Table IV Back titrations of 5 ml NaCl solutions with 0.01N, 5.00 ml AgNO₃ and I₂-0.01N KI

0.01N NaCl (ml)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
I ₂ -0.01N KI titrants(ml)	4.79	4.59	4.40	4.20	4.00
5.00 - titrants (ml)	0.21	0.41	0.60	0.80	1.00

Table V Back titrations of 5 ml KBr solutions with 0.01N 5.00 ml AgNO₃ and I₂-0.01N KI

0.01N KBr (ml)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
I ₂ -0.01N KI titrants(ml)	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00
5.00 - titrants (ml)	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

なり広い範囲にわたって塩素イオン, 臭素イオンが正確に定量できる。

本研究にあたり, 終始御指導を賜った京都大学薬学部富田真雄教授ならびに原稿の御校閲を戴いた宇野豊三教授に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 高木誠司: “定量分析の実験と計算” 第 II 巻, p. 221 (1952), (共立)。

- 2) 穂積啓一郎, 水野謹吾: 本誌, 9, 952 (1960).
- 3) Cadwell, Moyer: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 38 (1935).

☆

Micro-back-titration of chloride and bromide ions with silver nitrate and potassium iodide containing free iodine. Keiichiro HOZUMI and Kingo MIZUNO (Faculty of Pharmacy, Kyoto University)

The titration of silver ion with 0.01N potassium iodide containing a small amount of iodine was applied for the Volhard back-titration in order to make an accurate determination of a small amount of chloride and bromide ion. The sample solution containing a small amount of chloride or bromide ion was treated with 0.01N silver nitrate in a definite excess, followed by an addition of 1~2 ml 10% nitric acid and 1~2 ml monochlorobenzene, stirred well for stabilization of the precipitate, starch was added and the remaining silver ion was titrated with 0.01N potassium iodide solution containing iodine until the solution turns blue. Nitrobenzene as an organic solvent had been used formerly for stabilization of the precipitate but it had a disturbing influence for this titration. Monochlorobenzene was recommended for this purpose.

(Received June 27, 1960)

CaF 帯スペクトルによる天然産炭酸カルシウム中のフッ素の分光分析

南 英一*, 阿部 修治**, 高木 伸司, 中村 忠晴***

石灰岩や石灰華などの天然産炭酸カルシウム中にしばしば含まれているフッ素の定性または半定量分析法として, 帯頭 5291 Å の CaF 帯スペクトルによる分光分析法を試みその実験条件を定めた。励起源は D. C. 100 V, 10 A, アークの外炎部に強くあらわれるスペクトルの継続時間を直視法で測定した。標準試料と比較して半定量できる範囲は 0.001~1% 程度であって, この範囲では両対数目盛で検量線は直線となった。共存元素の影響について調べたところでは, 多量のアルカリ金属の存在で低めに出ること, また鉄の存在で試料がとびだすことのほかにはあまり影響はなかった。

1 緒 言

フッ素の定性または定量分光分析に CaF 帯スペクトルを利用する試みは古くからあり¹⁾, 最近本邦では不破, 垣花によってとりあげられ検討されており^{2,3)}, 天然物の

半定量分析値もあたえられている^{3,4)}。しかしながらフッ素の低濃度領域(~0.001%) においてまだ直視法による検量線を得るには至っていない。そこで著者らは対象を主として石灰岩や石灰華などの天然産炭酸カルシウムに限り, そのなかにしばしば含まれている微量のフッ素を半定量分析するために, 標準試料について検出限界をよくし, 同時に検量線を描くことを試みた。なお共存成分の妨害についての実験結果では, 天然物に応用した場

* 現在上智大学文学部: 東京都千代田区

** 現在東京農工大学繊維学部: 小金井市

*** 東京大学理学部化学教室: 東京都文京区

合実用上影響はほとんどなく、したがって分離などの操作の必要な場合は少なかったのここに報告する。

2 実験法

2.1 電極

電極用炭素棒はしばしばかなりの量のフッ素を含むため²⁾、あらかじめフッ素を含まないことをたしかめた Siemens-Plania Werke の径 5mm の硬質の電極用炭素棒を用いた。しかし途中より日本電興の径 6mm の炭素棒も用いた。後者は検出限界程度のフッ素(～0.001% F)があるので希塩酸で煮沸精製した。またこの電極は単に試料孔をあけるだけの方法^{2,3)}ではアークが不安定であり、アークの外炎部を常にスリット上に投影することがかなりむずかしい。このために Fig. 1 のように成形した。こうすることにより Siemens-Plania Werke 製の炭素電極と同等またはそれ以上にアークが安定となり、スリット上に常に外炎部の投影が可能となった。電極はときどき左右に移動させる程度でたりた。なおこれらの試料極には直径 2mm、深さ 6mm の試料孔をあけ塩化カルシウムの常温飽和溶液に浸して減圧し、塩化カルシウムを十分にしみこませたのちに乾燥して用いた³⁾。

Fig. 1 Nihon-Denko carbon electrodes
Dimension : mm

2.2 試料および試薬

標準試料はフッ化カルシウムを炭酸カルシウムで所定の濃度にうすめてつくる方法をとった。フッ化ナトリウムを用いる方法³⁾はとらなかった。フッ化カルシウムは炭酸カルシウムおよびフッ化水素酸とから合成した。炭酸カルシウムはフッ素が検出されないことをたしかめて用いた。天然物試料は炭酸カルシウムが主体であるから粉末にしたままで用いた。ただし炭酸カルシウムの含有量が少ないと思われるものには炭酸カルシウムを添加したものもある。

共存元素の影響の実験には、天然産炭酸カルシウムに比較的多いと思われるマグネシウム、ケイ素、リン、イオウをとりあげ、またその他の試料にも適用することを考慮して、比較的普遍的に存在しかつ文献⁶⁾にも影響が大と記載してあるアルカリ金属として、ナトリウムおよびカリウムについても試みた。試料としては、マグネシウムは炭酸マグネシウムを、ケイ素は水晶粉末を、リンはリン酸水素カルシウムおよびリン酸二水素カルシウムを、イオウは硫酸カルシウムを、ナトリウムは炭酸ナトリウムを、カリウムは炭酸水素カリウムをそれぞれ一定の割合に混合してつくった。

2.3 実験法および測定

試料の励起方法は直流アークによった。アークの安定と検出限界の向上のために、励起条件のこまかいところは文献の方法^{2,3)}をいろいろと変更した。このために水平アーク法および試料極を回転する方法を試みた。前者はアークがうまくとばず、また後者は毎秒数回程度の回転ではかえって不安定となり、高速回転にするとアークは安定化するが、試料がとびだしたり感度も悪くなるので、両者とも中止することにした。そこで下記のように条件を変更することにした。すなわち極間距離を常に 1 mm に保ち、電流は点火のときから 10A として励起時間中一定に保った。試料によって、たとえばケイ酸の含有量の多いときは 15A とした場合もある。もちろんこの場合は検量線は異なり 10A としたときの補助的な値として用いた。以上諸条件を一部改良することによりアークはかなり安定化し操作も容易となった。その他の条件は不破の方法^{2,3)}と多くの場合同じである。すなわち電源電圧は直流 100V、レンズを用いてスリット上に約 4 倍の像を結像させ CaF 帯スペクトルの外炎部を投影させた。スリットは 5/200mm、分光器は Adam-Hilger 製定偏角型分光器で、帯頭 5291 Å の CaF 帯スペクトルの発光時間を直視法により測定した。

3 結果および考察

3.1 検量線

標準試料について電流を 10A とした場合の検量線の例を Fig. 2 に示す。Petrey¹⁾は飲料水中のフッ素の定量法に関する報文中に同様の検量線をあたえているが、検出感度は 0.02% F 程度である。本実験の検量線は両対数グラフ紙上で条件によって位置は異なるけれどもほぼ直線性を示した。0.001% F まで可能となったのは主にアークの安定化により常に外炎部をスリット上に投影し得るため測定可能になったものと思われる。測定値の

標準偏差率は 20% 程度であるから、標準試料の間隔をこれ以上につめることは特別の場合を除いてはしなかった。

3.2 共存成分の影響

Fig. 3 にはフッ素含有量が 0.03% の場合について妨害の程度をしらべてみた結果を示す。また Fig. 4 にはナトリウムのみについて各濃度について試みた結果を示す。当該元素の含有量はフッ素に対して重量比で 2~100 倍とした。

Fig. 3 および Fig. 4 からわかるように直視法においてはアルカリ金属が存在すると、相対量が多くなるにつれて発光継続時間が短くなる傾向が顕著である。他の元素については相対量が多くなるとイオウ、マグネシウム、ケイ素はやや高め、リンはやや低めの測定値が得られている。しかし測定の精度を考慮すると、アルカリ金属以外の元素は相対量が多くなっても共存による影響があるとはっきり結論することはできないものと思われる。リンについて不確かはかなり妨害するとの報告をしており、本実験においても測定値は多くの場合低く現われるが、実験の範囲内では実用上あまり支障は感じられない。アルカリ金属はフッ素に対して 20 倍以上存在するとき測定値の負の誤差が大となるから、アルカリ金属を

Table I Examples of determinations

Sample	F (%)	Na, K (%)	P (%)
103	0.1		
104	0.1		
105	n. d.		
106	0.1 ~ 0.2		
増富鉱泉丹生沢石灰華	107 0.05~0.1	Na 0.05~0.5 K 0.0n	not determined
Calcareous sinter	108 0.1 ~ 0.2		
Masutomi Spa,	109 0.1 ~ 0.2		
Nyūawa	110 0.05~0.1		
	111 0.03~0.05		
	112 0.1		
	113 0.2		
	114 0.1		
増富鉱泉石灰華,	303 0.05~0.2	Na 0.05~0.5 K 0.0n	not determined
津金橋付近	304 0.05~0.1		
Calcareous sinter	305 0.05~0.1		
Masutomi Spa,	306 0.05~0.1		
Tsuganero	307 0.05~0.1		
	308 n. d.		
瀬波温泉木桶沈着物	0.01~0.03	not determined	0.03
パイプ沈着物	No. 1 0.3 ~ 1.0		0.02
Calcareous sinter	No. 2 0.3 ~ 1.0		0.015
Senami Spa	No. 3 0.1		0.02
長野大日向鉱山産アラレ石	≤ 0.001	not determined	0.03
樺太ソーニ岬産アラレ石	0.003~0.01		—
勝 峯 山 石 灰 岩	0.001	not determined	not determined
岐阜県赤坂石灰岩(古生代)	0.003~0.01	"	"
土 佐 佐 川 石 灰 岩	0.01 ~ 0.03	"	"
青 梅 日 向 和 田 鍾 乳 石	0.001~0.003	"	"
吾 野 鍾 乳 石	0.001~0.003	"	"
淡 水 貝 の 貝 殻 の 一 例	0.003~0.01	"	"
貝 化 石 の 一 例	0.01	"	"

定量して補正した検量線を用いる必要がある。

なお石灰華中には多量の鉄が共存することがあるが、このような試料ではアークが点ぜられたとき試料がとびだしやすく、また鉄の線スペクトルが外炎部スペクトル中にも多数あらわれるため直視法による測定は困難であることがわかった。鉄の共存による影響の系統実験はしなかったが、試料がとびださない限り影響はなかった。なお試料をとびださせないですませる方法を検討したが、よい結果は得られなかった。

4 応 用

上記の方法を実際に使った例をいくつか Table I に示す。このうち一部分はすでに温泉科学⁷⁾に発表したものと重複している。

〔昭和 33 年 6 月 1 日、分析化学討論会(姫路)で発表〕

文 献

- 1) J. Papish, L. E. Hoag, W. E. Sneer : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 263 (1930).
A. W. Petrey : *ibid.*, **6**, 43 (1934).
L. H. Ahrens : *J. S. African Chem. Inst.*, **25**, 18 (1942); *Chem. Abst.*, **36**, 5109 (1942).
- 2) 垣花秀武, 不破敬一郎 : 日化, **71**, 341 (1950).
- 3) 不破敬一郎 : 同上, **72**, 985 (1951).
- 4) 不破敬一郎 : 同上, **75**, 1257 (1954).
- 5) 南 英一, 阿部修治, 高木伸司 : 分光研究, **4**, 29 (1956).
- 6) L. H. Ahrens : "Spectrochemical Analysis", p. 173 (1950), (Addison-Wesley Press, Inc.).
- 7) 南 英一, 阿部修治, 高木伸司 : 温泉科学, **8**, 110 (1957).

☆

Spectrochemical determination of fluorine in natural calcium carbonates using a band spectrum of CaF. Eiiti MINAMI, Shuji ABE, Shinji TAKAGI and Tadaharu NAKAMURA (Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo)

Limestones and calcareous sinters often contain small amounts of fluorine. To determine spectrochemically the fluorine contents of these samples, a visual method was applied, in which use was made of a band spectrum of CaF in the visible region.

The outer fringe of an arc column was observed with a spectroscope of constant deviation type. A series of standards for fluoride was prepared by diluting pure calcium fluoride with pure precipitated calcium carbonate. Optimum conditions for the visual method were investigated and a suitable procedure was established as follows: The sample was excited with a D. C. arc of 10A from 100V D. C. source, and the time of duration of the CaF band head at 5291 Å (green) in the field of the telescope was measured. A calibration curve could be drawn for the range between 0.001 and 0.1% fluorine, within which the curve was approximately linear. Thus, within experimental errors of $\pm 20\%$ can be determined the fluorine contents of natural calcium carbonates.

Small amounts of magnesium, phosphorus, sulfur and silicon gave no interference. Alkali metals gave low values. Large amount of iron impaired the test, the sample being often spattered on arcing.

(Received May 23, 1960)

EDTA 滴定によるマンガン鉱石中のマンガンの定量

遠藤 芳秀, 興梠 忠一*

マンガン鉱石中のマンガンの定量において、共存する鉄(III)をトリエタノールアミンで、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムなどをフッ化アンモニウムで、その他微量に共存している銅、ニッケルなどをシアン化カリウムでそれぞれいんべいし、塩酸ヒドロキシルアミンを加えてマンガン(II)としたのち、pH 10~10.5 で TPC を指示薬として EDTA で直接滴定したところ、正確度、精度および迅速度の点で好結果が得られた。

1 緒 言

マンガン鉱石中のマンガンの定量法は、通常マンガンの原子価の変動を利用する酸化、還元法で定量されてい

た。しかし、最近キレート試薬およびそれにとりあう金属指示薬のいちじるしい進歩により、キレート滴定でマンガンを定量するところもなされている。Pribil はフェロマンガンのマンガンの定量に鉄(III)を CyDTA で滴定後、pH 10 で EBT-EDTA を用いてマンガン(II)を定量する方法¹⁾およびトリエタノールアミンで鉄

* 川崎製鉄株式会社荏合工場：神戸市荏合区脇浜町 3 丁目