

報 文

亜硝酸ナトリウムを用いるチオ尿素の間接吸光光度定量法

林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭 昭二, 柳井富美子*

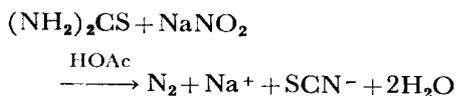
(1977年2月24日受理)

酢酸酸性溶液中でチオ尿素を亜硝酸ナトリウムと反応させ、生じたチオシアン酸イオンを鉄(III)イオンで発色させるチオ尿素の間接吸光光度定量法について検討した。適切な定量操作は次のとおりである。適量のチオ尿素を含む試料溶液を試験管に採り、 0.2 mol dm^{-3} の亜硝酸ナトリウム溶液 2 cm^3 及び氷酢酸 0.6 cm^3 を加え、水で全容を 5 cm^3 とする。溶液を沸騰点近くで1分間加熱する。室温まで放冷後、この溶液をメスシリンダーに移し、 2 N 硫酸酸性の 0.2 mol dm^{-3} 鉄(III)イオン溶液 10 cm^3 を加え、最後に水で全容を 25 cm^3 にする。発色後50分以内に空試験液を対照にして、波長 450 nm での吸光度を測定する。本法により $(7\sim 390) \mu\text{g}$ 量のチオ尿素が定量できる。 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及び SO_3^{2-} は負の誤差を、又、 Co^{2+} 及び $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は正の誤差を与える。

1 緒 言

チオ尿素の定量法には、チオ尿素の還元性を利用した滴定法が多い。例えば、ヨウ素¹⁾、亜セレン酸²⁾をはじめ重クロム酸カリウム³⁾、マンガン(III)⁴⁾、あるいはタリウム(III)⁵⁾を用いる酸化還元滴定法などがある。又、臭素酸カリウム⁶⁾、 $[\text{Ce}(\text{en})_2]^{4+}$ ⁷⁾、あるいは銀⁸⁾による電位差滴定法、銀を用いる電量滴定法⁹⁾¹⁰⁾、水銀(II)¹¹⁾、ヨードシアン及びプロモシアン¹²⁾、銀¹³⁾¹⁴⁾を用いる電流滴定法もある。更に、吸光光度定量法では直接チオ尿素の光吸収を利用する方法^{15)~17)}や銅錯体にして定量する方法¹⁸⁾などがある。これらの吸光光度定量法はいずれも紫外部の吸収を利用するものであり、共存物の影響を受けやすい。

一方、酢酸酸性溶液中でチオ尿素は亜硝酸ナトリウムと次のように反応することが知られており、又、それを利用した亜硝酸イオンの定性分析法も報告されている¹⁹⁾。



そこで、過剰の亜硝酸ナトリウム存在下で上記の反応を行わせ、生成したチオシアン酸イオンを鉄(III)イオンを用いて吸光光度定量することにより、チオ尿素を間

接的に定量する方法を検討した。種々の条件を調べた結果、最適条件下で $(7\sim 390) \mu\text{g}$ 量のチオ尿素を精度よく定量できることが分かったので以下報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

チオ尿素標準溶液：試薬特級チオ尿素を蒸留水に溶解し、その濃度をヨウ素滴定法で標定した ($2.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)。この溶液を貯蔵液とし、使用に際してはそれを蒸留水で適当に希釈して用いた。

チオシアン酸カリウム標準溶液：試薬特級チオシアン酸カリウムを蒸留水に溶解し、その濃度は Volhard 法で標定した ($0.119 \text{ mol dm}^{-3}$)。使用に際してはこの溶液を蒸留水で適当に希釈して用いた。

鉄(III)イオン溶液：試薬特級硫酸第二鉄アンモニウムの適当量をひょう取し、最終濃度が 0.2 mol dm^{-3} になるよう 2 N 硫酸溶液に溶解し、調製した。

試薬はすべて市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

吸収スペクトル及び吸光度の測定には、 1 cm 石英セル付き島津 UV-200 形ダブルビーム分光光度計を用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 チオシアン酸イオンの発色に及ぼす諸因子の検討

本法はチオ尿素と亜硝酸ナトリウムとの反応生成物で

* 山口大学文理学部：山口県山口市吉田 1677-1

あるチオシアン酸イオンを鉄(III)イオンで発色させる方法であるから、まず、鉄(III)イオンでチオシアン酸イオンを発色させる際の最適条件を検討した。

3.1.1 鉄(III)イオン濃度 最終濃度が $8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ になるようにチオシアン酸カリウム標準溶液を 25 cm^3 容共せん付きメスシリンダーに採り、次に最終濃度が 0.8 N になるよう硫酸溶液を加える。これに最終濃度が $(8 \times 10^{-4} \sim 0.12) \text{ mol dm}^{-3}$ の各種濃度になるように鉄(III)イオン溶液を加える。最後に蒸留水で全容を 25 cm^3 とする。空試験液を対照にしたこれら試料溶液の吸収スペクトルは、いずれも波長 450 nm に吸収極大を示した。又、 450 nm における吸光度と鉄(III)イオン濃度との関係は Fig. 1 に示すとおりである。なお、吸光度の測定は試料溶液調製 20 分後に行った。

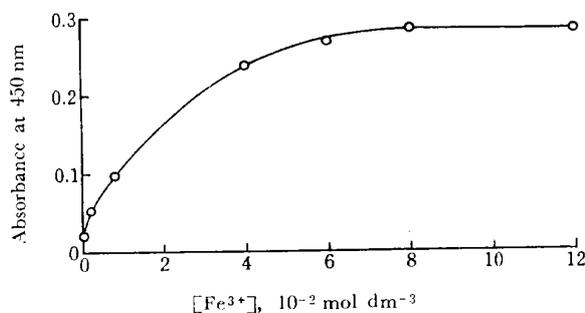


Fig. 1 Effect of $[\text{Fe}^{3+}]$ on the absorbance
 $[\text{KSCN}] : 8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] : 0.8 \text{ N}$;
 Standing time : 20 min; Ref. : Reagent blank

鉄(III)イオンが $8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で最大かつ一定の吸光度が得られることが Fig. 1 から分かる。

一般に、チオシアン酸イオン過剰での鉄(III)-チオシアン酸錯体の呈色にはかなりの退色現象がみられるが、本実験では呈色は比較的安定であり、発色後 50 分以上経過してから徐々に退色してくる。このことは、吸収極大波長が 450 nm であること、大過剰の鉄(III)イオンが存在することなどから 1:1 錯体が生成しているためと考えられる。このことは鉄(III)-チオシアン酸錯体の生成定数からも裏付けられる。

3.1.2 酢酸濃度 チオ尿素と亜硝酸ナトリウムとの反応を酢酸酸性溶液中で行わせるため、チオシアン酸イオンの鉄(III)イオンによる発色の際に酢酸が共存することになる。そこで、共存する酢酸濃度の吸光度に対する影響を調べた。結果を Fig. 2 に示す。

酢酸の最終濃度が $(0.1 \sim 0.6) \text{ mol dm}^{-3}$ の間で一定の吸光度を示した。しかし、酢酸濃度が 1.2 mol dm^{-3} の点では吸光度が増加しており、しかもその溶液の色調

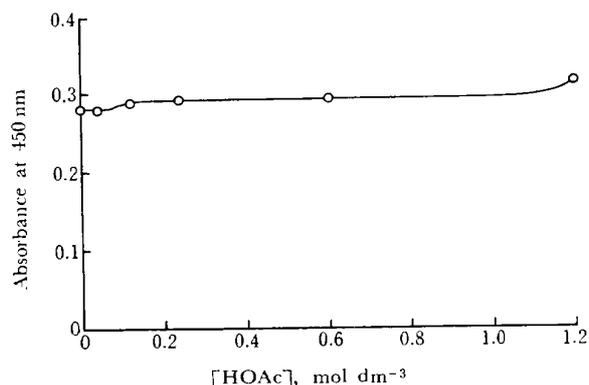


Fig. 2 Effect of $[\text{HOAc}]$ on the absorbance
 $[\text{KSCN}] : 8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Fe}^{3+}] : 8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] : 0.8 \text{ N}$; Ref. : Reagent blank

は他の場合とは異なり 430 nm に吸収極大を示した。これは酢酸イオンが一部配位した鉄錯体の生成によるものと考えられる。

3.1.3 チオ尿素及び亜硝酸ナトリウム 上記条件における鉄-チオシアン酸錯体の吸光度に及ぼすチオ尿素又は亜硝酸ナトリウムの共存の影響について調べたところ、 $6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ までのチオ尿素及び $2.6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までの亜硝酸ナトリウムの共存は吸光度に変化を与えなかった。従って、未反応のチオ尿素や亜硝酸イオンは鉄-チオシアン酸錯体の吸光度に影響を与えないことが確かめられた。

3.1.4 チオシアン酸カリウム濃度 最終の硫酸濃度が 0.8 N 、鉄イオン濃度が $8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ になるようにそれぞれを加え、共存するチオシアン酸イオンの濃度を変えて 450 nm における吸光度を調べたところ、少なくとも、チオシアン酸カリウム濃度が $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ から $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲では、吸光度とチオシアン酸イオン濃度との間により比例関係が見られた。

3.2 チオ尿素と亜硝酸ナトリウムとの反応に及ぼす諸因子の検討

3.2.1 亜硝酸ナトリウム濃度 チオ尿素 $170 \mu\text{g}$ を含む溶液を試験管に採り、氷酢酸 0.6 cm^3 と $(8.7 \times 10^{-3} \sim 0.13) \text{ mol dm}^{-3}$ の間の各種濃度になるよう亜硝酸ナトリウム溶液を加えた後、蒸留水で全容を 5 cm^3 にする。反応を促進させるため、直火で沸騰点近くで溶液を 1 分間加熱する。室温まで放冷した後、溶液をメスシリンダーに移し、 2 N 硫酸酸性の 0.2 mol dm^{-3} 鉄(III)イオン溶液 10 cm^3 を加え、蒸留水で全容を 25 cm^3 とする。この溶液の 450 nm における吸光度を空試験液を対照に測定する。こうして得られた吸光度と亜硝酸ナト

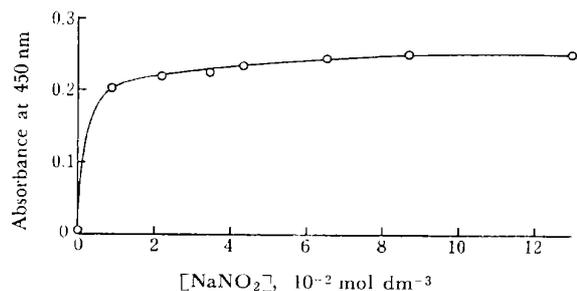


Fig. 3 Effect of $[\text{NaNO}_2]$ on the formation of SCN^- ion

Amount of thiourea: $170 \mu\text{g}$; $[\text{HOAc}]$: 1.8 mol dm^{-3} ; Heating time: 1 min

リウム濃度との関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から、亜硝酸ナトリウム濃度は $8.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上が最適であることが分かる。なお、溶液の加熱時間は 30 秒間から 3 分間ぐらいが適当であった。

3.2.2 酢酸濃度 チオ尿素量 $170 \mu\text{g}$ 、亜硝酸ナトリウム濃度 $8.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ で酢酸濃度のみを $(0.02 \sim 4.5) \text{ mol dm}^{-3}$ の間で変化させたときの吸光度への影響を調べた (Fig. 4)。

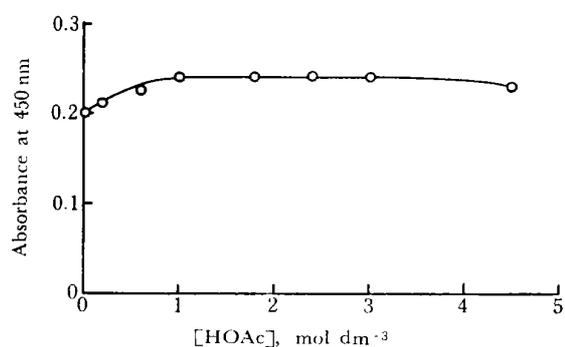


Fig. 4 Effect of $[\text{HOAc}]$ on the formation of SCN^- ion

Amount of thiourea: $170 \mu\text{g}$; $[\text{NaNO}_2]$: $8.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; Heating time: 1 min

その結果、 $(1 \sim 3) \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸酸性溶液中で反応させるのが最もよいことが分かった。なお、 4.5 mol dm^{-3} の酢酸濃度では、吸収スペクトルの極大波長が 430 nm に移動し、かつ、吸光度が減少する。これは、酢酸濃度が高いとチオ尿素と亜硝酸ナトリウムからチオシアン酸イオンを生成する反応が阻害され、かつ、酢酸イオンを含む鉄(III)錯体が生成するためと思われる。

3.3 定量操作及び検量線

以上の検討結果より、適切な定量操作は次のようになる。

適量のチオ尿素を含む試料溶液を試験管に採り、 0.2 mol dm^{-3} の亜硝酸ナトリウム溶液 2 cm^3 及び氷酢酸 0.6 cm^3 を加え、蒸留水で全容を 5 cm^3 とする。溶液を沸騰点近くで 1 分間加熱する。室温まで放冷後、この溶液を 25 cm^3 容メスシリンダーに移し、 2 N 硫酸酸性の 0.2 mol dm^{-3} 硫酸第二鉄アンモニウム溶液 10 cm^3 を加える。最後に蒸留水で全容を 25 cm^3 にする。発色後 50 分以内に、空試験液を対照にして、波長 450 nm における吸光度を測定する。

このような定量操作により検量線を作成したところ、少なくともチオ尿素量 $(7 \sim 390) \mu\text{g}$ の範囲内で原点を通るよい直線となった。なお、このときの吸光度はチオ尿

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added as	Added amount (mg)	Absorbance	
—	—	—	0.254	0.247
K^+	KNO_3	46	0.252	0.247
NH_4^+	NH_4Cl	31	0.252	0.254
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30	0.248	0.248
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	26	0.240	0.244
		2.6	0.250	0.247
Mg^{2+}	MgSO_4	23	0.240	0.241
		2.3	0.253	0.253
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.5	0.245	0.241
		0.35	0.249	0.248
Al^{3+}	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1.2	0.240	0.241
		0.12	0.249	0.250
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	31	0.160	0.163
		0.031	0.249	0.251
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	2.1	0.074	0.072
		0.21	0.249	0.250
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	24	0.264	0.264
		2.4	0.262	0.262
		0.24	0.259	0.258
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	5.4	0.004	0.004
		0.054	0.249	0.252
NO_3^-	KNO_3	87	0.247	0.250
Cl^-	NaCl	73	0.252	0.248
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	60	0.245	0.246
ClO_4^-	NaClO_4	97	0.242	0.242
		9.7	0.246	
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	84	0.220	
		8.4	0.253	0.251
Br^-	KBr	79	0.305	0.307
		7.9	0.250	0.248
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	68	0.233	0.235
		6.8	0.242	0.256
CN^-	KCN	48	0.243	0.245
		4.8	0.251	0.253
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	20	0.499	0.499
		0.20	0.247	0.252
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3.3	0.216	
		0.33	0.251	0.237
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	76	0.160	0.165
		7.6	0.233	0.230
		0.76	0.236	0.235
		0.076	0.249	0.251

Amount of thiourea: $170 \mu\text{g}$

素の93%がチオシアン酸イオンになったことに相当し、反応は定量的であるとはいえない。しかし、繰り返し測定は(2~3)%の誤差内で一致し、本法は十分にチオ尿素の定量に用いることができる。

3.4 妨害物質

共存イオンの影響について調べた結果を Table 1 にまとめて示す。

K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} 及び Al^{3+} の mg 量の共存は吸光度に影響を与えない。 Cd^{2+} , Cu^{2+} 及び Bi^{3+} は負の誤差を与える。これらのイオンはチオ尿素と安定な錯体を形成し^{19)~21)}, その結果、チオ尿素と亜硝酸ナトリウムとの反応が妨害されるためであると考えられる。又、 Co^{2+} は正の誤差を与えるが、これはコバルトイオン自身による吸収が重なるためである。

NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} , Br^- , CO_3^{2-} 及び CN^- の mg 量の共存は影響を与えない。シュウ酸イオンは正誤差、チオ硫酸イオン及び亜硫酸イオンは負誤差を与える。チオ硫酸イオン及び亜硫酸イオンは亜硝酸イオンと反応することが知られているが、それだけで妨害作用を十分に説明することはできない。これらのイオンの妨害作用については更に検討する予定である。

4 結 語

酢酸酸性溶液中でチオ尿素は亜硝酸ナトリウムと反応してチオシアン酸イオンを生ずる。又、チオシアン酸イオンは鉄(III)イオンを用いて吸光光度定量することが可能である。そこで、この二つを組み合わせたチオ尿素の間接吸光光度定量法について種々の条件を検討した。その結果、最適条件下で(7~390) μg 量のチオ尿素が定量できることが分かった。

本法は、操作が簡便で、所要時間が短く、かつ、共存物質の影響を比較的受けにくいといえる。本法は微量チオ尿素の定量に十分応用できるものと考えられるが、チオシアン酸イオンの定量法を改善することにより更に微量のチオ尿素も定量可能となろう。

文 献

- 1) J. E. Reynolds, E. A. Werner: *J. Chem. Soc.*, **83**, 6 (1903).
- 2) A. E. A. Werner: *Analyst*, **65**, 286 (1940).
- 3) V. R. S. Rao: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **189**, 249 (1970).
- 4) B. C. Verma, S. Kumar: *ibid.*, **267**, 44 (1973).
- 5) P. D. Sharma, Y. K. Gupta: *Talanta*, **21**, 168 (1974).

- 6) B. Singh, B. C. Verma, M. S. Saran: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 43 (1965).
- 7) B. Singh, B. C. Verma: *Mikrochim. Acta*, **1974**, 123.
- 8) M. K. Papay, K. Toth, E. Pungor: *Anal. Chim. Acta*, **56**, 291 (1971).
- 9) M. Nakanishi, H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **26**, 394 (1953).
- 10) J. H. Ladenson, W. C. Purdy: *Anal. Chim. Acta*, **57**, 465 (1971).
- 11) A. I. Petukhova, V. F. Toropova: *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **13**, 1101 (1970). (CA, **74**, 9304).
- 12) R. C. Paul, R. K. Chauhan, R. Parkash: *Curr. Sci.*, **42**, 501 (1973). (CA, **79**, 73346).
- 13) 池田早苗, 平田純子: 日化, **91**, 860 (1970).
- 14) 池田早苗, 佐竹 弘: 本誌, **22**, 107 (1973).
- 15) S. T. Talreja, P. M. Oza, P. S. Rao: *Anal. Chim. Acta*, **36**, 238 (1966).
- 16) Yu. I. Mushkin: *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **1969**, 103. (CA, **73**, 52119).
- 17) R. J. Blagrove, L. C. Gruen: *Mikrochim. Acta*, **1971**, 639.
- 18) R. D. Tiwari, U. C. Pande: *ibid.*, **1970**, 478.
- 19) T. J. Lane, J. A. Ryan, E. F. Britten: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 315 (1958).
- 20) E. I. Onstott, H. A. Laitinen: *ibid.*, **72**, 4724 (1950).
- 21) O. S. Fedorova: *Zh. Obshch. Khim.*, **24**, 62 (1954). (CA, **48**, 12579).

☆

Indirect spectrophotometric determination of thiourea with sodium nitrite. Kenjiro HAYASHI, Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA and Fumiko YANAI (Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi)

Thiourea reacts with sodium nitrite to form thiocyanate ion in acetic acid solution according to the following equation, $(NH_2)_2CS + NaNO_2 \rightarrow N_2 + SCN^- + Na^+ + 2H_2O$. Thiocyanate ion reacts with a large excess of iron(III) ion, forming a red colour which can be determined spectrophotometrically. By combining these two reactions, a method for the determination of thiourea was devised which seems to have a number of advantages over former methods. The recommended procedure in this method is as follows. Take a sample solution containing the proper amount of thiourea to a test tube. Add 2 cm³ of 0.2 mol dm⁻³ sodium nitrite solution and 0.6 cm³ of glacial acetic acid. Dilute the total volume to 5 cm³ with water. Heat this mixture for 1 minute at near the boiling point. After cooling to the room temperature, transfer the solution to a measuring cylinder. Add 10 cm³ of 0.2 mol dm⁻³ ammonium ferric sulfate solution containing 2 N sulfuric acid. Make up the total volume to 25 cm³ with water. Within 50 minutes after coloration, measure the absorbance at the wavelength of 450 nm against the reagent blank solution. A linear relationship between the taken amount of thiourea and the absorbance was obtained in the range of (7~390) μg of thiourea. The ions which are allowed to coexist up to several mil-

ligrams, are potassium, ammonium, calcium, magnesium, zinc, iron, aluminum, nitrite, chloride, sulfate, perchlorate, phosphate, bromide, carbonate, and cyanide. Cobalt and oxalate ions cause positive error. Cadmium, copper, bismuth, thiosulfate, and sulfite ions do negative one. This method is rapid, simple, and sensitive one.

(Received Feb. 24, 1977)

Keywords

Indirect spectrophotometry

Sodium nitrite

Thiourea

クロロホスホナゾ III を用いるジルコニウムの抽出光度定量法

山本 忠史, 武藤 博, 加藤 義春*

(1977 年 3 月 7 日受理)

ジルコニウムのクロロホスホナゾ III 錯体を 3-メチル-1-ブタノールによって液液抽出し, ジルコニウムを吸光光度定量する方法について検討した. 2 M 塩酸溶液から有機相に抽出された錯体の吸収極大は 675nm にあり, 見掛けのモル吸光係数は $21.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ である. 錯体の吸光度は少なくとも 2 時間は安定である. 抽出率は ^{95}Zr トレーサー実験で確かめたところ 98% であった. アルミニウム, カルシウム, クロム(III), 鉄(III), モリブデン(VI), ニッケルはジルコニウムの 1000 倍量の共存が許容される. トリウム, ウラン(VI), ランタノイドは妨害する. 硝酸, 硫酸イオンは影響しない. ニッケル基合金中のジルコニウム {含有率 (0.08~0.1)%} の分析に適用した. 本法は感度が高く, 操作は簡単である.

1 緒 言

ジルコニウムの吸光光度定量のための発色試薬としては, アルセナゾ III¹⁾, ケルセチン²⁾, キシレノールオレンジ³⁾, その他⁴⁾ が知られている. その中ではアルセナゾ III が最も感度が高く, モル吸光係数は 12×10^4 と報告されている. クロロホスホナゾ III, 2,7-ビス(4-クロロ-2-ホスホノベンゼンアゾ)-1,8-ジヒドロオキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸はアルセナゾ III と類似の化合物であり, これまでにも多くの元素の定量⁵⁾ に用いられたが, ジルコニウムの定量についての報告は Fadeeva ら⁶⁾ によるもののみである. その報告によればジルコニウムの定量条件として 2 M 塩酸酸性が最適であり, その場合の吸収極大波長は 690nm, モル吸光係数は $3.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ である.

著者の一人は, 先にトリウム⁷⁾ 及びウラン(IV)⁸⁾ のクロロホスホナゾ III 錯体が 3-メチル-1-ブタノールに

抽出されることを見だし, 抽出光度定量法として報告した. 又, 竹田津ら⁹⁾ は同試薬によるランタノイドの抽出光度定量法の研究を行っている. クロロホスホナゾ III 錯体を有機溶媒に抽出した場合の特長としては, 水相中での発色と比べて吸収極大波長が短波長側にシフトしモル吸光係数が (2~3) 倍程度高いことが挙げられる.

本報告はジルコニウムの抽出光度定量法について検討したものである. モル吸光係数が $21.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ を示す高感度で, 選択性の点でも優れたジルコニウムの定量法を確立した. ニッケル基合金の分析に適用した結果とともに報告する.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ジルコニウム標準溶液: オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0.353 g を 2 M 塩酸 100 ml に溶解し, その一部を採り, キシレノールオレンジを指示薬とする EDTA 滴定法¹⁰⁾ によって標定した. この溶液 (1mg Zr/ml) を, 目的に応じて 1 M 塩酸により希釈して用いた.

* 日本原子力研究所東海研究所: 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4