

# 鉛(II)-エチルキサントゲン酸錯体とのイオン交換による 銀(I)と銅(II)の抽出滴定

佐々木 与志実\*

(1977年10月24日受理)

鉛(II)のエチルキサントゲン酸錯体  $\{Pb(EtX)_2\}$  と略記) を作成し、これのクロロホルム溶液を滴定剤とする銀(I)と銅(II)の抽出滴定法を作成した。

銀(I)  $\{0.2\sim 8.8\text{mg}\}$  と銅(II)  $\{(0.1\sim 2.2\text{mg})\}$  を含む水溶液を分液漏斗に採り、酢酸塩緩衝溶液を加えて pH を 3~5 にする。滴定剤を加えて振り混ぜ、有機相を捨てる。この操作を、有機相が黄白色  $\{Ag(EtX)\}$  の色 から、かっ色  $\{Cu(EtX)_2\}$  になるまで繰り返す {銀(I)の終点}。更に抽出滴定を続け、かっ色から無色  $\{Pb(EtX)_2\}$  になるまで繰り返す {銅(II)の終点}。初めの振り混ぜで抽出定数の大きい銀(I)が鉛(II)と交換抽出され、次に銅(II)が鉛(II)と交換抽出される。

銀ろう及び合金中の銀と銅を本法で定量できた。

## 1 緒言

滴定法は、比色法や原子吸光法などに比べ高価な装置を必要とせず、かつ正確な値が出せる。銀(I)の滴定法として多用されている沈殿滴定は、滴定剤の濃度が  $10^{-1}\text{mol dm}^{-3}$ 、銅(II)の EDTA 滴定では  $10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$  がよいとされている。又、ジチゾン抽出滴定では  $(10^{-4}\sim 10^{-5})\text{mol dm}^{-3}$  がよいとされている<sup>1)2)</sup>。しかし、いずれも妨害イオンが多い。これに対し、金属  $M_1$  のジエチルジチオカルバミン酸錯体を溶かした有機溶媒で、水溶液中の他の金属  $M_2$  を交換抽出することについては、多くの報告<sup>3)~15)</sup>がある。この場合、交換抽出される金属  $M_2$  は、 $M_1$  より抽出定数の大きい金属に限られるので選択性が増加する。このことを参考にして、 $Pb(EtX)_2$  のクロロホルム溶液を滴定剤とする銀(I)と銅(II)の抽出滴定を試みた。 $Pb(EtX)_2$  は無色、 $Ag(EtX)$  は黄白色コロイド状、 $Cu(EtX)_2$  はかっ色なので終点を感知できる。この滴定操作中における金属の抽出過程を知るために、黒鉛炉原子吸光分析法を用いて、両相の金属の定量を行い、抽出滴定中の銀(I)と銅(II)の挙動を調べた。又本法を、銀ろう及び合金中の銀と銅の定量に適用してよい結果を得た。

## 2 試薬及び装置

$Pb(EtX)_2$  クロロホルム標準溶液：既報<sup>16)</sup>に準じて調

\* 福井工業高等専門学校：福井県鯖江市下司町

製した。

銀(I)標準溶液：試薬特級硝酸銀(I) 16.99 g を水に溶かして  $1\text{ dm}^3$  とした ( $10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ )。フヤンス法で標定し原液とした。使用に当たっては、硝酸  $2\text{ cm}^3$  と水で 50 倍に希釈して用いた。

銅(II)標準溶液：試薬特級硫酸銅(II)五水和物 2.50 g を  $0.1\text{ mol dm}^{-3}$  硫酸に溶かして  $1\text{ dm}^3$  とした ( $10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ )。EDTA で標定し原液とした。使用に当たっては、水で 10 倍に希釈して用いた。

抽出滴定には、 $10\text{ cm}^3$  のビュレットと  $100\text{ cm}^3$  の分液漏斗を用いた。原子吸光分析には、日本ジャーレル・アッシュ社製、AA-1, MK-II 型及び FLA-10 型、HU-10 型フレームレスアトマイザーにチューブ型黒鉛炉(外径  $0.6\text{ cm}$ 、長さ  $3.0\text{ cm}$ )を接続して用いた。原子吸光分析の実験条件は、次のとおりである。

光源	乾燥	灰化	原子化
328.1nm(銀)	15秒, 200°C	20秒, 300°C	10秒, 1850°C
324.8nm(銅)	15秒, 190°C	30秒, 900°C	10秒, 2200°C
アルゴンガス流量：毎分 $4\text{ dm}^3$ (オート 2)			

## 3 抽出滴定操作

銀(I)  $\{0.2\sim 8.8\text{mg}\}$  と銅(II)  $\{(0.1\sim 2.2\text{mg})\}$  を含む水溶液  $\{(20\sim 40)\text{ cm}^3\}$  を分液漏斗に採り、 $3\text{ mol dm}^{-3}$  酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.0)  $2\text{ cm}^3$  を加える。次に  $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$   $Pb(EtX)_2$  クロロホルム標準溶液  $1\text{ cm}^3$  を加え、1分間振り混ぜて有機相を捨てる。この操作を有機相が、黄白色コロイド状からかっ色になるまで繰り返す。終点近くになると、有機相がかっ色になるが、振り混ぜると消える。この付近から滴下

量を少なくし、最後には、 $0.1\text{ cm}^3$  とクロロホルム  $0.5\text{ cm}^3$  を加えて振り混ぜる。有機相にかっ色が残る所を銀(I)の終点とする。更に抽出滴定を続け、かっ色から無色になる所を銅(II)の終点とする {かっ色になった所から無色になった所までが、銅(II)の滴定値となる}。ただし、分液漏斗内に  $\text{Cu}(\text{EtX})_2$  を含む有機相が残ると、次の滴定剤を加えたとき、かっ色となり、正の誤差を生ずるので、有機相を捨てたあと、クロロホルムのみを加え振り混ぜて捨てる。このときクロロホルム相が、無色であることを確かめてから、次の滴定剤を加える。

#### 4 結果と考察

##### 4.1 銀(I)の抽出滴定

**4.1.1 pH と滴定値** 水相の pH と滴定値の関係を調べ、結果を Fig. 1 に示した。pH 6.0 以上で滴定値が小さくなるのは、銀(I)の水酸化物が沈殿するため、pH 2.0 以下で小さくなるのは、有機相の鉛(II)が、水相中の水素イオンと交換され、 $\text{HEtX}$  が有機相中に存在し<sup>16)</sup>、本来の鉛(II)と銀(I)の交換抽出が行われず、銅(II)が早めに抽出されるためと思われる。この結果より pH を 3~5 で行うことにした。

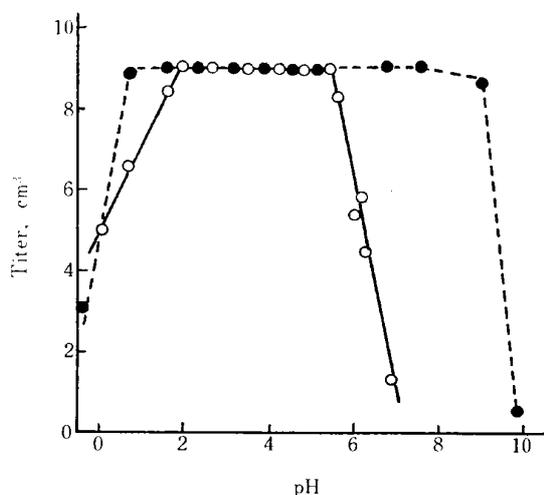


Fig. 1 Effect of pH on the titer of Ag(I) or Cu(II) by the extraction titration with  $1.1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Pb}(\text{EtX})_2\text{-CHCl}_3$

Ag(I) : 2.16 mg; Cu(II) : 0.64 mg; Aqueous phase :  $30\text{ cm}^3$ ; Shaking time : 1 min; —○— Ag(I); - - ● - - Cu(II)

**4.1.2 振り混ぜ時間** 1分間の振り混ぜで十分であった。

**4.1.3 水相の容積** 水相の容積を  $20\text{ cm}^3$  から  $200\text{ cm}^3$  まで変えて検討した結果、この範囲で滴定値に変動がなかった。

**4.1.4 銀(I)の定量と精度** 種々の量の銀(I)を用い、3の操作に従って滴定を行った。Table 1 に示すように満足な結果を得た。銀(I)  $2.16\text{ mg}$  を用い 10 回の繰り返し実験を行った結果、変動係数 (c. v.) は 1.5% であった。

**4.1.5 共存イオンの影響** 銀(I)  $2.16\text{ mg}$  ( $2 \times 10^{-5}\text{ mol}$ ) に Table 2 のイオン  $10^{-4}\text{ mol}$  を共存させ、3の操作に従って実験を行い、滴定値に与える変動率が、 $\pm 1.5\%$  以下のもの (非妨害イオン)、 $\pm (1.5 \sim 10)\%$  のもの (中程度の妨害イオン)、 $\pm 10\%$  以上のもの (強度の妨害イオン) に分けて示した。妨害イオンには、銀(I)及び銅(II)と強く反応するもの、銅(II)より抽出定数の大きいものが含まれる。このうち水銀(II)は、銀(I)に先立って抽出され妨害となる。EDTA は、指示薬としての銅(II)の添加量を、EDTA と当量以上にすることで妨害しなくなる。

Table 1 Recoveries of Ag(I) by this extraction titration method

Taken (mg)	Found (mg)†	c. v. (%)	Error (mg)
0.22	0.23	5.6	+0.01
0.44	0.46	3.1	+0.02
1.08	1.09	2.3	+0.01
2.16	2.16	1.5	0.00
3.24	3.26	1.0	+0.02
4.32	4.35	0.7	+0.03
5.46	5.44	0.4	-0.02
6.48	6.47	0.3	-0.01
8.84	8.82	0.3	-0.02

† The average values of four titrations

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of Ag(I) as shown with the relative error (%) of the measured value of Ag(I)

Below $\pm 1.5\%$	: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{ClO}_4^-$
Between $\pm 1.5\%$ and $\pm 10\%$	: none of ions tested
Above $\pm 10\%$	: $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{WO}_4^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , EDTA

Ag(I) : 2.16 mg ( $2 \times 10^{-5}\text{ mol}$ ); Diverse ion :  $10^{-4}\text{ mol}$

##### 4.2 銅(II)の抽出滴定

**4.2.1 pH と滴定値** 水相の pH と滴定値の関係を調べ Fig. 1 に示した。

**4.2.2 銅(II)の定量と精度** 種々の量の銅(II)を用い、抽出滴定を行った。Table 3 に示すように満足な

Table 3 Recoveries of Cu(II) by this extraction titration method

Taken (mg)	Found (mg)†	c. v. (%)	Error (mg)
0.07	0.08	6.0	+0.01
0.13	0.14	3.2	-0.01
0.32	0.33	2.0	-0.01
0.64	0.64	1.5	0.00
0.95	0.95	1.2	0.00
1.26	1.26	0.7	0.00
1.58	1.56	0.4	-0.02
1.90	1.90	0.3	0.00
2.21	2.19	0.3	-0.02

† The average values of four titrations

結果を得た。銅(II) 0.64mg を用い、10 回の繰り返し実験を行った結果、変動係数 (c. v.) は 1.5% であった。

**4.2.3 共存イオンの影響** 銅(II) 0.63 mg ( $10^{-5}$  mol) に Table 4 のイオン  $10^{-4}$  mol を共存させて抽出滴定を行い、滴定値に与える変動率が、 $\pm 1.5\%$  以下のもの (非妨害イオン)、 $\pm (1.5\sim 10)\%$  のもの (中程度の妨害イオン)、 $\pm 10\%$  以上のもの (強度の妨害イオン) に分けて示した。このうち、水銀(II) と銀(I) は、銅(II) に先立って抽出されるものであり、かっ色になった所から滴定値を読み取れば妨害とならない。又、銀(I) は、塩化物イオンを加え、塩化銀として除くこともできる。

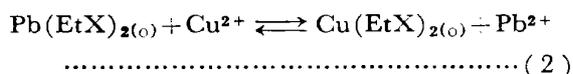
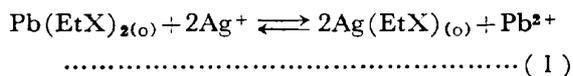
Table 4 Effect of divers ions on the determination of Cu(II) as shown with the relative error (%) of the measured value of Cu(II)

Below $\pm 1.5\%$	: $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $F^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , $ClO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CH_3COO^-$ , $SO_3^{2-}$ , $SCN^-$ , $WO_4^{2-}$ , $Mo_7O_{24}^{6-}$
Between $\pm 1.5\%$ and $\pm 10\%$	: none of ions tested
Above $\pm 10\%$	: $Hg^{2+}$ , $Ag^+$ , $S_2O_3^{2-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$ , $S^{2-}$ , $Fe(CN)_6^{4-}$ , $MnO_4^-$ , $CrO_4^{2-}$ , $Cr_2O_7^{2-}$ , EDTA

Cu(II) : 0.64 mg ( $10^{-5}$  mol); Diverse ions :  $10^{-4}$  mol

### 4.3 黒鉛炉原子吸光分析による検討

本抽出滴定は、式 (1) による銀(I) の交換抽出、及び式 (2) による銅(II) の交換抽出に基づいている。



ここで添え字 (o) は、有機相を示す。本抽出滴定では、式 (1) による銀(I) の交換抽出が完了してから、式 (2) による銅(II) の交換抽出が行われる必要がある。この点を検討した。銀(I) と銅(II) を分液漏斗に採り、

水で全容  $30\text{ cm}^3$  とし、 $Pb(EtX)_2$  クロロホルム標準溶液で抽出滴定を行った。ただし滴定剤を  $1.00\text{ cm}^3$  ずつ加え、1 分間振り混ぜて取り出すことを繰り返した。取り出した有機相を、銀(I) {又は銅(II)} の含有量に応じて、アセトンで 50 倍から 2500 倍に希釈し、その  $5.0 \times 10^{-2}\text{ cm}^3$  を分取して黒鉛炉に注入し、銀(I) {又は銅(II)} を原子吸光分析で定量した。これより、水相の銀(I) {又は銅(II)} を、初めの量との差として求め結果を Fig. 2 に示した。これより銀(I) が交換抽出され

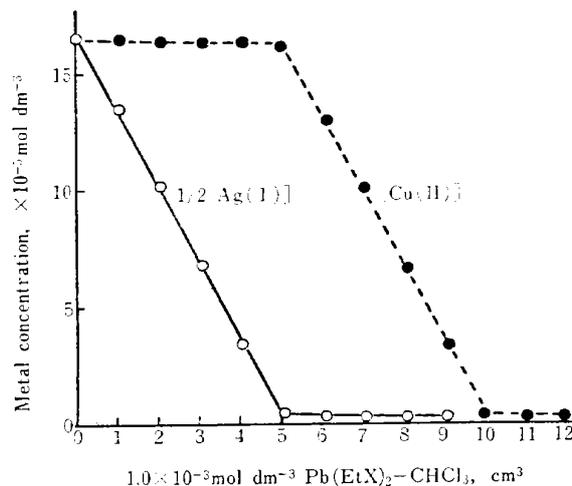


Fig. 2 Concentration change of Ag(I) and Cu(II) in aqueous phase during extraction titration with  $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$   $Pb(EtX)_2-CHCl_3$  (Metal concentration was determined by atomic absorption spectrometry)

Aqueous phase :  $30\text{ cm}^3$ ; pH 4.0; Ag(I) taken :  $1 \times 10^{-5}$  mol; Cu(II) taken :  $5 \times 10^{-6}$  mol

Table 5 Simultaneous determination of Ag(I) and Cu(II) in synthetic sample solutions by this extraction titration method

Taken		Ag(I)		Cu(II)	
Ag(I) (mg)	Cu(II) (mg)	Found (mg)	Error (mg)	Found (mg)	Error (mg)
0.44	0.96	0.43	-0.01	0.95	-0.01
2.16	"	2.17	+0.01	0.96	0.00
4.32	"	4.30	-0.02	0.96	0.00
6.48	"	6.46	-0.02	0.96	0.00
0.44	0.64	0.43	-0.01	0.63	-0.01
2.16	"	2.15	-0.01	0.64	0.00
4.32	"	4.30	-0.02	0.64	0.00
6.48	"	6.46	-0.02	0.63	-0.01
0.44	0.32	0.43	-0.01	0.32	0.00
2.16	"	2.16	0.00	0.33	+0.01
4.32	"	4.33	+0.01	0.32	-0.01
6.48	"	6.51	+0.03	0.30	-0.02
0.44	0.07	0.46	+0.02	0.06	-0.01
2.16	"	2.15	-0.01	0.06	-0.01
4.32	"	4.29	-0.03	0.08	+0.01
6.48	"	6.46	-0.02	0.07	0.00

Table 6 Determination of Ag and Cu in various samples

Sample	This extraction titration method				Volhard method		EDTA method	
	Ag (%)†	c.v. (%)	Cu (%)†	c.v. (%)	Ag (%)†	c.v. (%)	Cu (%)†	c.v. (%)
Silver coin (Tokyo olympic 100 yen)	60.8	2.0	30.0	1.7	60.0	3.0	29.7	0.8
" 1.89 mg+Zn(II) 500 mg	0.23	3.6	0.11	5.2				
Silver brazing filler metal (BAg 1)	45.2	2.0	15.0	2.1	44.5	0.4	15.3	1.0
" 2.16 mg+Cd(II) 500 mg	0.19	0.3	0.065	5.6				
Silver brazing filler metal (BAg 6)	49.5	1.5	33.4	1.5	50.1	0.2	33.3	1.0
" 2.13 mg+Zn(II) 500 mg	0.21	2.8	0.14	4.4				
" 2.13 mg+Pb(II) 400 mg	0.26	3.3	0.18	3.2				
Silver brazing filler metal (BAg 7)	56.0	1.9	21.9	1.5	55.8	0.9	21.2	1.3
Silver brazing filler metal	42.8	1.1	18.5	1.8	43.1	0.3	18.2	2.1

† The average value of four runs

てから、銅(II)が交換抽出されること、銅(II)が終点指示に用いられることが分かる。更に  $\text{Cu}(\text{EtX})_2$  のかっ色が消えた所が、銅(II)の抽出滴定の終点になることも分かる。

#### 4.4 銀(I)と銅(II)の同時定量

銅(II)の交換抽出の始まる所で銀(I)の終点を、銅(II)の交換抽出の終わる所で銅(II)の終点を知ることができるので、銀(I)と銅(II)の種々の量を組み合わせた試料を作り、同時定量を試みた。結果を Table 5 に示す。

#### 4.5 実際試料への適用

本抽出滴定を、銀貨(銀、銅、亜鉛の合金)、銀ろう(銀、銅、亜鉛、カドミウムなどの合金)中の銀と銅の定量に適用した。すなわち試料(0.1~1)gを硝酸に溶かし、水で  $1 \text{ dm}^3$  とした。その一部を分取し本抽出滴定で銀(I)と銅(II)の同時定量を行った。実験は4回ずつ行った。同じ試料に、亜鉛(II){又は鉛(II)、カドミウム(II)}を加えた試料を調製し、0.1%程度の銀や銅が精度よく定量できた(Table 6)。更に、同じ試料について、銀(I)は、フォルハルト法<sup>17)</sup>、銅(II)はEDTA法を行った結果とよく一致した。本抽出滴定法は、フォルハルト法に比べ、試料の量が30分の1、EDTA法の10分の1で済み、更に銀(I)と銅(II)の同時定量ができる。

終わりに、本研究を行うに当たり御指導をいただいた金沢大学理学部木羽敏泰教授にお礼を申し上げる。なお本研究に要した経費の一部は、文部省科学研究費補助金によってまかなわれた。記して謝意を表する。

(1977年6月、第38回分析化学討論会において一部発表)

#### 文 献

- 1) K. Kuroda : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **15**, 439 (1940).

- 2) A. Galik : *Talanta*, **13**, 109 (1966).  
 3) K. Riedel : *Z. Anal. Chem.*, **159**, 25 (1957).  
 4) 田中善正, 伊藤和夫 : 本誌, **6**, 728 (1957).  
 5) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃 : 同上, **11**, 108 (1962).  
 6) 服部只雄, 黒羽敏明 : 同上, **11**, 723 (1962).  
 7) 園 欣弥, 光上義道, 中島辰夫, 渡辺寛人 : 同上, **14**, 1127 (1965).  
 8) 川畑正夫, 梶山緑郎 : 同上, **14**, 583 (1965).  
 9) 竹原 啓, 竹下卓也, 原 逸男 : 同上, **15**, 332 (1965).  
 10) 中村俊夫 : 日化会誌, **1973**, 71.  
 11) A. Wyttenbach, S. Bajo : *Anal. Chem.*, **47**, 2 (1975).  
 12) A. Wyttenbach, S. Bajo : *ibid.*, **47**, 1813 (1975).  
 13) S. Bajo, A. Wyttenbach : *ibid.*, **48**, 902 (1976).  
 14) S. E. Kreimer, L. P. Butylkim : *Zavod. Lab.*, **24**, 131 (1958).  
 15) V. Šedivec, V. Vašak : *Chem. Listy*, **45**, 435 (1951).  
 16) 佐々木与志実 : 本誌, **26**, 601 (1977).  
 17) JIS Z 3901 (1969).

☆

#### Extraction titration<sup>v</sup> of silver(I) and copper(II) by the ion exchange with lead(II) ethylxanthogenate. Yoshimi SASAKI (Fukui Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

A selective and simultaneous determination of silver(I) and copper(II) was performed by ion-exchange extraction with lead(II) ethylxanthogenate in chloroform. The procedure is as follows: Transfer the prepared sample solution containing silver(I) {(0.2~8.8)mg} and copper(II) {(0.1~2.2)mg} to a separating funnel, dilute to (20~40)  $\text{cm}^3$  with water, and adjust the pH to 3~5 with acetate buffer. Extract the solution with 1  $\text{cm}^3$  (or less) portions of  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  lead(II) ethylxanthogenate-chloroform solution, draining off each extract until its color changes to brown for the end point of silver(I), and further extract until its color turns colorless for the end point of copper(II). The behavior of silver(I) and copper(II) in the procedure above was examined by atomic absorption spectrometry, and from the results the reaction in the first process is that  $2\text{Ag}^+ + \text{Pb}(\text{EtX})_{2(\text{o})} = 2\text{Ag}(\text{EtX})_{(\text{o})} + \text{Pb}^{2+}$ , and the second one is  $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}(\text{EtX})_{2(\text{o})} = \text{Cu}(\text{EtX})_{2(\text{o})} + \text{Pb}^{2+}$ . Most

cations and anions do not interfere. This method is applicable to the direct determination of (40~0.2)% silver and (15~0.1)% copper in silver brazing filler metals or other alloys after dissolving of them with nitric acid.

(Received Oct. 24, 1977)

### Keywords

Copper

Extraction titration

Lead ethylxanthogenate

Silver

## レーザーラマンスペクトルによる強リン酸組成分析

後藤 正志, 水野 泰伸, 石井 大道\*

(1977年10月8日受理)

試料の希釈及び分離操作を伴わない強リン酸の簡易迅速組成分析法として, 試料の少量をそのままキャピラリー中に採取し, レーザーラマンスペクトルを測定することによって分析する新しい方法について検討した.

五酸化リン約 (72~78)wt% の強リン酸試料は (100~1500)cm<sup>-1</sup> 範囲に 4~6 の主なピークを有するラマンスペクトルを示した. それらのピークのうち 490 cm<sup>-1</sup> 付近のピークを内部標準とすれば, 910 cm<sup>-1</sup>, 730 cm<sup>-1</sup>, 及び 1120 cm<sup>-1</sup> 付近のピークのラマン強度はそれぞれオルトリン酸, ピロ以上の縮合リン酸, 及びトリポリ以上の縮合リン酸濃度に比例した. 又, 1010 cm<sup>-1</sup> 付近のピークのラマン強度は五酸化リン wt% との間に直線関係が認められた.

### 1 緒 言

強リン酸は金属表面処理剤や難溶性試料の溶解剤として広く用いられており, その効力が組成によって異なることが知られている. 強リン酸の組成分析には従来, ペーパー<sup>1)</sup>, イオン交換<sup>2)</sup>, 及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー<sup>3)</sup> などによって各種リン酸を分離後, 適当な試薬と反応させて可視吸光度法や原子吸光度法で定量する方法が採用されている. このように従来の分析法では必ず試料の希釈及び分離操作を伴い, 分析に長時間を要し, 又分離操作中に高次縮合リン酸の加水分解が起こる可能性がある. 本報では分離操作を伴わない簡易迅速組成分析法として, 試料を希釈せずにそのままキャピラリー中に採取し, そのレーザーラマンスペクトルを利用する新しい分析法について検討した.

### 2 実 験

#### 2.1 試料及び試薬

試料の強リン酸は, 市販特級試薬の 85% オルトリン

\* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

酸を石英製三角フラスコ中に採取し, 600 W 電熱器上で種々の温度 {(250~320)°C} まで加熱脱水<sup>4)</sup> することによって調製した. なおそれらの組成は著者らの pH 滴定法<sup>5)</sup> によって五酸化リン含有率を測定し, 大橋らの五酸化リン wt% 対組成図から決定して標準試料とした. 使用した標準試料の組成を Table 1 に示す. 強リン酸のラマンピークの帰属のために, 市販試薬の Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, 及び Na<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> の (0.2~0.3) M 水溶液を用いた. なお使用した Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 及び Na<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 試薬の純度はそれぞれ五酸化リン含有率として (56~58)% 及び 59.5% のものであり, イオン交換クロマトグラフ法による分析結果によれば前者は Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> として約 91% の純度があり, 後者はそれよりも多少純度が悪いことが予想されるが, 主成分は Na<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> であると推定される.

#### 2.2 装置及び測定法

励起光源としては Spectra-Physics 製のアルゴンレーザーの 5145 Å を用い, 分光器には日本分光製の R-300 型レーザーラマン分光光度計を使用した. 濃厚オルトリ