えられる。C. S. G. Phillips¹⁾ は置換剤を変える方法を報告しているが、私は同一の置換剤を用いても目的が達せられることを見出している。Fig. 6 はこれに関する参考データである。

Fig. 6 キャリヤガス中の置換剤の濃度の変化によるクロマトグラムの変化

活性炭 鶴見コール G. V. No. 31152 6.0 g; 窒素の流量 40 cc/min;
熱伝導セルの電圧白金抵抗部の温度 4.1 ボルト, 100°;
カラムの温度 100°

おわりにこの実験の始めから種々御援助を戴いた千代田化工建設株式会社および鶴見コール興業株式会社に厚く御礼申し上げる。また種々御鞭達を戴いた草間時蕃教授および東京大学の島村修教授、ならびに実験に協力された学生諸君に感謝の意を表す。

文 献

- 1) D. H. James, C. S. G. Phillips: *J. Chem.*

Soc., 1600 (1953).

C. S. G. Phillips: *Disc. Faraday Soc.*, No. 7, 241 (1949).

- 2) K. H. Clough: *Pet. Engr.*, 27, No. 10, C-26-31 (1955).

☆

Studies on vapor phase chromatography. I. On the adsorbents required for adsorption displacement chromatography. Tosao FUKUDA.

In order to carry out research on vapor phase chromatography, the mechanism of adsorption displacement chromatography should be studied first, and therefore some studies have been made of the adsorbents required for this procedure. Among the various kinds of activated carbons of domestic products, Tsurumi Coal G. V., No. 31152 gave the best results. Estimation of the step heights of 15 kinds of substances was made. It is interesting to note that a substance which could be separated by Tsurumi Coal G. V. No. 31152 could not be separated when some other kind of activated carbon was used. (Received November 14, 1956)

イオン交換樹脂を用いた珪酸塩分析法

吉村 恂・脇 博彦*

珪酸塩分析で、イオン交換樹脂を用い、その他の分離操作を用いることなしに、Na, K, Mg, Ca, Mn, Ti, Al, P および全体の Fe を、単独分離した後定量する系統的方法について研究した。これらの定量には約 100 mg の試料の 1 回の秤取を必要とするのみである。すなわち試料を濃塩酸溶液とし、陰イオン樹脂に通す。10.5 N 塩酸により、Na, K, Mg, Ca, Al を流出、次に 6 N 塩酸で Mn, Ti, P を、最後に 0.5 N 塩酸で Fe を流出する。この最初の流出部分から、Na, K を陽イオン樹脂で、塩酸溶離により分離し、更に Ca, Mg を酢酸アンモニウムで Al から分ける。一方 Mn, Ti は P と陽イオン樹脂で分離し、次に硫酸で相互分離する。定量は Al 以外はすべて滴定もしくは比色によった。

実際に数種の珪酸塩岩石試料について、上のような方法で分析を行ったところ、ほぼ満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

イオン交換樹脂を用いて特定のイオン間の相互分離は現在までいろいろ行われているが、複雑な組成の岩石から各成分を順次単独分離した後定量する系統的方法はあまり報告されていない。筆者らは先ず珪酸塩岩石の分析にイオン交換樹脂を用いることを試みた。現在までに知

られている二、三の分離法と筆者らが研究した陰イオン樹脂による group separation, Ti と Mn の分離およびアルカリ土類と Al の分離などを基にしてイオン交換樹脂による珪酸塩分析法を案出した。これにより、Si と 2 価の Fe を除く他の主要成分のすべてを少量の試料 1 回の秤取で定量することが可能と思われる。実際に数種の試料について行ったところ、ほぼ満足すべき結果が得られた。

* 九州大学理学部化学教室：福岡市箱崎

2 基礎的実験

2.1 使用樹脂および器具

樹脂は Amberlite IR-120, Dowex 50* および Dowex 1** を用い、カラムは内径 1.0~1.1 cm の 50 cc ビュレットを適當の長さに切り、上部に液溜めとして分液漏斗を取り付けたものに樹脂をつめて作った。

2.2 基礎実験用溶液

Na, K, Mg, Ca, Fe(III), Al, Mn, Ti の塩化物水溶液または希塩酸溶液を調製した。P は磷酸を希釈したものを使った。分離実験に際してこれら各溶液を混合して用い、イオンの量は原則として、実際の珪酸塩 100 mg に含まれる各成分の最大量を標準とした。たとえば、アルカリの分離実験には珪酸塩中の Na_2O , K_2O の含量は最高 5% であるとして各 5 mg の Na_2O , K_2O に相当する量を用いたのである。

2.3 研究方針

用いる樹脂量を最低限として、時間と薬品を節約し溶離剤も爾後の分離定量を困難にするようなものの使用は避け、最後まで交換樹脂以外の分離操作が入らないようにした。また、単独分離した後定量することを建前とした。

Si の定量は、試料分解の際に相当量の融剤を加えねばならず、他成分の分離定量がむずかしくなるので除外した。

2 価の Fe は試料融解や分離操作途上で酸化されるおそれがあり、通常の方法によっても定量が簡単であるので除外し、ここでは全体の Fe 量をはかることにした。

試料の分解は、R. C. Sweet, W. Reaman および J. Eeukenkamp がアルカリ元素定量の際行ったごとく、弗酸と硫酸で分解し塩酸にとかした後過酸化水素を加えて 2 価の Fe を酸化する。ここにおいて Na, K, Mg, Ca, Al, Fe(III), Ti, Mn および P の希塩酸溶液を得る。ここで陰イオンになるのは P のみであろうが Fe(III) R の吸着帯につきやすいとされており³⁾、Fe(III) も一旦陽イオン樹脂につくと再生が面倒なので、先ず Fe(III) を他の元素から分けておくと都合がよい。そこで Tab. 1 の順序を一応考えた。

Fe(III) を濃塩酸で陰イオン樹脂につけて他と分離し、次の段階で P を陽イオン樹脂でその他のイオンと定量的に分けられる。しかしその後の分離がややむずかしい。アルカリ元素はアルカリ土類元素と希塩酸で分離できるが、Ti の吸着性は、この場合 $\text{K} < \text{Ti} < \text{Mg}$ であり***、場合によってはその一部が K の部分に混入することがわかった。

更にアルカリ土類相互の分離は本田の酢酸アンモニウムによる溶離法³⁾ が最も便利であるが、Mn はこの際

Tab. 1

Mg と Ca の部分にまたがり分離や定量を困難にする**** 従って Ti や Mn も他の元素と分離しておくことが望ましい。Ti, Mn は Fe とともに濃塩酸中で塩素錯イオンを形成することが知られている^{4)~6)}。そこで Ti, Mn を塩素錯イオンを作らないと思われる⁴⁾ アルカリ、アルカリ土類および Al などの元素と分離し、同時に Fe(III) とも分離するための条件を先ずしらべることにした。

2.4 (Na, K, Mg, Ca, Al), (P, Mn, Ti), (Fe) の 3 群への分離

2.4.1 Al, P, Mn, Ti の溶離定数の測定 Dowex 1-Cl 形 (50~100 mesh) 20 cm × 0.2 cm² または 40 cm × 0.2 cm² のカラムの頂に 1 mg 程度の各元素を含む塩酸溶液を加え、所要の濃度の塩酸で溶離した。各イオンの最大濃度溶出点までの液量とカラムの容積からおのの溶離定数を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。

P, Mn, Ti を Al などから分けるには、Mn の溶離定数の最低値を示す 10.5 N 塩酸が最適であると考えられ

Fig. 1 Dowex-1 に対する溶離定数と塩酸濃度との関係

* Dowex 50-X 12 100~120 mesh

** Dowex 1-X 8 50~100 mesh

*** 筆者の予備実験による

**** 筆者の予備実験による

る。なおPが塩酸濃度にあまり左右されることなくかなりの吸着を示すのは興味深い。Feは測定しなかったが、6N塩酸中でもよく吸着し、P, Mn, Ti とこの濃度の塩酸で分離できる*。

2.4.2 群への分離 前の実験で3つの group に分けることの可能性が示されたので実際に分離実験を行った。陰イオン交換樹脂に吸着せぬ第1群の元素のなかからAlを撰びこれと第2群の元素 (P, Mn, Ti), およびFeを実験に供した。

使用樹脂: Dowex 1-Cl 形 (50~100 mesh) 40 cc. 先ずAlを含む10.5N塩酸溶液15ccをあらかじめ10.5N塩酸で処理した上記樹脂層に通しカラム上の液層が1cc以下になったら3ccの濃塩酸で容器の内側を洗って加える。それがほとんどカラム上になくなったとき、液溜めを取付け連続的に溶離を行う。流速0.7 cc/min.

最初に試料溶液を加えたときから流出量を測れば、14cc位よりAl**が流出し始め、30ccまでに93%, 45ccまでにほとんど100%流出する。Na, K, Mg, Caなどもこの塩酸濃度ではAlと同様、45ccまでにほとんど流出するものと考えられる***。

別にP, Mn およびTiの各イオンと若干量のFe(III)イオンを含む10.5N塩酸溶液15ccを同様に処理したカラム上に加え、Alの場合と同じ要領で10.5N塩酸で溶離し、50ccを採取した後溶離液を6N塩酸に変え、75cc流出後、さらに0.5N塩酸で100cc流した。その結果を前の実験とともにFig.2とTab.2に示す。

Fig. 2 Al~Mn, Ti, P の分離

Tab. 2

元素	供試量 mg	回収量 mg
Al	22.8	22.9 (Al ₂ O ₃ として)
P	0.23	0.22 (P ₂ O ₅ ")
Mn	0.50	0.49 (MnO ")
Ti	1.60	1.62 (TiO ₂ ")

最初の10.5N50ccの部分にはTi, Mnは全然含まれず、約10%のPを含むのみである。このPは後でAl以下の成分と極めて容易に分けられる。次の6N塩酸の部分には、50ccの間にP, Mn およびTi****のすべてが流出した。Feは75ccまでに全然流出しなかった。0.5N塩酸100ccの部分にはFe*****が定量的に含まれた。

なお樹脂量20ccでは以上のごとき分離は不能であった。

以上2つの実験より、珪酸塩試料溶液は(Na, K, Mg, Ca, Al) (P, Mn, Ti) (Fe) の3群に分け得ることがわかった。Feは単離されているが、その他のgroupは更に分離して行かねばならない。

2.5 第2群(P, Mn, Ti)の相互分離

P, Mn, Ti の分離については次の二つの方法を試みた。

(i) 使用樹脂: Dowex 50-NH₄ 形 (100~120 mesh) 5 cc.

P, Mn およびTiの各イオンを含む0.2N塩酸5ccを上記樹脂層に流し入れた後水洗し、流入液も含めて25ccを取る。このなかにはPが定量的に含まれた。次に1N酢酸アンモニウム30ccでMnは完全に流出した。その後少量の水で樹脂層を洗い、10%硫酸でTiを流出させた。ただしTiの回収は90%程度でやや不十分であった。結果をFig.3およびTab.3に示す。

(ii) 使用樹脂: Amberlite IR-120 H 形 (100~150

Fig. 3 酢酸アンモニウムによるP, Mn, Ti の分離

Tab. 3

元素	供試量 mg	回収量 mg
P	0.11	0.11 (P ₂ O ₅ として)
Mn	0.50	0.51 (MnO ")
Ti	1.05	0.95 (TiO ₂ ")

* 筆者の予備実験による

** Al の検出にはヘマトキシリン比色、定量にはオキシシ塩秤量。

*** Ca については筆者の予備実験においてこれを確めた。

****, ***** P, Mn, Ti, Fe の定量は本報告 III の (4) に従った。

mesh) 5 cc.

P, Mn および Ti の各イオンを含む約 0.3 N 塩酸 8 cc を上記樹脂層に流入した後水洗し、流入液も含めて 25 cc をとる。(f)の実験と同様このなかには P が定量的に含まれた。その後 0.8 N 硫酸で溶離し、流出液を 10 cc ずつ分ちとり、3%過酸化水素を加え Ti を比色定量した。

Ti は 70 cc までに全部流出、Mn は 0.8 N 硫酸 90 cc を流しても流出しなかった。そこで溶離液を 5%硫酸に変えると間もなく出始め 50 cc までに全部流出した。流速 1 cc/min. その結果を Fig. 4 および Tab. 4 に示す。

Fig. 4 硫酸による Ti, Mn の分離

Tab. 4

元素	供試量 mg	回収量 mg
P	0.23	0.22 (P ₂ O ₅ として)
Mn	0.50	0.48 (MnO 〃)
Ti	2.40	2.45 (TiO ₂ 〃)

この方法によれば、P, Ti, Mn とともに定量的に回収され、Ti, Mn は各流出部分に少量の硫酸を追加し発色剤を加えれば直ちに定量ができる点前の(f)の方法に勝る。

従って分析法には(g)の方法を入れることにした。

2.6 第1群 (Na, K, Mg, Ca, Al) の相互分離

2.6.1 アルカリ元素の分離 アルカリ元素の相互分離ならびに他族元素との分離は奥野, 本田, 石森の方法⁷⁾に従った。すなわち 0.2 N 塩酸+10%メタノール溶液で Na を流出させた後 0.5 N 塩酸で K を分離する。

流速 1 cc/min. 樹脂は Amberlite IR-120 と Dowex 50 とで比較した結果、Dowex 50 では K と Mg の分離が悪く、Amberlite IR 120 では 10 cc の樹脂量で充分であることが判明した。また同じ樹脂の市販品そのままの粒度では分離に樹脂 15 cc を要する^{**}。Amberlite IR-120 による結果を Fig. 5 および Tab. 5 に示す。

Fig. 5 Na, K の分離

Tab. 5

元素	供試量 mg	回収量 mg
Na	6.69	6.65 (Na ₂ O として)
K	6.37	6.22 (K ₂ O 〃)
P, Mg, Ca, Al	若干量	

2.6.2 Mg, Ca, Al の分離 アルカリ土類の相互分離は本田の酢酸アンモニウム溶離法⁸⁾を用いた。Al は同溶離剤ではほとんど流出しないことが予備実験で知られたので次の実験を行った。

使用樹脂：Dowex 50-NH₄ 形 (100~120 mesh) 15 cc.

Mg, Ca, Al の各イオンを含む希薄塩酸溶液 10 cc を上記のカラムに吸着させ、水洗後 1 N 酢酸アンモニウム溶液で Mg を、1.5 N 同溶液で Ca をそれぞれ溶離し、最後に 4 N 塩酸 150 cc で Al を流出させた。流速は

Fig. 6 Mg, Ca, Al の分離

Tab. 6

元素	供試量 mg	回収量 mg
Mg	5.68	5.71 (MgO として)
Ca	5.21	5.23 (CaO 〃)
Al	14.6	14.3 (Al ₂ O ₃ 〃)

^{*}, ^{**} 筆者の予備実験による。

Tab.7

0.8 cc/min. Al は 1.5 N 酢酸アンモニウム溶液によっても流出しなかったが注意すべきは、1 N 酢酸アンモニウム溶離の最初の 25 cc 流出液中に微量 (3%以下) の Al が含まれることである。この部分には Mg は全然含まれていないから、後に大部分の Al を定量する際必ずこれを加えるようにする。2.6.2 の実験結果を Fig. 6 および Tab. 6 に示す。

以上 2.4~2.6 の基礎実験を接合すれば Tab. 7 のごとき分離方式が得られる。

3 イオン交換樹脂を用いた珪酸塩分析法

3.1 カラム

下記のカラム A, B, C, D の容器は普通の 50 cc ビューレット (内径 1.0~1.1 cm) を適當の長さに切り上部に涉溜めを付けて連続的溶離のできるようにしたもの。

カラム A: Dowex 1-X 8 (50~100 mesh) 40 cc を -Cl 形に再生したもの。使用直前に 10.5 N 塩酸で処理する。

カラム B: Amberlite IR-120 (100~150 mesh) 10 cc を塩酸で H 形に再生水洗したもの。

カラム C: Dowex 50-X 12 (100~120 mesh) 15 cc を塩酸で洗った後塩化アンモニウムで NH₄ 形に再生水洗したもの。

カラム D: Amberlite IR-120 (100~150 mesh), 5 cc を塩酸で H 形に再生したもの。

3.2 溶離液および試薬

微量分析に近いスケールで行うので、各試薬は充分純粋であることが必要である。溶離液として用いる各濃度の塩酸は特に調製に注意を払い、アンモニアガスのない所に保存して置く。

3.3 定量用試薬

以下の分析操作中、用いられる定量用試薬の調製は報

文末の参考文献を見られたい。ここでは重複を避ける。

3.4 分析操作

珪酸塩岩石試料約 100 mg を正確に白金皿に秤取し数滴の 0.5 N 塩酸で湿しておき、2 cc の (1:3) 硫酸と約 3 cc の弗酸を加え湯浴上で温めて試料を分解する。弗酸が不足であれば追加し弗酸がほぼ揮散し終ったら砂皿にのせ硫酸の白煙の生ずるまで加熱する。冷却後約 3 cc の 6 N 塩酸を加え再び湯浴上で蒸発後砂皿上で加熱し硫酸を追ひ出す。白煙が出なくなったら*冷却し適当量の 6 N 塩酸を加え残渣を完全に溶解させる。磁製皿に移し少量の H₂O₂ を加え 2 価の鉄を酸化する。結晶の析出しない程度の少量**まで濃縮、やや冷えてから濃塩酸 (11.5 N) を加えて 10~10.5 N 塩酸溶液 15 cc とする。この試料溶液を直ちに***10.5 N 塩酸で処理したカラム A の頂に流し込む。この時から流出液をメスシリンダーに受ける。

流し入れた試料溶液がカラムの上にほとんどなくなった頃白金皿の内壁を約 3 cc の濃塩酸で洗いカラムの頂に流し入れる。この液も切れる頃塩溜めを取付け 10.5 N 塩酸で連続的に溶離を始める。流出液量が 50 cc になれば溶離液を 6 N 塩酸に切り変え流出液を別の器に受ける。これが 75 cc に達すれば最後に 0.5 N 塩酸による溶離を行い、この部分も別の器に受け 100 cc を採取する。

このようにして第 1 段の分離で各種濃度の塩酸による分別溶出を行い、10.5 N 塩酸 50 cc の部分、6 N 塩酸 75 cc の部分、0.5 N 塩酸 100 cc の部分をそれぞれ流出液 I, II, III とする。

〔流出液 I〕 この部分は Na, K, Mg, Ca, Al および P

* 微量の硫酸は分離の妨害とならない。

** 普通 3~3.5 cc.

*** 直ちに行わないと HCl が蒸発して 10 N 以下になるおそれがある。

の一部を含む。湯浴上に白金皿で乾固近くまで濃縮し水を加えて溶解。0.1~0.2 N 塩酸溶液 15 cc とする。充分に再生水洗したカラム B に上の溶液を流入し、流入液も含めて 25 cc になるまで水洗する。これは一部の P を含むので後の流出液 II' と合する。次に 10 % メタノールを含む 0.2 N 塩酸で Na を溶離する。25 cc ずつ分取しそのおのおのを湯浴上で蒸発乾固後エアーバス中に 120°C 20 分放置した後水にとかし 0.01 N 硝酸銀溶液で滴定する。普通 Na は 100 cc 位より出始め 200 cc で全く出終る。硝酸銀の滴定値が空白試験の時の量まで下ったならば溶離液を 0.5 N 塩酸に変え再び 25 cc ずつ流出液中の K を Na の場合と同様に滴定して求める。これも 100 cc 以内に終るのであろう。最後に 100 cc 以上の 4 N 塩酸でカラムに付いているすべてのイオンを流し出す。これを流出液 I' とする。

〔流出液 I'〕 この部分は Mg, Cu, Al を含む。乾固近くまで濃縮し水を加えて 0.1~0.2 N 塩酸溶液 15 cc としカラム C に吸着させる。1 N 酢酸アンモニウム溶液で溶離を行い、最初の 25 cc は微量の Al を含むので別にして置き後に Al 定量の際流出液 I' に合する。その後流出液を 10 cc ずつ取って Mg を定量する。すなわち水を加えて 50 cc 以上にうすめアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液⁸⁾ 3 cc と Eriochrom Black T 指示薬を加え 0.01 M または 0.02 M EDTA で滴定する。Mg が出終れば溶離液を 1.5 N 酢酸アンモニウムに変え、流出液を 10 cc ずつとって同様に Ca を EDTA で滴定する⁸⁾。ただしこの際流出液に Mg の既知量を加えておかぬと滴定の終点が明瞭でないことはもちろんである。Ca が出終ればカラムを水洗した後 4 N 塩酸 150 cc で Al を流出させる。これを流出液 I'' とする。

〔流出液 I''〕 この部分は Al の大部分を含む。蒸発乾固し、先の 1 N 酢酸アンモニウムによる溶離の際の最初の流出液 25 cc を蒸発乾固したものを含し、数滴の塩酸を含む約 150 cc の水にとかし。ビーカーに移し 70°C に加温してオキシ酢酸溶液を過剰に加えた後沈でんが生じなくなるまで 1.5 N 酢酸アンモニウム溶液を加え、更に約 20 cc を余分に加える。沈でんが熟成沈降するのを待って、オキシ塩をグラスフィルターで濾過水洗し、120~130°C で恒量となるまで乾燥後秤量する⁹⁾。

〔流出液 II〕 この部分は Mn, Ti および大部分の P を含む。0.5~1 cc まで蒸発濃縮し、15 cc の水を加える。この溶液をカラム D に通し、合計 25 cc となるまで水洗する。これを流出液 II' とする。次に 0.8 N 硫酸で溶離し 10 cc ずつ分ちとり硫酸若干量を追加しておのおのに H₂O₂ を加える。黄色に色づくものを集めて Ti を比色定量

する。流出液が H₂O₂ で色づかなくなったら、5 % 硫酸で溶離を始める。50 cc で Mn は全部流出するが念のため更に 25 cc をとって試験する。流出液に硫酸を若干加えて 10 % とし、常法のごとく Mn を比色定量する。

〔流出液 II'〕 この部分は P の大部分を含む。流出液 I より一部の P を含し蒸発乾固後水に溶解し、5 cc の硫酸モリブデン試薬と 2.5 cc の塩化第一錫溶液を加え発色せしめ、比色定量する¹⁰⁾。

〔流出液 III〕 この部分は Fe のみを含む。蒸発乾固後 5 cc の 6 N 塩酸にとかし、小さなビーカーに移し、Reinhardt-Zimmermann の方法で定量する¹¹⁾。すなわち上の溶液を温め無色となるまで、塩化第一錫溶液を滴下する。冷却後塩化第二水銀の飽和溶液 5 cc を一度に加え、10 分後ビーカーの内容を 12.5 cc の Reinhardt-Zimmermann 溶液と約 200 cc の水とを盛った三角フラスコに移しこれに液が淡紅色を呈するまで、0.02~0.03 N 過マンガン酸カリウムの標準溶液を滴下する。用いた試薬について Blank-test を行い差引く。

4 試料分析結果および考察

前述の分析操作に従い、実際に標準岩石 W₁ (輝緑岩) 焼山中央火口丘の石英安山岩、同名残峙の安山岩、および小浅間の黒曜岩を分析した結果を Tab. 8 (i) および (ii) に示す。W₁ はこの方法の再現性を見るために分析を三回行った。表からわかるように大体において標準値および比較値と一致しているといえる。アルカリ元素のやや高目の値は溶離液として用いた塩酸やアルコール中に含まれる微量のアルカリによる誤差かもしれない。P の偏差の大きいものがあるのは分離よりむしろ定量の際の操作に原因があると思われる。

この方法が他の種類の珪酸塩、極端に偏った組成の珪酸塩および類似の組成をもつ他の岩石の分析にも適用され得るか否かをしらべるため、更に実際の試料につき分析を行う予定である。

なお筆者らの研究した陰イオン樹脂による第一段の 3 群への分離は Jentzsch らの研究結果⁶⁾ とよく一致している。更に各種の金属イオンを含む試料溶液の場合にもこの基本は実際の系統的分離に適用し得ると考えられる。

5 結 言

この分析によれば、普通の珪酸塩岩石試料では約 100

* Mg, Ca とともに微量の場合は、それぞれ該当するフラクションを合して蒸発濃縮し酢酸アンモニウムの大部分を揮散させてからよりうすい EDTA で滴定する。多量の酢酸アンモニウムは滴定に誤差を生ぜしめる。

Tab. 8

(イ) W₁ (輝緑岩) 分析値

	標準値†	1 回	2 回	3 回	平 均
秤取量 (mg)		103.50	101.12	82.11	
TiO ₂ (%)	1.09	1.12	1.10	1.15	1.12
Al ₂ O ₃	15.02	14.80	14.64	14.70	14.71
Fe ₂ O ₃ (全Fe)	11.23	10.90	11.29	11.54	11.25
MnO	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18
MgO	6.66	6.65	6.76	6.78	6.77
CaO	10.96	10.91	10.93	10.97	10.95
Na ₂ O	2.08	2.41	2.31	2.36	2.36
K ₂ O	0.68	0.60	0.74	0.74	0.70
P ₂ O ₅	0.14	0.18	0.13	0.16	0.16

(ロ) その他の試料分析値

秤取量 (mg)	石 英 安 山 岩		安 山 岩		黒 曜 岩	
	130.50		101.31		136.49	
	比較値††	分 析 値	比較値††	分 析 値	比較値 †††	分 析 値
TiO ₂ (%)	0.68	0.60	0.58	0.84	0.90	0.55
Al ₂ O ₃	13.02		17.22	16.11	14.0	13.93
Fe ₂ O ₃ (全Fe)	4.02	3.84	7.08	6.96	2.6	2.58
MnO	0.04	0.08	0.10	0.10	0.1?	0.05
MgO	0.94		3.90	3.96	0.31	0.46
CaO	2.66		6.15	6.08	2.40	2.80
Na ₂ O	3.93	3.78	2.74	3.17	4.39	4.36
K ₂ O	1.98	2.84	1.61	1.72	2.10	2.25
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.06	0.20	0.04	0.12

† 各分析値の分布図より筆者が平均を算出したもの。

†† 東京農薬大学長島弘三の分析による。

††† 東京工業大学岩崎岩次の分析による。

mg 程度の秤取 1 回で SiO₂, FeO 以外のすべての主要成分すなわち Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Mn, P および全体の Fe を単独分離し定量することが可能である。操作も従来より幾分簡単になったと思われる。

またこの基礎実験において Ti, Mn をアルカリ、アルカリ土類および土類元素と陰イオン交換によって分離した後 Ti, Mn を硫酸で分離する方法, Al を Ca, Mg から簡単に分ける方法とそれらの条件が見出された。

この研究を進めるに当り助言を与えられた元九大助教授石森富太郎氏 (現日本原子力研究所) その他の教室各位, ならびに Dowex 1 と Dowex 50 を供与された東大の本田雅健助教授に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. C. Sweet, W. Riemann, J. Beukenkamp : *Anal. Chem.*, **24**, 952 (1952).
- 2) Y. Yoshino : *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **26**, 401 (1953).
- 3) 本田雅健 : 本誌, **3**, 132 (1954).
- 4) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉 : “イオン交換樹

脂”, 360 (1955), (広川書店).

- 5) K. A. Kraus, G. E. Moore : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
- 6) D. Jentzsch, I. Pawlik : *Z. Anal. Chem.*, **146**, 88 (1955).
- 7) 奥野久輝, 本田雅健, 石森達二郎 : 本誌, **2**, 428 (1953).
- 8) 上野景平 : 化学の領域, **5**, 481 (1951).
- 9) E. P. Treadwell, W. T. Hall : “*Analytical Chemistry*”, Vol. II, 98 (1935), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 10) 野崎 亨 : 日化, **75**, 582 (1954).
- 11) 木村健二郎 : “無機定量分析”, 214 (1954), (共立出版).

☆

An analytical method for silicates using ion-exchange resins. Jun YOSHIMURA and Hirohiko WAKI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu Univ.)

A systematic analysis of silicates has been investigated in which the elements to be estimated—Na, K, Mg, Ca, Mn, Al, P, and total Fe—are separated out by the use of ion-exchange resins, without any other separatory operation. About 100 mg sample in conc HCl is passed through an anion exchanger. The resin is eluted with 10.5 N HCl to obtain an effluent containing Na, K, Mg, Ca, and Al; and this is followed by eluting with 6 N HCl to obtain an effluent containing Mn, Ti, and P, and finally with 0.5 N HCl for the liberation of the

Fe. The first effluent is passed through a cation exchanger, Na and K are liberated with dil HCl, and Ca and Mg are separated from Al by the use of NH_4 acetate solution. Mn and Ti are separated from P by the use of a cation exchanger and the separation of Mn from Ti is made with H_2SO_4 . The estimations are carried out by titration or the colorimetric method, except for Al. Practical application of the above method on analyses of several silicate rocks gave fairly satisfactory results.

(Received November 22, 1956)

陰イオン交換樹脂によるダイカスト用亜鉛合金の分析法

アルミニウムおよび銅の定量法

小島 益生*

JIS 規格第2種ダイカスト用亜鉛合金は塩酸に溶解後、アンモニア水を加えて Al と Zn の一部を共沈させ、沈でんを遠心分離後 HCl にとかし、陰イオン交換樹脂(Dowex 2, Dowex 1-X8)を用いて 2M 塩酸酸性で塩素錯イオンの分布係数 K_d の差により分離した。第1種ダイカスト用亜鉛合金の場合には、銅は 2M 塩酸酸性では K_d が小さくほとんど吸着されないもので、Al, Cu, Zn の一斉分離は困難であるので、アルコール-塩酸系溶媒による K_d の変化の差を利用して3者を分離した。メタノール-塩酸系溶媒における銅の塩素錯塩の生成の効果を吸収スペクトルにより検討し、更にアルコール-塩酸系溶媒における塩素錯塩の陰イオン交換樹脂に対する分布係数 K_d を測定し、Al, Cu, Zn の3者分離には 65% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -1.77 M 塩酸溶媒を用い、先ず Al を分離し、ついで 2M 塩酸で Cu を分離した。Al の定量はアリザリンS指示薬を用い $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ で逆滴定する方法、Cu は Murexide を用いる EDTA 直接滴定法で行った。誤差は Al は $\pm 2\%$ で、重量分析値に比し、一般にやや低い値を示し、Cu はポーラログラフ法とよく一致した。

1 緒 言

ダイカスト用亜鉛合金は亜鉛を主成分(約95%)とする合金のため、一般に行われるアルミニウムの水酸化物による沈でん分離法では数回の再沈でん操作を繰返す必要があり、重量分析法では長時間を要する。著者は陰イオン交換樹脂を用い塩素錯イオンの陰イオン交換樹脂に対する分布係数 K_d の差を利用して亜鉛、アルミニウム、銅を分離した。すなわち亜鉛と銅の塩素錯イオンの K_d ¹⁾ および塩酸溶液にアルコールを加えたときの K_d の変化²⁾ を応用した。ダイカスト用亜鉛合金のなかには特に1%前後の銅を含む JIS 規格第1種ダイカスト用亜鉛合金と、銅を含まない JIS 規格第2種ダイカスト用亜鉛合金とがあり、これにつき分析をこころみよい結果を得

たので、ここに報告する。すなわち第2種合金は試料を塩酸で溶解後、アンモニア水で一部の亜鉛を沈でんさせ、このときアルミニウムを共沈させる。この沈でんを 2M 塩酸に溶解させ陰イオン交換樹脂に通じ、亜鉛を塩素錯イオンとして吸着させる。アルミニウムは吸着されず流出してくる。つづいて 2M 塩酸を通してアルミニウムを流出させ、蒸発後、過剰の EDTA を加え、さらにアリザリンS指示薬を加えて硝酸トリウムで逆滴定した。第1種合金は第2種合金と同様に塩酸で溶解するが、2M 塩酸酸性で陰イオン交換樹脂に通すと銅はほとんど吸着されず流出してくるので、アルミニウムと分離するのは困難である。そこで 65%エチルアルコール-1.77 M 塩酸溶媒を用いて、亜鉛、アルミニウム、銅を陰イオン交換樹脂を用いて分離し、アルミニウムは前述の方法で定量し、銅はムレキサイド指示薬を用いて EDTA で滴定

* 東京大学教養学部：東京都目黒区駒場町