可能であり、実用分析として便利な方法であらう。

終りに本研究を行なうにあたり、種々御指導をいただいた東京教育大学理学部浜口 博教授に深甚の謝意を表す。また、実験に御協力をいただいた愛媛県内子高等学校教諭田中登志雄君に感謝する。本研究費の一部は文部省科学研究費によった。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) 浜口 博, 黒田六郎, 吉田盛行, 小沼直樹: 本誌, 9, 53 (1960).
- 2) C. F. Hiskey: *Anal. Chem.*, 21, 1440 (1949).
- 3) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也: 本誌, 7, 409 (1958).
- 4) 高木誠司: “定量分析の実験と計算”, 第2巻, p. 292 (1958), (共立).
- 5) G. H. Ayres: *Anal. Chem.*, 21, 625 (1949).
- 6) A. Ringbom: *Z. anal. Chem.*, 115, 332 (1939).

☆

Differential spectrophotometric determination of nitrite. Kyoichi HOSOHARA*, Rokuro KURODA**

and Kazuaki KAWABUCHI*** (* Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Education, Gunma University; ** Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Education; and *** Department of Chemistry, Faculty of Education, Ehime University)

High concentration of nitrite in solution can be determined conveniently by a differential spectrophotometric method by the use of an absorption peak at $355\text{ m}\mu$. The concentration of nitrite (C_2) is obtained from the concentration of the reference (C_1) and the absorbancy of sample solution Ar by the following equation:

$$C_2 = C_1 + \frac{1}{0.47} \times Ar$$

As for the reference solution, the concentration $C_1 = \text{NO}_2^- 6\text{ mg/ml}$ is recommended as an optimum, and with this method Beer's law holds to $\text{NO}_2^- 7.5\text{ mg/ml}$. The method is rapid and needs no special reagent. As much as 10 times the weight of nitrate does not interfere.

(Received Mar. 26, 1962)

高純度クロム中のアルミニウムの定量*

川 瀬 晃**

クロムを過塩素酸に溶解し、酸化してクロム酸とする。クロム(III)を加えて水酸化クロムとアルミニウムを共沈させる。沈殿は過塩素酸に溶解し、加熱しつつ塩酸を添加して大部分のクロムを除去したのち、pH 約 5 においてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム-クロロホルムで鉄、クロムなどの妨害元素を抽出除去する。クエン酸および過酸化水素存在下で pH 9 からアルミニウムをオキシネートとしてクロロホルムに抽出し、 $390\text{ m}\mu$ の吸光度を測定してアルミニウムを定量する。

1 緒 言

高純度クロム中には数 ppm 程度のアルミニウムが含まれており、この定量方法について検討した。

吸光光度定量のための試薬としてはアルミノン、クロムアズロール¹⁾、エリオクロムシアニンR、アリザリンS、スチルバゾ²⁾、ネオトリン³⁾、オキシシなどが用いられているが、いずれの場合にもクロムが妨害する。

オキシシ抽出光度法では、クエン酸を用いればクロムをマスクすることができる。

感度の点ではクロムアズロールSおよびエリオクロム

シアニンR法がすぐれているが、オキシシ法に比べてバラッキが大きい。オキシシ法は感度が多少悪いが、十分満足できるので、定量にはこの方法を用いることにした。

オキシシは多数の金属イオンと反応し、アルミニウムの定量を妨害するので、種々のマスキング剤⁴⁾や逆抽出剤⁵⁾が用いられているが、本法では妨害元素を溶媒抽出する方法を採った。

妨害元素の抽出分離のための試薬としてはクッペロン、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム⁶⁾や2-メチルオキシシ⁷⁾などが考えられる。クッペロンは水相に残り、徐々に分解し黄色を呈し、クロロホルムに抽出されるので妨害する。2-メチルオキシシは非常に有効であるが、クロムの抽出はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる方が容易であるので、この試薬を用いること

* 高純度クロム分析法 (第9報)

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒2丁目

にした。

これらの方法を組合せて高純度クロム中に含まれている 1 ppm 以上の酸可溶性アルミニウムの定量方法を検討し、満足できる結果が得られたので報告する。

2 試薬および装置

標準アルミニウム溶液：カリウムミョウバン 17.57 g を塩酸 (1+1) 20 ml を含む水に溶解して 1 l とする。(1 ml=1 mg Al) これを 0.2N 塩酸で希めて使用する。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液：試薬特級品を水に溶解し、1% または 5% として使用する。

以下 DDTC 溶液と略記する。

オキシシ溶液：水蒸気蒸留で精製⁷⁾したオキシシ 1 g を酢酸 3 ml および少量の水に溶解したのち水で 100 ml とする。

クエン酸アンモニウム溶液：試薬特級クエン酸アンモニウム (第二) 10 g を水に溶解して 100 ml とする。

酢酸ナトリウム溶液：試薬特級酢酸ナトリウム 3 水塩 20 g を水に溶解して 100 ml とする。

クロム溶液：高純度クロム 1 g を塩酸 (1+1) 20 ml に溶解し、水でうすめて 250 ml とする。

アンモニア水：水にアンモニアガスを通じて調製した。

過塩素酸 (70%)、塩酸 (1+1)：全石英製蒸留装置で蒸留精製した。

水：イオン交換水を石英製二重蒸留装置で蒸留した。

過酸化水素水：市販特級品、30%。

妨害元素の検討のための金属イオンは、それぞれ純金属を酸に溶解してつくるか、塩類を水に溶解して調製した。

使用器具は熱塩酸 (1+1) で洗い、加熱および保存容器はすべて石英製のものを用了。

吸光度の測定には島津製作所製分光光度計 QR-50 型に 10mm のガラスセルをつけて行ない、pH メーターは堀場製作所製ガラス電極 pH メーター M3 型、シェーカーはイワキ製作所製 KM 型、遠心分離器は佐久間製作所製を用了。

3 定量操作

3-1 大量のクロムよりの分離

試料 3 g を石英ピーカーに採り、過塩素酸 40 ml を少量ずつ加えて加熱溶解する。加熱してクロムを酸化し、できるだけ過剰の酸を蒸発する。水 80 ml に溶解し、クロム溶液 5 ml を加え、アンモニア水で pH 5.5~6.0 に調節し、約 15 分間煮沸する。

溶液をポリエチレン遠心分離管に移し、遠心分離して水酸化クロムを分離する。

沈殿は熱過塩素酸 (1+2) 20 ml に溶解し、もとのピーカーに移す。白煙の発生するまで加熱蒸発して沈殿を完全に溶解し、100 ml のピーカーに移す。

塩酸 (1+1) 数滴を加えて白煙を発生するまで加熱す

る。この操作を繰返してクロムを揮散させる。加熱してほとんど乾固まで蒸発させる。

3-2 妨害元素の除去

残渣に水 5 ml を加えて溶解し、酢酸ナトリウム溶液 2 ml およびアンモニア水を加えて pH を約 5 に調節し分液ロートに移す。DDTC 溶液 (5% または 1%) 1 ml を加え、しばらく放置したのち、クロロホルム 10 ml で抽出する。この操作を繰返し、クロロホルム層が着色しなくなるまで行なったのちクロロホルム 5 ml で洗う。

水相に塩酸 (1+1) 1 ml を加え、もとのピーカーに移す。過酸化水素水 1 滴を加えてクロムを還元し、しばらく煮沸して DDTC を分解し、クロロホルムを蒸発除去する。

クエン酸アンモニウム溶液 2 ml を加え、アンモニア水で pH を約 5 に調節する。加熱してクロムを錯化したのち放冷する。

3-3 アルミニウムの抽出

この溶液にオキシシ溶液 3 ml および過酸化水素水 1 ml を加え、アンモニア水で pH を約 9.0 に調節し、分液ロートに移し、水を加えて約 35 ml にする。クロロホルム 10 ml を加えて約 1 分間振りまぜ、抽出液は 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れた共セン付三角フラスコに入れて乾燥後、390 m μ における吸光度を測定し、検量線によってアルミニウム量を求め、全操作の空実験値を補正して含有量を算出する。

検量線は 0~30 μ g のアルミニウムを段階的に採り、3-3 の操作により吸光度を求め、アルミニウムとの関係直線を作成する。

4 定量法の検討

4-1 多量のクロムの除去

数 g のクロムより微量のアルミニウムを分離する方法として、試料のクロムをクロム酸に酸化し、少量のクロム (III) を加えて水酸化クロムを沈殿させ、アルミニウムを捕集する方法を検討した。

クロムは pH 5.3、アルミニウムは pH 4.2 付近で水酸化物を沈殿するので、pH 5.5~6.0 とすれば沈殿は完全であると考えられる。pH 6.0 以上になるとクロムのアンミン錯塩を生成し、沈殿しにくくなる。沈殿の生成には pH 5.5~6.0 が適当である。

適当な共沈剤の量を求めるため、重クロム酸ナトリウムをクロムとして 3 g 採取し、20 μ g のアルミニウムについて、クロム (III) を 1~30 mg 用いて共沈させ、同

収実験を行なった結果を Table I に示した。

クロム (III) 5 mg では水酸化物を生成しないこともある。15 mg 以上では共沈も完全で水酸化クロムの沈殿の生成も早いので、20 mg を用いることにした。

このようにして得られた沈殿は、過塩素酸-塩酸処理を行なって大部分のクロムを除去することにした。

Table I クロム (III) 添加量の影響

クロム(III) 添加量 (mg)	吸光度† 390 m μ	アルミニウム回収値 (μ g)
10	0.437	17.9
15	0.484	19.8
20	0.488	20.1
25	0.491	20.1
30	0.481	19.8

† ブランク補正済

Al 20 μ g 添加

4.2 少量のクロムの影響とその除去

クロムは pH 5, pH 9 のいずれにおいてもアルミニウムとともに抽出され定量を妨害する。

冷却しながらすみやかに抽出する方法や、EDTA によるマスキング⁹⁾が考えられるが、ここでは塩酸による逆抽出示差法、DDTC 抽出除去法、クエン酸によるマスキングについて検討を加えた。

4.2.1 塩酸による逆抽出示差法 いったん抽出されたクロムオキシネートは塩酸に対して比較的安定であるが、アルミニウムは逆抽出される。

酢酸酸性で生成させたクロムオキシネートをクロロホルムで抽出し、2N 塩酸で洗って不純物として含まれている他の金属のオキシネートおよびオキシンを除去した溶液 10 ml を採取し、0.5~6.0N 塩酸 10 ml を加えて約 2 分間振りまぜ、吸光度の変化を測定した。

20 μ g のアルミニウムを 3.3 の方法で抽出した溶液および空実験についても、同様に逆抽出を行なった結果を Table II に示した。

クロムオキシネートは 0.5~4.0N 塩酸で 2 回逆抽出しても分解がほとんど認められないが、アルミニウムオキシネートはいずれの酸濃度でも分解し、1.0~6.0N 塩酸で 2 回逆抽出すれば定量的に除かれていることを示している。したがって、逆抽出示差法でアルミニウムを定量するには 2N 塩酸で 2 回逆抽出すればよい。

この方法は後述のクエン酸アンモニウムによるマスキングに比べて操作が繁雑であるので、定量に用いなかったが、クエン酸アンモニウムによるクロムのマスキング効果の検討に用いることにした。

Table II 塩酸逆抽出法

塩酸濃度 (N)	クロム錯塩吸光度 420m μ		アルミニウム錯塩吸光度 ^{e)} 390m μ		空実験の吸光度 390m μ 2回抽出
	1回抽出	2回抽出	1回抽出	2回抽出	
0.5	—	0.389 ^{c)}	0.100	0.016	0.001
1.0	0.246 ^{a)}	0.389	0.089	0.003	0.002
2.0	0.245	0.388	0.022	0.001	0.002
3.0	0.244	0.388	0.020	0.003	0.002
4.0	0.242	0.379	0.013	0.006	0.003
5.0	0.241	0.363	0.011	0.008	0.003
6.0	0.214	0.298	0.026	0.018	0.006
0.5	—	0.060 ^{d)}			
1.0	0.034 ^{b)}	0.060			
2.0	0.034	0.059			
3.0	0.032	0.059			
4.0	0.033	0.059			
5.0	0.032	0.055			
6.0	0.030	0.049			

逆抽出前の吸光度: a) 0.246, b) 0.034, c) 0.388, d) 0.061, e) Al 20 μ g を抽出

4.2.2 DDTC 抽出法 本法では鉄その他の妨害元素を除去するため、DDTC-クロロホルム抽出を行なっているが、この時クロム (VI) もクロロホルムに抽出されて青紫色を呈する⁹⁾。この抽出効果を検討した。

純度 99.98% の重クロム酸ナトリウムをクロムとして 0.1~5.0 mg を採取し、3.2 の操作によって抽出を行ない、水相についてジフェニルカルバジッド法でクロムを定量し抽出率を測定した。この結果は Table III に示した。

99%以上のクロムが抽出されているが、完全でなく、後述のクエン酸によるマスキングを併用することが必要である。

水酸化クロムによる共沈後直ちにこの方法でクロムやその他の金属を抽出除去することも考えられるが、空実験値やアルミニウムの加水分解による損失を考えると不利であるため、過塩素酸-塩酸処理で大部分のクロムを除去することにした。

Table III DDTC によるクロム (VI) の抽出

クロム添加量 (mg)	水相中の残存クロム量 (μ g)	抽出率 (%)
0.1	0.8	99.2
0.2	2.1	99.0
1.0	3.6	99.6
2.0	10.3	99.5
3.0	13.9	99.5
4.0	43.7	98.9
5.0	40.3	99.2

4.2.3 クエン酸アンモニウムによるマスキング

クエン酸でクロムを錯化すればオキシンの反応はほ

とんど完全に押さえられる。クエン酸アンモニウム溶液 2 ml を用いた場合 3 mg のクロムはマスクされ、クロム 3 mg 以上になると、クエン酸アンモニウムの量が不足して水酸化クロムを沈殿する。

クエン酸アンモニウムとクロムとの反応は常温では遅いので pH を約 5 とし、少し加熱することが必要で、加熱しない場合には、50 μ g ですでに大きな妨害を与え、500 μ g で水酸化クロムが認められる。この結果を Table IV に示した。加熱時間は 2~15 分間では差は認められず、しばらく加熱すれば十分である。

加熱時の pH が低すぎるとクロム錯塩が完全に生成しないので、水酸化クロムが生成しない限り高い pH にするのがよいので、pH を約 5 として加熱することにした。

この方法でクロム 1~3 mg、アルミニウム 20 μ g を含む溶液について 3:2 のクエン酸アンモニウムを加えるところから、操作してアルミニウムを定量した結果を Table V に示した。塩酸による逆抽出によっても、クロムがほとんど完全にマスクされていることを示している。

Table IV クエン酸によるマスキング

クロム採取量 (mg)	方 法	アルミニウム添加量 (μ g)	吸光度† 390m μ
0.01	加熱せず	20	0.485
0.02	"	20	0.487
0.05	"	20	0.505
0.07	"	20	0.510
0.10	"	20	0.535
0.10	加熱する	0	0.003
0.20	"	0	0.000
0.50	"	0	0.007
0.70	"	0	0.004
1.00	"	0	0.003
2.00	"	0	0.001
3.00	"	0	0.008

† ブランク補正済

Table V クロム共存時のアルミニウムの定量

クロム 添加量 (mg)	吸光度, 390m μ		アルミニウム 定 量 値 (μ g)
	抽出後	塩酸逆抽出後	
0.1	0.489	0.004	20.0
0.2	0.494	-0.001	20.2
0.5	0.491	0.002	20.1
1.0	0.491	0.000	20.1
2.0	0.491	0.001	20.1
3.0	0.488	0.004	20.0
0	0.488	0.000	—
0	0.488	0.002	—
0	0.488	0.000	—

4.2.4 他金属の影響とその除去

オキシ法で妨害すると考えられる元素⁽¹⁰⁾やクロム中に含まれている不純物より考えて、次の 24 種の金属イオンについて検討した。

Cu, Cd, Co, Fe, Pb, Mn, Ni, Sn, Zn, Tl, In, Bi, U,
Ce, Ta, V, Ca, Mg, Mo, Nb, Th, Ti, Zr, Be

なお、高純度クロム中には上記金属は 30 ppm 以上含まれていることはまれであるので、100 μ g の金属について妨害の有無を検討した。

pH 5 として DDTC 抽出を行なえば上記金属中 U までの 13 元素は抽出され、抽出されない金属も pH 約 9 とし、クエン酸アンモニウム、過酸化水素共存時にオキシ-クロロホルム抽出を行なえば、ベリリウムを除いてアルミニウムの定量を妨害しない。

100 μ g までの金属について DDTC 抽出除去、およびクエン酸、過酸化水素共存下に抽出した結果を Table VI および VII にそれぞれ示した。

ベリリウムのみは大きな妨害となり、ジルコニウム、ニオブウム、トリウムも高値を与えるが、実際試料中にこのように多量に含まれていることはまれであるので無視できる。

4.3 アルミニウム抽出条件の検討

クロムをマスクするためクエン酸アンモニウムを加えているので、アルミニウムオキシネートが定量的に抽出

Table VI DDTC による妨害元素の抽出除去

イオン	添加量 (μ g)	アルミニウム 添 加 量 (μ g)	アルミニウム 定 量 値 (μ g)
Cd ²⁺	{ 100 0	20 0	19.9 0
Co ²⁺	{ 100 0	20 0	19.9 0
Cu ²⁺	{ 100 0	20 0	19.9 -0.1
Fe ³⁺	{ 100 0	20 0	19.9 0
Pb ²⁺	{ 100 0	20 0	19.9 -0.1
Mn ²⁺	{ 100 0	20 0	19.8 -0.1
Ni ²⁺	{ 100 0	20 0	20.2 -0.1
Sn ⁴⁺	{ 100 0	20 0	20.2 -0.2
Zn ²⁺	{ 100 0	20 0	20.0 0
Tl ³⁺	{ 100 0	20 0	20.0 0
In ³⁺	{ 100 0	20 0	20.0 0
Bi ³⁺	{ 100 0	20 0	19.9 0
UO ₂ ²⁺	{ 100 0	20 0	20.0 0

Table VII クエン酸、過酸化水素共存時の妨害

イオン	添加量 (μg)	アルミニウム 添加量 (μg)	アルミニウム 定量値 (μg)
Nb^{5+}	20	20	20.0
	50	20	20.0
	100	20	20.9
	100	0	0.7
Ta^{5+}	100	20	20.2
	100	0	0.2
Th^{4+}	20	20	20.0
	50	20	20.1
	100	20	20.3
	100	0	1.1
Zr^{4+}	20	20	19.8
	50	20	21.5
	100	20	21.9
	100	0	2.1
V^{5+}	100	20	20.0
	100	0	0
Mo^{6+}	100	20	20.1
	100	0	0.3
UO_2^{2+}	20	20	20.1
	50	20	20.2
	100	20	20.2
	100	0	0.7
Ce^{4+}	100	20	19.7
	100	0	0.3
W^{6+}	100	20	20.9
	100	0	0.9
Ti^{4+}	100	20	20.5
	100	0	0.4
Ca^{2+}	100	20	19.4
	100	0	0.2
Mg^{2+}	100	20	19.9
	100	0	0.1
Be^{2+}	5	20	20.7
	10	20	21.1
	20	20	21.7
	50	20	23.2

される pH 領域は高い方へ移動することが予想され、これについて検討した。

20 μg のアルミニウムについて 3.3 の方法で抽出し、吸光度を測定した。ただし、抽出時の pH をアンモニアおよび塩酸を用いて種々変化させ、それぞれの pH における空実験値を差引いた。この結果を Fig. 1 に示した。

pH 7.5 以上ではアルミニウムは定量的に抽出されることを示している。バナジウム、チタン、モリブデン、タングステンなどは低い pH 領域で抽出されるが、アルカリ側ではほとんど抽出されなくなるので、これらの妨害を除くため、pH を約 9 に調節して抽出することにした。

添加するクエン酸アンモニウムの量は pH 9 においては少なくとも 1 g までは妨害しない (Table VIII)。

抽出方法としては、水溶液にオキシンを加えてクロロホルムで抽出する方法と、オキシンのクロロホルム溶液で抽出する方法があるが、この条件下で 1% オキシンのクロロホルム溶液を用いて抽出を行なうと、定量的に抽出

Fig. 1 抽出曲線

Al 20 μg , 1% オキシシン 3ml, クエン酸アンモニウム溶液 2ml, 過酸化水素水 1ml, 容量約 35ml, 10ml クロロホルムで抽出, 390m μ で測定

Table VIII クエン酸アンモニウム量の影響

クエン酸アンモニウム溶液 (ml)	アルミニウム定量値† (μg)
1.0	19.9
2.0	20.1
4.0	19.9
6.0	20.2
10.0	20.4

† アルミニウム定量値

するには約 20 分間の振りまがが必要であったので、前者の方法を採用することにした。また、実際の分析操作では DDTC 抽出のために水溶液の pH は約 5 になっているが、これにクエン酸アンモニウムを加えて定量するときは、アルミニウムの加水分解のため低値を示し、バラツいた結果を与えるので、塩酸 (1+1) 1ml を加えて pH を低くしてからクエン酸アンモニウムを加え、再び pH を約 5 としてクロムを錯化したのち、オキシシンを添加し、定量することにした。

クエン酸アンモニウムを加えてアルミニウムの加水分解を防いでおけば pH 約 2, 5 または 9 においてオキシシンを加えてのち、pH を約 9 に調節して抽出、定量を行なってもよく一致した結果が得られた。したがって、クロムを錯化してのち、直ちにオキシシンを加えてアルミニウムを定量することができる。

5 定量結果

5.1 合成試料による回収実験

試料として重クロム酸ナトリウムをクロムに換算して 3 g 採取し、20 μg のアルミニウムを添加して回収実験を行なった結果、Table IX に示すように満足すべき結

果が得られた。また、クロロホルム相にクロムが抽出されていないことは、塩酸で逆抽出を行なったのちの吸光度からも明らかである。

Table IX 合成試料による回収実験

アルミニウム 添加量 (μg)	吸光度 390m μ	(吸光度)-(空実験値) 390m μ	アルミニウム 回収値 (μg)	塩酸逆抽出 後の吸光度 390m μ
20	0.556	0.481	19.7	0.001
20	0.565	0.490	20.1	0.006
20	0.565	0.490	20.1	0.001
20	0.563	0.488	20.1	0.001
20	0.560	0.485	19.8	0.001
0	0.071	$\bar{x}=0.075$		0.001
0	0.078			0.007
0	0.078			0.007
0	0.074			0.004
0	0.075			0.004

Table X 高純度クロム分析結果

クロム 採取量 (g)	吸光度 390m μ	(吸光度)-(空実験値) 390m μ	アルミニウム 定 量 値 (μg)	アルミニウム ppm
3	0.126	0.067	2.7	0.9
3	0.123	0.064	2.6	0.9
3	0.122	0.063	2.6	0.9
3	0.127	0.063	2.8	0.9
3	0.133	0.074	3.0	1.9
0	0.059	$\bar{x}=0.059$		
0	0.062			
0	0.060			
0	0.056			
0	0.056			

Table XI 回 収 実 験 結 果

アルミニウム添加量 (μg)	吸光度† 390m μ	アルミニウム回収値 (μg)
5.0	0.117	4.8
5.0	0.116	4.8
5.0	0.121	5.0
10.0	0.238	9.8
10.0	0.244	10.0
10.0	0.238	9.8

試料 3g 採取 † ブランク補正済

Table XII 市販クロム分析結果

クロム 採取量 (mg)	吸光度 390m μ	(吸光度)-(空実験値) 390m μ	アルミニウム 定 量 値 (μg)	アルミニウム (%)
10	0.536	0.494	20.2	0.20
10	0.538	0.496	20.3	0.20
10	0.536	0.494	20.2	0.20
10	0.545	0.503	20.6	0.21
10	0.537	0.495	20.3	0.20
0	0.040	$\bar{x}=0.042$		
0	0.042			
0	0.040			
0	0.045			
0	0.043			

5.2 実際試料の定量

当研究所で試作している高純度クロムの分析結果を Table X に示した。また、5 μg および 10 μg のアルミニウムについての回収実験の結果を Table XI に示した。いずれも満足すべき結果を得ている。

この方法はテルミット法でつくられたクロムについても適用することができる。この場合には、試料の採取量が少ないため共沈操作を省略できる。

市販のクロム (Al=0.21%) について定量した結果を Table XII に示した。

本研究を行なうにあたり、種々御指導を賜った日本原子力研究所、橋谷博氏に厚く感謝致します。また、発表を許可されました柳原正部長、須藤恵美子室長に感謝致します。

(昭和 37 年 4 月、日本化学会第 15 年會にて発表)

文 献

- 1) 後藤秀弘, 柿田八千代, 細谷 稔: 金属誌, **24**, 32 (1960).
M. I. Shvaiger, E. I. Rudenko: *Zavod. Lab.*, **26**, 939 (1960).
- 2) N. A. Agrinskaya: *ibid.*, **23**, 279 (1957).
- 3) V. I. Kuznetsov, R. B. Golubtsova: *ibid.*, **22**, 161 (1956).
- 4) 本島健次, 橋谷 博, 勝山和夫: 本誌, **9**, 517 (1960).
- 5) G. Eckert: *Z. Anal. Chem.*, **153**, 261 (1956).
R. C. Rooney: *Analyst*, **83**, 546 (1958).
宮本益夫: 本誌, **10**, 98 (1961).
- 6) R. J. Hynek, L. J. Wrangell: *Anal. Chem.*, **28**, 1520 (1956).
- 7) 本島健次: 本誌, **8**, 66 (1959).
- 8) A. Claassen, L. Bastings, J. Visser: *Anal. Chim. Acta*, **10**, 373 (1954).
- 9) R. J. Lacoste, M. H. Earing, S. E. Wiberly: *Anal. Chem.*, **23**, 871 (1951).
- 10) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, **9**, 151 (1960).

☆

Determination of aluminum in high purity chromium. (Chemical analysis of chromium. IX.) Akira KAWASE (National Research Institute for Metals)

Metallic chromium was dissolved in perchloric acid for its conversion to chromic acid and aluminum was coprecipitated with chromium hydroxide at pH 5.5~6.0 by using 20 mg chromium (III) as a carrier. A majority of chromium was removed as chromyl chloride and the residual chromium together with several disturbing elements were removed with DDTC extraction (Table IX and X).

The remaining trace of chromium was masked with citric acid (Table VII and VIII), and Ti, V, Nb, and Ta were inactivated with hydrogen peroxide (Table II). Aluminum was extracted

with chloroform at pH 9 as its oxinate and was determined by measuring the absorbancy at 390 m μ .

Aluminum in high purity chromium and commercial products by the thermit process were

determined (Table XII and XIV).

The conditions for coprecipitation and extraction of aluminum, and for removing of disturbing elements have been investigated in detail.

(Received Apr. 12, 1962)

パラフィン系炭化水素の質量分析

大島 昌三， 勝 又 章*

高質量の炭化水素の質量スペクトルの測定法について検討した。試料導入法として、ステンレス製試料びんにマイクロピペットで液状で導入した試料を加熱して、試料留に蒸発させる方法を採用し、試料びんからの蒸発、試料留での吸着、質量スペクトルの再現性について検討した。

C₆ から C₂₂ までのノルマルパラフィン系炭化水素の質量スペクトルを測定し、ノルマルパラフィンの分子イオンによる分析法を検討し、よい結果を得た。

1 概 論

炭化水素の質量分析に関してはすでに多くの報告があり、比較的沸点の炭化水素について測定したもの^{1)~4)}、高沸点の炭化水素、たとえば燈油、軽油、潤滑油およびワックスなどの報告^{5)~10)} および低エネルギーイオン化法により、飽和炭化水素の共存下の不飽和の炭化水素を測定したもの¹¹⁾¹²⁾などがある。しかし、化学工業の発展とともにさらに高質量の炭化水素の質量分析が要求されている現状であり、また、質量分析法も近年ますます高質量を測定する方向に向っており、そのためには、装置および測定法について検討すべき点が多く残されている。

著者は飽和炭化水素のうち、ノルマルパラフィンを分子イオンを用いて分析する方法を検討する目的で、C₆ から C₂₂ までのノルマルパラフィンの質量分析を行ない、試料の導入、試料導入系内での吸着および排気、質量スペクトルの再現性などについて測定し、若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 質量分析計

実験に使用した質量分析計は日立製作所製 RMU-5B 型質量分析計で、分析管はステンレス製、90° 型、イオ

ン軌道半径が 200mm のものである。コレクター部のコレクタースリットは可変で、測定においては質量の増加とともにスリット幅をせばめ、M/e 12 においてスリット幅を 1.5mm とし、M/e 100 以上で 1.2mm、M/e 160 以上にて 1.0mm、さらに M/e 200 以上 310 までは 0.5mm として測定した。イオン量の記録は 4 素子のオッシロ記録である。イオン源のイオン化室は 250°C に加熱し、リークからイオン化室間も同一温度に保持した。試料導入系はすべてステンレス製で、主オープン、主オープンよりリーク間の配管およびコックを 150°C に保って実験した。試料導入系については後述する。試料圧の測定法は C. E. C. 製マイクロマノメーターを用いたが、150°C での炭化水素の測定精度について検討し、使用目的に適することを認めた。分析管の排気用油拡散真空ポンプには液体窒素およびドライアイストラップを、油回転真空ポンプにはドライアイストラップを用いているが、試料導入系の排気用油拡散真空ポンプおよび油回転真空ポンプにもおのおのドライアイストラップを使用した。

2.2 試料導入法

高沸点の液体および常温で固体の有機物を試料留に導入する方法としてはすでに多くの報告^{6)13)~19)}があるが、いずれにも長所および欠点があり完全な方法ではない。この実験では内容約 5ml のステンレス製試験管型の試料びんを試料容器として使用した。Fig. 1 に試料導入系および試料びんを示す。なお、この導入法を用いた理由は後述する。

使用法はこの試料びんを 300°C にて長時間（数時間以上）加熱しつつ拡散ポンプで排気し、吸着物などを除

* 丸善石油株式会社中央研究所：和歌山県海草郡下津町