オクソチオシアナトレニウム錯化合物の組成

(昭和40年4月21日受理)

大久保 博 二†

微量のレニウムの比色分析に用いられている 430 m μ に吸収極大がある橙赤色オクソチオシアナトレニウム錯化合物と、その中間生成物である 350 m μ に吸収極大がある緑黄色オクソチオシアナトレニウム錯化合物の組成とレニウムの原子価について検討した。これらの錯基をテトラフェニルアルソニウム塩として沈殿させ、アセトンに溶かして精製し、その成分を分析した。橙赤色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩は $(\text{Ph}_4\text{As})_3[\text{Re}_2\text{O}_2(\text{SCN})_8]$ で示され、その錯基は 4 価および 5 価のレニウムを含む複核錯体であると思われる。またその中間生成物である緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩は $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{ReO}(\text{SCN})_5]$ で示され、その錯基は 5 価のレニウムのオクソチオシアナト錯体であると思われる。

1 緒 言

チオシアン酸イオンの存在で、酸性溶液中の過レニウム酸が塩化スズ(Ⅱ)によって還元され、橙赤色の錯化合物を生ずる反応は、Noddack らによって見いだされ、Geilmann がレニウムの比色分析に応用¹⁾して以来、微量のレニウムの定量に感度よい方法として用いられてきた。しかし、この錯化合物の組成とレニウムの原子価について多くの研究がなされているにもかかわらず、種々異なる意見があって、明確な結論が得られていなかった。

Noddack らはエーテルに抽出されたこのチオシアナト錯化合物や、この錯化合物とピリジン、キノリンおよびニトロンの反応生成物を研究してこれらの分解生成物に 4 価のレニウムと 7 価のレニウムが 1:2 の割合で見いだされることから、錯化合物中のレニウムは 6 価として存在し、レニウムのチオシアナト錯化合物の組成は $\text{ReO}(\text{SCN})_4$ であり、ピリジン、キノリンおよびニトロンとの反応生成物は、これらの有機塩基のチオシアン酸塩がこれに付加した型の化合物であると考えた²⁾。Druce は Noddack らの得た化合物について分析し、Noddack らの与えた式が正しいと報告した³⁾。Jakob と Jozowska-Trzebiatowska はレニウムの 5 価の錯塩であるオクソペンタクロルレニウム(V)酸カリウムが水溶液中でチオシアン酸イオンと反応し、最初に黄緑色の錯化合物ができ、それが空気中で橙赤色に変化するのを見た⁴⁾。Tribalat は塩化スズ(Ⅱ)溶液で電位滴定および吸光度滴定を行ない、チオシアナト錯化合物の原子価の決定を試み、橙赤色のチオシアナト錯化合物のレニウムの原子価は 4.5 価に相当し、全体として 4 価のレニウムと 5 価のレニウムを等量含んでいると考えた⁵⁾。Tarayan らは水銀(Ⅰ)およびチタン(Ⅲ)の溶液を還元剤として電位滴定および吸光度滴定を行ない、錯化合物中のレニウムは 4 価として存在するものと考え⁶⁾、また分析によって 4 個のチオシアン酸基を含むのを知り、その組成を $\text{Re}(\text{SCN})_4$ であろうと考えた⁸⁾。Ryabchikov らはイオン交換による実験で陰イオンの性質を示したことおよび他のチオ尿素錯塩などと比較して $\text{K}[\text{ReO}(\text{SCN})_4]$ および $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{SCN})_4]$ が可能な分子式であると考

えり、タングステン電極を用いて電解還元して得たオクソクロルレニウム(V)錯塩とチオシアン酸イオンとを反応させ、橙赤色のチオシアナト錯化合物を生ずることからレニウムは 5 価として存在すると考え、5 価のレニウムの配位数を、他の配位子をもつ錯塩とくらべて、6 配位および 8 配位はみられるが、5 配位の例をみないことから、もっとも可能な式は $\text{K}_5[\text{ReO}_2(\text{SCN})_4]$ であると報告した¹⁰⁾。さらにこの橙赤色の錯化合物は Reiset の第一塩化合物およびレニウムのチオ尿素錯塩によって沈殿を生ずるのを見だし、この二つの沈殿を分析して、レニウムは溶液中で $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_4]^{3-}$ なる錯イオンとして存在すると報告した¹¹⁾。しかし Tribalat はこの橙赤色錯化合物の他にチオシアン酸イオンの存在で過レニウム酸イオンに対し 2 当量の塩化スズ(Ⅱ)を加えたとき、350 m μ に吸収極大をもつ黄色のレニウム(V)の錯化合物の存在を確認しており、さらに過剰の塩化スズ(Ⅱ)を加えることによって、これは橙赤色錯化合物に変化すると述べている¹²⁾。また Jordanov らは同様に塩化スズ(Ⅱ)で光度滴定を行ない、2 当量の還元で 350 m μ に吸収極大をもつ緑黄色錯化合物を生じ、3 当量の還元によって 420 m μ に吸収極大をもつ橙赤色錯化合物を生ずるのを見て、これを 4 価のレニウムの錯化合物であると考えた¹⁴⁾。

このように長い期間にわたり、多くの研究者によって検討が行なわれたにもかかわらず、錯化合物の組成やレニウムの原子価が決定されないのは、これらの錯化合物が純粋な固体としてとりだすことが困難であったことと、反応が比較的複雑であり、モル比法、連続変化法などが直接応用できなかったためと考えられる。著者はこれら錯基の沈殿剤をさがしたところ、塩化テトラフェニルアルソニウムがこれらの錯基を定量的に沈殿させ、またこの沈殿はアセトンに溶け、再結晶を行なうことができるのを知ったので、精製を行ない、テトラフェニルアルソニウム塩の組成の決定を試みた。

2 実 験

2.1 試薬および装置

金属レニウムは小宗化学薬品株式会社から購入したレニウム末

† Teiji OKUBO 東京工業試験所、東京都渋谷区本町

1) I. Noddack, W. Noddack, Z. anorg. Chem., **181**, 19(1929).2) W. Geilmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, *ibid.*, **208**, 217(1932).3) W. Noddack, I. Noddack, *ibid.*, **215**, 181(1933).4) J. G. F. Druce, Rec. trav. chim., **54**, 334(1935).5) W. F. Jakob, B. Jozowska-Trzebiatowska, Z. anorg. Chem., **220**, 16(1934).6) S. Tribalat, Compt. rend., **223**, 34(1946); Ann. Chim., **1949**, 302.7) V. M. Tarayan, E. N. Gusepian, Doklady Akad. Nauk Armyan. S. S. R., **25**, 7(1957); Chem. Abstr., **52**, 152(1957).8) V. M. Tarayan, M. G. Ekmian, Doklady Akad. Nauk Armyan. S. S. R., **27**, 33(1958).9) D. I. Ryabchikov, A. I. Lazarev, Zhur. Anal. Khim., **10**, 228(1957).10) D. I. Ryabchikov, V. A. Zarrinskii, I. I. Nazarenko, Zhur. Neorg. Khim., **6**, 641(1961).11) D. I. Ryabchikov, I. I. Nazarenko, Russ. J. Inorg. Chem., **7**, 480(1962).12) D. I. Ryabchikov, I. I. Nazarenko, Zhur. Anal. Khim., **19**, 229(1964).

13) S. Tribalat, "Rhenium et Technetium" Gauthier-Villars, Editeur-Imprimeur-Libraire, Paris(1957)p. 74.

14) N. Jordanov, M. Pavlova, Zhur. Anal. Khim., **19**, 221(1964).

(99.99%)を、塩化テトラフェニルアルソニウムはドータイト試薬 T.P.A.C. および当研究室で合成した塩化テトラフェニルアルソニウム塩酸塩¹⁵⁾を、その他の試薬はすべて試薬特級品を用いた。

吸収スペクトルの測定には日立 EPS-2 型自記式分光光度計、吸光度測定には日立 EPU-2A 型分光光度計、セルはいずれも 1 cm の石英製およびガラス製セルを使用した。また窒素の定量は柳本式窒素微量分析装置を、炭水素の定量は三田村式炭水素微量分析装置を使用した。

2.2 合 成

2.2.1 緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩の合成: 金属レニウム 1.86 g (0.01 mol) を 200 ml のコニカルビーカーにとり、約 5 ml の水でしめらせたのち、30% の過酸化水素水を少量ずつ滴下する。レニウムははげしく発熱しながら酸化され、過レニウム酸となる。反応が終わったおだやかに加熱して過酸化水素を除去し、水でうすめて 50 ml とする。45 ml の 10% ナオシアン酸アンモニウム溶液 (0.06 mol)、20 ml の希硫酸 (1+5) および 2.1 g の硫酸スズ (Ⅱ) (0.0098 mol) を 50 ml の希硫酸 (1+15) に溶かしたものを加えてかきまぜ、10 分間放置する。50 ml のエチルエーテルと 1 分間はげしくふりまぜ、錯化合物を抽出する。エーテル層を 20 ml の希硫酸 (1+5) を用いて 3 回洗い、水で 2 回洗ってから、温浴上で大部分のエーテルを蒸発させたのち、水 50 ml を加えてあたため、残りのエーテルを蒸発させる。しばらく放置し、加水分解して生じたスズの水酸化物の沈殿をこしわけ、80 ml の 10% 塩化テトラフェニルアルソニウム溶液を加えると大量の黄色の沈殿を生ずる。この沈殿を小型のブフナー漏斗で集め、水、アルコール、エチルエーテルで洗ってかわかす。収量は約 12 g であった。この沈殿を 300 ml のアセトンに溶かし、乾燥口紙でこして不溶解物を除いたのち 150 ml の水を少量ずつにわけて加え、1 時間以上放置してからグラスフィルターで結晶を集め、アセトン-水 (2+1) 混合溶媒 50 ml で洗い、50 ml のアルコールおよび 50 ml のエチルエーテルで洗って空气中で乾燥する。緑黄色の結晶で収量は約 10 g であった。

2.2.2 橙赤色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩の合成: 金属レニウム 1.86 g (0.01 mol) から 2.2.1 と同じ操作で得た過レニウム酸に水を加えて 100 ml とし、40 ml の 10% ナオシアン酸アンモニウム溶液 (0.053 mol) および塩化スズ (Ⅱ) 二水塩 3.5 g (0.015 mol) を 20 ml の塩酸に溶かし、水でうすめて 50 ml としたものを加え、20 分間放置する。反応溶液 1 滴を水でうすめて吸収曲線を取り、430 m μ 付近に吸収極大をもち、350 m μ に吸収極大がないことを確かめたのち、エチルエーテル 50 ml で抽出を行ない、エーテル層を 20 ml の希硫酸 (1+5) で 3 回洗い、水で 2 回洗ってから大部分のエーテルを温浴上で蒸発させたのち、100 ml の水を加えてあたため、残りのエーテルを除去し、しば

らく放置したのちろ過する。ろ液に 65 ml の 10% 塩化テトラフェニルアルソニウム溶液を加え沈殿を生成させる。小型ブフナー漏斗で沈殿を集め、水、アルコールおよびエーテルで洗い、空气中で乾燥する。収量は約 11 g であった。粗生成物を 200 ml のアセトンに溶かし、乾燥口紙でろ過し、ろ液に 100 ml の水を少量ずつ加えていくと結晶が生ずるのかがみられる。加え終わったら 1 時間以上放置したのち結晶をグラスフィルターで集め、50 ml のアセトン-水 (2+1) 混合溶媒で洗い、50 ml のアルコールおよびエーテルで洗ってから空气中で乾燥する。褐色の結晶で収量は約 7.4 g であった。

2.3 分 析

2.3.1 イオウおよびレニウムの分析操作: 試料を約 10 倍量の塩素酸カリウムとまぜあわせ、水でしめしたのち硝酸を加えて熱し分解する。塩酸を加えて蒸発乾固する操作をくり返し、硝酸を追いだしたのち、微塩酸酸性溶液とし静かに煮沸させながら 10% 塩化バリウム溶液を徐々に加えて硫酸バリウムの沈殿をつくり、重量法でイオウを定量した。このろ液および洗液をあわせ、温めながら 1% 塩化テトラフェニルアルソニウム溶液を少量ずつ滴下し過レニウム酸テトラフェニルアルソニウム $\text{Ph}_4\text{AsReO}_4$ を沈殿させる。試薬をやや過剰に加え、1 昼夜放置後沈殿をグラスフィルター (No. 4) で集め、水でよく洗ってから 110°C で恒量になるまで乾燥してレニウムを重量法で定量した。

2.3.2 ヒ素の分析操作: 試料をケールダールフラスコ中で硫酸および硝酸と熱して分解し、水でうすめて 200 ml とする。5% 硝酸銀溶液をやや過剰に加えたのち 10% 水酸化ナトリウム溶液でヒ酸銀の沈殿が生ずるまで中和する。これにちょうどヒ酸銀の沈殿が消えるまで希硝酸 (1+3) を加えたのち 20 ml の酢酸アンモニウム飽和溶液を加え、しばらくあたためて沈殿を熟成させる。冷却後口紙で沈殿をろ別し、水で洗ったのち漏斗下にもとのビーカーを受け、20 ml の希硝酸 (1+2) を滴下して沈殿を溶解し、水で洗ったのちろ液に硫酸鉄 (Ⅲ) 溶液 2 ml を加え、あらかじめ銀で標定してあるチオシアン酸アンモニウム標準溶液で滴定し、ヒ素の含有量を算出した。

2.3.3 炭水素および窒素の分析操作: 炭水素および窒素の分析は有機元素分析法によった。

2.3.4 分析結果: 以上の操作によって得られた分析結果を表 1 および表 2 に示す。

3 結果および考察

3.1 錯塩の組成およびレニウムの原子価

緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩はヒ素、レニウムおよびイオウの原子比が 2 : 1 : 5 で、文献^{3,11,12)}からレニウムの原子価は 5 価であり、またレニウム (V) の塩素錯塩であるオクソペンタクロルレニウム (V) 酸カリウム $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5]$ ^{3,11)} に対応す

表 1 オクソチオシアナトレニウム錯基テトラフェニルアルソニウム塩の組成

		Re	S	As	N	C	H	O	計
緑黄色錯塩 (Ph_4As) ₂ [$\text{ReO}(\text{CNS})_3$]	実測値 (%)	14.46	12.57	11.73	5.53	50.85	3.52	—	98.66
	計算値 (%)	14.80	12.73	11.90	5.56	50.56	3.18	1.27	100.00
橙赤色錯塩 (Ph_4As) ₃ [$\text{Re}_2\text{O}_2(\text{CNS})_6$]	実測値 (%)	18.35	12.64	11.12	6.02	47.52	3.54	—	99.19
	計算値 (%)	18.45	12.71	11.13	5.55	47.59	3.00	1.59	100.02

15) R. L. Shriner, C. N. Wolf, in Cope, A. C., Editor, "Organic Syntheses 30" John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London (1950) p. 95.

16) W. F. Jakob, B. Jozowska-Trzebiatowska, *Ber.* **88**, 461 (1933); *Z. anorg. Chem.* **214**, 337 (1933).

表 2 エーテルに抽出される橙赤色錯化合物の組成

	Re	SCN	S
実 測 値 ^{a)} (%)	41.7	52.2	—
実 測 値 (%)	42.41	—	29.53
計 算 値 (%)	42.71	53.29	29.42

注 a) Druce の結果⁴⁾.計算値は $H_3[Re_2O_2(SCN)_8]$ を想定したもの。

るオクソチオシアナト錯塩と考えられるので、オクソペンタチオシアナトレニウム(V)酸テトラフェニルアルソニウム $(Ph_4As)_2[ReO(SCN)_5]$ を想定し、実測値と計算値を比較し、表1のようによく一致した値を得ることができた。

橙赤色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩については、ヒ素、レニウムおよびイオウの比は3:2:8となる。また Noddack⁴⁾ や Druce⁴⁾ の実験を著者が追試した結果は表2のとおりである。Tribalat の実験結果⁵⁾ では生成物は4価および5価のレニウムを含むことが示されているので $(Ph_4As)_3[Re_2O_2(SCN)_8]$ なる式を想定して計算値と実験値を比較してよく一致した値を得ることができた。したがってエーテルに抽出される橙赤色錯化合物は、この錯基のエーテルオキシニウム塩あるいはこの錯基の遊離の酸 $H_3[Re_2O_2(SCN)_8]$ と考えられ、Druce が分析したものはこの遊離の酸であったと思われる。

この橙赤色錯基のそれぞれのレニウムは6配位であるとするれば原子価の異なるレニウムが二つの酸素原子によって連絡される複核錯基、オクタチオシアナトジ-μ-オクスレニウム(IV)レニウム(V)錯基

で示すことができ、このレニウムの電子は二つの酸素の橋によって共鳴し、安定な錯体をつくっていると考えられるが、これらのことは今後の研究で解明していきたい。

3.2 錯基の生成反応

以上の結果から、過レニウム酸イオンとしての7価のレニウムが、チオシアナ酸イオンの存在でズズ(II)によってレニウム(V)に還元されてできる緑黄色錯化合物は $[ReO(SCN)_5]^{2-}$ であり、さらに還元されてできる橙赤色錯化合物は $[Re_2O_2(SCN)_8]^{3-}$ であると考えられるので、比色分析に應用されている橙赤色錯体の生成反応はつきの2段の反応であると思われる。

Crouthamel¹⁷⁾ は塩酸または硫酸酸性で橙赤色錯化合物の生成を測定し、硫酸酸性でアセトンに添加することによって緑黄色錯化合物と橙赤色錯化合物が同時に生成するのを妨げ得るため、まず緑黄色錯化合物ができ、さらに還元が進んで橙赤色錯化合物になるのを観察している。著者はアセトンに添加しなくとも過塩素酸あるいは硫酸の1N以下の溶液中で、大過剰のスズ(II)を添加した場合でも、まず緑黄色錯化合物が生成し、さらに橙赤色錯化合物になる Crouthamel の示した図と同様の吸収曲線の変化を見ることができた。

3.3 吸収曲線

緑黄色錯基および橙赤色錯基の遊離の酸の水溶液の吸収曲線を図1に示す。前者は $350 m\mu$ ($\nu = 85.8 \times 10^{13}/sec$) に吸収極大が見られ、 $350 m\mu$ におけるモル吸光係数 ϵ は約 2.3×10^4 であった。後者は $430 m\mu$ ($\nu = 69.8 \times 10^{13}/sec$) および $258 m\mu$ ($\nu = 116 \times 10^{13}/sec$) に吸収極大があり、 $430 m\mu$ におけるモル吸光係数 ϵ は約 4.8×10^4 であった。またこれらの錯基のテトラフェニルアルソニウム塩のアセトン溶液の吸収曲線を図2に示す。緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩は $370 m\mu$ ($\nu = 8.11 \times 10^{13}/sec$) および $940 m\mu$ ($\nu = 32.0 \times 10^{13}/sec$) に吸収の極大が認められ、 $370 m\mu$ におけるモル吸光係数 ϵ は 2.28×10^4 であった。また橙赤色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩は $430 m\mu$ に吸収極大があり、 $380 m\mu$ ($\nu = 79 \times 10^{13}/sec$) 付近および $480 m\mu$ ($\nu = 62.5 \times 10^{13}/sec$) 付近に吸収の肩がみられ、また $750 m\mu$ ($\nu = 40 \times 10^{13}/sec$) に小さな吸収極大が認められた。緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩は遊離の酸の水溶液とくらべて $350 m\mu$ の吸収極大が $370 m\mu$ へと長波長側へシフトしているが、橙赤色錯化合物では、ともに $430 m\mu$ に吸収極大があり、吸収極大のシフトは認められなかった。

1: $H_2[ReO(SCN)_5]$
2: $H_3[Re_2O_2(SCN)_8]$
水溶液として測定

図1 吸収曲線

1: $(Ph_4As)_2[ReO(SCN)_5]$
2: $(Ph_4As)_3[Re_2O_2(SCN)_8]$
アセトン溶液として測定

図2 吸収曲線

3.4 その他

これらの錯基のテトラフェニルアルソニウム塩のアセトンおよびアセトン-水混合溶媒への溶解度を表 3 に示す。

表 3 オクソチオシアナトレンニウム錯基テトラフェニルアルソニウム塩のアセトンおよびアセトン-水混合溶媒への溶解度(単位: g)

	温度 (°C)	アセトン (%) (v/v)		100	75	66.7	50
緑黄色錯塩 (Ph ₄ As) ₂ [ReO(SCN) ₅]	50	5.3	0.51	0.33	0.07		
	20	5.3	0.46	0.31	0.04		
	0	5.3	0.46	0.20	0.04		
橙赤色錯塩 (Ph ₄ As) ₃ [Re ₂ O ₂ (SCN) ₈]	50	11.2	1.07	0.81	0.09		
	20	10.9	0.72	0.72	0.04		
	0	9.8	0.79	0.72	0.03		

生成物の精製は温度による溶解度の差が小さいため、温度差による再結晶は困難であり、水を混合することにより溶解度が急激に減少することからこれらの錯塩をアセトンに溶解し、水を少量ずつ加えて再沈殿する方法によった。

これらの錯塩はまたともにピリジンおよびメチルエチルケトンに少量ずつ溶ける。

結晶の比重は緑黄色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩では 1.54 であり、橙赤色錯基のテトラフェニルアルソニウム塩では 1.58 であった。

終りに本研究に対して御助言と御援助を賜った当所青木文雄部長、小島益生博士、ならびに杉田平助技官に深く感謝の意を表する。

(1963 年 4 月, 日本化学会第 16 年会講演)

原子吸光分光分析法における有機溶媒効果

(昭和 40 年 4 月 22 日受理)

厚 谷 郁 夫†

原子吸光分光分析法において、水溶液試料に有機溶媒を添加したとき水溶液の場合にくらべ試料溶液吸上げ量は減少しアトマイザー室からの噴霧量は減少するか、あるいは同程度であるにもかかわらず感度は増大する。そこで単位時間あたりの試料溶液吸上げ量とアトマイザーからの噴霧量を測定して比噴霧効率を求め、原子吸光分光分析法における有機溶媒効果はおもに噴霧される霧の微粒子化、およびそれとともなう炎中での気化励起過程の促進であることを明らかにした。また非混合有機溶媒についてはメチルイソブチルケトン溶媒を使用して検討し、二、三の知見を得た。

1 緒 言

炎光分析法において簡単に感度を増大させる方法としてはじめて有機溶媒を使用したのは Dean, Lady¹⁾ であった。その後炎光分析法における有機溶媒効果についての検討は多数報告され有機溶媒抽出、有機溶媒添加による感度増大は実際の分析に非常に多く利用されている。一方原子吸光分光分析法において最初に有機溶媒効果について報告したのは Robinson²⁾ であった。また Allan³⁾ は有機溶媒の効果について水との混合溶媒と非混合溶媒とにわけて検討し、おもに非混合溶媒を使用した場合の感度増大の機構について報告した。

本研究においては混合溶媒、すなわちメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、アセトン、酢酸メチルなどを添加した場合についての有機溶媒効果およびその機構について検討した。また非混合溶媒としてはメチルイソブチルケトンを使用した場合についても二、三の知見を得たので報告する。

2 実験および結果

2.1 試 薬

鉄標準溶液: 電解鉄(99.9%)を塩酸および少量の硝酸を添加して溶解し、蒸発乾固したのち、少量の硝酸を添加して蒸留水で希釈して 10 mg/ml の溶液を調製し、これを希釈して使用した。

マグネシウム標準溶液: 金属マグネシウム(99.9%)を塩酸で溶解し、蒸発乾固したのち、蒸留水で溶解してマグネシウム 1 mg/ml の溶液を調製し、これを希釈して使用した。

メチルイソブチルケトン(MIBK): 特級品を 7 N 塩酸とふりまぜて放置して分離し、前もって塩酸を飽和した MIBK を使用した。

2.2 装 置

日立分光光度計 EPU-2A 型および原子吸光付属装置 RA-1 型を使用した。炎は空気-アセチレン炎を用い、光源は鉄およびマグネシウムの hollow cathode lamp を使用した。バーナーはガス噴出孔の長さ 7 cm の水冷付魚尾型バーナーを使用した。

3 実験および結果

3.1 各種有機溶媒の添加による感度増大

鉄標準硝酸溶液(Fe 20 μg/ml)およびマグネシウム標準水溶液(Mg 2 μg/ml)にメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-および *iso*-プロピルアルコール、アセトン、酢酸メチルをそれぞれ 30% および 60%(v/v)の濃度になるように添加して噴霧し吸光度を測定した。ただし酢酸メチルを添加する場合は溶解度(20°C で 33%)が小さいので酢酸を添加して混合した。酢酸の濃度は 10%(v/v)となるように添加した。

測定条件は表 1 にしたがう、アセチレン圧は有機溶媒の種類および濃度によって 0.3~0.5 kg/cm² の範囲で変化させ、炎がもっとも安定し完全に燃焼する圧とした。この条件で測定した各種有機溶媒を添加した場合の吸光度の測定結果を表 2 に示す。表 2 か

† Ikuro ATSUYA 東北大学金属材料研究所, 仙台市片平丁

1) J. A. Dean, J. H. Lady, *Anal. Chem.* **27**, 1533(1955).

2) J. W. Robinson, *Anal. Chim. Acta* **23**, 479(1960).

3) J. E. Allen, *Spectrochim. Acta* **17**, 469(1961).