測定をおこない、350 μg までペールの法則にしたがう。

8-ヒドロキシキノナルジン錯塩: 吸収極大は 365 $\text{m}\mu$ であり、pH 4 付近でもっともよく抽出されるが定量的ではない。

(1956 年 10 月, 日本分析化学会第 5 年会および
1957 年 4 月, 日本化学会第 10 年会で一部講演)

文 献

- 1) R. G. W. Hollingshead : "Oxine and its Derivatives", Vol. 1~4 (1954~1956), (Butterworths Scientific Publications, London).
- 2) 本島健次: 本誌, 8, 66 (1959).
- 3) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, 8, 526 (1959).
- 4) S. Lacroix : *Anal. Chim. Acta*, 1, 260 (1947).
- 5) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, 7, 28 (1958).
- 6) T. Moeller : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 346 (1943).
- 7) J. Bernal-Nievas, L. S. Bergers : *An. Fis. Quim.*, 50 B, 459 (1954).
- 8) E. B. Sandell : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 844 (1941).
- 9) T. Moeller, A. J. Cohen : *Anal. Chem.*, 22, 686 (1950).
- 10) H. C. Dudley : *Pharmacol.*, 95, 482 (1949).
- 11) 石橋雅義, 重松恒信, 西川泰治: 日化, 78, 1139 (1957).
- 12) R. G. W. Hollingshead : "Oxine and its Derivatives", Vol. 1, 271 (1954).
- 13) T. Moeller : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 270 (1943).
- 14) G. W. C. Milner : *Analyst*, 76, 488 (1951).
- 15) S. Lacroix : *Anal. Chim. Acta*, 1, 276 (1947).
- 16) 石橋雅義, 重松恒信, 西川泰治: 日化, 77, 1479 (1956).
- 17) C. R. R. Gentry, L. G. Sherrington : *Analyst*, 75, 17 (1950).
- 18) R. G. W. Hollingshead : "Oxine and its Derivatives", Vol. 2, 442 (1954).
- 19) C. W. Sill, H. E. Peterson : *Anal. Chem.*, 21, 1268 (1949).
- 20) K. Motojima : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 455 (1956).
- 21) K. Gardner : *Analyst*, 71, 485 (1951).
- 22) 橋谷博, 本島健次: 本誌, 7, 478 (1958).

- 23) 本島健次: 日化, 76, 903 (1955).
- 24) 本島健次, 橋谷 博: 近く印刷の予定.
- 25) 本島健次, 井沢君江, 吉田博之: 近く印刷の予定.
- 26) 本島健次, 井沢君江, 吉田博之: 近く印刷の予定.
- 27) 本島健次: 日化, 78, 533 (1957).
- 28) K. Motojima : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 71 (1956).
- 29) K. Motojima, H. Hashitani : *ibid.*, 29, 458 (1956).

☆

Spectrophotometric estimation of metals with oxine- and 8-hydroxyquinaldine-chloroform extraction. Kenji MOTOJIMA and Hiroshi HASHITANI (Japan Atomic Energy Research Institute)

Although the extraction-photometric methods involving oxine have been extensively investigated and widely used, the results do not agree well because of the difference in the procedures employed. Also 8-hydroxyquinaldine, a derivative of oxine, has recently been used for the same purpose.

The purpose of this paper is to present some basic data for the extraction of about 20 metal complexes of the two reagents under definite conditions.

Three ml of 1% reagent solution are added to a metal solution and the pH is adjusted. The resulting solution (about 50 ml) is shaken with 10.0 ml of chloroform for 1 minute. The absorbancy of the chloroform extract is measured at an appropriate wave length.

It has been shown that oxinates of 18 metals (Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Nb^{5+} , Ti^{3+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , U^{6+} , V^{5+} , W^{6+}) and 8-hydroxyquinaldinates of 12 metals (Be^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}) are extracted quantitatively into chloroform. Optimum pH ranges for the extraction, wave lengths of maximum absorption, sensitivities (absorbancy corresponding to 1 μg of metal), and working ranges of these metals are given. The separation and the determination of thallium was studied in detail. The presented data may be of great value in applied analyses.

(Received July 8, 1959)

アルミナのホウ酸半融によるアルカリ定量

— 残サの X 線回折および発光分光分析 —

小玉 数信, 椎 尾 一*

アルミナ中のアルカリ定量にホウ酸で半融する方法があるが, その残サ中のアルミナ, ナトリウムを X 線回折法, 発光分光法で測定し, この方法を検討した。その結果アルミナとホウ酸の混合が十分におこなわれれば残存アルミナは 20% 以下で, 残存ナトリウムは痕跡程度であった。分解, 抽出ともに完全とはいえないが, アルカリ分析値はかなり満足できるものであると考えられる。

* 名古屋市工業研究所: 名古屋市熱田区六番町

1 序 論

アルミナ中のアルカリ定量にホウ酸で半融する方法¹⁾が提案され、JIS にも採用されている²⁾が、試料が完全に分解されているかどうかについては調べられておらず、アルカリ抽出の完全さについては疑問がある。

以下残サをX線回折および発光分光分析で調べたのでその結果を報告する。

2 装 置

分光器は島津水晶分光器 QF-60 型、発光器は島津万能発光装置を使用した。X 線回折は島津 GX-1 型自記式 X 線装置を使用した。

3 試 料

試料は次の二種を使い、その化学分析値は Table I のとおりである。

Table I 試料の分析値

試料	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
A	1.48%	0.20%	0.00%
B	6.63%	1.01%	0.35%

3.1 無水ケイ酸の定量

炭酸ナトリウム 5g を溶着した白金ルツボ中で試料 0.5g と過酸化ナトリウム 7g とをよく混合し、電気炉中で 470°C で溶融し、水に溶かし、塩酸を加え、乾固、東洋濾紙 No. 5C でこし、灼熱、フッ化水素酸と硫酸で処理した減量である。

3.2 アルカリの定量

試料 0.5g を 1.5g のホウ酸と徐々に加熱、最後に 5 分間灼熱し、冷却後水 100ml と 3～4 滴塩酸とで加熱し、アンモニアを加えてメチルオレンジにアルカリ性としてろ過する。試料 A の場合は容易にこせるが、試料 B の場合はなかなかこせない。次に硫酸とフッ化水素酸を加えて蒸発、乾固近くなってから冷却、フッ化水素酸の少量を加えて乾固し、灼熱、冷却後数 ml の水に溶かし、炭酸アンモニウムの小塊を加えて加熱、ろ過、白金ルツボ中で灼熱して混合硫酸塩としてはかり、以下前に報告した方法³⁾でカリウムを定量した。

すなわち硫酸塩を水に溶かして 50ml 位とし、2～3 滴塩酸を加えて加熱、硫酸塩 0.1g につき 2% 塩化バリウム 1ml を加え、沈殿が沈むのを待ってろ過水洗し、

過塩素酸 2～3ml を加えて白煙の生ずるまで蒸発し、水に溶かして蒸発することをさらに 2 回おこない、冷却後 97% エタノールを加え、ガラスフィルターでろ過して過塩素酸カリウムを秤量する。

4 発光分光およびX線回折分析

上記で得られた残サを風乾し、発光分光およびX線回折法でそれぞれナトリウムとアルミナの量を求めた。

A-1 および B-1 はそれぞれ試料 A および B をホウ酸とメノウ乳鉢中でよく混合して上記のアルカリ定量をおこなった残サであり、A-2 は試料 A をホウ酸と白金べらで混合させておこなったものの残サである。

4.1 発光分光分析

発光条件は脈流弧光放電、交流電圧 220V、電流 12A、露光時間 60 秒、スリットの開き 5/1000mm で、FD-31 で現像した。放電状態のふらつきなどのために試料により乾板黒化度が若干異なっているため、アルミニウムのスペクトル線黒化度を基準にして測定した。

なお比較のために米国ノルトン社の純アルミナを一諸に測定した。結果は Table II に示す。

Table II 各試料の分光分析結果

試料	Al (3092Å)	Si (2881Å)	B (2497Å)	Mg (2852Å)	Cu (3247Å)	Fe (3020Å)	Na (3302Å)
ノルトン	+++	•	—	t	+	•	—
A	+++	++	—	++	+	•	•
B	+++	+++	—	+	+•	+	+•
A-1	+++	+	+++	+	+	t	t
A-2	+++	++	+++	+	+	•	•
B-1	+++	+	+++	+	+	t	t

+ は乾板上のスペクトル線黒化度、• は中間値、t は痕跡を示す。

4.2 X線回折分析

測定条件はカウント 1000 cps、時間常数 2 秒、電圧 32 kV、電流 10 mA、送り速度毎分 1 度、div. slit 2 mm, rec. slit 0.4mm、銅の K α 線により測定した。定量分析としては送り速度が若干速いが、この程度の速度なら定性分析もかねておこなえるので、これで再現性が保たれるなら日常の測定には非常に便利である。そこで測定日をかえ、試料をつめなおして、同一の試料について 2, 3 回測定してみたが、後に述べるように大体満足な結果を得た。

まず今回の試料 A, B のほかにノルトン社の純アルミナも測定し、得られたピークを ASTM カードとくらべた。その結果は Table III に示す。

すなわち A および ノルトン において検出されたピーク

Table III 試 料 の X 線 分 析

ノ ル ト ン	ピークの位置(Å)	α-アルミナ					α-石 英	
		1.60	1.74	2.09	2.38	2.55		
A	" 高さ	88.2	52.3	scale over	52	84.6		
	ピークの位置(Å)	1.60	1.74	2.09	2.38	2.55		
B	" 高さ	98	51	over	42	over		
	ピークの位置(Å)	1.60	1.74	2.09	2.38	2.55	1.82	2.28
A S T M カード	" 高さ	65.5	38	85	34	68	4.2	4
	位置(Å)	1.601	1.740	2.085	2.379	2.552	1.817	2.28
	高さ	81	43	100	42	92	17	12

はいずれも ASTM カードにおける α-アルミナのものとばかりであり、各ピークの高さの比は互に若干異なるが、皆十分に高く、ともにほとんど結晶状態 α-アルミナよりなることがわかった。

また B の X 線図は Table III でも明らかなように A に比し、α-アルミナのピークがいずれも低く、かつ、このほかに少量ではあるが α-石英のピークと、若干の小さい不明のピークを検出した。このことは化学分析の結果を示す Table I において無水ケイ酸の量が A よりもかなり多いことと一致している。

次に検量線を求めるのであるが、標準試料としては A を使用した。これはノルトンのものよりも若干不純物が多いが、Table III によってもわかるように、X 線的にはほとんど純 α-アルミナとみなすことができ、かつ今回の測定試料 (A の分解物) における残存アルミナは A とよく似た組成の不純物を含んだ結晶と思われるので、これの定量のためには標準試料として A を使用した方がよいと考えたからである。希釈剤としては特級試薬の無水ケイ酸を使用し、両者をメノウ乳鉢中でよく混合して使用した。

検量線に使用し得るピークは 1.60~2.55 Å までに 5 コあるが、他の化合物のピークの影響とか、感度とかを考慮して、1.60 Å のピークを使用した。

得られた検量線は Fig. 1 に示す。横軸は試料 100 g 中の α-アルミナ (試料 A) の g 数、縦軸は前記の測定条件下で得られたピークの高さである。

試料 A-1, A-2, B-1 につき、同様の条件で測定した結果は Table IV に示す。各試料につき測定日を変え、また試料をつめ直して 3 回ずつ測定し、その平均値も示した。

A-1, B-1 においては、Table IV の毎回の測定値はおおの非常によい一致を示している。このことより送り速度毎分 1 度なる比較的速い速度でも注意深くおこなえば実用上差支えないと考えられる。A-2 においては大幅誤差が大きい、これは試料の方の誤差ではない

Fig. 1 α-アルミナ検量線

Table IV 残存アルミナの測定

	X線分析におけるピーク(1.60Å)の高さ				検量線より求めた残存アルミナ%
	1回	2回	3回	平均	
A-1	13.3	13.5	13.2	13.3	13%
A-2	35.2	38.5	41.1	38.3	36%
B-1	20.5	21	21	20.8	20%

かと思われる。以上の測定値の平均を使って、Fig. 1 の検量線より求められた残存アルミナの%を Table IV の後列に記した。

Table IV によれば、ホウ酸との混合が不十分である A-2 では 36% もアルミナが結晶状態で残存しており、A-1, B-1 においてはおのおの 13%, 20% の結晶が残っていることを示している。

5 結果の考察

発光分光分析のナトリウムの結果においては、とくに A では、Table I の化学分析の値よりみて若干少なすぎるように思える。これはナトリウムが強固なアルミナの結晶のなかに閉じ込められており、今回の発光条件で

は検出感度がにぶっているためと考えられる。したがって試料 A-1 および B-1 において、ナトリウムの結果は痕跡となっているが、これで残存ナトリウムは 0.01% 以下であるとは断定できない。

また X 線分析の結果では試料 A-1, B-1 においてものおおの 13%, 20% のアルミナの結晶が残っていることを示しているが、この割合でアルカリも残存しているとも断言できないであろう。それはアルミナの結晶がどのような状態で残っているかによるからである。すなわちアルミナの結晶中に閉じ込められたアルカリでも、結晶の表面近くのものとは溶融により抽出されると考えられるからである。ゆえに残存アルミナが十分小さな結晶か、またはずたずたに切断された構造ならば、X 線回折では相当量のアルミナの結晶が認められても、残存アルカリの量は無視できることもあり得るのである。よってこの問題に明白なる結論をあたえるにはさらに深く研究するか、または別の方法により検討するかの必要があるであろう。しかしながら現在の段階でいえることは、少なくとも A-2 では溶出、分解ともに不十分であり、ホウ酸半融によりアルカリを定量するためには試料とホウ酸との混合を十分にするなど、ていねいに、注意深く分解操作をおこなうべきである。

文 献

- 1) K. Archibald, M. E. McLeod: *Anal. Chem.*, **24**, 222 (1952).

2) JIS R-6123, 8 (1956).

3) 小玉数信: 名古屋市工業研究所研究報告, No. 12, 78 (1954).

☆

Determination of alkalis in alumina after boric acid sintering; X-ray diffraction and emission spectrum analysis of the residue. Kazunobu KODAMA and Hajime SHIO (Nagoya Municipal Industrial Research Institute)

0.5g of alumina is mixed with 1g of boric acid in an agate mortar and the mixture is transferred to a platinum crucible. The mortar is rubbed with two 0.2g portions of boric acid, which are combined to the main portion. The crucible is covered and heated slowly until effervescence has ceased, and finally ignited for 5 minutes. After cooling, the sintered mass is heated with 100 ml hot water containing several drops of hydrochloric acid. The liquid is neutralized with ammonia water using methyl red as an indicator and is filtered. The residue is air-dried and examined by X-ray diffraction analysis for alumina content and by emission spectrum for sodium. The two residues from the different samples as listed on Table I contain less than 20% alumina and traces of sodium when they are intimately mixed with boric acid, while one residue contains 36% alumina and more than trace of sodium when it is not. The method for determination of alkalis in alumina seems, therefore, to be satisfactory when a sample is intimately mixed with boric acid.

(Received Aug. 19, 1959)

酢酸エチル抽出法を用いる銅中の微量の金の分離定量

平野 四蔵, 水池 敦*, 山田 光二**

銅中に存在する微量の金の比色定量に酢酸エチル抽出分離法を応用した。まず試料を硝酸と塩酸で溶解したのち、酢酸エチル抽出をおこない、金を大量の銅から分離した。つぎに酢酸エチル層を蒸発しさらに王水で処理したのち、このなかに存在する金を *o*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン法で比色定量した。 ^{198}Au 、既知組成の合成試料などを用いて検討した結果、本法が満足すべきものであることがわかった。また本法による 3 種の粗銅試料の定量結果は、乾式法その他による値とよく一致した。金含有量 2~500 ppm の範囲で定量誤差は $\pm 10\%$ 以内で、また実験所要時間は 3~4 時間であった。

1 緒 言

銅中の金の定量方法としては従来乾式試金法¹⁾、ジチザン法²⁾、などがおこなわれているが、最近著者らは酢酸エチル抽出法、イオン交換樹脂法³⁾、水銀を捕集剤と

する方法⁴⁾、放射化分析法⁵⁾、など二、三の新しい方法を試みた。本法ではそのうち酢酸エチル抽出法について報告する。

酢酸エチルによる金の抽出については 10% 塩酸酸性で、100% の抽出率を示すことが知られているが⁶⁾、数 γ 程度の微量の金の場合については検討がされておらず、また銅中の金の定量に応用した例も見当たらない。著者ら

* 東京大学工学部工業分析化学教室：東京都文京区

** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所：室蘭市