じイオンについては、 $[H^+]$ の増大するとともに u は大きくなり pH が減少するとともに陰極に向かって移動度が大きくなる傾向が説明される。

総 括

1) HPO_3 , $(HPO_3)_3$, $(HPO_3)_6$ に NaOH あるいは HCl を添加して pH を種々に変化せしめた溶液を極液とし、同液で飽和された濾紙上で、 Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} の試験用イオンについて極液の pH とイオンの濾紙上の移動度との関係を調べた。 HPO_3 の場合には pH2 以上では錯塩を形成して陽極側に移動し、その移動度は pH によって余り変化しない。pH 1.7 以下では各イオンは陰極側に向かって次第に大きく動き、移動度が相互に異ってくる。 $(HPO_3)_3$ では pH 5.6 以上では錯塩を形成し、陽極側に移動し、pH 5.6 でもかなりイオン相互の移動度が異っている。pH 1.2₆ 以下では錯塩をつくらなくなり、陰極側に向かって大きく移動し、イオン相互の移動度の差は更に大きくなる。 $(HPO_3)_6$ では極液の pH を下げるとともに、イオンの移動度は減少するが、pH 0.6₆ に至ってもなお錯塩は安定で陽極へ移動し、その移動度が相互に異なる点がないため分離目的には適さない。

2) 分離可能性のある酸性領域において各種混合イオンの分離をおこなった。すなわち HPO_3 については pH 1.5 において Fe^{3+} , Al^{3+} ; Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; Ca^{2+} , Ba^{2+} (Sr^{2+}); Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ; Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} および Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} の分離を $(HPO_3)_3$ については、pH 1.6 において Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; Fe^{3+} , Al^{3+} および Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} pH 1.7₆ において Ca^{2+} , Sr^{2+} ; Cd^{2+} , Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} ; Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} お

よび Ba^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} の諸分離例をしめした。

3) ポリリン酸、メタリン酸使用によるイオンの分離機構については酸性における各種のリン酸 H_2R と任意の試料イオン M^{2+} が錯塩 MR を形成する反応

の平衡恒数を K とすると

イオンの移動度 u は

$$u = U \times \frac{[H^+]^2}{K[H_2R] + [H^+]^2}$$

(U は全部 M^{2+} に解離するときのイオンの移動度)

で現わされるから、平衡恒数 K の異なるイオンは相互に分離されると考えられ、同じイオンについては $[H^+]$ の増大とともに、 u の移動度が陰極側に向かって大きくなることが説明される。

本研究に御指導、御助言を戴いた元東京工業大学教授、現立教大学教授兼在任日本館々長植村琢先生、東京工業大学教授岩崎岩次先生、金沢大学柴田村治氏に厚く感謝致します。なお実験を熱心に援助された園山礼子氏ならびに、下記文献 2) に関して詳細なる書簡を戴いた木曾義之氏に深謝致します。(昭和29年9月18日、日本化学会常会講演)

文 献

- 1) 牧：分析化学，4，302 (1955).
- 2) 木曾：昭 29. 4 日本化学会講演，リン酸塩のペーパークロマトグラフによる分離，詳細は同氏書簡による。
- 3) 牧：分析化学，4，21 (1955).

(名古屋大学理学部地球科学教室*) (昭和 20 年 12 月 12 日受理)

微量硼素の光電比色定量法

川 口 浩

The Colorimetric Determination of Trace Quantities of Boron.

HIROSHI KAWAGUCHI

(Earth Science Institute, Faculty of Science, Nagoya University)

The spectroscopic and volumetric methods are widely employed for the analyses of trace quantities of boron. Of the volumetric analyses, Chapin's method and its improved ones are most useful. But it should not be disregarded the effect of carbonic acid in these methods. As the removal of the effect of carbonic acid is considerably difficult, these methods are suitable only for the macro order of boron and not for trace quantities of boron. Therefore, the author tried the colorimetric method for the trace quantities of boron in ground water, plants, rocks and metals etc. and obtained satisfactory results by use of the following procedure: Boron in sample is distilled with methyl alcohol in the quartz apparatus and the resultant ester develops red colour with carmine in high concentration of sulfuric acid. The transmittancy of this solution is compared with the standard colour by photoelectric colorimeter. This red colour of the solution obeys the Lambert-Beer's law in the range of boron content 0~8 γ B/cc. NO_3^- , F^- and Cu^{2+} interfere the colour development, while NO_2^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Na^+ do not interfere. Some experimental details are discussed.

(Received December. 12, 1954)

* 名古屋市千種区不老町

1. 緒 言

硼素の微量定量法にはこれまで分光分析¹⁾や容量分析²⁾が多く用いられている。容量分析法にはChapin法およびそれらの改良法³⁾があるが、何れも炭酸ガスの影響を無視することが出来ない。これらの方法は硼素の多い場合の定量に適するが地下水、植物、岩石、金属等に含まれる微量の硼素の定量には適当でないと思われる。そこで微量硼素をメチルアルコールで蒸溜して比色する方法を試みた。硼素の比色試薬にはキナリザリン⁴⁾、クルクミン⁵⁾、1・1'-ジアントリマイド⁶⁾、クロモトロブ-B¹⁰⁾、カーミン¹²⁾等が使用されているが、精度が良く操作が簡単で最高発色までに長い時間を要せず著しく高い濃度の硫酸を使用しないものとしてカーミンを選んだ。

カーミン酸は金属水酸化物とレーキを作るがカーミン酸のアルミニウムレーキがカーミンである。

2. 装 置

光電管比色計 A・K・A 光電管比色計を使用した。フィルターは No. 11, 6100 Å, キュベットは石英製の 10×20×27 mm の大きさのものを使用した。

蒸溜装置 Chapin 法の蒸溜装置を变形した第1図に示すような石英製の蒸溜装置を使用した。ガラス製のものでは硼素の入る恐れがある。第1図で A, B は容量 100 cc の丸底フラスコ, C は容量 150 cc の三角フラスコである。フラスコ B は同じものを2コ準備した。逆流は D, E によって圧力の平衡を保たせるからおこななかった。F は冷却器である。フラスコ A, B は磷酸トレクレジル浴で凡そ 100°C に加熱した。

メチルアルコール回収装置 石英製の簡単な蒸溜装置である。(第2図)

第1図 硼素蒸溜装置

第2図 メチルアルコール回収装置

第3図 硫酸中硼素除去装置

発色管 共栓付き容量 30 cc のもの。

遠心分離器 2500 乃至 3000R/min のもの。

3. 試 薬

カーミン溶液: 0.05 % (重量), 濃硫酸(96%)溶液, カーミンはメルク製のものを使用した。顕微鏡検査の際組織染色に供するような粗製のものは使用できない。この溶液は密栓, 保存中変色して Lambert-Beer の法則に従う範囲が縮小されるから使用の都度新しいものを調製する。冷蔵庫内に保存すれば変色は遅い。

苛性ソーダ: 粒状, 硼素を含まぬものを選択する。

濃塩酸: 純粋なもの。

15 % 塩酸: 純粋な濃塩酸を蒸留水で稀釈し 15 % にする。

濃硫酸: 96 %, 硼素を含まぬものを使用する。

著者の使用した二、三の高級硫酸は何れも 700γ/l 程度の硼素を含んでいた。このような硫酸は第3図の如き装置で無水硫酸の蒸気が烈しく出ない程度に 10 時間位通気加熱して硼素を除いたものを使用する。この操作によって硼素は 30γ/l 程度にまで除去出来る。この程度の硫酸は比色精度を甚しく害しない。

カーミン溶液が密栓, 保存中変色するのは濃硫酸中に硼素を含むためと思われる。また濃硫酸中に硼素を含むと精度は悪くなるから充分除去する必要がある。

メチルアルコール: 99 % (容量) 以上, アセトンを含まぬものを使用する。

塩化カルシウム: 粒状, 無水, 硼素を含まぬものを使用する。市販の特級塩化カルシウム(結晶)には 10 g 中に 0.7 乃至 0.8 γ B を含むものがあるから次のようにして除去する。塩化カルシウムを塩酸酸性にしたメチルアルコールに溶解し重湯煎上で加熱して硼素を駆出し, 最後に強熱して無水塩化カルシウムとする。

硼素標準溶液: 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (メルク製の純粋なものを使用した。) の 0.8813 g を溶解して 1 l にすれば 100 γ・B/cc の標準溶液が得られる。これを更に稀釈して 1 乃至 5 γ・B/cc の標準溶液を作る。

リトマス試験紙: 赤色リトマス試験紙を準備する。

4. 操 作

検量線 0, 1, 2, 3, 4 γ・B/cc の標準溶液を作り(少くとも三コ以上の標準溶液を作る)ピペットでこれを 2 cc

づつ発色管に取り濃塩酸の2滴を加えて振り冷却しつつピペットで濃硫酸10 ccを加える。振とうし充分冷却してからピペットでカーミン溶液の10 ccを加え良く混和して凡そ1時間室温に（冬季の気温の低下している時は20°C乃至30°Cに保温する）密栓、放置後A・K・A光電管比色計で吸光度を測定する。硼素濃度と吸光度の検量曲線を作る。操作は試料と同一条件で行なわなければならないので検量曲線は毎回作る必要がある。

第4図 検量曲線

地下水試料の処理 地下水の250 cc乃至1000 ccを正確にはかりとり、石英製蒸発皿に入れ、これに粒状苛性ソーダの1乃至2粒を加えてアルカリ性とし重湯煎上で注意深く蒸発乾涸する。15%塩酸の1.5 ccを加えて残渣を溶解し出来るだけ少量の蒸溜水でフラスコBに洗い移す。再びこれに粒状苛性ソーダ1乃至2粒を加えてアルカリ性とし重湯煎上で蒸発乾涸する。この際確実にアルカリ性となったか否かはリトマス試験紙で調べる。これに15%塩酸1.5 ccを加えて確実に弱塩酸酸性となったか否かをリトマス試験紙で調べ蒸溜装置に取りつける。フラスコAにメチルアルコールの50 ccを入れ磷酸トリクレジル浴で加熱し、冷水で冷却してあるフラスコBに蒸溜し込む。フラスコBにメチルアルコールの凡そ40 ccがたまったら一時蒸溜を止め、フラスコAにメチルアルコール50 ccを補充し、フラスコBに無水塩化カルシウムの10 gを入れる。再び磷酸トリクレジル浴でフラスコAを加熱してフラスコBにメチルアルコールを蒸溜し入れつつフラスコBを磷酸トリクレジル浴で凡そ100°Cに加熱し蒸溜する。この時試料中の硼素は硼酸メチルとしてフラスコCに入る。フラスコCはあらかじめ蒸溜水の25 cc (Dの先端が水につかる程度) を入れ粒

状苛性ソーダの凡そ2乃至3粒でアルカリ性としておく。蒸溜が終わったならばフラスコCの溜出物（アルカリ性になっているはずである）を第2図のフラスコに入れて前と同様に加熱（凡そ95°C）し、メチルアルコールを追出しメチルアルコールを回収する。残渣が凡そ50 ccになったならばこれを石英製蒸発皿に移し、重湯煎上で蒸発乾涸する。残渣は15%塩酸1.5 ccで溶かし、蒸溜水で正確に5 ccにする。不溶解物があればこれを遠心分離管に移し、遠心分離器によって2500乃至3000 R/minで凡そ10 min遠心分離する。ピペットで上澄液の2 ccを発色管にとり検量曲線を作ったと同様にして発色させ吸光度を測定し、検量曲線から硼素含有量を算出する。

白試験 塩化カルシウムが硼素を含む恐れがあるときは白試験をして試料の吸光度を差し引いて硼素含有量を算出する。

5. 検 討

測定範囲 第4図は硼素濃度と吸光度との関係を表わす曲線である。この曲線から0乃至8.7 B/ccの間でLambert-Beerの法則に従うことがわかる。従って硼素含有量の少いものは濃縮し、多いものは適度に稀釈して測定に供する。測定範囲は小であるので更に試薬、フィルター等の検討を加える必要がある。

妨害イオン 妨害イオンについては NO_3^- 、 NO_2^- 、 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ を調べた。 NO_3^- は0.1 mg/2 cc、 F^- は10 γ/2 cc以上で発色を減少し、 Cu^{2+} は50 γ/2 cc以上で発色を増加する。他のイオンについては妨害を認めなかった。 NO_3^- の12.5 mg、 F^- の2.5 mgは前述の蒸溜操作によって完全に除去されることを確めた。

蒸溜水 蒸溜水は銅製蒸溜器で作ったものを使用する。蒸溜水の硼素含有量はガラス製蒸溜器による蒸溜水が3.5乃至8.6 γ/l。銅製蒸溜器による蒸溜水が0.8 γ/l程度である。従って銅製蒸溜器によるものを使用すれば蒸溜水による硼素の混入は無視出来る。

精度 同じ試料A、Bについて同じ条件で操作して吸光度を測定したのに次の結果を得た。この結果によって再現性は充分良好であると思われる。

第1表 同一試料同一条件で吸光度を測定した結果

試	料	Aの吸光度	Bの吸光度	差 異
標準溶液	1.76 γ B/cc	0.182	0.181	0.001
同 上	2.13 "	0.176	0.176	0.000
同 上	3.52 "	0.202	0.201	0.001
雪 水	250 cc 濃 縮	0.167	0.167	0.000

蒸溜水の125 cc 4コに夫々標準溶液0, 0.88, 1.76, 2.64, 3.52 γ B/ccの5 ccを加えて前記地下水試料処理の操作によって処理をして測定した吸光度と前記検量曲線を作る操作によってこの標準溶液を発色させて測定した吸光度を比較してみた。その結果は次の通りである。すなわち前記試料処理によって硼素は充分溜出されかつ散逸しない。また標準溶液の吸光度によって検量曲線を

替くと第5図のようになる。この図から理論値と実験値は良く一致するといえる。しかし硼素は塩化カルシウムによる脱水が不充分であるとき、或いは激しく蒸溜した時充分に駆出されないことがあるから注意しなければならない。

比色精度は数 γ . B/2 cc で測定するとき最も良好であり誤差は数%以下である。また前述したように精度は濃

第2表 蒸溜によって硼素が充分溜出し散逸しないことを示す実験結果

標準溶液 γ B/cc	吸 光 度				
	標準液	蒸 溜 (A)	白試験 (B)	A—B	差 異
0	0.174	0.176	0.002	0.174	0.000
0.88	0.183	0.186	0.002	0.184	+0.001
1.76	0.193	0.196	0.002	0.194	+0.001
2.64	4.202	0.204	0.002	0.202	0.000
3.52	0.212	0.213	0.002	0.211	-0.001

第5図 吸光度硼素含量関係図

第3表 測 定 例

試 料	測 定 値
海水 (Goldschmidt, 分光分析) ¹³⁾	9.32 mgB/l
海 水 (黒 潮, 三宅氏) ¹⁴⁾ 0 m	4.75 "
同 上 25 m	4.46 "
本法の測定結果海水(三重県浜島)	3.95 "
上 諏 訪 温 泉 水	6.45 "
上諏訪ガス井戸水 (261 m)	165.0 γ B/l
愛知県海部郡地下水	53.0 γ B/l
雨 水 (名 古 屋, 3月)	2.0 "
湧 水 (名 古 屋)	2.5 "
硬 質 ガ ラ ス	991.3 mgB/kg
Mo ガ ラ ス	39.9 γ B/kg

硫酸中に硼素を含むと低下するから硼素を含まないものを使用しなければならない。第4図で (A) は硼素を除去した硫酸、(B) は硼素を除去しない硫酸を夫々使用した時の検量曲線である。

硼素濃度による発色差は極めて鋭敏で有り、0.2 γ . B/2ccの相違を判別できる。

6. 測 定

二、三の試料について定量した結果は第三表のようである。海水の硼素含有量に就ては色々の測定値が報告されている。Goldschmidtの分光分析結果は異常に大きな値であるが他の値は概ねよく一致している。多少の差異が見られるのは海水塩分の濃度差によるものであろう。

謝辞 本研究に対して御指導をして戴きました小穴進也博士および田中元治氏に深く感謝致します。

(昭和29年5月分析化学会分析化学討論会にて講演)

文 献

- 1) 太田：分析化学, **2**, 205 (1953).
- 2) F. J. Foote : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 39 (1932).
- 3) L. V. Wilcox : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 358 (1930).
- 4) K. C. Berger, E. Truog : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 540 (1939).
- 5) J. R. Martin, J. R. Hayes : *Anal. Chem.*, **24**, 182 (1952).
- 6) J. A. Naftel : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **11**, 407 (1939).
- 7) L. Silverman, K. Trego : *Anal. Chem.*, **25**, 1264 (1953).
- 8) G. H. Ellis, E. G. Zook, O. Bandisch : *Anal. Chem.*, **21**, 1345 (1949).
- 9) D. A. Brewster : *Anal. Chem.*, **23**, 1809 (1951).
- 10) C. M. Austin, J. S. McMurgue : *J. Assoc. offic. Agr. Chem.*, **31**, 427 (1948).
- 11) W. B. Healy : *Anal. Chem.*, **23**, 1716 (1951).
- 12) J. T. Hatcher, L. V. Wilcox : *Anal. Chem.*, **22**, 567 (1950).
- 13) V. M. Goldschmidt, C. Peters : *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-physik. Klasse*, (1932), 402, 528.
- 14) Y. Miyake : *Bull. C. S. J.*, **14**, 469 (1939).