水酸化ナトリウム溶液における陰イオン交換とその水酸化ナトリウム、金属ナトリウム、イオウ中の塩素の比色定量への応用*

深 沢 力**, 加納 茂機, 小野 英彦, 水 池 敦***

(1970 年 5 月 6 日受理)

水酸化ナトリウム溶液におけるイオン交換分離法の分析化学的応用の可能性を検討するため、強塩基性陰イオン交換樹脂 (Amberlite CG-400) を用い、若干のアルカリ可溶元素および酸性で揮散しやすい元素について容量分配係数 D_v を測定した。水酸化ナトリウム濃度が 3~8M では D_v は $I^- > 2 \times 10^3$; $Br^- > 80$; $Cl^- > 50$; ヒ素 (III), SO_4^{2-} , $PO_4^{3-} < 3$ で、 Cu^{2+} , BO_3^{3-} , アルミニウム, ケイ素などは 0.6~3 あるいは 5M の間で $D_v < 1$ であった。この結果を水酸化ナトリウム、金属ナトリウム、イオウなどの中の塩素の定量に応用した。前二者は水に溶かし、イオウは水酸化ナトリウム溶液および過酸化水素水で溶かし、それぞれ強塩基性陰イオン交換樹脂カラムを通して微量の塩素を吸着させたのち、0.5M 硝酸アンモニウム溶液で溶離し、クロラニル酸水銀吸光光度法で定量した。水酸化ナトリウムは試料はかり取り量 10g で 0.1 ppm, 金属ナトリウムは約 5g で 0.2 ppm, イオウは試料はかり取り量 1g で 1 ppm 程度の塩素が簡便に定量できた。

1 緒 言

従来分析化学におけるイオン交換分離の基礎、応用に関する研究は大部分中性、または酸性溶液で行なわれており、アルカリ性溶液では米国、ソ連などで若干の応用例がある^{1)~4)}ばかりであまり行なわれていない。しかしながら実際の分析では試料をアルカリ融解したり、アルカリ性溶液に溶解する場合も多く、また酸性溶液では揮散しやすい元素もある。このような場合、アルカリ性溶液において微量元素を分離、濃縮できると、定量に応用した場合操作は簡単になり、用いられる試薬からの汚染も少なくなるうえ、元素によっては揮散の心配もなくなりつごうがよい。したがって、アルカリ性溶液におけるイオン交換分離の分析化学的応用の可能性を知るため、まず銅、アルミニウム、ケイ素、リン (PO_4^{3-} として)、イオウ (SO_4^{2-} として)、ヒ素、ホウ素、塩素、臭素、ヨウ素などのアルカリ可溶性元素や酸性で揮散しやすい元素について水酸化ナトリウム溶液における強塩基性陰イオン交換樹脂に対する分配係数を測定した。その結果この分離法は水酸化ナトリウム、金属ナトリウム、イオウ

などの中のハロゲンの定量に適していると思われたので、1例としてこれらの高純度試料中の塩素の定量に応用した。

金属ナトリウムは原子炉の冷却剤としてまたジルコニウム製造における還元剤として用いられ、きわめて高純度のものが要求され⁵⁾、多くの不純物の定量法について研究されている。しかしながら塩素については製造過程により含まれる可能性があるが、その定量については報告されていない。また水酸化ナトリウム中の塩素については、従来分離濃縮を行わずそのまま硝酸酸性にし、硝酸銀を加えて比濁法で定量または限度試験⁶⁾している程度であって、特に微量のものの定量はよい分離法がないこともあって行なわれていない。高純度イオウは硫化物半導体やけい光体の原料として用いられ、その中に含まれる種々の不純物の定量が諸外国特にソ連で多く行なわれている。硫化物けい光体においては塩素は活性剤として作用する。したがって原料として用いられるイオウ中の塩素の定量はきわめて重要と思われるが、これについては水酸化ナトリウムの場合と同様な方法による試薬の限度試験⁷⁾程度で、微量のものの定量についての報告は見あたらない。

吸光光度法による塩素の定量法は種々あるが^{8)~13)}、塩素の溶離液として硝酸アンモニウム溶液を用いること、感度がよいのが望ましいことなどから、クロラニル

* アルカリ性溶液におけるイオン交換分離とその分析化学的応用 (第1報)

** 現在 山梨大学工学部：甲府市武田1丁目

*** 名古屋大学工学部：名古屋市中区不老町

酸水銀を用いる 紫外部吸光度法¹³⁾ によった。すなわち、イオウの場合試料を水酸化ナトリウム溶液で溶かし、過酸化水素を加えて硫酸ナトリウム溶液にしたのち、金属ナトリウムは水酸化ナトリウム溶液にしたのち、いずれも強アルカリ性で OH 形強塩基性陰イオン交換樹脂カラムを通し、微量の塩素を多量のマトリックスから分離し、硝酸アンモニウム水溶液を溶離液として塩素を溶離し、クロラニル酸水銀法によって定量した。その結果水酸化ナトリウム中の塩素は 0.1 ppm, 金属ナトリウム中の塩素は 0.2 ppm, イオウ中の塩素は 2 ppm 程度までが簡便に定量できた。

2 装置, 試薬およびイオン交換カラム

装置：放射能測定は γ 線の場合は溶液 1 ml をポリエチレン試験管にとり、井戸型の NaI(Tl)-シンチレーションカウンターで、また β 線測定の場合はステンレス試料ざら中で溶液を蒸発乾固して GM カウンターによって、いずれも神戸工業製のものを使用して行なった。振とう器はイワキ KM 式 V-S 型を用い、超音波洗浄は国際電気 KK 製発振器 UO 711 型 (45 kHz, 45 W) と UA 101 形洗いタンク (500 ml) を用いて行なった。吸光度の測定は日立パーキンエルマー 139 型分光光度計によった。

4M または 2M アンモニア水：28% アンモニア水を等温蒸留して用いた。

0.5M 硝酸アンモニウム溶液：0.5M 硝酸アンモニウム溶液 500 ml を NH_4 形強酸性陽イオン交換樹脂カラム (Amberlite CG-120, 100~200 メッシュ, 20 mm ϕ × 180 mm) を通し (流速：1 ml/min), はじめの流出液 100 ml を捨て、次の 400 ml をとって使用した。

3M 水酸化ナトリウム溶液：3M 水酸化ナトリウム溶液 500 ml を OH 形強塩基性陰イオン交換樹脂カラム (Amberlite CG-400, 100~200 メッシュ, 20 mm ϕ × 185 mm) を通し (流速：1 ml/min), はじめの流出液 100 ml を捨て、次の 400 ml をとって使用した。

その他の試薬：すべて特級品を使用し、水はイオン交換樹脂で脱イオンしたものを石英蒸留器で少量の水酸化

カルシウムを加えて蒸留して用いた。

陰イオン交換カラム：あらかじめじゅうぶん予備処理を行なった 100~200 メッシュの Cl 形強塩基性陰イオン交換樹脂 (特に断わらないかぎり Amberlite CG-400 を用いた) をガラス製カラムに流し込み、2M 硝酸アンモニウム溶液を流して完全に NO_3 形に変えたのちじゅうぶん水で洗浄する。このものを使用する直前に 4M アンモニア水で OH 形に変え、水でじゅうぶん洗って用いた。使用後のカラムは 2M 硝酸アンモニウムでよく洗い NO_3 形とし、ふたたび使用に際して前述のように OH 形とした。

陽イオン交換カラム：あらかじめじゅうぶん予備処理を行なった 100~200 メッシュの Na 形強酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlite CG-120) をガラス製カラムに流し込み、2M 硝酸、水、2M アンモニア水そして水の順にカラムを通して NH_4 形に変えた。使用後のカラムは 2M 硝酸と水でよく洗い H 形としたのち、前記と同様にアンモニア水で NH_4 形にしてふたたび使用した。

その他：すべてのガラス器具は使用に先だって硝酸 (1+1) で洗い、さらに水を用いて 15 分間超音波洗浄した。また実験に際しては常にゴム手袋を着用した。

3 容量分配係数の測定

容量分配係数はカラム法およびバッチ法によって測定した。バッチ法の場合は試料溶液を振とう後、樹脂を硬質濾紙またはガラスフィルターで濾別して、濾液中の目的イオンの量を吸光度法または放射能測定で求め、得られた分配係数 (K_d) の値を D_v に換算した。なおトレーサー実験によると、ヨウ素と塩素イオンは一部ガラスフィルターに吸着したので、これらの元素の実験ではガラスフィルターは使用できなかった。測定法の詳細を Table I に、測定結果を Fig. 1 に示した。

4 水酸化ナトリウム, 金属ナトリウム, イオウ中の塩素の分離定量

4.1 分離定量操作

種々実験した結果、それぞれの試料中の塩素の分離定

Table I Methods for measurement of distribution coefficients

Element	Total amount of element	Technique†	Analytical method
B	2.5 mg	A (18 mm dia. × 95 mm)	Curcuma paper (semi-quantitative)
Al	10 mg	B (40 hr)	Photometric oxine method
Si	1.1 mg	B (40 hr)	Photometric molybdenum blue method
P(PO_4^{3-})	0.24 μg	A (12 mm dia. × 90 mm), B (40 hr)	^{32}P , GM counting
S(SO_4^{2-})	0.6 μg	B (14 mm dia. × 28 mm), B (47 hr)	^{35}S , GM counting
Cl	9 μg	B (24 hr)	^{36}Cl , GM counting
Cu(II)	4 μg	A (9 mm dia. × 40 mm)	^{64}Cu , scintillation counting
As(III)	1 mg	A (12 mm dia. × 90 mm), B (40 hr)	Photometric molybdenum blue method
Br	46 μg	B (24 hr)	^{82}Br , scintillation counting
I	1 μg	B (3 hr)	^{131}I , scintillation counting

† A—Column elution technique, flow rate: ca. 1 ml per min, fraction size: 5 ml (P, S, Cu, As), 3 ml (B), column dimension in parentheses; B—Batch equilibration technique, resin: 1 g (dried), solution: 25 ml, equilibration time in parentheses

Fig. 1 Volume distribution coefficients of elements on Amberlite CG-400 in sodium hydroxide solutions of different concentrations

(○) Measured by the batch equilibration technique;
(×) Measured by the column elution technique;
Al: $0.3 \leq \text{NaOH} \leq 3.5M$ $D_V < 1$; Si: $0.1 \leq \text{NaOH} \leq 3.5M$ $D_V < 1$; B: $0.5 \leq \text{NaOH} \leq 3M$ $D_V < 1$; Cu: $0.6 \leq \text{NaOH} \leq 5M$ $D_V < 1$

量操作を次のように定めた。

水酸化ナトリウム: 試料 10g またはそれ以下を 100 ml ポリエチレンビーカー中で水に溶かす。この溶液を大きさ $11.5 \text{ mm} \phi \times 55 \text{ mm}$ の OH 形陰イオン交換カラムの上端に取り付けた 100 ml 分液漏斗に移す。水を加えて約 5M 程度の濃度にする。分液漏斗およびカラムのコックを調節し、流速 1 ml/min 程度でカラムを通す。水 50 ml で分液漏斗およびカラムを洗ったのち、0.5M 硝酸アンモニウム溶液 2.0 ml をカラムに通す。硝酸アンモニウム溶液がカラム中を流れていくにしたがって樹脂は上から下へしだいに退色していくが、退色がカラムの下端から 1 cm のところに達するまでの約 15 ml を捨てる。次の 5 ml をとって 1M 硝酸で注意して中和する。この溶液を $7.5 \text{ mm} \phi \times 50 \text{ mm}$ の NH_4 形陽イオン交換カラム中を流速 0.5 ml/min 程度で通し、水約 5 ml でカラムを洗い、その流出液 10 ml をとる。そのうちの 2 ml をピペットで分取して 25 ml メスフラスコに移す。1M 硝酸 1.25 ml および 95% (v/v) メチ

ルセロソルブ 12.5 ml を加えて、水で標線までうすめる。この溶液をガラスコックつき 50 ml コニカルフラスコに移し、クロラニル酸水銀 0.020 g を加え、ふたをして 15 分間振り混ぜる。溶液を遠心分離管に移し遠心分離後、着色した上澄液の一部を 20 mm 石英セルにとり、305 nm で吸光度を測定する。この場合の対照溶液は次のようにしてつくる。すなわち 0.5M 硝酸アンモニウム 1.00 ml を 25 ml メスフラスコにとり、1M 硝酸 1.25 ml と 95% (v/v) メチルセロソルブ 12.5 ml を加え水で標線までうすめ、以下同様に操作する。あらかじめ作成してある検量線を用いて塩素の量を求める。全操作にわたって実験を行ない、上で述べた値から差し引いて実際に試料中に含まれていた塩素の量とする。

検量線: 塩化ナトリウム標準液一定量と 0.5M 硝酸アンモニウム 1.00 ml (硝酸アンモニウムとして 40 mg に相当) を 25 ml メスフラスコにとり、1M 硝酸 1.25 ml および 95% (v/v) メチルセロソルブ 12.5 ml を加え、以下同様に操作して作成する。塩素 10 μg 程度まで直線関係が得られたが、5 μg までの検量線を Fig. 2 (B) に示す。

Fig. 2 Calibration curves for chlorine determination

Hitachi Perkin-Elmer 139-UV-VIS spectrophotometer;
Absorbance against a blank treated in the same manner; 305 nm, 2 cm cell; A: NH_4NO_3 not added;
B: 40 mg of purified NH_4NO_3 added

金属ナトリウム : 5.4 g あるいはそれ以下の試料を 500 ml 石英フラスコ中にはかりとる。フラスコの底に空気を吹き付けて冷却しながら, 70% エタノール 10 ml を窒素気流中で注意して滴加する。さらに水 5 ml を加えて試料を完全に溶解する。この溶液を, 11.5 mmφ × 55 mm の OH 形陰イオン交換カラムの上にあらかじめ取り付けられている分液漏斗に移し, 以下水酸化ナトリウムの場合と同様に操作する。

イオウ : 1 g またはそれ以下の粉末試料を 100 ml ビーカーにはかりとる。エタノール 2 ml を加えて試料を潤し, 3M 水酸化ナトリウム溶液 35 ml を加え加熱溶解する。溶液を冷却し, 15% 過酸化水素 10 ml を滴加して硫化物を完全に硫酸塩に変える。赤味がかった色が消えたのち溶液を加熱して過剰の過酸化水素を分解する。冷却後, 14 mmφ × 28 mm の OH 形陰イオン交換カラムの上端に取り付けた 100 ml 分液漏斗に移し入れ, 水を加えて約 40 ml とする。分液漏斗およびカラムのcockを調節して 1 ml/mm 程度の流速でカラムを通す。試料溶液を通したのち 3M 水酸化ナトリウム 30 ml, ついで水 50 ml を 3~4 回に分けて分液漏斗を洗うとともに各洗液をカラムに通す。ついで 0.5M 硝酸アンモニウム溶液 30 ml を通し, 硝酸アンモニウムを通しはじめてからはじめの流出液 15 ml を捨て, 次の 15 ml をとり, 1M 硝酸で注意して中和する。この溶液を流速 0.5 ml/min で 7.5 mmφ × 50 mm の NH₄ 形陽イオン交換カラムに通し, 最後に水約 15 ml でカラムを洗い, 全流出液を合して 30 ml とする。この流出液より 2 ml をピペットで 25 ml メスフラスコに分取し, 1M 硝酸 1.25 ml, 95% (v/v) メチルセロソルブ 12.5 ml を加え, 以下水酸化ナトリウムの場合と同様に操作する。なお特に塩素の多い試料の場合は流出液の分取量を少なくするとともに, 硝酸アンモニウムが呈色溶液 25 ml 中 40 mg 含まれるように 0.5M 硝酸アンモニウムを加える。

4.2 陰イオン交換による水酸化ナトリウムおよびイオウ中の塩素の分離

4.2.1 水酸化ナトリウム中の塩素の分離 水酸化ナトリウム 10 g を水 50 ml に溶かし, 塩素-36 をトレーサーとして加えて 4.1 の操作と同一条件で実験した。その結果を Fig. 3 に示す。すなわち, 試料溶液を陰イオン交換カラムに通したのち, 水で流出液が中性になるまでじゅうぶん洗い (水酸化ナトリウムの除去), 溶離液として 0.5M 硝酸アンモニウムを流すと, 流しはじめてから 15~20 ml の間に全部の塩素が溶離された。塩素

Fig. 3 Separation of chloride ion in sodium hydroxide solution using an 11.5 mmφ × 55 mm column of OH-form Bio-Rad AG1-X8 (100~200 mesh)

The sample solution contains 10 g of NaOH and 40 μg of ³⁶Cl-labeled Cl in 50 ml; Flow rate : 1 ml/min

は分配係数がきわめて大きく, アルカリ性ではきわめてよく樹脂に吸着される。また水で洗っても脱着しないので, 水酸化ナトリウムからきわめてよく分離することができる。硝酸アンモニウムによる溶離は硝酸アンモニウムの濃度が大きいほど速く行なわれ, 樹脂カラムの NO₃ 形と OH 形との境界面の移動とともに塩素が溶離される。このことから, この境界面の移動は塩素の溶出位置のめやすになる。またこの溶出位置は試料液量, アルカリ濃度が多少変わっても, また多少のエタノールが含まれていても変わらず, 塩素の回収率も実験誤差以内で 100% であった。

4.2.2 イオウ中の塩素の分離 硫酸イオンはアルカリ濃度が小さいと強塩基性陰イオン交換樹脂にきわめてよく吸着するが, アルカリ濃度が大きくなるとともに急に吸着しにくくなり, 5M 以上ではほとんど吸着しない。しかしながら, アルカリ濃度があまり大きいと水酸化ナトリウムの使用量が多量になるほか, 樹脂の溶解, 劣化などの問題もあり望ましくない。

したがって, 1 g の試料に 3M 水酸化ナトリウム溶液 35 ml, 30% 過酸化水素水 5 ml を加えて試料を溶解するとともに, カラムの長さも水酸化ナトリウムの場合の約 1/2 程度に短くした。トレーサーとしてイオウ-35 と塩素-36 を加えて実験した結果を Fig. 4 にまとめて示す。試料溶液を通したのち 3M 水酸化ナトリウム 30 ml でカラムを洗えば硫酸イオンを完全に除去できることがわかった。したがって, さらに水 50 ml を用い, 3~4 回に分けてカラムを洗い, 0.5M 硝酸アンモニウム溶液で塩素を溶離した。この場合は 0.5M 硝酸アンモニウム溶液を流しはじめてから 15~30 ml の間に塩素が溶離された。また, 試料溶液の液量, 濃度が多少変わっても, 多少のエタノールが含まれていても塩素の溶出位置

Fig. 4 Separation of chloride ion from sulfate ion using a 14 mm ϕ ×28 mm column of OH-form Amberlite CG-400 (100~200 mesh)

The sample solution was prepared by dissolving 1 g of sulfur in 35 ml of 3M NaOH followed by oxidation with hydrogen peroxide. Flow rate: 1 ml/min

は変わらず, 塩素の回収率も実験誤差以内で 100% であった。

4.3 吸光光度法における 硝酸アンモニウム 濃度の影響

クロラニル酸水銀を用いる吸光光度法は硝酸酸性で行なうが¹³⁾, 硝酸アンモニウムが含まれている場合, その濃度が大きいと硝酸アンモニウム自体が 310nm 付近でかなりの吸収を示す. またその濃度の増大とともに感度もしだいにわるくなり, 検量線の傾きは小さくなった (Fig. 2). 可視部を用いる方法では紫外部の場合より感度が約 1/10 以下になるうえ^{11)~13)}, 硝酸アンモニウムが多いと吸光度と塩素量との間に定量的関係がなくなった. したがって本法では紫外部を用いることとし, 硝酸アンモニウム濃度の影響を検討した. すなわち, 最終液量 25 ml 中に硝酸アンモニウムが 50 mg, 40 mg または 30 mg を含むようにし, 検量線作成方法に従って呈色させたものを Fig. 5 に示した.

これによると塩素が多いほうが硝酸アンモニウム濃度の影響が少ない傾向がある. 塩素 2 μg 付近では硝酸アンモニウムの量が 5% (あるいは 3%) 変わったとき, すなわち 40 $\pm$ 2 mg (あるいは 40 $\pm$ 1.2 mg) では吸光度の差は 0.0033 $\times$ 2=0.0066 (あるいは 0.0033 $\times$ 1.2=0.0040) 以下で, これは塩素として最大 0.20 μg (あるいは 0.13 μg) の誤差に相当する. 塩素が 0 μg 付近では吸光度の差は, 0.0038 $\times$ 2=0.0076 (あるいは 0.0038 $\times$ 1.2=0.0046) 以下で, 塩素として最大 0.25 μg (あるいは 0.15 μg) の誤差に相当する. したがって塩素分離液の採取量および新しく硝酸アンモニウム溶液を調製

Fig. 5 Effect of ammonium nitrate concentration on determination of colorine

Reference: A blank for the solution containing 30 mg of NH_4NO_3 ; (1) 50 mg NH_4NO_3 /25 ml; (2) 40 mg NH_4NO_3 /25 ml; (3) 30 mg NH_4NO_3 /25 ml

した場合その濃度に注意し, 採取量や濃度の誤差が 3% 以内になるようにするのがよいことがわかった。

4・4 他の共存不純物元素の影響

クロラニル酸水銀法による塩素の定量に際しては、クロラニル酸と不溶性化合物をつくりまたはクロラニル酸水銀と反応して遊離のクロラニル酸を生ずることにより種々の陽イオンおよび陰イオンが妨害する¹²⁾¹³⁾。したがって、分析試料中に含まれる不純物の例として JIS (K 8576) 特級水酸化ナトリウムの規格に示してある不純物と、吸光光度定量の際の共存許容量、4・1 の分離定量操作を行なったときの挙動などについて Table II に示した。硫酸イオンはイオウとして 6 μg 程度なら呈色溶液中に共存しても妨害しないが、120 μg では負の誤差を与えた。リン酸イオンはリンとして 0.1 μg 程度なら妨害は認められなかったが、1 μg では負の誤差を与えた。しかしながら、これらの両元素は、トレーサー実験によるといずれも試料溶液を陰イオン交換カラムに通し 3M 水酸化ナトリウム溶液 (イオウ中の塩素定量の場合) や水で洗うことにより完全に除去できた。その他のものは数 μg 程度なら呈色溶液中に存在しても妨害しないと思われるが¹²⁾、いずれも試料溶液を陰陽両イオン交換カラムを通す際に除去できるので実際分析では影響なかった。

Table II Effect of impurities on chlorine determination

JIS specification for reagent chemicals, sodium hydroxide	Maximum limits of impurities (ppm)	Permissible amounts in photometric determination (μg)	Removal by anion exchange	Removal by cation exchange
S(SO_4^{2-})	10 (30)	6	Yes	—
Si	47 (100)	—	Yes	—
P(PO_4^{3-})	3.3 (10)	0.1	Yes	—
Pb	10	Trace	—	Yes
Fe	7	Trace	Yes	Yes
Al	30	Trace	Yes	Yes
Ca	10	Trace	Yes	—
Mg	5	Trace	Yes	—
As	2	Trace	Yes	—
K	2000	Trace	Yes	—

5 実際試料の分析結果および考察

水酸化ナトリウム、金属ナトリウムおよびイオウ中の塩素の定量結果を Table III および IV に、から試験値、定量下限、所要時間などを Table V に示した。水酸化ナトリウムや金属ナトリウムではそれほどではないが、イオウ中にはかなりの塩素が含まれていることがわかった。したがって今後硫化物けい光体などの原料として使用する場合、不純物として含まれる塩素についてもじゅうぶん考慮が払われるべきではないかと思われる。

Table III Determination of chlorine in sodium hydroxide and sodium metal

Sample taken	(g)	Cl added (μg)	Cl found (μg)	Cl in sample (ppm)
Sodium hydroxide, guaranteed reagent (95.0%)	2.00	0.0	4.7	2.4
	5.00	0.0	9.4	1.9
	10.0	0.0	20	2.0
	10.0	3.0	26	2.3
	10.0	4.0	25	2.1
			av.	2.1
Sodium metal, extra pure	1.60	0.0	26	16
Sodium metal, guaranteed reagent	5.40	0.0	29	5.4
	5.40	10.0	36	4.8
			av.	5.1

Table IV Determination of chlorine in sulfur and sodium sulfate

Sample taken	(g)	Cl found (μg)	Cl in sample (ppm)
Sodium sulfate, anhydrous, guaranteed reagent	4.48 (♂ 1 g S)	64	14.4 (64)
Sulfur, extra pure (>98%)	0.500	270	540
	0.500	265	530
	1.000	531	531
	1.000	542	542
			av. 536
Sulfur, guaranteed reagent (>99.5%)	0.500	70	140
	1.000	174	174
	0.500†	65	130
			av. 148
Sulfur, high purity (>99.999%)	0.500	55	110
	1.000	124	124
			av. 117

† 100 μg each Al, P, and As were added during the dissolution of the sample.

Table V Blank value, lower limit of determination, precision, and the time required for a determination

Sample	Blank value (μg Cl)	Lower limit of determination (ppm)	Precision at the low ppm level (%)	Time required for a determination (hr)
Sodium hydroxide	1.3~2.0	0.1	± 10	3.5
Sodium metal	4.5~5.3	0.2	± 10	4.5
Sulfur	1~22	2	± 10	4.5

(昭和44年4月、日本化学会第22年会において講演)

文 献

- 1) S. A. Fisher, V. W. Meloche : *Anal. Chem.*, **24**, 1100 (1952).
- 2) V. W. Meloche, A. F. Preuss : *ibid.*, **26**, 1911 (1954).
- 3) M. V. Darbinyan, A. A. Danielyan : *Izv. Akad. Nauk armyan. SSR, Ser. khim. Nauk*, **18**, 462 (1965); *Anal. Abstr.*, **14**, 118 (1967).

- 4) V. I. Plotnikov, L. I. Maksai : *Anal. Abstr.*, **14**, 149 (1967).
- 5) C. H. Lemke, N. D. Clare, R. E. De Santis : *Nucleonics*, **19**, 78 (1961).
- 6) JIS K 8576 (1967); ASTM E291-65T (1965).
- 7) JIS K 8088 (1961).
- 8) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 519 (1961), (丸善).
- 9) 内海 喻, 奥谷忠雄: 日化, **85**, 543 (1964).
- 10) 服部只雄, 黒羽敏明, 渋谷晟二: 本誌, **13**, 853 (1964).
- 11) R. J. Bertolacini, J. E. Barney II : *Anal. Chem.*, **29**, 281 (1957).
- 12) J. E. Barney II, R. J. Bertolacini : *ibid.*, **29**, 1187 (1957).
- 13) R. J. Bertolacini, J. E. Barney II : *ibid.*, **30**, 202 (1958).

☆

Anion exchange in sodium hydroxide solutions and its application to the photometric determination of chlorine in sodium hydroxide, sodium metal and sulfur. (Ion exchange in basic media and its analytical applications. I.) Tsutomu FUKASAWA*, Shigeki KANO, Hidehiko ONO and Atsushi

MIZUIKE** (*Present address, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Kofu-shi; **Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

In order to develop the analytical applicability of anion exchange in basic media, the adsorption of various elements on Amberlite CG-400, a strongly basic anion-exchange resin, from sodium hydroxide solutions has been studied. In 3~8 M NaOH, the volume distribution coefficients are: $I^- > 2 \times 10^3$, $Br^- > 80$, $Cl^- > 50$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and $As(III) < 3$; in the 0.6~3 or 5 M NaOH, they are: Al, Si, B, and $Cu < 1$. Those results have been applied to the separation and determination of chlorine in sodium hydroxide, sodium metal and sulfur. The samples are dissolved in water (for Na) or in a sodium hydroxide-hydrogen peroxide solution (for S), and introduced onto a column of the strongly basic anion-exchange resin. The column is then washed with water (for Na) or with 3 M NaOH followed by water (for S), and the adsorbed chlorine is eluted with 0.5 M NH_4NO_3 for the subsequent ultraviolet spectrophotometric determination with mercuric chloranilate. The lower limits of determination of chlorine are approximately 0.1 ppm for sodium hydroxide, 0.2 ppm for sodium metal and 2 ppm for sulfur. The time required for a determination is 3.5~4.5 hrs.

(Received May 6, 1970)

☆

☆