しているので²⁾、このような点も験べる必要があると思う。

第5表に示した分析の感度は、各分析元素のスペクトル線の強度がカブリの強度の30%になる含有量を、一応の目安として定めたものである。この意味での定量下限は、鉛および鉄では0.003%に及び、磷でも0.015%に達しており、この方法が優秀な高感度分光分析法であることを示している。

この定量下限については、電極保持台を改良し、試料の保持位置を正確に保つことが出来るようにすれば、精度を損うことなく中間絞りを狭くすることが出来るので、カブリを抑制して更に高感度の分析が可能になると思う。

4. 結 語

本装置の放電が、銅合金の多量成分および微量の成分または不純分の分光定量に際し、幾多の長所を持つ点を利用して、黄銅中の亜鉛および青銅中の磷、鉛および鉄の定量を試みた。

黄銅中の亜鉛に対しては本装置の3種類の放電を用いて、5種類の方法を比較検討し、spark-likeの放電を使

用する最良条件を決定した。また青銅中の磷、鉛および鉄に対しては、arc-likeの放電を使用する高感度の分析条件を決定した。これらの放電による検量線は、自己吸収による彎曲を生ずることなく、広範囲の含有量にわたって良好な直線性を示した。そして分析の精度が、青銅中の鉄を除き、いずれも2%前後という好成績を得ることができた。更に青銅中の磷、鉛および鉄に対して示したこの方法の感度は通常の弧光法と同等またはそれ以上のものであることがわかった。

本装置を使用することにより、以上の如き高感度、高精度の銅合金の分析を、何等複雑な操作を加えることなく、簡易迅速に行うことができた。

文 献

- 1) M. F. Hasler, J. W. Kemp: *J. O. S. A.*, **34**, 21 (1944).
- 2) Frederick, V. Schatz: *J. I. M.*, **80**, 77 (1951).
- 3) M. Milbown: *J. I. M.*, **69**, 441 (1943).

(静岡大学工学部*) (昭和30年2月21日受理)

接触および誘発反応を応用した化学分析法(第7報)

濾紙斑点の光度的測定法による微量銅およびコバルトの定量

桜 場 周 吉

Studies on Chemical Analyses Using Catalysed or Induced Reactions. VII. Microdetermination of Copper and Cobalt by Spectrophotometric Measurement of Paper Spots

SHUKICHI SAKURABA

(Faculty of Engineering, Shizuoka University)

A drop (0.02 ml.) containing a small amount of Cu^{2+} or Co^{2+} and one drop of $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ act on the filter paper dried in the air after immersing in ZnSO_4 solution to produce a color spot by the induced action of $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ precipitate; the Cu^{2+} and Co^{2+} are determined by transmittance and reflectance measurements of the violet color of Cu spot and blue color of Co spot with the use of spectrophotometer, and the merits of these methods are compared. Transmittance method showed good sensitivity but it gave unexpected errors from ununiformity of the paper. Although the reflectance method showed less sensitivity, the errors produced from lack of uniformity of the paper were less. The average error of Cu was 2.3% and that of Co 3.1% by transmittance method, while the average error of Cu was 6.5% and that of Co 4.8% by the reflectance method, when the sample contained Cu and Co 0.1~1.0 $\mu\text{g}/0.02$ ml. A special device was used for formation of spot and it was necessary for formation of a uniform spot.

(Received February 21, 1955)

緒 言

濾紙斑点試験を無機イオンの微量定量に応用した例は現在まで極く僅かである。最近ペーパークロマト法により濾紙上に分離したイオンを定量しようとする試みは若干ある。これ等の方法は主として、斑点の透過率か、反射率かの測定から定量する方法または斑点部分を他の溶媒に溶解して光度定量する何れかの方法である。例えば Winslow, Liebafsky は Cu^{2+} および Ag^+ の濾紙斑点を透過率および反射率を測定して、この種斑点の定量には透過率法がよいと結論した²⁾。最近では, Vaeck は

クロマト法で分離した Ni^{2+} の濾紙上斑点を反射率法で測定、極めてよい結果を報告している³⁾。なお CdS を滲ませた濾紙に Cu^{2+} を通し CuS の黒さを透過法で定量する方法⁴⁾ や微量の色素を濾紙に吸着させ反射率法で定量する方法⁵⁾、クロマト法で分離した蔗糖を反射率から定量する法⁶⁾、多くの無機イオンをクロマト的に分離したものを densitometric に定量している最近の報告⁷⁾およびこれ等の操作法に関する総説⁸⁾⁹⁾などが報告されている。

著者は前報¹⁾に述べた微量の Cu^{2+} , Co^{2+} および Fe^{3+} 等に対する $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ 沈澱の誘発作用を応用して、

* 静岡県浜松市追分 400

濾紙上に $\text{Zn}(\text{Cu})\text{Hg}(\text{CN})_4$ または $\text{Zn}(\text{Co})\text{Hg}(\text{CN})_4$ 沈澱を生成せしめ、それらの呈色濾紙斑点の透過率および反射率を測定することによって、 $0.1\mu\text{g}\sim 1.0\mu\text{g}/0.02\text{cc}$ の微量を定量した。そして、この種の濾紙斑点の透過率法と反射率法との優劣を検討した。紙の均一性さえよければ、透過率法は良い感度を与えるが、突然現われる紙の不均質を考慮に入れると、感度が低い、反射率法もよい方法である。著者の例では Winslow 等が報告したような両者の間に著しい優劣の差は認められなかった。

1. 原理並びに操作法

第5,6報に報告した反応原理を応用する。すなわち、多量の Zn^{2+} と共存する微量の Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} 等は $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ 試薬で、誘発沈澱を起して、それぞれ特有の呈色沈澱を生ず。この反応を予め Zn^{2+} を浸ませた濾紙上で行わせ、紙上に現われる呈色斑点の透過率または反射率を光電光度的に測定し、存在した微量の Cu^{2+} または Co^{2+} を定量しようとする試みである。 Fe^{3+} の斑点は拡散し、 Ni^{2+} は感度悪い故試みなかった。

東洋濾紙 No. 50 および No. 3 を約 $40\text{cm}\times 30\text{cm}$ に切断、 ZnSO_4 溶液(Zn^{2+} として 5mg , または $3\text{mg}/\text{cc}$) に浸し、室内中で自然乾燥する。この紙を巾 1.7cm , 長さ 30cm に切断、両端を除き中央部に鉛筆で 10mm の円を9個位ならべて、マークしておく。濾紙を磨り硝子板上におき、 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ 試薬($\text{HgCl}_2\ 8\text{g}$ と $\text{NH}_4\text{CNS}\ 9\text{g}$ を水に溶解、一夜静置、濾過、再蒸留水で 100cc とす。)の 0.015cc を円の中心に落下、約 30sec 後または 60sec 後(斑点の拡がりに関係する故、出来るだけ一定に定めておく)、先端を非常に細くしたマイクロメスピペット(0.05cc)に試料溶液を採取、ビベットの先端を円の中心部に接触させながら、流下速度 $30\sim 60\text{sec}$ の間(これも一定に定めておく)で自然流下させる。流下速度を一定にするには、ビベットの先端の毛管の作り方、および接触流下する時のビベットの傾斜させ方によって行う。流下量は濃度にもよるが、以下では総て 0.02cc を採用した。検量線を作るには $5\mu\text{g}\sim 50\mu\text{g}/\text{cc}$ の各種を作っておきそれから採取した。 Cu^{2+} は電解銅、 Co^{2+} は精製した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ から調製した。水は蒸留水をイオン交換樹脂で精製したものを使用、試料溶液は総て $N/100\ \text{H}_2\text{SO}_4$ の酸性度である。さて斑点が生成されたら $2\sim 3\text{min}$ 後、 110°C で 2min 乾燥、斑点部分を適當の大きさに切り取って測定試料とする。写真第1図はか様に作った Cu および Co の斑点である。紙は No. 3 のものであるが No. 50 でも全く同様である。

透過率測定には、予め溶液用セルと同型に作った金属柱に、 10mm 径の穴をあけ、その穴に上記の濾紙斑点

が合致するように、上部からみぞを作って差し込むようにする。その後の測定は溶液の場合と同様に 100% 調節は予め定めておいた同質の濾紙を以てする。反射率測定の場合は、測定用円板上に斑点濾紙をおき、その上を径 10mm の穴のある黒色円板でおさえる。斑点が穴の中心部に来るようにする。標準白板は同質の濾紙を定めておいて使用した。

2. 検出限度、透過率測定、結果および考察

検出限度：上記操作法による検出限度は Cu^{2+} , Co^{2+} 共に $1\mu\text{g}/\text{cc}$ の溶液の 0.02cc で認知せられた。すなわち $1:1,000,000$ の限界濃度である。 Fe^{3+} は Cu^{2+} と似た色の斑点を作るがその限界濃度は $1:200,000$ でかなり悪く、かつ反応速度は遅い。これ等検出限度は Kornemann¹⁰ や Montequi¹¹ や Feigl¹² 等のスポット試験の感度とほぼ等しい。 $\text{Zn}^{2+}=5\text{mg}/\text{cc}$ 濃度の ZnSO_4 溶液を浸ませた紙は $\text{Zn}=2\text{mg}/\text{cc}$ 濃度のものを浸ませた紙より感度よく、No. 3 の濾紙は No. 50 より少しよい。No. 50 の紙は鉄分を微量含有する為妨害する傾向を示すが、一般に Fe^{3+} の斑点はスポットになり難く、円外に拡がる傾向を示すから、紙のみからくる鉄分は考慮する必要がない。しかし、試料液に混在する Fe^{3+} は妨害する。 Fe^{3+} の妨害を除去するには、斑点生成後直ちに 0.1M-NaF 溶液を1滴斑点上に落下さると Fe^{3+} による斑点のみ直ちに消失する。500倍に共存した Fe^{3+} でも十分いんべいし得る。 Cu と Co の共存では一方のいんべいは困難で、 Co の青色、 Cu の暗紫色であるから、両者の混合色調によって僅かに Cu と Co の共存が認知され得る。60倍の Ni^{2+} , 50倍の Fe^{2+} は妨害なしに認知される。

透過率測定：透過率曲線は $\text{Cu}=540\text{m}\mu$, $\text{Co}=600\text{m}\mu$ に最小値がある(第2図参照)、従って検量線はこの波長において求められた。イオン濃度 $0\mu\text{g}$ のもので同じ操作をした濾紙の透過率を I_B , 各イオン濃度の透過率を I として、 $\log_{10}(I_B/I)$ の値を各イオン濃度に対してプロットし、いわゆる Beer's Law plot を求めてみた。測定器は日立製分光光電光度計を主として使用したが、もし、普通の光電池型比色計を使用する場合は光の通る穴の径を 12cm 位にし、斑点をやや大きく作る(流下速度を速くする)。これら測定結果は第3図に示した通りである。感度の高い方が分光光電光度計、感度の低い方は光電池型比色計によった測定値である。光電光度計を使用した場合は波長巾と光束巾とを適當に選定して、斑点の中心部に光束が均一に照射されるようにする。濾紙斑点の透過法の誤差の一つの大きな原因は、光電光度計の光束が完全に濾紙斑点全面に照射されなかった点で、これは機器の構造上やむを得なかった。最適の波長、スリット巾、測定倍率等は図面上に附記した通りである。斑点はイオン濃度の大きい程濃くかつ大きい。最大 $1.0\mu\text{g}$ の時は、斑点は 10mm 径円一杯になる。従って検量線は飽和曲線になる傾向を持つ。図に用いられた数値は、同一濃度のものにつき6回の測定平均値

第1図 Cu^{2+} および Co^{2+} の濾紙斑点

第2図 濾紙斑点の透過率曲線

第3図 濾紙斑点の検量線

濾紙: No. 50. No. 3

Cu: 波長 540 mμ. スリット 0.4 mm. 感度(×5)

Co: 波長 605 mμ. スリット 0.32 mm. 感度(×5)

である。紙の不均質の為、6回の値を得る迄に2回乃至3回異常に異なる値を示すものがあるので、それは破きして、平均値に近いもの6回取った。ZnSO₄溶液を浸ませた紙は製作上、上下端が不均質になる傾向が多いから中央部のみ使用する。斑点を作る前予め紙の不均質をしらべておけば一層誤差を少なくし得る。感度の悪い光電池型比色計で測定した値は、そのようにして測定した値である。しかし、か様な操作は非常に煩雑であるから分光光度計での測定では前記の方法を取った。第1表に掲げた標準偏差および平均偏差百分率の値は、今の方法

第1表 Cu および Co の濾紙斑点の透過率測定の標準偏差および平均偏差百分率

濃度(μg)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
Cu	1.76	1.63	1.29	1.13	0.51	1.59	平均値 2.28%
	4.34%	3.28%	1.98%	1.53%	0.64%	1.90%	
Co	3.02	2.02	1.71	1.42	1.17	0.79	平均値 3.07%
	7.71%	3.98%	2.45%	1.90%	1.47%	0.86%	

で、分光光度計で測った6回の測定値から計算したものである。標準偏差 $\mu = \sqrt{\sum \varepsilon^2 / n - 1}$, 平均偏差百分率 $= \mu / M \times 100$, $M = (100 - \text{透過率測定値}(\%))$ の6回の平均値, $\varepsilon = M$ と各回の $(100 - \text{透過率測定値})$ との差, $n = \text{実験回数}(6)$ として計算した。Cu は No. 3, Co は No. 50 の濾紙を使用した時の値であるが、紙による差は殆んどない。

第4図 濾紙斑点の反射率および K/S 比

濾紙: No. 50

Cu: 波長 540 mμ. スリット 0.3 mm. 感度(×5)

Co: 波長 605 mμ. スリット 0.3 mm. 感度(×5)

3. 反射率測定法, 結果および考察

Cu²⁺ および Co²⁺ について、その濾紙斑点の反射率を測定し、それ等と濃度との関係をみた。量の多い沈澱法で作った Cu²⁺ および Co²⁺ の反射率測定結果は前報¹⁾で詳しく報告した。濾紙斑点の場合は全く沈澱の場合と類似する。只微量の試料で、微量が検出定量し得るといふだけの差である。結果は第4図で示した。紙は厚手の No. 50 の方が良好であるが、No. 3 でも殆んど同じ結果である。なお、反射率測定値の場合はいわゆる Kubelka-Munk の法則即ち $k \cdot c = [(100 - R_\infty)^2 / 2 \times R_\infty]_{\text{total}} - [(100 - R_\infty)^2 / 2 \times R_\infty]_{\text{paper blank}}$ の関係があてはまる¹³⁾。R_∞ は十分の厚さを持った色素の紙の透過率(%)である。(100 - R_∞)² / 2 × R_∞ = K/S 比と云われている。paper blank を補正した K/S 比の値は、濃度 C に対して直線関係にならなければならない。結果は図のように、ほぼこの関係があてはまることを示している。ただし、直線は原点を通らない。これは、十分な色の厚さを持っておらぬためと、濾紙と ZnSO₄ の二つの不均一な物質が色素の基体となっているためと考えられる。なお上式の paper blank に相当する値はもちろん Cu²⁺ または Co²⁺ の 0 μg の場合の同じ処理をしたものの標準白紙に対する値である。前記透過率の場合と同じようにして得た6回の測定値の標準偏差および平均偏差率は第2表の通りである。

斑点の面積が小さい為、測定値は小さく、従って平均偏差の率は透過率の値より大きい。しかし、反射率測定の場合は濾紙の不

第2表 Cu²⁺ および Co²⁺ の濾紙斑点の反射率測定標準偏差および平均偏差百分率

濃 度 (μg)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
Cu	0.91 11.87%	0.35 4.28%	0.72 4.76%	0.83 4.58%	0.73 3.29%	0.65 3.22%	平均値 6.49%
Co	0.77 9.81%	0.56 5.31%	0.67 3.86%	0.74 3.65%	0.83 3.66%	0.64 2.56%	平均値 4.81%

均質を余り考慮に入れる必要がないが、No. 50 のような厚手の紙が好ましい。

4. 結 語

ZnSO₄ 溶液を浸ませた濾紙上に微量の Cu²⁺ または Co²⁺ の呈色斑点を ZnHg(CNS)₄ 沈澱の誘発作用によって生成せしめ、その斑点を透過率法および反射率法で定量し、両者の優劣を比較した。結果は透過率法が感度がよいが、紙の不均質からくる不測の誤差は大きい。同一試料で6回以上の測定を行い、平均値から著しくずれるある値を放きする方法で、精度(平均偏差%)をCuについて2.3%, Coについて3.1%になし得た。反射率法は感度がよくないが、厚手の紙を使用すれば、紙の不均質からくる誤差が比較的少ない。平均偏差の%はCuについて6.5%, Coについて4.8%となった。

ZnSO₄ を予め濾紙に浸ませておくのは、ZnHg(CNS)₄ を濾紙上に生成させる以外に、出来た斑点を散乱させない意味で重要であり、操作法の厳密さは斑点を正確に作る上において大切である。(昭和29年10月30日 日本分析化学会第3年会講演)

文 献

- 1) 桜場：本誌，3，417 (1954)；4，347(1955).
- 2) E. H. Winslow, H. A. Liebhafsky : *Anal. Chem.*, **21**, 1338 (1949).
- 3) S. V. Vaeck : *Anal. Chim. Act.*, **10**, 48(1954).
- 4) B. L. Clarke, H. Hermance : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 591 (1938).
- 5) S. Koncar-Djurdjevic, S. Joksimovic-Tjapkin : *Anal. Chim. Act.*, **10**, 346 (1954).
- 6) R. M. Mc. Cready, E. A. McComb : *Anal. Chem.*, **26**, 1645 (1954).
- 7) C. Bergramini, W. Versorese : *Anal. Chim. Act.*, **10**, 328 (1954).
- 8) D. L. Clegg : *Anal. Chem.*, **22**, 48 (1950).
- 9) R. H. Müller, D. L. Clegg : *Anal. Chem.*, **23**, 396 (1951).
- 10) I. M. Korenmann : *Z. Anal. Chem.*, **95**, 44 (1933).
- 11) R. Montequi : *Chem. Abst.*, **21**, 2858 (1927).
- 12) F. Feigl : "Tüpfel-reaktion" p. 140 (1931), *Mikrochem.* **7**, 6 (1929).
- 13) R. Kubelk, F. Munk : *Z. tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).

(日本冶金工業株式会社川崎工場*) (昭和30年3月4日受理)

吸光々度法による合金鋼中のニオブ、タンタルの定量

築 正 男・望月 正一・梶山 緑郎・三 崎 剛

Spectrophotometric Determination of Niobium and Tantalum in Alloy Steel

MASAO YANA, HEIICHI MOCHIZUKI, ROKURO KAZIYAMA and TAKESHI MISAKI
(Kawasaki Factory of Nippon Yakin Ko-gyo Co. Ltd.)

As a method of analysis of niobium and tantalum in alloy steels, the spectrophotometric determination by use of pyrogallol has been investigated. Containing tungsten in sample, the precipitates was ignited to convert it into oxide and treated with dilute alkali to remove tungstic acid. Since the separation of titanium is difficult, a method of determination in the presence of niobium, tantalum and titanium has been used. Although the maximum absorption of Nb-pyrogallol complex showed at 380 mμ and that of Ta-pyrogallol complex at 400 mμ, the result of investigation revealed that using of the absorption at 430 mμ for Nb-pyrogallol complex was convenient as the maximum absorption remained constant with pH 6.5~7.5, while it decreased with an increase of acidity. The absorption of Ta-pyrogallol complex was the highest with pH 2.1 and the value were less with the increase or decrease of the pH. The light absorbancy of Ta-pyrogallol complex was influenced by the change of temperature and its correction was made by use of a factor ±0.0015/°C/mg Ta. Determination of niobium and tantalum in alloy steel by this method gave a satisfactory result.

(Received March 4, 1955)

緒 言

不銹鋼並びに耐熱鋼の性質改善のため、近年ニオブ、

* 川崎市大師河原町 7007

タンタル等の元素が合金されるようになり、その分析方法が重要視されるに到った。

著者等はニオブ、タンタルの定量法の一つとして、ビ