様に呈色するため、影響が大きいから分離を試みた。少量のビスマスは HClO₄+HCl にても H₂SO₄ 酸性にても、SnCl₂ により沈澱せず、例えばビスマス 0.05g 程度の添加の実験では何れの方法でもテルルの定量が出来るが、ビスマス 1g 程度の時は SnCl₂ によりビスマスも一部金属状となって沈澱する。これは 2 時間~1 夜放置すると全く溶解する。しかしこれによりテルルより分離しても、ビスマスが附着してきて、テルルの呈色は純粋でなく、ビスマスの呈色が明かにみとめられる。再沈澱を行ってもやはりビスマスによる不純化がみとめられ、且テルルの呈色は完全でない。これははじめの沈澱の際に、ビスマス自身が一度金属にまで還元されるため、テルルの完全な沈澱をさまたげるものと考えられる。したがってこの方法によるビスマス地金からのテルルの分離は、困難のように考えられる。なお少量のビスマスからの分離は容易であるから不純物として含まれる程度のビスマスはかまはない。

3. 銅。銅は鋭敏な呈色をするため銅の分離を試みた。銅 1g, テルル 100γ, HClO₄ 10 cc HCl 25 cc SnCl₂ 10g にて実験を行ったが、テルルの沈澱量がきわめて少ない。且つ 1 回の沈澱では銅が多くついてくる。沈澱量は

少いが再沈澱を行って見た。テルルは極めて少くこの方法では分離が不可能である。次に同様にて H_2SO_4 20 cc を用いて行ったが SnCl_2 により白色の沈澱が多量に生成し、この方法にては分離不可能である。多量の銅はテルルの沈澱をさまたげ、テルルの分離を不可能としたが、鉄の中に不純物として含まれる銅が鉄よりの分離をさまたげるかどうか実験を試みた。電解鉄 1 g, 鈍銅 0.01 g (1%), テルル 100 γ , SnCl_2 10 g にて $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ の方法および H_2SO_4 を用いる方法を行い、得た結果を第 11 表に示す。

第 11 表

酸	吸光度	テルル量 (γ)	平均 テルル量 (γ)
$\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ (HClO_4 10 cc) (HCl 25 cc)	0.490	102	102
	0.491	102	
H_2SO_4 (H_2SO_4 20 cc)	0.490	102	103
	0.493	103	

空実験値 $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$: 0.111
 H_2SO_4 : 0.110

第 11 表に示すように少量の銅は影響しない。

V 鉄鋼中のテルルの定量法

以上の実験により鉄鋼中のテルルの定量法を案出した。

1. 分析操作 試料 0.5~1.0 g をとり HNO_3 (1:1) 10 cc を加え加熱溶解する。 HClO_4 10 cc を加えて加熱をつづけ白煙とする。冷却後 HCl 25~30 cc 水約 70 cc を加え加熱溶解し、煮沸近くまで加熱し、 SnCl_2 10 g を固体のまま加え振盪して溶解する。そのまま室温に放置冷却し、約 1 時間以上放置し、No. 5 c の濾紙にて濾過し、沈澱は約 3 N HCl にて 3 回、次に水にて約 10 回洗滌する。

沈澱は濾紙上から加温した HNO_3 (1:1) 5~10 cc にて溶解、温湯で洗滌し、濾液及び洗液に H_2SO_4 (1:1) 2 cc を加えた後蒸発し、白煙とし HNO_3 を除去する。これを水約 20 cc にて分液ロートに移し 0.1% ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム溶液 3 cc を加え混合し、ベンゼン 5 cc を正確に加えて約 30 秒間強く振盪した後放置し二層に分離後、ベンゼン層をとり、プルフリッヒ光度計の 1 cm の液槽に移し、水銀燈を光源とし Hg 436 濾光板を用いて吸光度を測定する。対称の液槽にはベンゼンを入れる。全過程を含む空実験を行い、測定値よりさしひく。既知量のテルルを含む標準溶液を用いて予め検量線を作製し、これより試料のテルル量を求める。なお分析操作において試料を HNO_3 に溶解後、 HClO_4 の代りに H_2SO_4 を用いて白煙とし、水を加えて H_2SO_4 濃度を 3 N 以上とし SnCl_2 にてテルルを分離してもよい。又この方法は鉄鋼ばかりでなくアルミニウム地金中のテルルの定量にも用いることが出来る。

2. 実験結果 テルルを含む鉄鉄及びアルミニウムの試料二、三について本法によりテルルを定量した結果を第 12 表に示す。

3. 分析所要時間 本法は分析操作が比較的簡単であり、分析所要時間も割合に少いので簡単に用いられる。

第 12 表

試料	吸光度	テルル量 (γ)	平均 テルル量 (γ)	テルル (%)
鉄	0.358	66	67	0.0067
	0.363	68		
	0.360	67		
アルミニウム I	0.400	78	78	0.0078
	0.405	79		
	0.400	78		
アルミニウム II	0.267	42	41	0.0041
	0.260	40		
	0.265	41		

空実験値 0.111, 試料採取量 1.0000 g

分析に要する時間は出来るだけいそいで行う場合は第 13 表に示す通りである。

第 13 表

操 作	所要時間(分)
秤 量	1
溶 解	2~4
加 熱 白 煙	10~15
冷 却, HCl 及び H_2O 添加, 加熱	7~10
SnCl_2 添加, 放置	60
濾 過, 洗 滌	10~15
溶 解, 洗 滌	3~5
H_2SO_4 添加, 白煙	15~20
分液ロートに移す, 試薬添加	1~2
抽 出, 分 離	2~3
光度定量, 計算	2
合 計	113~137

第 13 表に示すように迅速に行えば約 2 時間で簡易に定量可能である。

VI 総括

1. ジエチルジチオカーバミン酸ナトリウムによるテルルの沈澱を有機溶剤にて抽出し、主としてプルフリッヒ光度計を用いて光度定量を行った。種々の有機溶剤中ベンゼン及びクロロホルムがすぐれ、この実験ではベンゼンを使用した。

2. 抽出完全なる酸濃度は H_2SO_4 にて pH 3.32 から 5 N の間である。

3. ベックマン分光光度計を用いて透光曲線を求めた。

4. 主として鉄からのテルルの分離について実験を行い、酸性溶液にて SnCl_2 を用いてテルルを金属テルルとして沈澱分離する方法を実験した。

5. 鉄 1 g 程度より約 100 γ 程度のテルルの分離に SnCl_2 約 5 g 以上必要である。

6. HClO_4 を含む HCl 溶液にては HClO_4 10 cc 使用の時、 HCl 濃度 3 N 以上、 HClO_4 のみの時は HClO_4 濃度 4 N 以上、 H_2SO_4 のみの時は H_2SO_4 3 N 以上にてテルルの沈澱は完全である。

7. アルミニウムよりのテルルの分離は鉄よりの分離と同様に行うことが出来る。銅、ビスマスよりの分離はこの方法にては困難である。但し、銅、ビスマスも鉄中に不純物として含有する程度はさしつかえない。

8. 以上の実験より鉄鋼中の微量のテルルの分析操作を案出した。

9. この方法により二、三の試料についてテルルを定量した結果を示した。

10. 本法に必要な分析所要時間は約2時間である。

文 献

- 1) 柿田, 浦山: 金屋誌 **11**, 11~12, 36 (1947). 後藤, 小川: 金属誌 **13**, 11, 34 (1949).
- 2) W. Westwood, A. Mayer: *Chemical Analysis of*

Cast Iron and Foundry Materials, George Allen and Unwin LTD, p. 238.

- 3) Yu. A. Chernikhov, B. M. Dobkina: *Zavodskaya Lab.* **15**, (1949) 1143; *Chem. Abst.* **44**, 1358. (1950).
Rene J. Lacaste, Mason H. Earing, Stephen E. Wiberly: *Anal. Chem.* **23**, 871 (1951).
須藤: 日化, **73**, 626, 693, 753. (1952).

(東京大学農学部農芸化学科*) (昭和27年12月7日受理)

電子管制御式窒素自動燃焼装置

河野哲郎・中山道子・三井武子・佐藤恵子

An Electronically Controlled Micro-Dumas Apparatus

TETSURO KONO, MICHIKO NAKAYAMA, TAKEKO MITSUI, and KEIKO SATO

(Dept. of Agricultural Chemistry, Univ. of Tokyo)

A new automatic apparatus for the micro-Dumas method was described. The moving furnace was moved at the rate of 13mm/min. by a synchronized motor and it was stopped whenever the pressure in the combustion tube was increased. Thus, the furnace did not move until it was heated to the maximum temperature, and it was also stopped when the sample was evaporated or oxidized. Mercury was used in the manometer as shown in Fig. 3. Another relay was connected to the electric bubble counter as shown in Fig. 3, B, and the volume of the gas passed through was counted. Mercury and a small quantity of liquid paraffin was placed in the bubble counter. A gasometer of 200 cc (Fig. 1 Az₂) was equipped to check the counter and to substitute the air with pure CO₂ quantitatively. In this apparatus, fine stop cock (Fig. 1 k₂) was always set to give the gaseous velocity of 4-5cc/min. The stop cock k₃ was closed during the stage of burying of the sample and it was opened during the sweeping stage.

(Received December 7, 1953).

I 緒 言

Pregl¹⁾ の Micro Dumas 法を自動化することは Zimmermann²⁾, Mangeney³⁾, Unterzaucher⁴⁾, 阪本・平井⁵⁾, 三井⁶⁾, 小田⁷⁾, Gysel⁸⁾ 等により研究されて種々な試料の分析に適当な最大公約数的条件で燃焼が行える様になった。著者等は前に電子管制御式炭水素自動燃焼装置⁹⁾を発表したが、それと同様な方式を窒素に応用し、試料の性質或いは量の多少に応じて移動炉の運行を制御して満足すべき結果を得たので報告する。尙本装置では分析者の勘を極力排するためにガス置換にはガス量計を用い、追出しの終了は気泡計を通る気泡数を電気度数計で教えて一定量のガスが通過したら分析を打切る様にした。

II 原 理

CO₂ 気中で CuO によって試料を加熱・燃焼する際のガスの体積の変化を圧力の変化としてマンメーターに受け、圧が上昇した場合にリレーを働かせて移動炉の運行を止めるもので、原理的には炭水素の場合と同じである。

炭水素と異なる点は、窒素の場合は試料中の H ばかりでなく C の酸化も気圧を増加させるからマンメーターの感度は著しく良くなる反面、CO₂ 発生装置として普通用いられる Kipp の圧力が相当大きく、且つ一定不変でないことである。

そこでマンメーターに水銀を用い、燃焼時には Kipp を止めて Kipp 圧力変化の影響を除き、一方アゾトメーターの調速活栓を最初から絞って燃焼管内の圧力の変化が鋭敏にマンメーターに現われる様にした。

* 東京都文京区向ヶ丘彌生町

この最初から調速活栓を絞る方式は阪本・平井⁵⁾¹⁰⁾ もカムにより移動炉が往復する装置で採用している。著者等の場合はマンメーターの感度を上げるのが第一の目的であり、又全体として Gysel¹¹⁾ の逆流置換式を採用したため、調速活栓は一旦調節したら以後は特別の事情がない限り全く動かす必要がなくなった。

尙 Colson¹²⁾ 及び三井⁶⁾ も調速活栓を初めから絞っている。彼等の場合は同時に最初から CO₂ を流して居り、CO₂ 源の圧を一定に出来ればこの方式に炭水素の場合の様な毛細管付のマンメーターリレーを用いれば分析時間が少し短縮出来る可能性がある。

III 装 置

A 燃 焼 装 置

全体の配置は第1図に示す通りである。燃焼管の充填は著者等が常用して来た通り後尾より CuO 6 cm, Cu 4 cm, CuO 15 cm とし、後尾 5 cm を固定炉外に出し

第 1 図

Az1 : アゾトメーター
Az2 : ガス量計 200 cc
Ma : マノメーター

B : 気泡計
S : ストップパー
K1, 2, 3, 4 : 活栓