(※) 実験誤差は比色計の再現性による程度で非常に小さい。

文 献

- 1) J. E. Newell : *Anal. Chem.*, **23**, 445 (1951).
- 2) 丸山, 高山 : 日本分析化学会第1年会講演
- 3) 高山 : 未発表
- 4) Saul Soloway, Abraham Lipschitz : *Anal. Chem.*, **24**, 898 (1952).
- 5) Snell : *Colorimetric Methods of Analysis* Vol. III p. 315

- 6) 高山 : 日本化学会第7年会講演
 - 7) C. E. Albertson, I. R. MacGregor : *Anal. Chem.*, **22**, 806 (1950).
 - 8) Stephen Dal Nogare, L. R. Perking, A. H. Hale : *Anal. Chem.*, **24**, 512 (1952).
 - 9) Snell : *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. III, p. 308.
- (昭和29年10月日本分析化学第3年会において発表済み)

(静岡大学工学部*) (昭和29年12月16日受理)

接触および誘発反応を応用した化学分析法 (第6報) 反射率測定法による銅, コバルトおよび鉄の微量定量

桜 場 周 吉

Studies on Chemical Analyses Using Catalyzed or Induced Reactions VI. Micro-Determination of Copper, Cobalt and Iron by Reflectance Spectrophotometry

SHUKICHI SAKURABA

(Faculty of Engineering, Shizuoka University)

A solution containing minute amount of Cu^{2+} , Co^{2+} or Fe^{3+} is mixed with a definite amount (30 or 20 mg) of Zn^{2+} , then $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ reagent is added in order to make an induced precipitation of these ions together with the precipitate of $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ with characteristic coloration in each case. The reflectance of the precipitate is measured by spectrophotometric method for a simple micro-determination of Cu^{2+} , Co^{2+} or Fe^{3+} . An average deviation of six determinations from the sample having the same concentration was as follows : $\text{Cu}^{2+}=1.4\%$, $\text{Co}^{2+}=2.7\%$, and $\text{Fe}^{3+}=4.0\%$. Also, an attempt had been made for simultaneous estimation of Cu^{2+} and Co^{2+} on a solution containing Cu^{2+} and Co^{2+} by forming an induced precipitate and by reflectance measurements of the precipitate at 500 $\text{m}\mu$ and 605 $\text{m}\mu$ or that of 550 $\text{m}\mu$ and 605 $\text{m}\mu$. Quantitative determination of 10 γ each of Cu^{2+} and Co^{2+} could be made with the maximum error of 10%.

(Received December 16, 1954)

緒 言

Zn^{2+} または Cd^{2+} の多量に微量の Cu^{2+} , Co^{2+} または Fe^{3+} を含む溶液に $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ または $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ の試薬を加えると, Zn または Cd のチオシアン酸水銀塩と共に, これ等微量金属イオンが誘発沈澱され, かつ, それぞれ特有の色を呈することは, よく知られた事柄である¹⁾. Zn または Cd のみのチオシアン酸水銀塩は白色であるから, この沈澱の一定量を基準としてこれに誘発されて沈澱した Cu , Co または Fe の呈色の度合を, 沈澱の反射率の測定から決定し, それから微量の上記金属イオンを定量する方法は, すでに1952年の日本分析化学会年会で報告した。今回, その精密な実験結果を報告する。沈澱の反射率測定による, 微量物質の定量法は二, 三報告されておる^{2) 3)} が, 反射率測定による二成分の同時定量法の研究は未だその報告がない。今回 Cu と Co の反射率による同時定量法を検討し, そ

の可能を示した。

1. 沈澱の生成, 測定法および実験結果

沈澱の作り方は前報¹⁾ に発表してあるが, 簡単に再記すれば, ZnCO_3 の一定量 (Zn^{2+} として 30 mg または 40 mg) を含む溶液に試料の Cu^{2+} , Co^{2+} または Fe^{3+} の一定量を含有させ, 蒸留水で全容約 50 cc とし $\pm 2^\circ\text{C}$ の差で一定温度に保って, $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ 試薬 (HgCl_2 , 8g + NH_4CNS , 9g $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 100 cc) の 4 乃至 6 cc を加え, 1 分間はげしく攪拌しつつ沈澱を発生せしめ, その温度で 30 分乃至 40 分静置する。ガラスろ過ルツボにてろ過し水で洗浄し, アセトン 1 cc で 2 回洗浄後, 105~110°C, で正確に 10 分間乾燥する。沈澱を直径 2.5cm, 深さ 2 mm の凹みのある金属製円板の中に移し, 試薬べらで滑らかにしてから, 均一なガラス円板をはめ込んで, 上面より布で圧して沈澱を滑らかな均一状態とする。この円板を反射率測定器にかける。測定器は反射率測定装置の附いた日立製分光光度計を使用した。予め各

* 静岡県浜松市追分

第1図 Cu, Co および Fe の反射率曲線

第2図 Cu 誘発沈澱の反射率および K/S 比

第3図 Co の誘発沈澱の反射率および K/S 比

波長における反射率を測定して、反射率曲線を求める。それは第1図の通りである。Cu と Fe との沈澱はその色調から判断されるように殆ど同じ反射率曲線を示し、Co のそれは、 NH_4CNS -錯塩のアセトン-水系溶液の透過率曲線と同じ型の曲線を示す¹⁴⁾。これらの反射率最低波長を使用して、各イオンの既知濃度に対して、前記のようにして作った沈澱の反射率を測定してみた。その

第4図 $-\text{Fe}^{2+}$ -誘発沈澱の反射率および K/S 比

結果は第2, 3, 4図の曲線の通りである。100%調節は直径2.5 cm の MgO の白板である。

所で、染色された紙の反射率に関しては、Kubelka-Munk の法則というのがある⁵⁾。

$$R_{\infty} = 1 + K/S - [(1 + K/S)^2]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

R_{∞} : ある波長に対してはもはや反射率の変化を示さない程充分な厚さのある紙の、その波長における反射率、 K : 吸収係数(紙の色素の単位厚さに対する吸収によって失われる光線エネルギーの割合)、 S : 散乱係数(色素の単位厚さに対する散乱によって失われる光線エネルギーの割合) 上式は次のように書き得。

$$K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2 \times R_{\infty} \quad R_{\infty} \text{ を } \% \text{ で表わせば}$$

$$K/S \times 100 = (100 - R_{\infty})^2 / 2 \times R_{\infty} \dots \dots \dots (2)$$

ある範囲内で色素と紙(基体)とが、互に無関係に光を吸収および散乱するような場合は、色素の K/S 比は、紙(基体)に存在する色素の量に比例する関係が得られている⁶⁾⁷⁾。今、色素の量すなわち濃度を c 、比例恒数を k' とすれば、(2)より

$$k' \cdot c = [(100 - R_{\infty})^2 / 2 \times R_{\infty}]_{\text{total}}$$

$$- [(100 - R_{\infty})^2 / 2 \times R_{\infty}]_{\text{paper blank}} \dots \dots \dots (3)$$

白紙の代りに $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ の白色沈澱を考え、色素として Cu, Co, Fe の $\text{Zn}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{Hg}(\text{CNS})_4$ 呈色沈澱を考えると上式の関係があてはまるように考えられる。反射率測定値から(2)式で K/S (%) 比を計算した値を(3)式に従って補正し、各標準濃度の溶液についてプロットしてみると、第2, 3, 4図で示した直線となる。(3)式の paper blank に相当する値は Co, Cu または Fe を含まぬ $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ 沈澱のみの値である。Cu と Co の沈澱の K/S 比は殆ど原点を通るが、Fe の K/S 比は原点から可なりずれる。これは Fe の誘発沈澱はこの温度、時間では完全でないことを示す。Fe を完全に捕集するには、最初の Zn^{2+} 添加量を多くし、反応温度を $50^\circ \sim 60^\circ$ にした方がよろしい¹⁾が、しかし、反応温度が高ければ沈澱の粒子が粗く、測定値を不同にする。反応温度を $30^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ に保って、静置時間も60分として、沈澱を注意深くろ過洗浄することによって Fe の場合も一定の K/S 比を得る。第4図の 20°C の場合の K/S 比の

値は非常にばらつきの多い平均値を以てプロットしたものである。

2. 沈澱生成の Zn の量、温度およびその他の影響

基体となる $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ 沈澱量によって検量線は変化することは当然である。すなわち Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} の一定量に対して、沈澱を生成せしめる為に添加する Zn^{2+} 量が少量の程、沈澱の呈色が濃く、反射率が小さくなる。その関係は第 2, 3, 4 図で示された。測定感度を上げるには、 Zn^{2+} の添加量が少量の程よい理であるが、著者の取扱った測定条件では $\text{Zn}^{2+}=30 \text{ mg}$ か 20 mg の添加量が適当であった。

第 2, 3, 4 図には沈澱生成の時の反応温度の影響もまた示した。同じ Zn^{2+} 添加量で、 20° と 30° の沈澱生成温度では、Cu, Co 沈澱では反射率の測定値は殆ど測定偏差の内に入る程度しか影響されないが、測定誤差を最小に止めるには、温度差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 位に保って沈澱生成させる方がよい。Fe³⁺ 沈澱の場合は温度差の影響大きく、 30°C 以上 $\pm 2^\circ\text{C}$ に保って沈澱生成させた方がよい。総ての場合 20°C 以下では反応速度遅く、静置時間を長くする必要があり、 $50^\circ, 80^\circ$ 等では沈澱粒子粗く、測定値を不同にする。その他、前報で報告したように、溶液容積 200 cc からでも Cu, Co の $5 \mu\text{g}$ も捕集し得る。溶液の pH は $4.5 \sim 2.0$ の間で沈澱生成に僅かしか影響を示さなかった。

3. 標準偏差および平均偏差百分率

同じ濃度の試料について 6 回の測定をなし、標準偏差 $\mu = \sqrt{\sum \varepsilon^2 / n - 1}$, および平均偏差 (%) = $\mu / M \times 100$ を求めてみると第 1 表の通りである。M: 同一濃度の試料 6 個に就ての $(100 - \text{測定値}(\%))$ の平均値, ε : M と各回の測定差, n: 実験回数 (6)

第 1 表 標準偏差および平均偏差 (%)

		沈 澱 中 の 各 イ オ ン 含 有 量							
		5 μg	10 μg	20 μg	30 μg	40 μg	50 μg		
Cu	標準偏差 (μ)	0.471	0.439	0.474	0.455	0.230	0.308	平均値	1.37%
	平均偏差 (%)	2.56	1.76	1.48	1.20	0.55	0.69	平均値	2.11%
Co	標準偏差 (μ)	0.697	0.520	0.910	0.451	0.686	0.230	平均値	4.10%
	平均偏差 (%)	4.45	2.37	2.28	1.27	1.76	0.53	平均値	4.10%
Fe	標準偏差 (μ)	0.956	0.801	0.934	0.896	1.112	1.047	平均値	4.10%
	平均偏差 (%)	8.06	4.90	3.82	3.11	3.33	2.84	平均値	4.10%

測定値は沈澱生成温度 $30^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, Zn^{2+} の添加量 $30 \text{ mg}/50 \text{ cc}$ の場合である。

4. Cu および Co の同時定量

第 1 図の反射率曲線から推定されるように、 $500 \text{ m}\mu$ において測定すれば、Co の影響なしに Cu のみの定量が出来、Cu の量が分れば、 $605 \text{ m}\mu$ の測定値から計算によって、Co が定量される。また、例えば $550 \text{ m}\mu$ と $500 \text{ m}\mu$ 或は $550 \text{ m}\mu$ と $605 \text{ m}\mu$ の二つの測定値から、計算によって、二成分の同時定量が出来る。以下その計算法を記す。

既知濃度の Cu^{2+} と Co^{2+} を色々の割合で混合した標準溶液から、前記のように誘発沈澱を作り、その $500, 550$ および $605 \text{ m}\mu$ における反射率を測定し、それを前記の式に従って K/S 比を計算した。結果は第 2 表で示

す。

$\text{Cu}^{2+}=0 \mu\text{g}$ の場合の種々の濃度の Co の誘発沈澱の反射率およびその K/S 比、および $\text{Co}^{2+}=0 \mu\text{g}$ の場合の種々の濃度の Cu 沈澱の反射率および K/S 比は第 5 図で示した。図の K/S 比の傾斜から単位濃度に対する K/S 比、すなわち比 $K/S \text{ 値} = k$ というべきものが、各波長

第 2 表 各種波長の反射率および K/S 比 ($\times 100$)

混合濃度		500 $\text{m}\mu$	K/S 比	550 $\text{m}\mu$	K/S 比	605 $\text{m}\mu$	K/S 比
Cu	Co	測定値 ($\times 100$)	測定値 ($\times 100$)	測定値 ($\times 100$)	測定値 ($\times 100$)	測定値 ($\times 100$)	測定値 ($\times 100$)
0	0	96.5	0.06	95.8	0.09	96.7	0.06
0	10	97.6	0.03	91.7	0.29	77.7	3.14
0	30	96.5	0.06	84.7	1.29	64.4	9.78
0	50	95.7	0.09	80.2	2.30	56.7	16.47
10	0	81.2	2.12	79.4	2.58	83.2	1.54
10	10	82.0	2.05	78.4	2.92	73.9	4.55
10	30	81.1	2.20	74.8	4.24	62.2	11.58
10	50	81.4	2.13	72.0	5.20	55.2	18.20
30	0	69.5	6.63	67.6	7.67	72.8	5.02
30	10	70.7	6.07	66.7	8.32	66.9	8.12
30	30	70.3	6.27	65.1	9.35	58.6	14.56
30	50	70.8	6.02	63.6	10.42	53.2	20.52
50	0	63.8	10.21	60.6	12.72	67.0	8.07
50	10	64.1	10.05	60.4	12.98	63.0	10.63
50	30	63.9	10.19	58.7	14.43	56.1	17.11
50	50	64.2	10.12	57.5	15.62	51.7	22.51

について求められる。その値は第 3 表の通りである。

さて、混合色溶液の光度定量の場合は各々の色溶液の二点の波長における吸光係数の測定、および混合溶液の同じ波長の測定値から、各成分濃度が計算される⁽⁴⁾⁽⁵⁾。それと同じ様な関係が反射率の K/S 比に対しても成立つと考えられる。従って次式が成立すると考えられる。

$$(K/S)_{500} = k_{500}^{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}} + k_{500}^{\text{Co}} \cdot C_{\text{Co}} \quad (4)$$

$$(K/S)_{605} = k_{605}^{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}} + k_{605}^{\text{Co}} \cdot C_{\text{Co}} \quad (5)$$

第 3 表 Cu および Co の比 K/S 値 (k)

	500 $\text{m}\mu$	550 $\text{m}\mu$	605 $\text{m}\mu$
k_{Cu}	0.205	0.256	0.165
k_{Co}	0.001	0.045	0.339

しかるに $500 \text{ m}\mu$ における Co ($50 \mu\text{g}$) の反射率は 96 % を示し $k_{500}^{\text{Co}} = 0.001$ であり、 $k_{500}^{\text{Co}} C_{\text{Co}} \approx 0$ においても誤差範囲内に入る。故に

$$(4) \text{式より } C_{\text{Cu}} = (K/S)_{500} / k_{500}^{\text{Cu}} \quad (6)$$

$$(5) \text{式より } C_{\text{Co}} = [(K/S)_{605} - k_{605}^{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}}] / k_{605}^{\text{Co}} \quad (7)$$

前記第 2 表の数値を使用して、先ず(6)式により C_{Cu} を求めてみると第 4 表のような結果になり、よく(6)式の関係が成立つ事を示す。

次に(7)式に従って $k_{605}^{\text{Cu}} = 0.165$, $k_{605}^{\text{Co}} = 0.339$ において C_{Co} の値を計算してみると、理論値 (最初に共存させた Co の量) から著しく負の値を示す。この原因としては、二成分混合反射率は各々の反射率の和として簡単に表わされ得ない。すなわち(4)(5)の式が、そのまま混合色反射率の場合あてはまらない。Cu の反射、吸収、散乱に対して Co の色が干渉し、反対に Co に対して Cu の色が干渉する。それ故(7)式の k_{605}^{Cu} と k_{605}^{Co} には互いに干渉し

第5図 CuおよびCoの各種波長における
反射率およびK/S比

た場合の補正值 k'_{605}^{Cu} および k'_{605}^{Co} の値をおかなければならないであろう。この補正值 k'_{605} の値は Cu の一定量を含む沈澱に Co の種々量混合した場合の (K/S) 比、および Co の一定量を含む沈澱に Cu の種々量混入した場合の (K/S) 比から求められる。今、Cu の 10, 30, 50, μg 等の各一定量にそれぞれ Co の 10, 30, 50 μg ずつが混入した沈澱および、反対に Co に Cu がそれぞれ混入した場合の 605 $\text{m}\mu$ 沈澱における反射率から (K/S) 比を求めると第6図のようになる。図の (K/S) 線の傾きから Cu の混入した時の Co の補正值 k'_{605}^{Cu} (実線) および Co の混入した時の Cu の補正值 k'_{605}^{Co} (点線) が決定される。実際の未知試料では(6)式から Cu の量は直ちに求まるから、その Cu の量が干渉する Co の k'_{605}^{Co} の値は第6図の数値から、直ちに求められる。しかし、Co の量はすぐには分らないから、 k'_{605}^{Cu} の値は直ちに求め難い。そこで(7)式における k_{605}^{Co} の値は $\text{Co}=0$ の場合の値 $k_{605}^{\text{Co}}=0.165$ をおき、 k_{605}^{Co} の方のみ第6図から求めた補正值 k'_{605} の値を代入し、Cu の量を既知とし (7)式 $C_{\text{Co}}=[(K/S)_{605}-0.165 \cdot C_{\text{Cu}}]/k'_{605}$ で計算してみると、第5表の4欄および6欄の値を得る。

Co の最大誤差 8%であるが、この種の同時定量としては、まず満足すべき結果である。従って、結果からいえば、二色混合物の反射率、すなわち (K/S) 比測定から各々の成分を求めるには、一方の成分の反射率、(K/S) 比に対する他成分の影響のみを補正する事によって、混合溶液のように計算によって各々の色濃度を定量し得る。

第4表 Co^{2+} 共存下の Cu^{2+} の定量

混合濃度 Cu (μg)	Co (μg)	(K/S) ₆₀₀ ($\times 100$)	計算値 Cu (μg)	理論値 からの差 (μg)
10	10	1.92	9.34	-0.7
10	30	2.20	10.73	+0.7
10	50	2.13	10.39	+0.4
30	10	6.07	29.61	-0.4
30	30	6.27	30.59	+0.6
30	50	6.02	29.37	-0.6
50	10	10.05	49.02	-1.0
50	30	10.19	49.71	+0.3
50	50	10.12	49.37	-0.6

第6図 CuおよびCoの k'_{605} 補正值

上の計算では $\text{Co}=0$ の場合の Cu の k_{605}^{Co} を一定(0.165)とし、 k'_{605}^{Cu} の値の方を Cu の存在量に従って補正して、計算した結果であるが、若し、Co の量を既知と仮定して、 $\text{Cu}=0$ の $k_{605}^{\text{Co}}=0.330$ を一定値とおき、 k'_{605}^{Cu} の方を Co の存在量に従って補正し (第6図点線)、(7)式で Co の量を計算してみると、前記の計算と殆ど同じ様な Co の計算が得られる。同様なことは 500 $\text{m}\mu$ と 550 $\text{m}\mu$ との測定値からも計算される。但し、この場合、550 $\text{m}\mu$ の補正值 k'_{550}^{Co} および k'_{550}^{Cu} の値は正確には図法から、求め難いから、むしろ、Cu および Co の既知濃度の混合試料について実験し、実験値が最も理論値に合致するように k'_{550}^{Co} および k'_{550}^{Cu} の値を決定した方がよい。第6表はそのようにして求められた値である。

5. 反射率より二色成分の同時定量法

一般的に二色成分の混合の場合、任意の二波長について各単成分の反射率(K/S)と二成分混合の反射率(K/S)の測定値から各々の成分濃度が計算され得ないものかの

第5表 Cu^{2+} 共存下の Co^{2+} の定量

混合濃度 Cu (μg)	Co (μg)	(K/S) ₆₀₅ ($\times 100$)	k'_{605}^{Co}	Cu 理論 値よりの Co 計算値 (μg)	差 (μg)	Cu 計 算値よりの Co 計算値 (μg)	差 (μg)
10	10	4.55	0.327	9.00	-1.0	9.21	-0.8
10	30	11.58	"	30.36	+0.4	30.00	0.0
10	50	18.20	"	50.60	+0.6	50.42	+0.4
30	10	8.12	0.311	10.19	+0.2	10.40	+0.4
30	30	14.56	"	30.90	+0.9	30.59	+0.6
30	50	20.52	"	50.06	+0.1	50.40	+0.4
50	10	10.87	0.289	9.07	-0.9	9.62	-0.4
50	30	17.11	"	30.66	+0.7	30.83	+0.8
50	50	22.51	"	49.34	-0.6	49.69	-0.3

第6表 k'_{550} の値

	Cu 又は Co の含有量		
	10 μg	30 μg	50 μg
k'_{550}^{Co}	0.052	0.054	0.057
k'_{550}^{Cu}	0.258	0.261	0.265

第7表 反射率より Cu と Co の同時定量 (2)

混合濃度		k'_{605} Cu		k'_{605} Co		第1回計算値		第2回計算値	
Cu	Co	k'_{605}	k'_{550}	k'_{605}	k'_{550}	Cu	Co	Cu	Co
(μ g)	(μ g)					(μ g)	(μ g)	(μ g)	(μ g)
10	10	0.158	0.262	0.327	0.052	9.85	8.56	9.94	8.99
10	30	0.146	0.264	0.326	0.052	11.39	29.39	10.90	30.25
10	50	0.130	0.267	0.326	0.052	11.64	49.33	10.90	50.77
30	10	0.157	0.262	0.311	0.054	30.89	9.16	29.98	9.98
30	30	0.146	0.264	0.310	0.054	31.54	28.11	30.17	31.11
30	50	0.134	0.267	0.309	0.054	32.64	45.86	30.64	50.34
50	10	0.159	0.262	0.289	0.057	50.84	7.56	49.30	9.93
50	30	0.147	0.264	0.289	0.057	50.81	25.94	49.59	30.96
50	50	0.136	0.267	0.287	0.057	53.75	41.34	50.51	49.72

試みを, 上記の 550 m μ 測定値と 605 m μ 測定値から計算してみた。前記(4)(5)式より, 一般に C_{Cu} および C_{Co} の濃度は次式で表わされる。

$$C_{Cu} = \frac{[(K/S)_{605} \cdot k_{550}^{Co} - (K/S)_{550} \cdot k_{605}^{Co}]}{[k_{605}^{Cu} \cdot k_{550}^{Co} - k_{605}^{Co} \cdot k_{550}^{Cu}]} \dots\dots\dots (8)$$

$$C_{Co} = \frac{[(K/S)_{605} \cdot k_{550}^{Cu} - (K/S)_{550} \cdot k_{605}^{Cu}]}{[k_{605}^{Co} \cdot k_{550}^{Cu} - k_{605}^{Cu} \cdot k_{550}^{Co}]} \dots\dots\dots (9)$$

前記実験計算によって示されたように, 正しく各成分を求めるには, (8)式では Co の共存量に従って, k_{605}^{Cu} , k_{550}^{Cu} にそれぞれ補正值 k'_{605}^{Cu} および k'_{550}^{Cu} を入れ, また(9)式では Cu の共存量に従って k_{605}^{Co} および k_{550}^{Co} にそれぞれ補正值 k'_{605}^{Co} , k'_{550}^{Co} の値を代入して計算しなければならない。しかし, 一般的な場合として考察すれば Cu と Co の存在量は最初から未知数である。それ故 k' の補正值も不明な理で, 一般には (8), (9)式は解けない事になる。しかし, 極めて近似的には次の方法で求められる。すなわち, (8)式では C_{Co} の影響なしと仮定して, $C_{Co}=0$ の場合として第3表にあげた k_{605}^{Cu} , k_{550}^{Cu} の値を使用して, C_{Cu} 濃度を求める。(9)式では, $C_{Cu}=0$ の場合としての k_{605}^{Co} , k_{550}^{Co} の値を代入して, C_{Co} 濃度を求める。(第1回計算値)次に, この求めた各濃度に対応する k'_{605} , および k'_{550} の補正值を第6図および第5表の値から決定し, その値を各々 (8), (9)式に代入して再計算する。(第2回計算値)この一度の補正計算で殆ど 10%誤差内で Cu および Co の濃度が決定される。第7表はその結果である。

ほぼ満足すべき結果で計算される。この計算法を総ての二色成分の色濃度決定に応用し得るかは, 他の実験例でも確めなければならぬ理であるが, 少なくとも以上の例の二成分系では適用出来る。

次に Co と Fe の共存の場合における同時定量も考えられるが, Cu^{2+} と Fe^{3+} の反射率曲線は殆ど等しく, かつ Fe^{3+} の誘発沈澱は 30°C 以下の生成条件では不完全であるため, Fe^{3+} の共存した場合の同時定量は試みなかった。Cu, Co, Fe 共存の場合は Fe は妨害物質として取扱った方がよい。

6. 妨害物質

Cu^{2+} , Co^{2+} および Fe^{3+} の誘発沈澱を作る場合の妨害物質については前報で詳しく報告したが, 上記の沈澱を汚すものは総て不可である。 Fe^{2+} , Ni^{2+} も同じ呈色沈澱を生ずるが, 検出限度は Fe^{2+} : 2 μ g/cc, Ni^{2+} : 33 μ g/cc, で相当多量である。 MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} は直接は妨害しないが, $Cr_2O_7^{2-}$ は沈澱を汚す故 50 μ g, が限度である。 Fe^{3+} を妨害物質として取扱う場合は, F^- イオンがその遮へいに

有効である。 Cu^{2+} 単独の場合では, F^- イオンまたは $C_2O_4^{2-}$ イオン 100 mg の添加で Cu^{2+} は遮へいされないが, Cu^{2+} と Fe^{3+} が共存すると, Fe^{3+} の遮へいに効果的であるが, Cu^{2+} もまた少しく遮へいされる, しかし, $Fe^{3+}=500$ μ g 共存では 0.1 N NaF 溶液 1 cc の添加で, Fe^{3+} は遮へいされて Cu^{2+} のみ捕集し得る。 $Fe^{3+}=1000$ μ g では沈澱は少しくよごれ, Cu^{2+} の値は高く出る。 Fe^{3+} 遮へいの時は, 沈澱生成温度は 20°C がよい。 Fe^{3+} の遮へいまたは除去にはなお検討する点がある。

7. 結 論

Cu^{2+} , Co^{2+} および Fe^{3+} の各々単独で 5~50 μ g の存在する溶液から $ZnHg(CNS)_4$ 沈澱と共に誘発沈澱を起させ, その呈色沈澱の反射率を測定することによって, これら微量金属イオンを定量し得た。同一濃度の試料6個についての測定値の平均偏差は $Cu^{2+}=1.4\%$, $Co^{2+}=2.1\%$, $Fe^{3+}=4.0\%$ であった。 Cu^{2+} と Co^{2+} の共存する溶液から, 同時に誘発沈澱を作り, その沈澱の 500 m μ および 605 m μ の反射率, 或は 550 m μ と 605 m μ との反射率の測定から, Cu^{2+} と Co^{2+} の同時定量法を試み, 10 μ g 共存下で最大誤差 10% で定量が可能なることを示した。

附記, 測定を手伝われた山村智子氏に謝意を表す。本研究の一部は文部省科学研究費によった。(昭和 27 年日本分析化学会第1年会および 29 年同第3年会講演)

文 献

- 1) 桜場: 分析化学誌, **3**, 417 (1954).
- 2) J. Sendroy, Jr., W. C. Granville: *Anal. Chem.*, **19**, 500 (1947).
- 3) S. Koncar-Djurdjevic, S. Joksimovic-Tjapkin: *Anal. Chim. Act.*, **10**, 346 (1954).
- 4) R. E. Kitson: *Anal. Chem.*, **22**, 664 (1950).
- 5) P. Kubellka, F. Munk: *Z. tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
- 6) W. D. Harrison: *Paper Trade J.*, **105**, T. S. 179 (1937).
- 7) W. J. Foote: *Paper Trade J.*, **109**, T. S. 33 (1939).
- 8) Gibb: "Optical Methods of Chemical Analysis." p. 113 (1942).