エレクトログラフ法—リングオープン法による貨幣中の 数種の金属の定性およびニッケル、銅の定量

塩 原 ヤ イ*

Yai Shiobara : Identification of Several Elements and Quantitative Determination of Nickel and Copper in Coins by a Combined Electrographic-Ring Oven Technique.

A combined electrographic-ring oven method has been developed for the determination of nickel and copper in several kinds of coins. The coin is placed on a aluminum rod electrode and covered with a small paper disc which is previously treated with 1 M NH_4Cl solution. Putting a pointed counter electrode (aluminum) on the paper, an electric current is applied between the two electrodes so that the coin constituents are electrographically stripped into the moistened paper disc. After the copper is fixed by exposing the disc to H_2S gas, it is placed on a ring oven heated to 100°C and the nickel is allowed to diffuse out of the disc into a ring zone by dropping 0.05 M HCl solution. The disc is then removed and exposed to bromine vapor to convert the sulfide to the soluble sulfate so that the disc can be again placed on the ring oven system. Copper is washed out into the ring zone by 0.05 M HCl solution as before. Latent rings of nickel and copper are sprayed by dimethylglyoxime and rubeanic acid solution to develop color, respectively. The colored rings are visually compared with a series of standard rings previously prepared with varying amounts of the respective metal ions. The method described is actually nondestructive and reasonably rapid, taking about 10 min to complete the whole procedure. The precision is approximately 1.7% for copper and 5.2% for nickel, affording a sound basis for the rapid determination. A qualitative test for a particular element in coins can also be performed by stripping its coin constituents into the disc by the electrographic technique, washing out a desired constituent into the ring zone and developing color with a proper colorimetric reagent as described above. A detailed procedure for a qualitative electrographic-ring oven method of analysis is given for 8 elements.

(Received August 1, 1966)

I. 結 言

Weisz によって導入されたリングオープン法は μg 内至 mg の物質の分離、濃縮法として微量定性、定量の部門において広い適用性が認められている。この面の発展は最近 Weisz⁽¹⁾ によって総説が試みられている。合金分析にも広く利用され、たとえば最近 Singh および Dey⁽²⁾⁽³⁾ は、裝飾用合金に応用し、また Chatterjee および Dey⁽⁴⁾ は Cu-Zn-Al 系合金の微量定量分析に本法を応用した。著者⁽⁵⁾ も二、三のニッケル合金中のニッケルの微量定量に適用しよい結果をえた。また Nall および Scholey⁽⁶⁾ はリングオープン

法のサンプリングにエレクトログラフ法を採用し、標準試料と比較することにより未知鉄鋼試料の分類を試み、同じく Stephen⁽⁷⁾ は数種の銅合金の定性、半定量分析を報告した。

すでに著者^{(8)~(15)} は各種の合金を対象とする定量エレク

- (4) R. Chatterjee and A. K. Dey: Ind. J. Appl. Chem., **26** (1963), 97.
- (5) 塩原: 分析化学, **14** (1965), 527.
- (6) W. R. Nall and R. Scholey: Metallurgia, (1956), 97.
- (7) W. I. Stephen: Mikrochim. Acta, (1956), 1531.
- (8) 塩原: 化学の領域, **3** (1961), 53.
- (9) 塩原: 分析化学, **10** (1961), 1252.
- (10) 塩原: 分析化学, **11** (1962), 664.
- (11) 塩原: 分析化学, **12** (1963), 283.
- (12) 塩原: 日本化学雑誌, **84** (1963), 913.
- (13) 塩原: 本誌, **27** (1963), 333.
- (14) 塩原: 本誌, **28** (1964), 36.
- (15) 塩原: 本誌, **29** (1965), 687.
- (16) Y. Shiobara: Trans. JIM, **6** (1965), 207.

* 東京教育大学理学部 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Kyoiku University)

(1) H. Weisz: Talanta, **11** (1964), 1041.

(2) E. J. Singh and A. K. Dey: Ind. J. Chem., **1** (1963), 455.

(3) E. J. Singh and A. K. Dey: J. Ind. Chem. Soc., **40** (1963), 222.

トログラフ法について報告したが、本法ではその結果を応用し、リングオープン法と組合わせて貨幣の定性、定量分析を行ない、事実上非破壊的な迅速分析法として非常に有効であることを認めたのでその結果を報告する。

II. 実 験

1. 装 置

もちいた装置はリングオープン、ガス発生器⁽⁵⁾、透視器⁽⁵⁾、ヘアドライヤーおよびエレクトログラフである。エレクトログラフを Fig.1 に示した。両極ともに絶縁物で包まれた直径およそ 4 mm、長さ 11 cm のアルミニウム棒からな

Fig.1 Electrograph.

A: Aluminum rod F: Filter paper disc
S: Sample (coin)

り、陽極の先端は針状とした。両極を低電圧の電源に連結する。電流調整のため回路中に可変抵抗とミリアンペアメーターを挿入すること前報⁽⁶⁾同様である。

そのほか天びんはザルトリウスのマイクロ天びん MPR、メスピベット 1~10 mL、メスフラスコ 3, 10, 100 mL、マイクロピッカー 3 mL、マイクロピベット 20 μ L などを使用した。

2. 試料および試薬

(1) 試 料

ニッケルおよび銅定量用試料として大正 9 年 10 銭、大正 11 年 5 銭、および明治 23 年 5 銭白銅貨をもちいた。試料成分を Table 1 に示す。また定性分析の対称とした試料は種々の内外貨幣約 100 試料である。

(2) 試 薬

(i) 標準溶液: 一定量の硫酸ニッケルおよび硫酸銅をひょう量し、一定量の 0.05 M 塩酸に溶解して調製した。

Table 1 Chemical composition of samples.

Sample	Ni (%)	Cu (%)
Electrolytic nickel	99.99	
50 yen nickel coin (1956)	100	
50 yen nickel coin with a hole (1962)	100	
10 sen cupronickel coin (1920)	25	75
5 sen cupronickel coin (1922)	25	75
5 sen cupronickel coin (1890)	25	75
De oxidized copper		99.99

Ni 10 mg/mL、および Cu 10 mg/mL、を必要により適宜 0.05 M 塩酸で希釈して用いた。

(ii) 発色試薬: 定量用発色試薬としてニッケルには 1% ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液、銅には 1% 黄血塩溶液および 1% ルベアンのエチルアルコール溶液をもちいた。また定性用試薬は各元素ごとに 3 (1) (iii) にまとめて記載した。

(iii) 支持電解質溶液: スズ貨およびアルミニウム貨には 0.5 M 塩化アンモニウム溶液、ステンレス貨、ニッケル貨、白銅貨、青銅貨、黄銅貨には 1 M 塩化アンモニウム溶液、金貨および銀貨には 0.01 M 硝酸カリウム溶液をもちいた。

(iv) その他: 臭素水は臭素の飽和溶液をもちいた。

3. 分析法

(1) 貨幣成分の定性分析

(i) 貨幣の清浄法: ディスクと試料表面の接触をよくするため、アルミ貨、銀貨、金貨、ニッケル貨は硝酸に、青銅貨および白銅貨は硫酸、黄銅貨は硫酸と硝酸の等容混合液に、スズ貨は塩酸中に約 1 秒間浸したのち水洗し、さらに酸性炭酸ナトリウムでみがいてよく水洗乾燥した。

(ii) 一般操作: 適当な支持電解質溶液で湿した小さなペーパーディスク (径 8 mm) を陰極のアルミニウム棒上にのせ、さらにその上に貨幣の平坦な部分がディスク上にいくようにのせ、陽極の先端を貨幣に接触させ、通常 1.5 V, 2.5 mA, 5 sec 電解しエレクトログラフ的に成分元素をディスク中に溶出させる。このディスクを 100°C に加熱したリングオープン上の 55 mm の円形紙上にのせ、真上から適当な溶出液 (展開液) を滴下してリングをつくり発色させる。以下各元素別に成分元素の定性分析法を示す。

(iii) 定性分析 (イ) アルミニウム: リングオープン上の円形紙上に、0.5 M 塩化アンモニウムを支持電解質溶液として電解溶出した試料を含むディスクをのせ、0.05 M 塩酸を滴下してディスク中のアルミニウムをリング中に集め、乾燥後アルミノンで発色する。

(ロ) 銀: 0.01 M 硝酸カリウムを支持電解質溶液とする。展開液として 0.1 M アンモニア水をもちいて銀をリング状に集め、乾燥後クロム酸カリウム溶液で発色する。

(ハ) 金: 支持電解質溶液は 1 M 塩化アンモニウム溶液、0.05 M 塩酸でディスク中の金をリング中に集め、0.5

M 硫酸ヒドロキシルアミンで発色する。

(ニ) **銅**: 1 M 塩化アンモニウム溶液を支持電解質溶液とし、0.05 M 塩酸で銅をリング中に濃縮する。乾燥後アンモニアガスにさらし、1% ルベアン酸で発色する。

(ホ) **亜鉛**: 1 M 塩化アンモニウムを支持電解質溶液とし、0.05 M 塩酸で亜鉛をリング中に集め、乾燥後ジチゾンで発色させる。

(ヘ) **ニッケル**: 1 M 塩化アンモニウムを支持電解質溶液とし、0.05 M 塩酸でニッケルをリング中に濃縮する。乾燥後アンモニアガスにさらしてのち、ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液で発色させる。

(ト) **鉄**: 1 M 塩化アンモニウムを支持電解質溶液とし、0.05 M 塩酸で鉄をリング中に濃縮する。乾燥後1% 黄血塩溶液で発色させる。

(チ) **スズ**: 0.5 M 塩化アンモニウムを支持電解質溶液とし、同じく 0.05 M 塩酸でスズをリング中に濃縮する。乾燥後 0.02% モリンのエチルアルコール溶液あるいは硫化水素で発色させる。

(2) 白銅貨中のニッケルおよび銅の定量

(i) エレクトログラフ法—リングオープン法による定量

径 8 mm ペーパーディスクを、1 M 塩化アンモニウム支持電解質溶液にひたし、エレクトログラフの陰極上におき、さらにその上に磨いた試料面をのせ、陽極を接触させ、電圧を 2 mA に調節し、1 sec 間電解溶出を行なう。のちディスクをとり出し硫化水素ガスにさらし、銅を硫化銅としてディスク中に沈澱固定させる。100°C に加熱したリングオープン上の東洋口紙 No.5 A, 55 mm の中央にのせ、0.05 M 塩酸をその真上から滴下して、ニッケルの均一なリングをつくる。これを乾燥後、アンモニアガスにさらしてのち、1% ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液をふきつけ発色させ、標準リングと比較測定する。つぎにディスクを臭素水にかざして硫化銅を硫酸銅に酸化してのち、リングオープン上の他の口紙の中央上にディスクをのせ、真上から 0.05 M 塩酸を滴下して銅の均一なリングをつくる。乾燥後アンモニアガスにさらしてのち 1% ルベアン酸のエチルアルコール溶液をスプレーし、発色リングをつくる。標準リングと発色強度を比較測定する。

標準リングは、ニッケルについては通常 150 μ g および 1 μ g のニッケルを含む溶液 20 μ L をディスクにスパイクしたあとと同様にして展開発色させて作製する。銅についても 200~1 μ g の銅を含む溶液 20 μ L を用いて上の操作にしたがいルベアン酸で発色させて調製する。ただし臭素水による処理は省略してよい。

(ii) **リングオープン法による定量**: 白銅貨試料 10~200 μ g をマイクロ天秤により正確にひょう量し、マイクロビーカーに移す。一滴の濃硝酸に完全に溶解してのち、静に蒸発乾固し、ついで少量の 0.05 M 塩酸に溶解し、3 mL のメスフラスコに移して、同じく 0.05 M 塩酸により刻線までうすめる。この 20 μ L をマイクロペットにより分取し、8 mm

ペーパーディスクに移す。つぎに硫化水素ガスにさらして銅を硫化銅として沈澱固定したのち、100°C に加熱したリングオープン上の口紙の中央にディスクをのせ、0.05 M 塩酸 10 滴でニッケルをリング状に洗い出す。

つぎにディスクを臭素水にかざして硫化銅を硫酸銅に酸化し、他の口紙上に同様にして銅のリングをつくる。ニッケルは 1% ジメチルグリオキシムのエチルアルコール溶液、銅は 1% ルベアン酸のエチルアルコール溶液で発色し、3・(2)・(i) にのべたように標準リングと比較測定する。

III. 結果 および 考 察

3・(1)・(iii) の定性分析法によつて元素別にその元素の存在の確認された貨幣を示すと Table 2 のようになる。リン

Table 2 Qualitative analysis of coins by a combined electrographic-ring oven technique.

Element detected	Sample tested
Al	1, 2 and 5 Franc (France); 5 and 10 Lira (Italy); 10 and 20 Lepta (Greece); Dies Cents and 10 Centinos (Spain); 1 Grosz (Polka); 1 Sen (1940, 1941), 5 Sen (1940), 10 Sen (1941, 1946) and 1 Yen (1965) (Japan).
Ag	1 \$, 1/2 \$, 25 Cents and 10 Cents (U.S.A.); 5 Francs (France); 25 Cents (Canada); 1 Guilder (Netherlands); 6 Pence (Australia); 500 Lira (Italy); 5 Piastres (Egypt); Ancient Greece coin of 2th to 3th century; 10 Sen (1887, 1916), 20 Sen (1898), 50 Sen (1900, 1924), 100 Yen (1963, 1964) and 1000 Yen (1964) (Japan).
Au	Tenpo-2 shukin and Ganmon-1 bukin (Japan).
Cu	1 Cent (U.S.A.); 10 Howan (Korea); 1, 2, 10 and 15 Kopecks (U.S.S.R.); 10, 20 and 50 Centimes (France); 20 Lira (Italy); 1 (1884) and 5 (1933) Rin, half Sen (1885), 1 Sen (1877, 1915, 1919) and 10 Yen (1951) (Japan).
Zn	5 Sen (1939), 50 Sen (1946, 1947), 5 Yen (1949, 1961) and 1 Sen tin coin (1944) (Japan).
Ni	1 and 100 Francs (France); 10 Ore and 5 Kroner (Denmark); 1, 2, 10 Drachma (Greece); 25 and 50 Pesetas and 50 Centimos (Spain); 5 Franc (Belgie); 1 Franc (Luxembourg); 10 Piastres (Egypt); 5 Cents (U.S.A.); 1 \$ and 50 Cents (Hong Kong); 1 Yen (Taiwan); 5 Sen (1890, 1922) and 10 Sen (1920) (Japan).
Fe	50 and 100 Lira (Italy); 1 Centime (France).
Sn	1 Sen (1944), 5 Sen (1937, 1944) and 10 Sen (1944) (Japan).

グオープン法において前述の銀をのぞく元素の定性を行なうには、元素ごとに一々エレクトログラフ的溶出を行なう必要はない。通常 0.5~1 M 塩化アンモニウム溶液を支持電解質として一回溶出を行ない、ついでリングオープン上で 0.05 M 塩酸で展開したのち、口紙を扇形に元素数だけに分割切断し、それぞれの元素について上述のような確認反応を行なえばよい。したがって定性分析法としては非常に簡便であり、必要あれば適当な分離法と組み合わせ、確認元

素数を増大させることもできよう。

つぎにエレクトログラフ法-リング オープン法において、

Table 3 Amounts of nickel stripped by electrographic sampling.

Sample	No of determinations	Ni dissolved (av.) μg	Range of nickel dissolved (μg)	% standard deviation
Electrolytic nickel	18	2.44	2.0~2.8	11
Nickel coin (1962) with hole	18	2.45	2.0~2.8	11
Nickel coin (1956) without hole	18	2.53	2.0~2.8	8

ニッケルおよび銅を定量するとき、前段のエレクトログラフ的溶出量の再現性を検討するため、試料として純ニッケル (Ni 99.99%), 昭和31年50円ニッケル貨 (穴なし), および昭和37年50円ニッケル貨 (Ni 100% と称するもの) をもちい、径8mmのペーパーディスクに、支持電解質溶液として1M塩化アンモニウム溶液を浸し、アルミニウム陰極上にのせ、電流を4.3, 2.5, 2mA とかえ、それぞれに対応して電解時間を5, 3, 2, 1 sec とかえて、電解溶出を行なったのち、3・(2)・(i) のリングオープン操作法に準じて、ニッ

3・(2)・(i) の操作にもとづき、大正11年5銭、明治23年5銭、大正9年10銭白銅貨中のニッケルおよび銅を定量

Table 4 Determination of nickel and copper in cupronickel coins.

Sample Constituent Run	5 sen coin (1922)		5 sen coin (1890)		10 sen coin (1920)	
	Ni (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cu (%)
1	25.0	75.0	24.8	75.2	23.7	76.3
2	25.2	74.8	26.2	73.8	23.7	76.3
3	24.8	75.2	25.0	75.0	25.0	75.0
4	25.0	75.0	26.7	73.3	23.1	76.9
5	25.0	75.0	22.5	77.5	25.0	75.0
6	25.0	75.0	26.7	73.3	25.0	75.0
7	25.0	75.0	25.2	74.8	25.0	75.0
8	25.0	75.0	23.5	76.5	25.0	75.0
9	23.5	76.5	26.2	73.8	25.2	74.8
10	25.9	74.1	24.1	75.9	25.0	75.0
11	25.9	74.1	25.7	74.3	25.5	74.5
12	26.9	73.1	25.0	75.0	27.7	72.3
13	25.9	74.1	26.2	73.8	26.1	73.9
14	23.1	76.9	—	—	22.8	77.2
15	23.1	76.9	—	—	26.1	73.9
16	27.3	72.7	—	—	25.2	74.8
17	25.0	75.0	—	—	26.1	73.9
18	26.7	73.3	—	—	—	—
Average	25.2	74.8	25.2	74.8	25.0	75.0
% Standard deviation	4.8	1.6	5.2	1.7	4.8	1.6

Table 5 Determination of nickel and copper in cupronickel coins by ring oven technique.

Sample Element	5 sen coin (1890)		10 sen coin (1920)		5 sen coin (1922)	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
No of determinations	7	7	14	14	7	7
Sample taken (μg)	20~132	20~132	26~103	26~103	27~77	27~77
Average (%)	25.4	75.1	25.3	76.0	25.7	73.7
Range of determination (%)	23.5~26.6	70.0~78.9	22.9~27.5	72.5~78.9	24.5~27.3	71.4~75.8
% Standard deviation	4.9	3.8	4.9	2.5	3.7	2.1

ケルをリング状に発色させたところ2mA, 1sec以上の電解条件ではニッケルの発色強度は過大であり、2mA, 1secの条件が適当である。この条件における上記三試料について、それぞれ18回リングオープン法により測定したニッケルの溶出量はTable 3に示す通りである。

すなわち純ニッケル三試料については、いずれも平均値は一致した値を示し、かつ標準偏差は11~3%程度である。同様に1M塩化アンモニウム溶液を支持電解質溶液とし、1.3V, 2mA, 1secの条件下に純銅(脱酸銅Cu 99.99%)について3・(2)・(i)に準じてエレクトログラフ的溶出量を求めた結果、平均値2.7 μg 、範囲2.4~3.0 μg 、標準偏差9.5% (測定数18回) がえられた。これらの値はエレクトログラフ法によるサンプリングの誤差を含めての総合精度であり、いずれもリングオープン法の精度として一般に是認されている値10%に近い。したがってサンプリング法としてのエレクトログラフ法の導入は、リングオープン法固有の精度をそこうこともなく、極めて有効であることが認められる。

した結果をTable 4に示した。2元合金であるから、各成分定量値%は

$$\text{Cu}\% = \frac{\text{Cu 測定値}(\mu\text{g})}{\text{Ni 測定値}(\mu\text{g}) + \text{Cu 測定値}(\mu\text{g})} \times 100$$

$$\text{Ni}\% = \frac{\text{Ni 測定値}(\mu\text{g})}{\text{Ni 測定値}(\mu\text{g}) + \text{Cu 測定値}(\mu\text{g})} \times 100$$

によつて算出した。ニッケルおよび銅定量値はいずれも貨幣の重量配合比Ni 25, Cu 75とよく一致しており、精度は迅速分析法としてはかなり良好と思われる。Table 4の5銭および10銭白銅貨については3・(2)・(ii)の操作により、リングオープン法のみによつてニッケルおよび銅を定量した結果はTable 5に示す通りである。両法の結果を比較すると、ニッケル、銅とも平均値はよく一致しており、精度(標準偏差)は、ニッケル定量について大差はないが、銅についてはエレクトログラフ的サンプリングをとつた方が、むしろ良好である。一般に精度は迅速分析法としては満足すべきものと思われるが、エレクトログラフ法-リングオープン法における分析所要時間は約10分であるから、反復

測定によつて平均値の精度を増大させることは容易である。さらにまた本法は事実上非破壊分析に等しいという長所をもつ。貨幣からの各成分の溶出量としては、通常 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g}$ 程度あれば十分であり、貨幣のおよそ 12mm^2 の面積(陰極面に相当)から 10 回くり返し溶出した場合貨幣面の損傷が、かろうじてみとめられる程度である。それ

故、この操作はとくに貨幣もしくは板状美術品、小さな彫像などの成分の定性および定量に非常によく適しているといえよう。

本研究を行なうにあたり、東京大学理学部博士 博教授ならびに、千葉大学工学部黒田六郎教授に種々御指導をいただいた。ここに記して厚く御礼申上げる。