第 5 表

試 料 名	Nb, Ta 標準含有量 (%)		本法による測定値 (%)		Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ (mg)	
	Nb	Ta	Nb	Ta	測定値から換算	重量分析法
N. B. S. 123 a	0.75	0.02	0.76	0.03	—	—
18-8 不銹鋼(1)	—	—	0.87	0.07	13.1	13.3
〃 (2)	—	—	0.90	0.09	13.9	14.0
耐 熱 鋼	—	—	0.57	0.06	8.9	8.7
フェロニオブ	—	—	60.00	6.48	46.9	47.9

あった。

3. ニオブ-ピロガロール錯塩は波長 430 m μ において pH 6.5~7.5 で最高かつ一定の吸光度を示し、酸性がますます減少する。pH 4.5 で吸光度は 0.001/Nb 0.4mg となりそれ以下の pH ではさらに減少した。タンタル-ピロガロール錯塩は波長 430 m μ においてその吸光度が pH 2.1 で最高に達し、それ以外の pH では減少する。pH 5.5 でその吸光度は 0.001/Ta 1.0 mg 程度でそれ以上の pH₂ でさらに減少する。

従って適当な pH を選んで相互の影響は考慮せず共存のままニオブまたはタンタルを定量した。

4. チタンをニオブ、タンタルから分離するのは最も困難であるから共存する場合はタンタル定量の際、波長 430 m μ と 500 m μ で吸光度を求めてタンタルとチタンの量を求めた。チタンはまたニオブ定量時にその示すべき吸光度を求めて補正してニオブを定量した。

5. ニオブ-ピロガロール錯塩の呈色は温度の変化並

に経過時間により影響を受けない。タンタル-ピロガロール錯塩は温度の変化により吸光度が変化する。その割合は $\pm 0.0015/^{\circ}\text{C}/\text{Ta } 1.0 \text{ mg}$ であった。

6. 実験の結果に基づき、合金鋼中のニオブ、タンタル定量方法を決定し、これにより実際の試料を分析して満足すべき結果を得た。

終りに本研究に当り文献その他について御便宜を計って頂いた金研後藤博士並びに特殊製鋼小泉氏に深く感謝致します。

文 献

1. N. F. Krivoslykov, M. S. Platonov: *J. Applied Chem.*, **10**, 184 (1937).
2. N. F. Krivoslykov: *Trudy Lkhk T.* **7**, 103 (1939).
3. 後藤, 柿田: 金属誌, **11**, 33 (1948).
- 4) J. Leo Martin, W. J. Boyer: *Anal. Chem.*, **25**, 1340 (1953).

(日本冶金工業株式会社川崎工場*) (昭和 30 年 3 月 4 日受理)

ピロガロールによる鉄の吸光度定量

鏑 正男・望月 平一・梶山 緑郎・三崎 剛

Spectrophotometric Determination of Iron with Pyrogallol

MASAO YANA, HEIICHI MOCHIZUKI, ROKURO KAJIYAMA and TAKESHI MISAKI

(Kawasaki Factory of Nippon Yakin Industries Company, Limited)

There are many organic reagents for colorimetric analysis of iron. In case of the determination of Cb by the coloration with pyrogallol, it is disturbed by the presence as the iron forms a purple complex salt, and this iron-pyrogallol complex salt is applied for the spectrophotometric analysis. The sample is fused with potassium pyrosulfate, the solution is treated with sodium sulfite solution for adjusting of the pH, but the solution is neutralized with dilute NH₄OH when the sample was decomposed with the acid, sodium sulfite is added, then the color is developed with pyrogallol. In case of the presence of elements which form precipitate in a slightly alkaline reaction, good result is obtained by the addition of ammonium oxalate. The maximum absorption of iron-pyrogallol complex salt is found at 500 m μ on pH 7.8. However, using of wave length at 550 m μ is preferable in order to minimize the effect of disturbing elements and observe a definite absorption on various pH. A definite absorption is observed with the use of wave length at 550 m μ and pH 7.0~7.8 and the deviation is greater by use of wave length at 500 or 570 m μ . The maximum absorption is found at 550 m μ with pH below about 7.2. The amount of 5% pyrogallol necessary for formation of the complex salt is 3 cc. for 0.2 mg. iron. It is necessary to run blank test when nickel and chromium are present as disturbing elements. The presence of 0.1 mg. Cb, 0.2 mg. Ti or 0.1 mg. Mo gives no great error in the determination at 550 m μ but the presence of these element above the limit cause disturbances. The estimation line obtained by use of wave length at 550 m μ followed Beer's Law excellently and 10-mm. layer was suitable when the concentration of iron was 0.1~1.0 mg./100 cc. (Received March 4, 1955).

摘 言

ニオブをピロガロールによって比色する場合、鉄は紫

* 川崎市大師河原町 7007

色の錯塩を作って発色して妨害する³⁾。著者等も不銹鋼中のニオブ、タンタルをピロガロールによって定量する際、鉄が pH によって黄色、紫色または赤紫色を呈して

妨害することを認めた。此の対策として適当な波長を撰択して鉄のみを定量し、それよりニオブを定量する際使用する波長で示す鉄の吸光度を求めて、ニオブの吸光度を補正する方法を採用した⁴⁾。

鉄-ピロガロール錯塩を鉄の定性に利用した例は古く³⁾、Palkin²⁾は稀硫酸溶液中でピロガロールの亜硫酸飽和溶液を用いて比色しているがその後の測定機器の発達により、その定量条件および応用範囲は自ら異なるべきものと考えられる。著者等は島津 QB-50 型分光電光度計を用いて、従来明らかにされていない基礎的な条件の検討を行った。

実験の結果によれば鉄-ピロガロール錯塩の最大吸収波長は pH 約 7.8 で 500 m μ に存在した。しかし乍ら 550 m μ で測定した方が妨害元素の影響が少なく、pH の変化に対して広い範囲で一定の吸光度を示す事が判った。またこの場合においても呈色は長時間にわたって安定でよく Beer の法則に従うことを確認した。

ここにその実験経過を報告する次第である。

試 薬

1. 鉄標準溶液 酸化第二鉄 0.143 g を約 5 g のピロ硫酸カリウムで熔融し水で抽出して 1 l に稀釈する。本溶液は鉄 0.1 mg/cc である。
2. 亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) 無水亜硫酸ナトリウム 20 g を水に溶解して 100 cc とし、濾過して使用する。
3. ピロガロール溶液 (5%) ピロガロール 5 g を水に溶解して 100 cc とする。本溶液は使用の都度調製する。
4. シュウ酸アンモニウム溶液 (4%) シュウ酸アンモニウム 4 g に水を加えて加温溶解後冷却し、水を加えて 100 cc とする。

実験結果

1. 鉄-ピロガロール錯塩の吸収曲線

鉄標準溶液の一定量を 100 cc のメスフラスコにとり、亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) 20 cc、ピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加え、水で標線迄稀釈し、その一部を 10 mm の液槽にとって吸光度を測定した。同様に空試験を行い、その値を補正し、第 1 図の如き吸収曲線を得た。

此の場合呈色溶液の pH は B. T. B 試験紙で約 7.8 であり、最大吸収は波長 500 m μ に存在する。

2. pH の吸光度に及ぼす影響

微アルカリ性でピロガロールを発色剤とする場合は亜硫酸ナトリウムの存在が是非必要であって、この使用は検液を所要の pH にする外、ピロガロール自身の呈色を防ぎ、鉄-ピロガロール錯塩の安定化に役立つものと考えられる⁴⁾。

微アルカリ性でピロガロールと錯塩をつくらず、沈澱する物質が共存する場合はシュウ酸アンモニウムを加えてその沈澱を防止した。

ここではこれらの使用量によって pH が如何に変化し、呈色が如何に影響されるかについて検討を加えた。

i. 亜硫酸ナトリウム溶液の使用量による pH および

第 1 図

吸光度の変化

試料をピロ硫酸カリウムで熔融後水で抽出した検液では、直ちに亜硫酸ナトリウム溶液を加えて pH を調節した。

鉄標準溶液 2 cc を 100 cc のメスフラスコにとり、これに実際の分析試料をピロ硫酸カリウムで熔融した場合を仮定し、ピロ硫酸カリウム 5 g を 600°C で 10 min 熔融後冷却し、水で抽出して 100 cc とした溶液を 10 cc 加えた。次に亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) の量を変化して加えた後、ピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加えて発色し、水で標線まで稀釈した。

それぞれの pH と波長 500, 550 および 570 m μ における吸光度を測定して第 2 図を得た。

第 2 図において亜硫酸ナトリウム溶液の使用量をます

第 2 図

と急激に吸光度は増加するが、5~7 cc から波長 550 m μ では吸光度が一定し、500 m μ ではなお増加し、570 m μ では減少しはじめる。pH と吸光度の関係をみると波長 500 m μ では pH 約 7.8 迄吸光度が増加し、570 m μ では pH 約 6.8 で最高に達し、以後 pH が増加すると減少するが、550 m μ では pH 7.0~7.8 で一定の吸光度を示している。

なおピロ硫酸カリウムで融解した検液ではその分液量によって亜硫酸ナトリウム溶液の使用量が異なってくる。第1表はピロ硫酸カリウム 5g を水に溶解して 100 cc とし、その分液量を変化した時 pH を約 6.8 とするのに必要な亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) の量を示した。

第 1 表

分 液 量 (cc)	5	10	20	30	40	50
Na ₂ SO ₃ (cc)	2	4	8	12	18	20

実際上は上表に示した量より 5 cc 程度過剰に使用すれば安全であった。

ii. シュウ酸アンモニウムを共存させた場合の pH および吸光度の変化

試料を酸で分解した場合、ニッケル、クロム等を含みピロガロールと錯塩を作らずアルカリ性で沈澱を生ずるような時は溶液を中和する前に予めシュウ酸アンモニウム溶液を加える。

第3図は第2図における実験条件にさらにシュウ酸アンモニウム溶液 (4%) を 10 cc づつ添加した場合の結果である。

第3図において、pH は最高 7.0 程度を示し、亜硫酸ナトリウム溶液を 10 cc 以上加えても pH は殆んど変化しない。これはシュウ酸アンモニウムによる緩衝作用のためと考えられる。

このような条件の下においては 500 m μ で吸光度が最大で、亜硫酸ナトリウム溶液の添加量 15 cc 以上においては吸光度は一定である。

次にシュウ酸アンモニウム溶液の使用量による pH と吸光度の関係をみるため、鉄標準溶液 2 cc に種々量のシュウ酸アンモニウム溶液を加え、亜硫酸ナトリウム溶液

(20%) 15 cc およびピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加えて発色後、水で 100 cc に希釈して 500 m μ および 550 m μ における吸光度を求め第2表の結果を得た。

第 2 表

シュウ酸アンモニウム溶液(cc)	0	10	20	50	70
吸光度 (500 m μ)	0.163	0.144	0.137	0.131	0.129
" (550 m μ)	0.138	0.138	0.137	0.138	0.139
pH	7.8	7.2	—	—	7.0

第2表において 550 m μ ではシュウ酸アンモニウム溶液の使用量に影響がなく、吸光度は一定である。500 m μ ではシュウ酸アンモニウム溶液の使用量が増加すると、吸光度は減少する。これは pH が減少するためである。従ってシュウ酸アンモニウムの影響は直接的ではなくその添加量によって pH が若干変化するから、pH によって影響を受けやすい 500 m μ の波長で吸光度が変化するものと考えられる。

なお試料を酸で分解した検液は分液後シュウ酸アンモニウム溶液 (4%) 10 cc を添加し、メチルレッドのアルコール溶液 (0.1%) を正確に 1 滴加えて後アンモニア水 (1:3) を、うすい黄色になる迄加える。これに亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) 10 cc を加え、ピロガロールで発色するようにすれば結果は良好であった。

3. ピロガロール溶液の必要量

鉄標準溶液 2 cc をとり、亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) を 20 cc 加え、ピロガロール溶液 (5%) の量を変化して加えた後、全容を水で 100 cc として波長 550 m μ で吸光度を求め、第3表の結果を得た。

第 3 表

ピロガロール (5%) cc	1	2	3	5
吸 光 度 (550 m μ)	0.125	0.133	0.138	0.138

第3表は鉄 0.2 mg の時、ピロガロール溶液 (5%) 3 cc 以上を添加すれば最高の発色に達することを示す。別に鉄 1.0 mg をとり、ピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加えて発色した結果、吸光度は最高値に達することが明らかになったので、実際の実験にはピロガロール溶液 (5%) はすべて 5 cc を使用することに定めた。

4. 温度および経過時間の吸光度に及ぼす影響

前述した好適な条件の下で発色した鉄-ピロガロール錯塩溶液の吸光度は 5~30°C の間に温度を変化しても一定であった。また発色後 60 min 以上放置しても波長 500 m μ と 550 m μ で吸光度を測定した場合共に一定であった。

5. 共存元素の影響

微アルカリ性の溶液中でピロガロールによって呈色する元素はニオブ、チタン、タングステンおよびモリブデン等である。それらのピロガロール錯塩の吸収曲線⁴⁾をみると、いずれも最大の吸収は 400 m μ 附近で、550 m μ になると殆んど吸収がなくなる。しかしニオブ、チタンおよびモリブデンは 550 m μ でも存在量が多くなると若干影響してくるので補正する必要がある。500 m μ ではさらに大きい影響があるから前述した pH との関係のみ

第 3 図

ならずかかる元素が共存する時は 550 $m\mu$ を選ぶ方が適当である。

第 4 表はそれらの元素の吸光度に及ぼす影響の程度について示した。

第 4 表

波長($m\mu$)	含有量 (mg/100cc)	Nb	Ti	W	Mo
500	0.1	0.028	0.008	—	0.018
	0.2	0.062	0.014	0.003	0.036
550	0.1	0.004	0.002	—	0.005
	0.2	0.012	0.003	0.000	0.010

三価のクロムはピロガロールと反応しないがそれ自身色を持ち 600 $m\mu$ 近くに最大吸収があるから空試験を行って補正した。六価のクロムは鉄を定量する時の pH で赤橙色を呈するが亜硫酸ナトリウムによる還元のため直ちに褪色し影響がなかった。アルミニウムも全く影響がなかった。

第 4 図

6. 検量線の作成

以上の基礎実験から得た操作条件に基づき、検量線を作成した。

鉄標準溶液の一定量を 100 cc メスフラスコにとり、シュウ酸アンモニウム溶液 (4%) 10 cc, 亜硫酸ナトリウム溶液 (20%) 20 cc を加え、更にピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加えた後水で標線まで稀釈し、液槽 10mm を用いて波長 550 $m\mu$ における吸光度を求め第 4 図の検量線を得た。

総 括

1. 鉄とピロガロールの作る有色錯塩を微量の鉄の定量に応用するための定量条件を検討した結果、亜硫酸ナトリウム溶液を加えて pH を 7.0~7.8 に調節後ピロガロール溶液 (5%) 5 cc を加えて発色し、波長 550 $m\mu$ において吸光度を測定して良好な結果を得た。

2. 鉄-ピロガロール錯塩の最大吸収は pH 7.8 において波長 500 $m\mu$ に存在するが、この波長では pH の影響を受けやすい。検討の結果 pH 7.0~7.8 で一定の吸光度を示し、かつ共存元素の影響が少ない 550 $m\mu$ を使用して良好な結果を得た。

3. ニオブ、チタン、モリブデン、クロム (III) およびニッケルは多量に共存すると影響する。ニッケルおよびクロムは空試験を行って補正し、ニオブ、チタン、モリブデンはその影響の少ない 550 $m\mu$ の波長で測定した。

4. 鉄-ピロガロール錯塩の吸光度は pH 7.0~7.8 で経過時間により変化せず、温度の変化による影響もなかった。

5. 検量線は 550 $m\mu$ で作成したがよく Beer の法則に従った。

文 献

- 1) G. Sensi, R. Testori: *Anal. Chem. Applicata*, 19, (1929); *C. A.*, (1930) 1053.
- 2) A. P. Palkin: *Zavodskaya Lab.*, 4, 1105 (1935); *C. A.*, (1936) 1685.
- 3) 後藤, 柿田: 金属誌, 11, 33, (1948).
- 4) 望月, 梶山, 三崎: 学振 19 委 No. 3198, 3274 (1954).

別 刷 に つ い て

本会誌の別刷は、白い表紙をつけ、本文は上質紙を用いた体裁のととのったもので、著者には 30 部を無料で贈呈致しております。(ノートは表紙なし)

なお 30 部以上御入用の方は、著者の御負担 (実費として本文 1 頁当り、30 部まで 4 円、100 部まで 3 円 100 部以上 2 円 50 銭) でおつくり致しますから、当学会編集部あて御申しこみ下さい。