報 文

紫外外部吸収を利用する硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの同時定量

浜 口 博, 黒 田 六郎*, 遠 藤 信也**

多くの含窒素化合物共存下において, 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンを, それぞれ 302 および 355 $m\mu$ の紫外外部吸収ピークを利用して, 同時定量することができる. pH 5 以下では, 亜硝酸イオンのピークは消滅し始めて, 遊離亜硝酸の特異な吸収帯が出現するから, 同時定量は, pH 5 以上強力セリアルカリ性にいたる範囲で行う. 硝酸-および亜硝酸イオンについて, それぞれ 0~15 mg/ml , および 0~4 mg/ml の範囲においてベールの法則が成立つ.

Ringbom plot による最適濃度範囲は, NO_3^- 2~7 mg/ml , NO_2^- 0.4~2 mg/ml . 本法は妨害が少なく, また特殊な試薬を必要とせず, はなはだ迅速であり, 通常 3% 以内の精度において, 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの同時定量が可能である.

1 緒 言

微量およびマクロ量をとわず, 共存する硝酸イオンおよび亜硝酸イオンを同時に定量することは, 一般にはなはだ困難であり, しかもほかに含窒素化合物が存在するときは, その煩雑さは一層増大する¹⁾.

硝酸イオンを直接定量する方法として, 容量法を中心として多くの報告が出されているが, sulfuric-salicylic acid method, nitrometer method, Devarda method が, その主要な標準的な方法である. nitron nitrate としての沈殿法もあるが, 結果は低くでる. 亜硝酸塩中の硝酸塩の定量法としては, 古く Bowman, Scott 法²⁾, Fischer, Steinbach³⁾, Johnson⁴⁾ による方法があるが, 反応条件の限定が厳しく, かつ同時定量はできない.

そのほか微量硝酸あるいは硝酸イオンの定量法として比色法⁵⁾, ポーラログラフ法⁶⁾ があるが, 硝酸, 亜硝酸の同時定量は困難であり, 一般的には全窒素量を定量し, これより亜硝酸窒素分を差引いて, 硝酸窒素を定量するものが多い. 亜硝酸の定量法としては, 古典的な Lunge の方法⁷⁾ があるが, 亜硝酸の揮発性のため正確な定量は期しがたい. 微量比色定量法としては, G. R. 試薬による方法が著名である.

本報においては, 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが紫外外部に特有な吸収帯を有することを利用して, 半マイクロないしマクロ量の両者を迅速かつ同時に定量する方法を提

出する. 紫外部に硝酸イオンが吸収帯を有することは古くより知られているが, Dolance および Healy⁸⁾ は, これを利用し, メツキ液中の硝酸イオンを定量し, また最近 Bastian⁹⁾ らは, 200~210 $m\mu$ 附近の吸収帯を利用し, 微量硝酸塩を光度定量する方法を報告した. 亜硝酸塩の紫外特性吸収を利用する定量法についての報告は, 今までのところ見当らないようであるが, その特性吸収は Buck ら¹⁰⁾ の無機イオンの紫外吸収スペクトルに関する系統的研究中に取扱われている.

2 実 験

2-1 試薬および装置

硝酸塩標準液: 特級硝酸カリウム 50.00 g を 1 l の純水にとかし, stock solution とする. 30.7 $mg NO_3^-/ml$

亜硝酸塩標準液: 特級亜硝酸ナトリウム 50.00 g を 1 l の純水にとかし, 数滴のクロロホルムを加える.

33.3 $mg NO_2^-/ml$.

そのほかの試薬は国産特級もしくは一級.

装置: 日立製 EPU II 型分光光度計. 光源は附属の水素放電管およびタンゲステンランプ. 光路長 10 mm の石英セル使用. 東亜電波製硝子電極 pH 計 HM-5 型.

2-2 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの吸収スペクトル

Fig. 1, 2 に硝酸ナトリウムの水溶液中および種々の酸溶液およびカセイソーダ溶液中における吸収スペクトルを示した. 一般に酸性においては硝酸イオンの吸収ス

* 東京教育大学理学部化学教室: 文京区大塚窪町

** (現在) 北海道学芸大学釧路分校: 釧路市城山町

ベクトルは blue shift を示すが、カセイアルカリ性においては吸収曲線の形はほとんど全く変らない。

また、Fig. 2 に示すように、硫酸、酢酸酸性において

Fig. 1 硝酸イオンの吸収スペクトル

NaNO_3 10 mg/ml (I - VI)

I: in water

II: in 3 N NaOH soln

III: in 1 N HCl soln

IV: in 3 N HCl soln

V: in 6 N HCl soln

VI: in tartaric acid solution

(tartaric acid 24 mg/ml, pH 2.1)

VII: HNO_3 solution

(NO_3^- 98 mg/ml)

Fig. 2 硝酸イオンの吸収スペクトル

I: NaNO_3 2 mg/ml 6 N H_2SO_4

II: NaNO_3 2 mg/ml conc HAc

III: NaNO_3 2 mg/ml H_2O

は、302 $\text{m}\mu$ の吸光度には変化がみられない。これは後に示すように、これら遊離酸の共存においては、302 $\text{m}\mu$ は isoabsorptive point を形成し、遊離酸存在下硝酸イオンの定量が可能であることを示唆するものである。

Fig. 3 には、亜硝酸ナトリウム水溶液の種々の pH およびカセイソーダ水溶液中における吸収スペクトルを示す。

Fig. 3 亜硝酸イオンの吸収スペクトルの pH

による変化

NaNO_2 3 mg/ml

I: in water

II: in pH 5.12 acetate buffer

III: in 1 N NaOH solution

IV: in pH 3.80 acetate buffer

V: in pH 3.12 HCl-KCl buffer

VI: in dil HCl solution (pH 1.2)

pH 5.12 以上強アルカリ性にいたる範囲においては、一定の亜硝酸イオンの吸収スペクトルを示すが、pH の低下にともない、次第に開裂して、特異な亜硝酸の吸収スペクトルが出現するのがみられる。亜硝酸の吸収スペクトルの強度は時々刻々に減少し、酸性においては亜硝酸が水溶液より絶えまなく放出されることが認められる。一例として、亜硝酸の吸収スペクトルの経時変化を Fig. 4 に示す。

2.3 硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度と吸光度との関係

以上の吸収スペクトルの観察より明らかなように、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンは (pH 5 以上で)、それぞれ 302 および 355 $\text{m}\mu$ に極大吸収を有する。これらの波長において、硝酸イオンは 15 mg/ml まで、亜硝酸イオ

Fig. 4 亜硝酸の吸収スペクトルの経時変化

NaNO₂ 3mg/ml

I: HCl で pH 1.22 に調整直後

II: I を 24 hrs 放置

III: 1N HAc 中に 24 hrs 放置

Fig. 5 硝酸イオンの検量線

● NaNO₃ より○ KNO₃ より

ンは 4 mg/ml まで、ベールの法則に従う (Fig. 5, 6). 定量限界を吸光度 0.01 とすれば、相当する硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度は、それぞれ 0.09 mg/ml および 0.02 mg/ml となる。

Ringbom plot¹¹⁾ {(100-% transmittance) vs. log concentration} により、最大測定精度のえられる最適

濃度範囲を求めれば、硝酸イオン 2~7 mg/ml, 亜硝酸イオン 0.4~2 mg/ml となり、この範囲における測定精度はいずれも 2.8 % となる。

Fig. 6 亜硝酸イオンの検量線

I: 亜硝酸イオンの吸収極大波長におけるもの

II: 硝酸イオンの吸収極大波長におけるもの (補正用)

3 実験結果および考察

3.1 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの同時定量

前述のように、pH 5 以上においては、亜硝酸イオンは 355 mμ に極大を有する吸収スペクトルを示すが、Fig. 7 に示すように、この波長においては、共存する硝酸イオンの吸収分による寄与はない。しかしながら、硝酸イオンの極大吸収波長においては、亜硝酸イオンはか

Fig. 7 硝酸, 亜硝酸イオンの吸収スペクトルの相互関係

I: NaNO₃ 10 mg/ml H₂OII: NaNO₂ 1 mg/ml H₂OIII: NaNO₂ 3 mg/ml H₂O

なりの吸収を示し、硝酸イオン定量の妨害となるが、簡単な二成分系の取扱いにより両者の同時定量が可能である。

Fig. 6IIに、302 m μ における亜硝酸イオンの吸光度対濃度の関係を示す。両者共存時においては、302, 355 m μ の吸光度を測定し、355 m μ の吸光度の値より直ちに検量線I (Fig. 6)により亜硝酸イオンの濃度を求め、検量線IIより当該濃度における302 m μ における亜硝酸イオンの吸光度を求めて、302 m μ における測定値より差し引いたものを硝酸イオンによる吸光度とし、検量線 (Fig. 5)より硝酸イオン濃度を求める。

種々の割合に、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが共存するとき、両者を同時定量した結果を Tab. 1 に示した。

Tab.1 硝酸塩、亜硝酸塩の同時定量†

存在量 (mg/ml)		NaNO ₂ /KNO ₃ 比	定量値 (mg/ml)		偏差 (%)	
KNO ₃	NaNO ₂		KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂
10.0	5.00	0.5	9.70	5.08	-3.0	+1.6
10.0	1.00	0.1	9.70	1.00	-3.0	0.0
3.00	10.0	3.3	測定不能			
3.00	5.00	1.7				
3.00	3.00	1.0	3.08	4.95	+2.7	-1.0
			3.00	3.00	0.0	0.0
3.00	1.00	0.3	2.95	1.00	-1.7	0.0
0.50	5.00	10.0	0.48	4.95	-4.0	-1.0
0.50	2.50	5.0	0.50	2.50	0.0	0.0
0.50	0.50	1.0	0.50	0.51	0.0	+1.0
0.20	3.00	15.0	0.20	3.00	0.0	0.0
0.20	0.60	3.0	0.19	0.61	-5.0	0.0
0.20	0.10	0.5	0.20	0.10	0.0	0.0

† KNO₃, NaNO₂ を純水にとかした。

Tab.2 共存定量に対する遊離酸の影響

共存酸	共存酸の濃度	存在量 (mg/ml)		定量値 (mg/ml)		偏差 (%)	
		NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃
HCl	1 N	2.00	2.00	3.56	†	+78	†
H ₂ SO ₄	1 N	2.00	2.00	3.48	†	+74	†
CH ₃ COOH	1 N	2.00	2.00	2.83	†	+41	†
Tartaric acid	5 mg/ml	2.00	2.00	2.82	†	+41	†
H ₃ BO ₃	5 mg/ml	2.00	2.00	2.15	1.97	+7.5	-1.5
H ₃ BO ₃	2.5 mg/ml	2.00	2.00	1.98	2.01	-1.0	+1.0

† 定量不能。

Tab.3 共存定量に対するアルカリの影響

共存物質	濃度 (N)	存在量 (mg/ml)		定量値 (mg/ml)		偏差 (%)	
		NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃
NaOH	1	2.00	2.00	2.00	2.00	0.0	0.0
NaOH	2	2.00	2.00	1.99	2.01	-0.5	+0.5
NaOH	3	2.00	2.00	2.01	2.00	+0.5	0.0
NH ₄ OH	0.5	2.00	2.00	2.30	2.13	0.0	+6.5
NH ₄ OH	1	2.00	2.00	2.01	2.13	+0.5	+6.5
NH ₄ OH	3	2.00	2.00	2.04	2.42	+2.0	+21
NH ₄ OH†	3	2.00	2.00	2.01	2.12	+0.5	+6.0

† HCl でほぼ中和。

3.2 同時定量に対する共存物質の影響

遊離酸、遊離アルカリ、各種陰イオン、陽イオンおよび含窒素化合物が共存する場合の硝酸塩および亜硝酸塩の同時定量結果を Tab. 2~6 に示す。

Tab. 2 にみるように、一般に遊離酸の存在においては、ホウ酸の場合を除き、同時定量はできない。しかし後述のように、亜硝酸が存在しないときは、これら遊離酸の存在において、硝酸の定量が可能である。

Tab. 3 に示すように、遊離アルカリ、とくにカセイソーダの妨害は全くみられないが、水酸化アンモニウムが多量に存在すると、その端吸収（不純物にもとづく）により、硝酸イオン定量値に正の影響をおよぼす。多量のアンモニアの存在においては、塩酸ではほぼ中和したのち、

Tab. 4 共存定量に対する陽イオンの影響

共存イオン	濃 度 (mg/ml)	存 在 量 (mg/ml)		定 量 値 (mg/ml)		偏 差 (%)	
		NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃
Ca ²⁺ (CaCl ₂)	1	2.00	2.00	1.98	2.00	-1.0	0.0
Mg ²⁺ (MgSO ₄)	1	2.00	2.00	1.99	2.03	-0.5	+1.5
Mn ²⁺ (MnCl ₂)	1	2.00	2.00	1.99	2.08	-0.5	+4.0
Si ⁴⁺ (Na ₂ SiO ₃)	1	2.00	2.00	2.00	2.09	0.0	+4.5
Fe ³⁺ (FeCl ₃)	1	2.00	2.00	定 量 不 能			
Al ³⁺ (Kali-alum)	1	2.00	2.00	2.24	1.14	+12	-43
Al ³⁺ (NaAlO ₂)†	1	2.00	2.00	2.01	2.05	+0.5	+2.5

† Kali-alum に NaOH を加え, Sodium aluminate としたるもの

Tab. 5 共存定量に対する陰イオンの影響

共存イオン	濃 度 (mg/ml)	存 在 量 (mg/ml)		定 量 値 (mg/ml)		偏 差 (%)	
		NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃
SO ₄ ²⁻ (K ₂ SO ₄)	5	2.00	2.00	1.99	2.02	-0.5	+1.0
SO ₃ ²⁻ (Na ₂ SO ₃)	5	2.00	2.00	2.01	2.05	+0.5	+2.5
F ⁻ (NaF)	5	2.00	2.00	2.01	2.01	+0.5	+0.5
C ₂ O ₄ ²⁻ (Na ₂ C ₂ O ₄)	5	2.00	2.00	2.01	2.20	+0.5	+10
HCO ₃ ⁻ (NaHCO ₃)	5	2.00	2.00	1.99	2.00	-0.5	0.0
AsO ₃ ³⁻ (Na ₃ AsO ₃)	2	2.00	2.00	2.01	2.10	+0.5	+5.0
H ₂ PO ₄ ⁻ (KH ₂ PO ₄)	10	2.00	2.00	1.98	2.00	-1.0	0.0
Cl ⁻ (NaCl)	5	2.00	2.00	1.99	2.00	-0.5	0.0
Br ⁻ (KBr)	5	2.00	2.00	1.99	2.02	-0.5	+1.0
I ⁻ (KI)	5	2.00	2.00	2.02	2.12	+1.0	+6.0
I ⁻ (KI)	2	2.00	2.00	1.99	2.01	-0.5	+0.5
S ²⁻ (Na ₂ S)	1	2.00	2.00	1.98	2.35	-1.0	+17.5
S ²⁻ (Na ₂ S)	0.5	2.00	2.00	1.97	2.20	-1.5	+10
CH ₃ COO ⁻ (NaAc)	5	2.00	2.00	1.99	2.00	-0.5	0.0
Na-citrate	5	2.00	2.00	2.01	2.10	+0.5	+5.0

Tab. 6 共存定量に対する含窒素化合物の影響

共存物質	濃 度 (mg/ml)	存 在 量 (mg/ml)		定 量 値 (mg/ml)		偏 差 (%)	
		NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃	NaNO ₂	KNO ₃
NH ₄ Cl	5	2.00	2.00	1.99	2.00	-0.5	0.0
NH ₄ Cl	10	2.00	2.00	1.98	2.00	-1.0	0.0
KCN	4	2.00	2.00	1.99	2.02	-0.5	+1.0
NH ₄ SCN	4	2.00	2.00	1.99	2.02	-0.5	+1.0
Urea	5	2.00	2.00	1.99	2.00	-0.5	0.0
Glycine	2	2.00	2.00	2.01	2.00	+0.5	0.0
α-Alanine	2	2.00	2.00	2.01	2.01	+0.5	+0.5
Hydrazine †	2.5	2.00	2.00	0.19	2.02	-90	+1.0
Hydrazine ††	2.5	2.00	2.00	0.12	2.02	-94	+1.0
Urea	3	2.00	2.00	1.99	2.02	-0.5	+1.0
NH ₄ Cl	5						
KCN	4						
Urea, NH ₄ Cl, KCN, NH ₄ SCN, NaCl, KBr, NaF, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , NaAc, Na-citrate, H ₃ BO ₃	2	2.00	2.00	1.97	1.97	-1.5	-1.5

†† は † の測定後 10分間を経過したあと測定した値。

光度測定を行うのが望ましい。

陽イオンについては, 着色イオンの共存は好ましくないが, Al³⁺ イオンも硝酸イオンおよび亜硝酸イオン定量値に影響をあたえる。この場合には, カセイソーダを

加え, アルミン酸ソーダに変えれば共存定量が可能となる (Tab. 4)。

共存する陰イオンのうち, S²⁻, 多量の C₂O₄²⁻ は, それらの端吸収により, 硝酸イオン定量に高目の値をあ

たえるが、亜硝酸イオン定量には、なんら差支えない (Tab. 5)。

Tab. 6 には、窒素化合物共存下における両イオンの同時定量結果を示した。同量ないしそれ以上の表記窒素化合物の存在において、両イオンの定量が可能であるが、ヒドラジンは、亜硝酸イオンと反応するため、いちじるしく低い値をあたえる。しかし、硝酸イオン定量値には影響しない。すなわち、355m μ の測定吸光度より求めた亜硝酸イオン濃度に相当する 302m μ の吸光度の補正を行えば、未反応亜硝酸イオンのみならず、硝酸イオンの定量が可能である。

3.3 硝酸イオンの単独定量

Tab. 7 に主として遊離酸存在下における硝酸イオン定量の結果を示した。酢酸にあっては、濃酢酸中の定量も可能であり、塩酸 (3*N* まで)、硫酸 (ほぼ6*N*まで) の存在も許される。pH 領域、さらに強アルカリの共存においても定量ができる。

またうすい硝酸の検定も可能であり、Tab. 8 に示すごとく、滴定値とよい一致がみられる。

Tab. 7 より、混酸中の硝酸定量の可能性が示唆されるが、Tab. 9 にその一例を示すごとく、塩酸、硫酸、

Tab. 8 うすい硝酸の検定

中和滴定法(<i>N</i>)	紫外外部吸収法(<i>N</i>)	中和滴定法(<i>N</i>)	紫外外部吸収法(<i>N</i>)
0.0120	0.012	0.1300	0.132
0.0110	0.011	0.2142	0.218
0.0612	0.062		

Tab. 9 混酸中の硝酸の定量

共存する酸	共存する酸の規定度 (<i>N</i>)	存在する硝酸の規定度(<i>N</i>)	硝酸定量値(<i>N</i>)
HCl	1	0.1341	0.134
H ₂ SO ₄	3	0.1341	0.134
HAc	6	0.1341	0.134

酢酸中の遊離硝酸の定量値は、計算値とよい一致を示すことが認められる。

紫外外部吸収による硝酸の検定の範囲は、302m μ の吸収ピークを用いて、ほぼ 0.003~0.3 *N* HNO₃ 程度であり、紫外外部吸収光度法は、硝酸濃度を検定するのに、はなはだ迅速かつ便利である。

本研究を行うに当っては、当教室柴是行氏の援助をわずらわした。ここに記して深甚の謝意を表する [昭和32年10月20日、日本分析化学会第6年会 (京都大学) において講演]。

文 献

- 1) R. M. Engelbrecht, F. A. McCoy : *Anal. Chem.*, **28**, 1619 (1956).
- 2) F. C. Bowman, W. W. Scott : *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 766 (1915).
- 3) W. M. Fischer, N. Steinbach : *Z. anorg. Chem.*, **78**, 134 (1912).
- 4) C. L. Johnson : *Anal. Chem.*, **25**, 1276 (1953).
- 5) 加藤多喜雄, 沖中裕, 堺敬一 : 本誌, **3**, 228, 231 (1954).
三宅泰雄 : 水質分析, p. 105 (1949).
松居秀夫 : 日化, **64**, 809 (1943).
J. Blom : *Ber.*, **59**, 121 (1926).
A. D. Westland, R. R. Langford : *Anal. Chem.*, **28**, 1996 (1956).
M. H. Swann, M. L. Adams : *ibid.*, **28**, 1630 (1956).
- 6) R. E. Hamm, C. D. Withrow : *ibid.*, **27**, 1913 (1955).
- 7) G. Lunge : *Ber.*, **10**, 1075 (1877); *Z. angew. Chem.*, **4**, 629 (1891).
- 8) A. Dolance, P. W. Healy : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 718 (1945).
- 9) R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla : *Anal. Chem.*, **29**, 1795 (1957).
- 10) R. P. Buck, S. Singhadeja, L. B. Rogers : *ibid.*, **26**, 1240 (1954).
- 11) A. Ringbom : *Z. anal. Chem.*, **115**, 332 (1939).

Simultaneous ultraviolet spectrophotometric determination of nitrate and nitrite. Hiroshi HAMAGUCHI, Rokuro KURODA, and Shinya ENDO

Tab. 7 硝酸イオンの定量

共存物質	濃度	NaNO ₃ 存在量 (mg/ml)	NaNO ₃ 定量値 (mg/ml)	偏差 (%)
CH ₃ COOH	1 <i>N</i>	2.00	1.98	-1.0
CH ₃ COOH	6 <i>N</i>	2.00	1.99	-0.5
CH ₃ COOH	conc (ca. 17 <i>N</i>)	2.00	2.00	0.0
Tartaric acid	24mg/ml	10.0	10.0	0.0
H ₂ SO ₄	0.02 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	0.2 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	0.4 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	1 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	2 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	4 <i>N</i>	2.00	2.00	0.0
H ₂ SO ₄	6 <i>N</i>	2.00	1.98	-1.0
H ₂ SO ₄	conc	2.00	0.59	-70
HCl	1 <i>N</i>	10.0	10.0	0.0
HCl	3 <i>N</i>	10.0	9.85	-1.5
HCl	6 <i>N</i>	10.0	9.60	-4.0
NH ₄ Cl	30 mg/ml	10.0	10.0	0.0
NH ₄ Cl	53 mg/ml	10.0	10.0	0.0
NH ₄ Cl	100 mg/ml	10.0	9.90	-1.0
NaOH	3 <i>N</i>	10.0	9.98	-0.2
HAc-NaAc buffer	pH 5.03	2.00	1.99	-0.5
HAc-NaAc buffer	pH 3.62	2.00	2.00	0.0
NH ₄ Cl-NH ₄ OH buffer	pH 10.45	10.0	9.67	-3.3
— ↑ —	—	2.00	2.00	0.0
Na-Acetate	10 mg/ml	2.00	2.00	0.0

↑ 純水中。

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Education, Tokyo, Japan)

Nitrate and nitrite coexisting with various nitrogen-containing compounds can be simultaneously determined by the measurement of their ultra-violet absorption peaks at 302 and 355 m μ , respectively. The simultaneous determination must be performed in the range from pH 5 to strong alkaline media, since the nitrite peak disappears and the unique peaks of nitrous acid begin to develop in acid media with pH values less than 5.

Conformity to Beer's law is observed in the range from zero to 15 mg of nitrate, and zero to 4 mg of nitrite per ml; Ringbom plots indicate that the optimum ranges are 2 to 7 mg of nitrate and 0.4 to 2 mg of nitrite per ml.

The method is rapid and precise and does not involve any of the tedious problems associated with the previous methods of determination of nitrate and nitrite existing in nitrogen-containing compounds.

(Received Jan. 17, 1958)

タングステン酸塩の分光分析

浜口 博, 黒田 六郎*, 根岸 良吉**

超硬合金の素材としてのタングステンの純度が製品の性質、とくに切削能力におよぼす影響は非常に大きい。タングステンのスペクトルは非常に複雑で、不純物の分光化学的検出には非常に困難がともなう。試料にグラファイト粉末を加えると、タングステンのスペクトルの出現が抑制され、非常に簡単になるが、同時に不純物のスペクトル線強度もよわまる。そのため、数種の分光学的担体を加え、不純物の担体蒸留による感度低下の防止を試み、そのうち、塩化バリウムの添加がもっとも有効であることを認めた。また、グラファイト添加によるタングステン線の抑制は、主として高沸点のタングステン金属および炭化タングステンの形成にもとづくことを、弧光放電残渣のX線分析によって明らかにした。

1 緒 言

タングステンは超硬合金の主体であり、タングステンの純度により、その性質はいちじるしい影響をうける。いままでも、酸化タングステンおよびタングステン酸塩の分光分析については、西川、山口、川津¹⁾、Lounamaa²⁾による報告があるが、タングステンスペクトルがきわめて複雑であるために、一般にタングステン中の不純物の検出は非常に困難である。とくに中型分光器を用いる場合にその困難はいちじるしい。Lounamaa は酸化タングステんに1/8倍量のグラファイトを加えて、タングステンのスペクトルの出現を抑制し、不純物の検出を容易ならしめたが、抑制効果は充分でない。また、抑制の機構についても仮定の説明は試みられているが、実験的根拠はあたえられていない。

著者らは超硬合金素材として高純度の要求されるタングステン酸アンモニウム中の不純物の検索のために、当該化合物にグラファイト粉末を加え、タングステンのスペクトルを抑制しつつ、担体蒸留法を併用し不純物の検

出を容易ならしめる諸条件を検討し、ほぼ満足すべき結果をえた。また、グラファイトの共存によるタングステンスペクトル抑制の機構について、X線解析による若干の知見をえたので、ここにそれらの結果を報告する。

2 実験および結果

2.1 試 料

本研究の対象とした試料は、某社によって提供されたパラタングステン酸アンモニウムである。

不純物含有量低く、それらの励起の挙動をみるのに不便であるから、代表的な不純物として、酸化アルミニウム、無水ケイ酸、酸化第二スズ、塩化鉛、三二酸化ニッケル、酸化マグネシウムをそれぞれ0.40%添加したものを以下の実験に供した。

2.2 装置および実験条件

分光器 島津製 QL-170 リトロ型石英分光写真機

励起条件 島津製断続弧光装置、交流 220V 7A

電 極 National Carbon Co., Ltd. 製レギュラー

・グラファイト電極 1/4 インチ

上極 30° 円錐型

* 東京教育大学理学部: 東京都文京区大塚窪町

** 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町