深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 緒方英世, 広井功: 本誌投稿中.
- 2) C. K. Mann, J. H. Yoe: *Anal. Chem.*, **28**, 202 (1956).
- 3) C. K. Mann, J. H. Yoe: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 155 (1957).
- 4) 柴田雄次, 井上敏, 中塚佑一: 日化, **42**, 983 (1921).
- 5) 日本分析化学会近畿支部編: “機器分析実験法”, (光吸収分析), 8 (1956).
- 6) 日本化学会編: “実験化学講座, 第 11 巻, 錯塩化学”, 311 (1956).

☆

Colorimetric determination of traces of magnesium by the xylidyl blue II method. (Studies on the co-determination of magnesium and calcium. III.) Hideyo OGATA and Kô HIROI (Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation)

Magnesium forms a colored complex with xylidyl blue I reagent, 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethyl-carboxanilido)-naphthalene-1'-(2-hydroxy-

benzene), which is similar to the xylidyl blue I reagent mentioned in the previous report. The test solutions are prepared with 0.08 M borax buffer and ethyl alcohol. The absorption spectrum of the reagent shows an absorbancy maximum at 620 m μ , and that of the complex at 530 m μ . For the purpose of determining traces of magnesium in sea water and brine from which magnesium was removed, the effects of the presence of sodium, and calcium, and of water in this method were studied. The presence of sodium gave no effect, but that of calcium gave a significant error in connection with concentrations of alcohol in the solution. However, the interference of calcium could be neglected by maintaining the alcohol concentration at 73% and addition of calcium more than 15 ppm. When calcium did not exist in samples, the permissible lower limit in alcohol concentration was 60%. The precision expressed as a standard deviation from the mean was 2.2% of the magnesium present, and the absorbancy-concentration curve was linear up to 0.4 ppm. It seems that this method is superior to the I reagent from the point of operating conditions and precision.

(Received Aug. 15, 1958)

リン酸溶液におけるモリブデン, タングステン, チタン およびニオブのポーラログラフ分析法*

川畑 正夫, 望月 平一, 梶山 緑郎**

リン酸を主体とした支持電解質中でモリブデン, タングステン, チタンはリン酸の全濃度で, ニオブは 10M 以上の濃度で定量に適したポーラログラフ波を生ずる. その半波電位は 6M リン酸溶液中でモリブデン, +0.17, -0.36, タングステン -0.46, チタン +0.23, -0.18, ニオブは 12M 溶液で -0.68 V (vs. S. C. E.) となり, 稀薄リン酸溶液中においてモリブデンに第 3 波がみられる以外はほぼ一定している. 波高はリン酸濃度により異なり一般に高濃度ではいじりしく低下する.

各イオンの濃度と波高との関係はいずれも適当なリン酸溶液中においては比例性よく 10^{-3} ~ 10^{-4} mol の範囲で直線関係を示して定量に用いられ, チタン, タングステン, ニオブはそれぞれ同時定量も可能で, 前放電物質としての影響も約 1/3 量までの共存は波高に影響を与えない.

1 緒 言

最近の鉄鋼分析における機器の応用はいちじるしいものがあり, ポーラログラフもその一つとして各種の支持電解質による分析法が研究されている¹⁾²⁾. 不銹鋼, 耐熱

合金などの進歩にともない使用される合金元素の種類, 添加量も広範囲となり, 分析方法についてさらに検討を要する点も多いと思われる. これらの特殊合金, 特殊元素の分析方法の一つとして筆者らはポーラログラフによる研究を行っているが, 本報ではリン酸を主体とした支持電解質によるモリブデン, タングステン, チタンおよびニオブの基礎的な定量条件について報告する.

* ポーラログラフによる鉄鋼分析法の研究 (第 1 報)

** 日本冶金工業株式会社川崎製造所: 神奈川県川崎市大師河原

2 装置および実験条件

2.1 装置

島津製作所製ペン記録式ポーログラフ RP-2 型を使用し、電極条件は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽により、 $6M$ リン酸溶液中で、 $t=3.64 \text{ sec}$, $m=0.865 \text{ mg/sec}$ で行った。

2.2 標準溶液

2.2.1 モリブデン 三酸化モリブデン 1.5003 g を白金ルツボにはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (20%) 10 cc を加えて静かに加熱溶解し水で 1 l に希釈した。

2.2.2 タングステン 三酸化タングステン 1.2609 g を白金ルツボにはかりとり、水酸化ナトリウム溶液 (20%) 10 cc を加えて静かに加熱溶解し水で 1 l に希釈した。

2.2.3 チタン 酸化チタン 0.4170 g を白金ルツボにはかりとり、ピロ硫酸カリウム 5 g を加えて熔融し、硫酸 (1+9) を用いて浸出し、 250 cc に希釈した。

2.2.4 ニオブ 五酸化ニオブ (横沢化学製 99%) を再沈澱して精製し*, その 0.7153 g を白金ルツボにはかりとり、ピロ硫酸カリウム 5 g を加えて熔融し、シュウ酸アンモニウム溶液 (3%) を用いて浸出し 500 cc に希釈した。使用の際は分取した本溶液に濃硫酸 $1 \sim 2 \text{ cc}$ を加えて静かに加熱し、シュウ酸を分解して用いた。

これらの標準溶液はいずれも容量法、重量法などによりその濃度を検定し、実験はモリブデン 1.05 , チタン 1.04 , タングステン 1.09 , ニオブ 3.23 , 各 mM 溶液に調製し、ゼラチンについては 0.005% 溶液となるように調製した。

2.3 リン酸・硫酸

リン酸は関東化学製特級 (85%) を、また硫酸その他の試薬もすべて同社の特級、または 1 級を使用した。

3 実験

これらの元素について一般に使用されている支持電解質としては塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸溶液^{3)~10)}, クエン酸, EDTA, 蔞酸などによる中性ないし微酸性の複合支持電解質^{11)~19)} によるものが多く、その他 Mo^{6+} の過塩素酸による高感度の触媒波²⁰⁾ m -ニトロフェニルアルソン酸によるチタンの定量²¹⁾, 塩酸, エチレングリコールによるニオブの定量²²⁾²³⁾などが報告されている。リン

酸溶液についての研究はモリブデン²⁴⁾²⁵⁾に多くみられ、他には Lingane, Kenedy のチタン²⁶⁾に関する報告のほかはあまり用いられていないようであるが、本研究においてタングステン、ニオブもポーログラフ波を生ずることを見出した。

モリブデン、タングステン、チタンはリン酸の全濃度範囲で、またニオブは $10M$ 以上の濃度で定量に適したポーログラフ波を生じ、半波電位は Table 1 に示すごとく、リン酸濃度を増すに従ってわずかに (+) 側に移行する。また波高はリン酸濃度によって大きく影響を受け、一般に高濃度になるに従っていちじるしく低下するが、EDTA, 酒石酸などを添加しても半波電位および波高に影響を与えないことがわかった。

Table 1 Half-wave potentials in phosphoric acid media (vs. S. C. E.)

Element	$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ M}$		
	1.5	6	12
Mo	+0.01, -0.41 -0.78	+0.17, -0.36	-0.35
W	-0.48	-0.46	-0.32
Ti	-0.24	+0.23, -0.18	+0.15, -0.16 -0.68
Nb	{ $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 14.5N}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 6M}$ } -0.56

Fig. 1 Relation between wave height and acidity

Concentration of metallic ion (mM):

curve (1) Mo, 1.05 (2) W, 1.09 (3) Ti, 1.04 (4) Nb, 3.23

3.1 モリブデン

モリブデンはリン酸の各濃度で典型的なポーログラフ波を生じ $1M$ 溶液で $+0.01$, -0.41 , -0.78 V の 3 段波となるが、その第 3 波はリン酸濃度を増すと消失し $3M$ 以上の濃度では 2 段波となる。さらに濃度を増して $9M$ 溶液になると $+0.24 \text{ V}$ に極大が現われ、これはリ

* 分光分析法, 吸光度法などによりタンタル, チタン, 鉄などの不純物を含まぬことをたしかめた。

ン酸濃度とともに大きくなり筆者らの実験では Hörjtje, Geyer²⁷⁾ の 10M 溶液中の -0.01 , -0.44 , -0.99 V の 3 段波を得ることはできなかった. また定量には第 2 波が最も安定しており波高も 2~4M 溶液ではほぼ一定しており, かつ最高値となるので適当と思われる.

Fig. 2 Polarograms of molybdenum
Base soln.: Curve (1) H_3PO_4 , 1M (2) H_3PO_4 , 6M (3) H_3PO_4 , 12M

3.2 タングステン

タングステンのリン酸溶液中での研究は少ないが, モリブデンなどとおなじく全濃度範囲でポーラログラフ波を生じ 6M 溶液で最高の波高となり, これ以外の濃度では小さくなる. また 3M 以下の濃度では波形が悪くかつ不安定であり, 酒石酸, クエン酸の存在で消失する.

Fig. 3 Polarograms of tungsten
Base soln.: curve (1) H_3PO_4 6M, NaCl 1mol (2) H_3PO_4 6M, tartaric acid 1mol (3) H_3PO_4 3M, tartaric acid 1mol (4) H_3PO_4 6M.

Table 2 Effect of tartaric acid on half-wave potential of tungsten

Tart. acid M	H_3PO_4 M			
	1.5	3	4.5	6
0	-0.48	-0.48	-0.47†	-0.46†
0.2	—	—	-0.47†	-0.46†
0.5	—	—	-0.49	-0.46†
1.0	—	—	-0.49	-0.47†
1.5	—	—	-0.54	-0.47†
2.0	—	—	-0.54	-0.47

† Good

3.3 チタン

チタンもリン酸の全濃度範囲でポーラログラフ波を生ずる. 最も前放電性でありリン酸の低濃度では(+)電位に生ずる第 1 波は測定できないが, 6M 溶液では $+0.23$, -0.18 V の 2 段波となり, 第 2 波は感度よく定量に用いられるが, 波高はリン酸濃度により大きく影響され濃度を増すにしたがって急激に小さくなるので, 定量にはリン酸濃度を正確に規定しなければならない.

Fig. 4 Polarograms of titanium
Base soln.: Curve (1) H_3PO_4 1.5M, NaCl 1mol (2) H_3PO_4 6M (3) H_3PO_4 12M

3.4 ニオブ

ニオブは近時不銹鋼, 耐熱鋼の進歩にともないその主合金元素としてモリブデン, タングステン, チタンなどとともに使用されるようになったものであり, そのポーラログラフによる研究も大部分は最近のものである. 濃硫酸⁹⁾, 濃塩酸¹⁰⁾²²⁾²³⁾²⁵⁾あるいは EDTA, 酒石酸などの微酸性複合支持電解質¹⁸⁾¹⁹⁾が用いられているが, リン

酸溶液でも $10M$ 以上の濃度でポーログラフ波を生ずる。鉍酸溶液ではいずれも濃厚溶液においてのみポーログラフ波を示し、リン酸 $6M$ 、硫酸 $14.5N$ の混酸中で最も良好な波が得られた。酸濃度が小さくなるにしたがって波高は大きくなるが、同時に拡散電流部の勾配が大きくなりポーログラフ波がみられなくなる。また硝酸、硝酸カリウムの存在で触媒波が得られるといわれるが⁶⁾⁷⁾、酸濃度が小さいときは加水分解による沈澱を生じ、 $3N$ 以上の酸濃度では硝酸根の存在は水銀を溶解しポーログラフ操作上測定をすることができなかった。加水分解を防ぐため通常の分析操作においてもシュウ酸塩²⁹⁾として存在させることが多いが、酸濃度の小さいときは塩酸、硫酸、リン酸のいずれを用いてもポーログラフ波は得られなかった。

タンタルについては一般にポーログラフ波を示さないといわれており¹⁹⁾、筆者らの実験でも得られなかった。

Fig. 5 Polarograms of niobium

Base soln.: curve (1) H_3PO_4 $6M$, H_2SO_4 $14.5N$
(2) H_3PO_4 $12M$.

3.5 比例性

前記の基礎液においてチタンはリン酸濃度の小さいときは $1.5 mM$ 以上では波高はイオン濃度に比例しなくなるが、これは酸濃度が小さいために生ずる加水分解によるためと思われる。しかし酸濃度が大きくなれば他の元素と同様に $10^{-3} \sim 10^{-4} mM$ の範囲では比例性よく波高と濃度とは直線関係を示す。

3.6 同時定量

これらの元素の定量にあたってチタンとニオブ²⁸⁾⁹⁾、タ

Fig. 6 Calibration curve of titanium

Concentration of $H_3PO_4(M)$: curve (1) 1.5 (2) 6 .

ングステンとニオブ²⁸⁾については同時定量の報告があるが、本溶液においてもニオブはほかの三者のいずれとも共存時に定量が可能であり、またチタンとタングステンとは同時定量が可能である。それぞれ前放電物質による影響は Table 3, 4 に示すごとくである。しかしモリブデンが共存する場合にはモリブデンが2段波を示すこと、半波電位が他の元素と近接していることなどの理由からニオブ以外の元素とは共存のままで同時定量することは困難であると考えられる。

Table 3 Effect of W, Ti and Mo contents to the wave-height of Nb

Nb	Element	Content (mg)					
		0	1	3	5	7	10
Wave-height (mm)	W	65.5	66.0	66.0	68.5	70.5	72.5
	Ti	66.0	65.0	65.5	64.0	62.0	60.5
	Mo	66.0	65.0	66.0	66.0	67.5	68.5

Base soln.: H_3PO_4 $6M$, H_2SO_4 $14.5N$, Nb $15 mg/50 cc$.

Table 4 Effect of Ti contents to the wave-height of W

Ti content (mg)	0	1	3	5	7	10
Wave-height (mm)	61.0	60.0	59.5	58.0	56.0	54.5

Base soln.: H_3PO_4 $6M$, W $10 mg/50 cc$.

本研究にあたり、試料文献などに御便宜をいただいた特殊製鋼株式会社分析課主任小泉武氏、ならびに発表を許可された会社上司の方々に深謝し、あわせて実験に協力された当分析室入倉一馬君の労を多とし感謝する。

(日本分析化学会第6年會に発表, 1957年10月22日)

Base soln.				(+)←→(-)										
H ₃ PO ₄	EDTA	Tart.acid	NaCl	0.2	0.1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	
1.5M														
"			1			Mol		Ti		Mol	W		Mol	
"	0.01							Ti		Mol	W			
"		1				Mol		Ti		Mol	W		Mol	
"						Mol		Ti		Mol				
6				Ti	Mol			Ti		Mol	W			
"			1		Ti		Mol	Ti		Mol	W			
"	0.01			Ti	Mol			Ti		Mol	W			
"		1		Ti	Mol			Ti		Mol	W			
"	0.01		1					Ti		Mol	W			
"	0.01	1		Ti	Mol			Ti		Mol	W			
"	H ₂ SO ₄ 14.5N						Ti	W	Mol			Nb		
12					Ti			Ti	W	Mol			Nb	

文 献

- 文 献

 - 1) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "*Polarography*", (1946), (Interscience Publishers Inc., New York).
 - 2) 石橋雅義, 藤永太一郎: "ポーラログラフ分析法", (1956), (丸善).
 - 3) J. J. Lingane, L. A. Small: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 973 (1949).
 - 4) L. E. Reichen: *Anal. Chem.*, **26**, 1302 (1954).
 - 5) D. L. Love: *ibid.*, **27**, 1918 (1955).
 - 6) A. G. Stromberg, L. M. Reinius: *Z. Phys. Khim. S. S. S. R.*, **20**, 693 (1946); *C. A.*, **44**, 9299 (1950).
 - 7) S. K. Dhar: *Anal. Chim. Acta.*, **11**, 289 (1954).
 - 8) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova, V. S. Samarina: *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **98**, 593 (1954); *Anal. Abstr.*, **2**, 3016 (1956).
 - 9) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova: *Zavod. Lab.*, **21**, 911 (1955); *Anal. Abstr.*, **3**, 982 (1956).
 - 10) P. J. Elving, E. C. Olson: *Anal. Chem.*, **28**, 338 (1956).
 - 11) K. Saito: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **21**, 49 (1948).
 - 12) D. F. Baltz, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **21**, 563 (1949).
 - 13) L. Meites: *ibid.*, **25**, 1752 (1953).
 - 14) E. P. Parry, M. G. Yakubich: *ibid.*, **26**, 1294 (1954).
 - 15) D. F. Adams: *ibid.*, **20**, 891 (1948).
 - 16) R. P. Graham, J. A. Maxwell: *ibid.*, **23**,

- 1123 (1951).
- 17) P. L. Pecsok, E. F. Maverick : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 358 (1954).
 - 18) D. J. Farrett, G. W. C. Milner : *Nature.*, **175**, 477 (1955).
 - 19) D. J. Farrett, G. W. C. Milner : *J. Chem. Soc.*, 1186 (1956).
 - 20) G. P. Haight : *Anal. Chem.*, **23**, 1505 (1951).
 - 21) E. Vandlen, R. P. Graham : *Anal. Chim. Acta.*, **12**, 489 (1955).
 - 22) S. Vivarelli, D. Cozzi : *Chim. e. Ind.*, **35**, 637 (1953), *Anal. Abstr.*, **1**, 68 (1954).
 - 23) S. Vivarelli : *Chim. e. Ind.*, **37**, 1026 (1955); *Anal. Abstr.*, **4**, 89 (1957).
 - 24) E. A. Kanevskii, L. A. Shvartsburd : *Zavod. Lab.*, **9**, 283 (1940); *C. A.*, **34**, 5782 (1940).
 - 25) 横須賀繁 : 本誌, **2**, 319 (1953).
 - 26) J. J. Lingane, J. H. Kenedy : *Anal. Chim. Acta.*, **15**, 294 (1956).
 - 27) R. Hörtje, R. Geyer : *Z. anorg. allgem. Chem.*, **246**, 258 (1941); 文献 (2), 208.
 - 28) Z. S. Mukhina, A. A. Tikhonova : *Zavod. Lab.*, **22**, 1154 (1956); *Anal. Abstr.*, **4**, 1515 (1957).
 - 29) R. E. Elson : *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4193 (1953).

☆

Polarographic study of molybdenum, tungsten, titanium, and niobium in phosphoric acid media. (Study on polarographic analysis of iron and steel. I.) Masao KAWAHATA, Heiichi MOCHIZUKI, and Rokuro KAJIYAMA (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

With the objective of making an analysis of special constituents in stainless steel and heat-resistant alloy by the polarographic method, the fundamental requirements for quantitative deter-

mination of molybdenum, tungsten, titanium, and niobium, in a supporting electrolyte composed mainly of phosphoric acid have been investigated. Polarographic waves suitable for quantitative determination were given by molybdenum, tungsten and titanium in all ranges of concentration of phosphoric acid, and that of niobium in concentrations above 10 M. The half-wave potentials at a concentration of 6 M were +0.17 and -0.36 for molybdenum, -0.46 for tungsten, and +0.23 and -0.18 (vs. S. C. E.) for titanium; and the effect of the change of concentration of phosphoric acid was slight. However, molybdenum alone showed a three-step wave at +0.01, -0.41, and -0.78 in the concentration of 1.5 M, and showed a maximum value of +0.24 V above 9 M. Niobium showed -0.68 V in 12 M solution and gave the best wave-formed polarograph at -0.58 V with the use of mixed acid composed of 6 M phosphoric acid and 14.5 N sulfuric acid. There was good proportionality between the concentration of ions and wave heights, and it was linear in the concentration range of 10^{-3} ~ 10^{-4} M. Titanium did not show this proportionality above 1.5 mM due to its hydrolysis. There was a general tendency to show a lowering of wave height at higher concentration, and this effect was especially strong in titanium. Therefore, it was necessary to use acid of definite concentration. Niobium showed the strongest afterdischarging property, and it could be determined in the presence of either of the other three elements; also, simultaneous determination of titanium and tungsten was possible. The effect of the presence of pre-discharging substance, up to 1/3, caused no trouble. (Received Feb. 22, 1958)

Pb(NO₃)₂-EDTA 法による硫酸イオンの容量分析*

入谷 信彦, 田中 共生, 大石 尚**

硫酸イオンを含む試料溶液を 25~30% のアルコール溶液とし、酢酸酸性で硝酸鉛溶液の一定過剰を加えて硫酸鉛の沈澱を生成する。この沈澱をこしわけ、母液を EDTA 標準液で滴定する方法で実験をおこない、約 10 mg の硫酸イオンに対して誤差約 -0.1 mg の精度で定量することができた。なおこの方法によると滴定を酸性でおこなうゆえ、マグネシウムのようなアルカリ土類金属イオンが共存しても妨害されず、炭酸の影響をうけない。

1 緒 言

硫酸イオンを含む試料溶液に過剰の塩化バリウム溶液を加え、硫酸バリウムの沈澱を生成せしめ、過剰のバリウ

ムイオン^{1)~3)}あるいは沈澱中のバリウム^{4)~6)}を EDTA 標準液で滴定し、硫酸イオンを間接的に定量する方法はすでに数多く報告されている。しかしこれらの方法はバリウムイオンを滴定するとき、アルカリ性で行う必要があるため、炭酸が存在すると炭酸バリウムを生成して誤差の原因となり、またマグネシウムイオンのようなアル

* EDTA による硫酸イオンの定量 (第 2 報)

** 静岡薬科大学 : 静岡市小鹿