マルチチャンネル誘導結合プラズマ発光分析法による 微量ケイ酸塩の主成分元素の簡易定量

内田 哲男[®]， 飯田 忠三^{*1}， 山崎 一雄^{*2}

金岡 繁人^{*3}， 大森 良久， 舩田 哲也^{*4}

(1983 年 10 月 3 日受理)

密閉式テフロン容器中に直接ひょう取した粉末試料 25 mg を塩酸 0.5 ml とフッ化水素酸 0.25 ml とともに一晚室温に放置し分解する。開栓後 4% ホウ酸溶液 6 ml を加え、水で全量を 50 g とする。この試料溶液中のケイ素、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、カルシウム及びマグネシウムをマルチチャンネル誘導結合プラズマ発光分析法により、ナトリウムとカリウムはフレイム分析法により定量する。本法はマトリックスの影響もなく、正確さは 98~102%，再現性は 2% と良好であり、その操作は極めて簡便迅速であり、多数の試料の同時分析 (100 試料/週) に適するはん用性の高い分析法である。

1 緒 言

誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP 法) は化学及びイオン化干渉がほとんどなく、高感度であり、検量線の直線領域が広い。このためケイ酸塩試料の主成分定量にも最適な分析法の一つである。ただし試料溶液噴霧用のキャリヤーガス流量が一般に 1 l/min 以下であるから、試料溶液の吸引時に粘性の影響を受けやすい。従って試料分解後、測定に供する溶液中の総塩濃度はなるべく低いほうが望ましい。更にシグナルの再現性は積分測定によっても 0.5~1% 程度にしかならず、しかも長時間の安定性にも問題が残る。例えばマルチチャンネル多元素同時分析装置により、多数の試料を長時間にわたり測定する際、装置の安定性と試料数及び必要とする定量精度を考慮して、標準溶液による校正の頻度を決めなければならない。

多数の試料を同時に簡単に分解する方法は種々報告されている¹⁾。ほぼすべてのケイ酸塩試料に適用できる分解法として、アルカリ塩あるいはメタホウ酸リチウムに

よる熔融法が広く用いられているが、同時に多数の試料を処理するには操作の簡便性と所要時間、汚染や損失、るつぼの数などの点で不向きである。又試料溶液中の総塩濃度が高くなりやすく、ネプライザーの目詰まりを誘発しやすいので融剤量を少なくする試みがなされている²⁾。ただしアルカリ元素又はリチウムの定量は難しくなる。フッ化水素酸を主とする混酸による試料分解法を密閉容器で行うと、ごく少数の鉱物を除き³⁾、多くのケイ酸塩試料に対してケイ素の揮散もなく溶液化が可能である⁴⁾。しかし分解後、残存するフッ化物イオンのマスキング用にホウ酸を加えるのでホウ素の定量はできない。

本報告では密閉テフロン容器内で、フッ化水素酸と塩酸により試料を分解し、ホウ酸を加えて一定量の試料溶液にする前処理法と、この溶液中のケイ素、アルミニウム、鉄、マンガン、チタン、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム及びカリウムのマルチチャンネル ICP 法による測定法について述べる。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 標準保存溶液

ケイ素溶液 (SiO₂: 20 mg/g): 透明石英管 (東芝セラミックス) を洗浄後、めのう乳鉢で粉碎し、その 2 g を重量既知の細口テフロン瓶に精ひょうする。少量の水で湿らせた後、フッ化水素酸 20 ml を加え密栓し溶解させる。全溶液重量が 100 g となるように水で希釈し再び

*1 名古屋工業大学共通講座分析化学研究室: 466 愛知県名古屋市昭和区御器所町

*2 名古屋大学名誉教授: 464 愛知県名古屋市千種区不老町

*3 工業技術院名古屋工業技術試験所瀬戸分室: 489 愛知県瀬戸市西茨町 110

*4 (株)島津製作所分析センター: 604 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1

精ひょうする。又同じ石英ガラス粉末を白金るつぽにひょう取し, 強熱減量を求め, 次にフッ化水素酸減量法により純度を決定し, 先の標準保存溶液のファクターを求めらる。

アルミニウム溶液 (Al: 5 mg/g): 高純度アルミニウム金属 (三津和化学) 0.5 g をテフロン瓶に精ひょうし, 塩酸 10 ml と水銀溶液 (1 mg/g) の 1 滴を加え, ホットプレート上で加熱溶解させ, 冷却後, 水で全量を 100 g とし, 精ひょうする。

鉄溶液 (Fe: 2 mg/g): 三酸化二鉄 (Johnson-Matthey, "Specpure") 0.2860 g をテフロン瓶に精ひょうし, 塩酸 10 ml を加え加熱溶解させる。冷却後, 水で全量を 100 g とし精ひょうする。

チタン溶液 (Ti: 1 mg/g): 高純度チタン線 (Koch-Light Lab.) 0.1 g をテフロン瓶にひょう取しフッ化水素酸 1 ml を加えてほぼ溶解させ, 過酸化水素水 1 滴を添加して完全に溶解させる。全量を 100 g とし精ひょうする。

マンガン溶液 (Mn: 2 mg/g): 酸化マンガン(IV) (Johnson-Matthey, "Specpure") 0.3165 g をテフロン瓶にひょう取し塩酸 5 ml を加え加熱溶解後全量を 100 g とする。

カルシウム溶液 (Ca: 2 mg/g): 炭酸カルシウム (Johnson-Matthey, "Specpure") 0.4995 g をテフロン瓶にひょう取し水で湿らせた後, 塩酸 5 ml を滴下し, 溶解後全量を 100 g とする。

マグネシウム溶液 (Mg: 2 mg/g): 酸化マグネシウム (Johnson-Matthey, "Specpure") を強熱乾燥後 0.3316 g をテフロン瓶にひょう取し水で湿らせた後, 塩酸 5 ml を滴下溶解させ全量を 100 g とする。

ナトリウム溶液 (Na: 4 mg/g): 塩化水素により再結晶, 精製した塩化ナトリウム 1.0168 g を水に溶解し 100 g とする。試薬特級の塩化ナトリウムを用いてもよい。

カリウム溶液 (K: 4 mg/g): 塩化ナトリウムと同様の精製品又は試薬特級の塩化カリウム 0.7626 g を水に溶解し 100 g とする。

ホウ酸溶液 (ホウ酸: 4% w/w): ホウ酸 (Merck G. R.) 4.00 g を水に溶解し全量を 100 g とする。

石英ガラス粉末と酸化マグネシウム以外の試薬は 110 °C で 4 時間乾燥後用いる。塩酸 (36%) は和光純薬高純度品を, フッ化水素酸 (46%) は東芝特級を, 過酸化水素水 (30%) は三菱瓦斯化学特級をそのまま用い, 水はガラス蒸留器による再蒸留水を用いた。

2.1.2 検量線用混合標準溶液 広口ポリプロピレン瓶に上記保存溶液から必要量を逐次分取精ひょうし, 高濃度, 中濃度, 低濃度及びから試験の 4 種の標準溶液を調製する。その際, 溶液 100 g 中にはホウ酸溶液 12 ml, 塩酸 1 ml 及びフッ化水素酸 0.5 ml を含むようにする。各標準溶液中の元素の概略濃度を Table 1 に示す。

なおフッ化水素酸を含む溶液の取り扱い時にガラス製測容器類の使用を避けるためと操作をより簡便にするために溶液調製はすべて容量基準でなく重量基準で行った。本報告中で精ひょう, ひょう取あるいは溶液重量をグラム単位で記した場合, 有効数字 4 けた以上で測定を

Table 1 Approximate concentration of elements in mixed working standard solutions

Standard solution†	Concentration of element/ $\mu\text{g g}^{-1}$								
	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Ca	Mg	Na	K
High	250	50	50	5	1	40	20	15	15
Middle	150	30	30	3	0.6	24	12	10	10
Low	100	10	10	1	0.2	8	4	5	5
Blank	0	0	0	0	0	0	0	0	0

† All solutions contain HF 0.5 ml, HCl 1 ml, and 4% H_3BO_3 12 ml per 100 g.

行っている。

2.2 装置と器具

島津高周波プラズマ分析装置 ICPQ-1000 (オートサンブラー, AS-1 付属) を用いて主成分 9 元素の測定を行った。又ナトリウムとカリウムは日本ジャーレル・アッシュ 2 チャンネル原子吸光炎光共用分光分析装置 AA-8500 によるフレイム分析法でも測定した。ICPQ の測定条件を Table 2 に示す。

Table 2 Analytical conditions

Inductively coupled plasma quantorecorder (Shimadzu ICPQ-1000)	
Focal length	1 m
Grating	2160 groove/mm
Slits	30~50 μ
RF power	1.6 kW
Coolant argon	10.5 l/min
Plasma argon	1.5 l/min
Carrier argon	1.0 l/min
Sample nebulized	2.5 ml/min
Solvent rinse	0 s
Sample rinse	60 s
Observed height	15 mm
Integration time	5×5 s
Wavelength used/nm	
Si I 288.16	Ca II 393.37
Al I 396.15	Mg II 279.55
Fe II 259.94	Na I 589.00
Ti II 334.94	K I 766.49
Mn II 257.61	

試料分解には全テフロン製密閉式分解容器 (三愛科学, T-10) を, 溶液の採取にはマイクロベット (Gilson, P-200, P-1000, P-5000) を用いた。試料ひょう取はセミマイクロ直示天びん (Sartorius, 2474) で, 溶液調製は通常の分析用直示天びん (長計量器, SD-160) にて行った。

標準保存溶液は 100 ml 細口テフロン瓶で調製しそのまま保存したが, 外の溶液類は 50 ml 広口ポリエチレンあるいは 100 ml 広口ポリプロピレン瓶にて調製, 保存した。これらの容器類はすべて家庭用洗剤により洗浄後, 4M 塩酸に 3 日以上浸し, 水で良く洗い減圧乾燥した。

2.3 試料分解法

粉末試料 25 mg を分解容器に直接 ほう取り 塩酸 0.50 ml で試料を湿らせ、フッ化水素酸 0.25 ml を加えすぐに中栓をする。ねじぶたを手で締め付け密閉し、一晚室温で放置して試料を分解する。翌朝開栓しホウ酸溶液 6 ml を加えた後、内容物を水で重量既知の 50 ml 広口ポリエチレン瓶に洗い出す。全溶液量を約 50 g とし精ほう後よく混合する。

3 結果と考察

3.1 予備噴霧時間

試料溶液はオートサンプラーにより順次吸引される。この際各溶液の測定前後に試料導入系の洗浄のため通常、水を吸引させるが今回は測定時間を短縮するためこれを省略した。溶液吸引より測定開始までの予備噴霧時間を決めるためにから試験液、試料溶液、再びから試験液の順序で各 2 分間ずつ吸引させ、発光強度の時間変化を測定した。一例として Fig. 1 にケイ素とマンガンの

Fig. 1 Signal profiles of silicon and manganese

発光強度変化を示す。使用したオートサンプラーでは約 90 cm のテフロン細管 (内径 1 mm) を経て溶液がネブライザーに達するため、発光強度が安定し測定を開始できるまでと測定終了後ベースラインがもとに戻るまでに約 60 秒かかる。なお他の元素についても同様な発光強度の変化が見られた。

3.2 ホウ酸溶液の影響

試料分解に用いたフッ化物イオンによるネブライザー、噴霧室及びトーチ管への影響を少なくするため、試料溶液にホウ酸を添加した。ホウ酸濃度が 0.24 % の標準溶液と同じ濃度のホウ酸を含む 6 個の実試料溶液 (GSJ-JB-2: 玄武岩) を Table 2 の条件で約 30 分おきに 3 回測定した。得られた 18 個の測定値より各成分の含有量を計算し、その平均値、相対標準偏差、正確さ及び添加したフッ化水素酸とホウ酸のモル比より求めた $4B/F$ 値を Table 3 に示す。同様な実験をホウ酸濃度 0.48 % 及び 0.96 % で行い、結果を Table 3 にまとめて示す。

ホウ酸 0.48 % ではアルカリ元素を除き相対標準偏差は 1.1~1.9 % と小さく、しかも検量線の傾き (感度) の時間変化も少なく、再現性の良い安定した測定が期待された。ホウ酸 0.24 % の場合は、わずかではあるがケイ素のから試験値の漸増が見られた。又ホウ酸 0.96 % では感度の時間変化が大きく、測定結果の相対標準偏差も著しく大きい。ネブライザーとトーチ管の目詰まりは一般に総塩濃度 1 % 以上で起こりやすいことを考慮して、ホウ酸濃度は約 0.5 % とした。この濃度では $4B/F$ 値は 2.4 であり、フッ化物イオンのマスキングは完全である。

カリウムの測定はポリクロメーターの外に設置した分散度の低い、小さい分光器 (焦点距離 50 cm, 回折格子

Table 3 Effect of boric acid concentration on analytical results of GSJ-JB-2

H ₃ BO ₃ (w/w %)		SiO ₂ (53.20)	Al ₂ O ₃ (14.67)	Fe ₂ O ₃ (14.34)	TiO ₂ (1.19)	MnO (0.20)	CaO (9.89)	MgO (4.66)	Na ₂ O (2.03)	K ₂ O (0.43)
0.24	Average	53.36	14.72	14.05	1.16	0.21	9.71	4.64	2.07	1.50
	R. S. D.	2.8	1.9	1.7	1.7	2.9	2.1	2.2	2.4	74
	Accuracy	100.3	100.3	98.0	97.5	105	98.2	99.6	102.0	—
0.48	Average	51.84	14.54	13.95	1.15	0.21	9.55	4.61	2.05	2.67
	R. S. D.	1.9	1.5	1.1	1.7	1.4	1.5	1.3	2.9	9.4
	Accuracy	97.4	99.1	97.3	96.6	105	96.6	98.9	101.0	—
0.96	Average	54.29	15.21	14.52	1.20	0.22	10.00	4.78	2.11	2.73
	R. S. D.	3.2	3.6	3.1	3.3	3.6	3.5	2.9	7.1	25
	Accuracy	102.0	103.7	101.3	100.8	110	101.1	102.6	103.9	—

All figures are expressed in %. Figures in parentheses denote recommended values.

1800 本/mm) で行ったためとプラズマが高温であるために本法の濃度領域では感度が低く, その時間変化もかなり大きかった。従って測定値のばらつきも非常に大きい。

3.3 長時間安定性

プラズマ点火後, 約 1 時間予備運転をしてから同一の検量線用標準溶液と試料溶液 (GSJ-JB-2) を 30 分おきに 12 回測定し安定性を調べた。検量線の傾き (感度) と各成分の測定結果の時間変化を Fig. 2 に示す。点線は 30 分おきの感度と平均感度との比であり, 実線は同様に各成分の含有量の変動である。感度の変化は相対標準偏差で 1.4~2.1 % であったがナトリウムのみ 3.5 % と少し大きい。しかし含有量の変動はナトリウムの 2.1 % を除き, 他の成分は 1 % 未満であったので, 30 分おきに検量線を再校正することとした。この 30 分間に測定できる試料数は標準溶液を含め 15 個である。

3.2 で述べたように ICP 法によるカリウムの定量は本法の濃度では実用にならず, ナトリウム測定についても安定性が良いとは言いがたいので, この両元素は空気-アセチレンフレイムを用いるフレイム分析法で定量した。その際標準, 試料溶液ともそのまま用い, 分析所要時間を短縮するため 100 μ l の溶液で測定を行う一滴法⁵⁾ (ピーク高さ測定) で定量した。

3.4 再現性と正確さ

本法の再現性と正確さを標準岩石試料を用いて調べた。GSJ-JB-2 を 6 回ひょう取し, これらを別々に分解して得られた試料溶液を 30 分ごとに再校正した検量線により定量した際の各成分の平均値, 相対標準偏差及び正確さを Table 4 に示す。相対標準偏差は各成分とも約 2 % かそれ以下であり, 正確さは 98~102 % の範囲に入っている。

外の標準試料に本法を適用した結果を Table 5 に示す。同じ試料から分取した 2 個の試料について, 得られた 4 個の測定値の平均である。本法ではほぼ玄武岩組成の標準溶液を用いたが, 外の組成の試料, あるいは検量線の外挿を要する元素を含む試料についてもこの標準溶液が適用可能であることが分かる。これは ICP 法ではマトリックスによる化学干渉がほぼ無視できることの一例であろう。

3.5 本法の簡便性

試料量 25 mg, 試料溶液量 50 g を基準とするが, 試料ひょう取量を 15~35 mg と増減させても, 又最終溶

Fig. 2 Fluctuation of sensitivity (broken line) and content (solid line)

液量が 40~60 g であっても各成分の測定結果は相対標準偏差 2 % 以内で一致し, 正確さも満足すべきものであった。従って試料ひょう取と溶液調製時の重量測定において有効数字にさえ留意すれば, 試料溶液の調製は極めて簡単である。

オートサンプラーは最小溶液量 10 g まで使用できる

Table 4 Reproducibility of proposed method

	SiO ₂ (53.20)	Al ₂ O ₃ (14.67)	Fe ₂ O ₃ (14.34)	TiO ₂ (1.19)	MnO (0.20)	CaO (9.89)	MgO (4.66)	Na ₂ O† (2.03)	K ₂ O† (0.43)	Total (100.61)
Sample†† 1	55.06	15.32	14.72	1.09	0.20	10.03	4.79	2.09	0.44	103.84
2	54.76	15.01	14.74	1.19	0.20	10.07	4.74	2.09	0.44	103.24
3	54.57	15.00	14.62	1.18	0.20	10.00	4.71	2.06	0.43	102.77
4	53.84	14.82	14.42	1.16	0.19	9.88	4.66	2.06	0.42	101.45
5	54.39	14.89	14.59	1.17	0.20	10.03	4.71	2.04	0.43	102.45
6	52.29	14.31	14.13	1.13	0.19	9.72	4.53	2.06	0.44	98.80
Average	54.15	14.89	14.59	1.17	0.20	9.96	4.69	2.07	0.43	102.09
R. S. D.	1.8	2.2	1.6	1.9	2.6	1.3	1.9	1.0	1.9	1.8
Accuracy	101.8	101.5	101.7	98.3	100	100.7	100.6	102.0	100	101.5

All figures are expressed in %. Figures in parentheses denote recommended values. † By flame emission spectrometry; †† GSJ-JB-2

Table 5 Analytical results of standard samples

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O†	K ₂ O†	Total
GSJ-JB-1	52.10	14.56	8.95	1.33	0.13	9.77	7.91	2.82	1.45	99.02
Recommended	52.17	14.53	8.95	1.34	0.16	9.29	7.73	2.79	1.42	98.38
GSJ-JA-1	64.77	15.67	7.27	0.87	0.14	5.97	1.53	3.84	0.83	100.88
Recommended	64.06	14.98	6.95	0.87	0.15	5.68	1.61	3.86	0.82	98.98
GSJ-JG-1	72.01	13.70	1.98	0.23	0.05	2.16	0.60	3.37	3.90	98.00
Recommended	72.30	14.20	2.20	0.26	0.06	2.18	0.74	3.39	3.95	99.28
CSRM-MRG-1	40.68	8.83	18.69	3.99	0.16	15.12	14.49	0.73	0.20	102.89
Recommended	39.24	8.56	17.79	3.75	0.17	14.72	13.51	0.71	0.18	98.63
R-601	51.33	33.99	1.09	0.49	0.01	0.16	0.15	0.11	1.67	88.99
Recommended	50.34	33.01	1.16	0.56	—	0.15	0.29	0.13	1.71	87.35
R-603	47.76	39.35	0.57	0.06	0.01	1.70	0.15	0.86	0.39	90.82
Recommended	46.10	37.03	0.66	0.09	—	1.66	0.29	0.85	0.40	87.08
R-701	64.94	15.67	0.08	0.01	—	0.12	0.02	3.48	10.19	94.51
Recommended	67.98	17.31	0.09	0.01	—	—	—	3.55	10.41	99.15

All figures are expressed in %. † By flame emission spectrometry

ので、5 mg の微量試料に対しても試薬添加量を5分の1にするのみでこのまま本法が適用できるであろう。

試料分解容器は本報告で用いたものの外に、フッ化水素酸と塩酸に耐え、密閉できる小容器（例えばタフテナーバイアル、テフロン又は外のプラスチック容器）が使用できる。全テフロン製分解容器は使用後、水のみで洗い、減圧デシケーター中で乾燥すれば、約4時間後には再使用できた。

多数の試料を分析する際、特にマルチチャンネル ICP 装置の場合、分析の律速段階は試料溶液の調製すなわち前処理過程である。今回 25 個の分解容器を並列に用い、試料分解を夜間行ったので、標準溶液の調製とアルカリ元素のフレイム分析をも含めて、100 試料の分析を2名の実験者で1週間以内に行うことができた。

標準及び試料溶液はプラスチック容器内に調製したので、溶液の蒸発濃縮を防ぐため少量の水を入れた密閉容器（タイトボックス又はデシケーター）にそのまま保存すれば1年以上濃度変化はない。新しく調製した溶液と

15 か月前の溶液の濃度変化はいずれの元素についても測定誤差の範囲内であった。

終わりに測定に関し有益な御助言をいただいた神奈川県工業試験所 内田 弘博士に感謝する。又本研究費の一部は昭和 57 年度文部省科学研究費補助金、特定研究 (1)「古文化財」の分担研究費と一般研究 (A) によった。付記して謝意を表する。

(1982 年 6 月, 第 43 回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 岩崎 廉: “プラズマスベクトロスコープ”, 2, 148 (1982), (プラズマ分光分析研究会).
- 2) J. Burman, C. Ponter, K. Boström: *Anal. Chem.*, **50**, 679 (1978).
- 3) 長島弘三: 分化, **21**, 129 (1972).
- 4) H. Uchida, T. Uchida, C. Iida: *Anal. Chim. Acta*, **108**, 87 (1979).
- 5) 飯田忠三: ふんせき, **1983**, 53.

☆

Simple and rapid determination of major elements in milligram amounts of silicate by

multi-channel inductively coupled plasma emission spectrometry. Tetsuo UCHIDA, Chuzo IIDA^{*1}, Kazuo YAMASAKI^{*2}, Shigeto KANAOKA^{*3}, Yoshihisa OHMORI, and Tetsuya MASUDA^{*4} (*¹Laboratory of Analytical Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 466; *²Professor Emeritus, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464; *³Seto Branch, Government Industrial Research Institute, Nagoya, 110, Nishiibara-cho, Seto-shi, Aichi, 489; *⁴Analytical Application Laboratory, Shimadzu Corporation, 1, Kuwabara-cho, Nishinokyo, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 604)

Multi-channel inductively coupled plasma (I.C.P.) emission spectrometry was applied to the determination of silicon, aluminium, iron, titanium, manganese, calcium, magnesium, sodium, and potassium in milligram amounts of silicate sample. Alkali elements were compelled to determine by flame emission spectrometry with one-drop method using the same sample solution because of the poor reproducibility in I.C.P. measurements especially for potassium. The optimum concentration of boric acid for the masking of fluoride ion used for sample decomposition was chosen for the

stable and reproducible measurements. About 25 mg of powdered sample was decomposed with 0.5 ml hydrochloric and 0.25 ml hydrofluoric acids in a small sealed Teflon vessel at room temperature for overnight. After the addition of 6 ml of 4 % boric acid, sample solution was made up to 50 g with water and served for measurements. All sample and standard solutions were prepared not by volumetric but by gravimetric method. Recalibration by standard solutions should be carried out every 30 min for accurate determinations. By the use of 25 decomposition vessels, only one week was required for the analyses of 100 samples by two operators including the preparation of standard and sample solutions. The accuracy and reproducibility of the present method were 98~103 % and 2 % respectively. (Received October 3, 1983)

Keyword phrases

multi-channel inductively coupled plasma; determination of major elements in silicate; simple decomposition in Teflon vessel.

ジエチルジチオリン酸塩を用いる鉄(III)及び銅(II)のヘキサン抽出-吸光光度法*

林 謙次郎[®], 佐々木義明, 田頭 昭二, 猪股 茂博,
力武 純子, 久富由紀子^{**}, 鈴木 光泰^{***}

(1983 年 12 月 28 日受理)

ジエチルジチオリン酸塩 (dtp⁻) を用いる鉄(III)及び銅(II)のヘキサン抽出-吸光光度法において, 過酸化水素の添加が吸光度の増加と再現性の向上をもたらすことを見だし, この場合の定量条件を明らかにした. 過酸化水素 0.01 mol dm⁻³ 及び Kdtp 0.1 mol dm⁻³ を含む pH 2 の水相 10 cm³ から (5×10⁻⁶~3×10⁻⁴) mol dm⁻³ の鉄(III)及び (2.5×10⁻⁶~1×10⁻⁴) mol dm⁻³ の銅(II)が 10 cm³ のヘキサンに定量的に抽出され, それぞれ波長 590 及び 419 nm において吸光光度定量できた. モル吸光係数はそれぞれ 3.5×10³ 及び 1.26×10⁴ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ であった. なお, 過酸化水素は配位子による金属イオンの還元を抑制しているものと考えられる. 金属の分配比に及ぼす dtp⁻ 濃度の影響を詳細に調べ, [Fe(dtp)₃] が抽出化学種であることを推定するとともにこの錯体の分配定数 (51.9) 及び全生成定数 (1.95×10⁴) を得た. しかし, 銅の抽出挙動は複雑でその機構は解明されなかった.

* O, O'-ジアルキルジチオリン酸塩の分析化学的応用 (第1報)

** 山口大学理学部化学教室: 753 山口県山口市吉田

*** 山口大学教養部化学教室: 753 山口県山口市吉田