steel was readily determined, which had been difficult to be determined by the conventional method. The molar absorptivity was 5.00×10^4 , which showed higher sensitivity than the determination in an aqueous phase

by the same reagent. The proposed method was more practical than the pyridine method with cyclohexane extraction.

(Received Dec. 12, 1969)

トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)キレート陽イオンによる クロム(VI)の溶媒抽出吸光光度定量法*

山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 木村繁和, 深水 清**

(1970年1月10日受理)

溶媒抽出に基づくクロム(VI)の新しい吸光光度法を開発した。適量のトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)キレート陽イオンが水相に存在するとクロム(VI)が選択的にニトロベンゼンに抽出されることを見いだした。pH 3~4の範囲で金属キレート濃度をクロム(VI)の50倍過剰に保てば一定の抽出が得られた。水相中に存在していたクロム(VI)濃度が $62.5 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 以下の範囲で、抽出相の λ_{max} (516 m μ)の吸光度とクロム濃度との間には直線性が成立した。抽出種は微酸性におけるクロム酸イオンの平衡定数から考えて $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \cdot [\text{HCrO}_4^-]_2$ と推定された。抽出相の呈色強度は24時間の放置でもほとんど一定であった。2.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ クロムの11試料についての標準偏差は、平均吸光度0.4001に対して0.52%であった。多量の鉄(III)はかなりの負誤差を与えるので、メチルイソブチルケトン-iso酢酸アミル混合溶媒による抽出で鉄(III)を除去する方法を検討した。

クロム(III)の酸化には過酸化水素水を用いた。純鉄をマトリックスとしたクロム(III)から得た検量線はやや低いクロムの回収率を示すが、この方法を鉄鋼中のクロムの分析に応用してよい結果を得た。

1 緒 言

微量のクロムの吸光光度定量法としてはジフェニルカルバジド法¹⁾がよく用いられており、JIS法にも採用されている。そのほかメチルバイオレット²⁾、トリフェニルスルホニウム³⁾やテトラフェニルホスホニウム⁴⁾によるクロム酸陰イオンの抽出比色法およびコバルト-EDTAと $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ との複雑な呈色反応を利用するクロムの定量法⁵⁾も報告されている。著者らは赤色のトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)キレート陽イオンが微量のクロム酸イオンをともなって水溶液中からニトロベンゼンに抽出され、かつ有機相におけるトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)キレートの吸光度が水相のクロム酸イ

オンの濃度に比例することを見いだした。本報はこのような現象に基づくクロムの新しい抽出吸光光度定量法の基礎的条件を検討して最適の条件を確立したものである。さらにその有用性を確かめるために実試料として標準鉄鋼試料を選んで分析し、良好な結果を得た。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) クロム(VI)標準溶液：純品の重クロム酸カリウム(大阪工業技術試験所製標準試薬)を120°Cで約1時間乾燥後、その0.7355 gをイオン交換水に溶かし、250 mlにうすめ、 $1.00 \times 10^{-2} M$ の溶液を調製した。実験に際してはイオン交換水でこれを正確に100倍にうすめてクロム(VI)10.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ として使用した。

(2) クロム(III)標準溶液：特級硫酸クロム(III)カリウムの9.989 gをイオン交換水に溶かし、1 lにうすめて $1.00 \times 10^{-2} M$ のクロム(III)溶液を調製した。その正確な濃度はキレート滴定法⁶⁾によって標定した結果、 $1.00 \times 10^{-2} M$ であり、クロム(III)1040 $\mu\text{g}/\text{ml}$

* 金属キレート陽イオンを用いる陰イオンの溶媒抽出(第46報)。前報は山本勇麓, 小林太郎, 日色和夫, 田中 孝: 衛生化学, 16, 114 (1970)

** 広島大学理学部化学教室: 広島市東千田町

に相当した。

(3) トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート溶液: 特級フェナントロリン(同仁薬化研製)の6.938 gと特級硫酸鉄(II) アンモニウム(日本試薬工業製)の3.922 gを少量の硫酸を含む水溶液に溶かしたのち, イオン交換水で1 lにうすめた。これはトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) 硫酸塩として $1.00 \times 10^{-2} M$ 溶液である。

(4) 放射性クロム-51 (Na_2CrO_4) 溶液: フランス CEA 社品を $0.01 N$ 硫酸で適当にうすめて使用した。放射性クロムの放射化学的純度は半減期追跡により確認した。

(5) 緩衝溶液: 酢酸と酢酸ナトリウムの各特級品 $1 M$ 溶液をつくり, それぞれを適当に混合して所定の pH に調整した。

(6) ニトロベンゼン: 1 級品をあらかじめイオン交換水と振り混ぜて平衡させたものを使用した。

(7) その他の試薬: すべて市販の特級品を使用した。

2.2 装 置

吸光度測定には日立光電分光光度計 139 型を使用し, セルは光路長 10 mm のガラスセルを用いた。pH の測定には日立堀場製 H-5 型 pH メーターを使用した。振り混ぜ機はイワキ製の KM 式万能シェーカーを用いた。放射能の測定には富士通製 GSC-500 型 GM 計数装置を使用した。

3 実 験

3.1 標準操作

クロム(VI) 標準溶液 ($10.4 \mu\text{g/ml}$) 5 ml, トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート溶液 10 ml を分液漏斗(100 ml 容量)に分取し, 酢酸塩緩衝溶液 5 ml を加えて pH を約 3.5 に調節し, イオン交換水で全量を 25 ml にうすめる。この溶液にニトロベンゼン 10.0 ml を加え, 1 分間振り混ぜたのち, 分相のため約 30 分間静置する。次に有機相を試験管に移し, 約 1 g の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水したのち, ニトロベンゼンまたは試薬ブランクを対照として $516 m\mu$ における吸光度を測定する。

3.2 吸収スペクトル

操作 3.1 に従って得られた抽出相の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。曲線 I はクロム(VI) を加えないとき(試薬ブランク), 曲線 II および III はクロム(VI) 標準溶液の 3 ml および 5 ml を採取したときの抽出相のスペクトルである。Fig. 1 からクロム(VI) が存在しない場合にはトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) 陽イオンはニトロベンゼン相に移行しないが, 微量のクロム(VI) が存在するときはじめて抽出されることがわか

Fig. 1 Absorption spectra

Curve I: Reagent blank; Curve II: $\text{Cr(VI)} 3.2 \times 10^{-5} M$ ($1.66 \mu\text{g/ml}$); Curve III: $\text{Cr(VI)} 4.8 \times 10^{-5} M$ ($2.50 \mu\text{g/ml}$); $\text{Fe(phen)}_3^{2+}: 4.0 \times 10^{-3} M$; Reference: Nitrobenzene

る。水溶液におけるトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレートの吸収極大波長は $510 m\mu$ であるが, 有機相ではやや長波長へ移行して $516 m\mu$ に存在する。この深色効果は有機相におけるキレート陽イオンに対する溶媒効果に基因するものと考えられる。

3.3 pH の影響

抽出に及ぼす pH の影響を検討するために操作 3.1 において pH のみを変化させて抽出を行なった。その結果は Fig. 2 に示すように, pH 3~4 の範囲で吸光度は最大であり, 一定の抽出を示すことがわかる。このような pH 依存性は次式で示されるようなクロム酸の水溶液における解離平衡⁷⁾が抽出に反映しているためと考えられる。

Hála ら⁸⁾ は上式から計算して pH 2~4 の範囲においては, クロム(VI) のイオン種はほとんど 100% HCrO_4^- として存在しており $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の存在は無視できると述べている。したがって, この抽出系において抽出される化学種は $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}] \cdot [\text{HCrO}_4^-]_2$ と推定される。

3.4 トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート陽イオン濃度の影響

操作 3.1 においてトリス(1,10-フェナントロリン)鉄

Fig. 2 Effect of pH

Curve I : Cr(VI) 2.5 $\mu\text{g/ml}$; Curve II : Reagent blank; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$: $4.0 \times 10^{-3} M$; Reference : Nitrobenzene

(II) キレート陽イオンの濃度を種々変化させて、金属キレート陽イオン濃度が抽出に与える影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。キレート濃度がクロム (VI) の濃度に対してモル比で 50 倍以上であれば一定の吸光度を示すようになる。したがって、本実験ではトリス (1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート陽イオン濃度を $4.0 \times 10^{-3} M$ に保つことにした。この濃度はクロム (VI) の 84 倍モルに相当する。

Fig. 3 Effect of chelate concentration

Cr(VI) : 2.5 $\mu\text{g/ml}$; Reference : Reagent blank; pH : 3.5

3.5 抽出率

放射性同位元素クロム-51 を含む一定濃度のクロム (VI) 溶液 ($4.00 \times 10^{-5} M$) を調製し、操作 3.1 によって得られた有機相と水相の γ 線放射能を測定することによって抽出率を求めた。その結果、抽出率は $43.4 \pm 1.3\%$ (分配比=1.92) であった。

一方、トリス (1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート陽イオンが存在しないときのクロム (VI) の抽出挙動については、3.3 において平衡式から考察したように重クロム酸、クロム酸としてニトロベンゼンに抽出される可能性はまず考えられない。このことを確かめるために、操作 3.1 においてトリス (1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート陽イオンを加えないで抽出した有機相のクロム (VI)-51 の γ 線放射能を測定した結果、有機相の放射能はバックグラウンドとほとんど同じであった。すなわち、トリス (1,10-フェナントロリン)鉄(II) キレート陽イオンが存在しなければクロム (VI) は抽出されることが確認された。

3.6 振り混ぜ時間の影響

操作 3.1 で振り混ぜ時間を種々変化させてその影響を検討した。その結果、45 秒以上振り混ぜれば抽出平衡に達することがわかった。したがって、本実験では便宜上振り混ぜ時間を 1 分間とした。

3.7 呈色の安定性

操作 3.1 に従って抽出した有機相における吸光度の経時変化を検討した結果、抽出相の呈色は非常に安定で、常温では 24 時間放置しても吸光度の変化はほとんど認められなかった。

3.8 溶媒の選択

操作 3.1 においてニトロベンゼンのほかに、ベンゼン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルおよび *n*-ブタノールなどの有機溶媒について検討した。その結果、クロム (VI) が 2.5 $\mu\text{g/ml}$ 程度の濃度ではニトロベンゼン以外の溶媒では有機相は呈色せず、したがってほとんど抽出されないことがわかった。ニトロベンゼンがこのようなイオン対の抽出に有効なのは、その誘電率が比較的大きいことが寄与していると考えられる。

3.9 共存イオンの影響

操作 3.1 において種々の陰イオンおよび陽イオンが共

存する場合について検討した。その結果を Table I および Table II に示す。Table I はクロム類縁元素の酸素酸イオンおよび普通よく用いられる鉬酸の陰イオンの場合である。Table I からわかるように、モリブデン、バナジウム、タングステン、マンガン、ヒ素およびセレンなどの酸素酸陰イオンは5倍モルまでは影響しないが、それ以上共存すると正誤差を与える。また、硝酸イオンは2倍モル以上では正誤差を与えるが、塩素イオン、リン酸イオン、硫酸イオンおよび酢酸イオンなどは多量共存してもさしつかえない。Table II には通常の鉄鋼中に存在すると考えられる金属イオン、および1, 10-フェナントロリンと反応しやすい金属イオンの許容限度を示した。鉄(III)、鉛、ニッケルおよび銅(II)は数倍モル、カドミウム、亜鉛およびコバルト(II)などは5倍モル程度、マンガン(II)は多量存在してもさしつかえない。なお、クロム(III)は100倍モル共存してもほとんど影響しない。

Table I Effect of diverse anions

Ion	Added as	Permissible concentration (mole ratio of ion to Cr)
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
WO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3
VO_3^-	NH_4VO_3	5
MnO_4^-	KMnO_4	3
AsO_3^{3-}	Na_3AsO_3	5
SeO_3^{2-}	H_2SeO_3	5
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1000
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	1000
Cl^-	KCl	200
NO_3^-	KNO_3	50

Cr(VI): 1.66 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ($3.2 \times 10^{-5} M$); Permissible error: $\pm 3\%$

Table II Effect of diverse cations

Ion	Added as	Permissible concentration (mole ratio of ion to Cr)
Cr^{3+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	100
Mn^{2+}	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3
Co^{2+}	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8
Ni^{2+}	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5
Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5
Zn^{2+}	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5
Cd^{2+}	$\text{CdSO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	5
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2

Cr(VI): 1.66 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ($3.2 \times 10^{-5} M$); Permissible error: $\pm 3\%$

3.10 検量線 (I)

操作 3.1 においてクロム(VI)の添加量を変化させて検量線を作成した。その結果を Fig. 4 の直線 (I) に

Fig. 4 Calibration curves

Curve (I): Obtained from Cr(VI) solution; Curve (II): Obtained from Cr(III) solution after oxidation with hydrogen peroxide; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$: $4.0 \times 10^{-3} M$; Reference: Reagent blank; pH: 3.5

示す。クロム濃度が 62.5 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 以下の範囲で直線関係が得られた。次にクロム(VI)の濃度を 2.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に保って 11 回のくりかえし精度を求めた結果は平均吸光度の 0.4001 に対して 0.52% であり、本法の精度はきわめて良好であることを示している。抽出時における温度の影響を検討した結果、10~25°C の範囲内では吸光度にはほとんど変化が認められなかった。しかし、それ以上の高温ではわずかながら吸光度が減少する傾向を示した。

4 実試料への応用: 鉄鋼の分析

以上のような基礎的条件を種々検討した結果、本法によって微量のクロムを精度よく定量できることがわかったので、実試料への応用の試みとして標準鉄鋼試料についてクロムの定量を行なった。

4.1 検量線 (II)

実試料を分析するにあたって後述のように種々検討した結果、多量の鉄共存下におけるクロムの検量線の作成条件を次のように定めた。

電解鉄の約 0.2 g を正確にはかりとり、300 ml 容量のビーカーに移す。これに塩酸 (2:1) の 50 ml を加えて加熱溶解する。ついで硝酸の 2~3 ml を加えてほとんど乾固するまで加熱蒸発させる。冷却後、塩酸 (1:1) で溶解し、100 ml のメスフラスコに洗い移したのち、この塩酸で標線までうすめる。この溶液の 10 ml を 25 ml のメスフラスコにとり、ついでクロム(III)標準溶

液 (10.4 $\mu\text{g/ml}$, 6*N* 塩酸溶液) の 0~6 ml を加えたのち、塩酸 (1:1) で定容する。

この溶液を分液漏斗に移し、これに MIBK-*iso*-酢酸アミル (1:1) 混合溶媒の 25 ml 加え、5 分間振り混ぜて鉄を抽出除去する。約 30 分間静置したのち、分離する。水相にふたたび新しい MIBK-*iso*-酢酸アミル (1:1) の 25 ml を加えて、同様に抽出する。水相を 200 ml 容量のビーカーに移し、硫酸 (1:1) の 3 ml を加え、加熱白煙処理して過剰の塩酸を除去する。冷却後、6% 過酸化水素水の 1 ml, 4*N* 水酸化ナトリウムの 20 ml を加えてアルカリ性にし、加熱してクロム (III) をクロム (VI) に酸化する。さらに加熱を続けて過酸化水素をじゅうぶんに分解除去する。冷却したのち、硫酸 (1:5) を用いて pH を 3~4 に調節し、50 ml のメスフラスコに移してイオン交換水で定容する。この溶液の 10 ml を 100 ml 分液漏斗に分取し、以後操作 3.1 に従って検量線を作成する。

結果を Fig. 4 の直線 (II) に示すが、クロム (VI) の標準溶液から作成した検量線 Fig. 4 の直線 (I) に比べるとわずかに低い傾斜を示している。これはクロム (III) からクロム (VI) への酸化がやや不完全なためと考えられるが詳細については 4.4 で述べる。

実試料を分析する場合は試料約 0.2 g を正確にはかりとり、溶解および抽出操作はまったく上記の操作に従い、検量線 (II) からクロム量を求める。

4.2 試料の溶解

JIS 法⁹⁾ では普通の炭素鋼のクロムを分析する場合、混酸 (リン酸:硫酸:硝酸:水 = 3:4:1:22) を用いて試料を溶解するように指定されているが、試料 GK-15 のようにニッケル量が比較的高い鋼に対しては王水を用いるほうがよいとされている。試料の溶解法として王水を用いた場合と、混酸で分解した場合とを比較検討したが両者に大きな差異はみられなかった。さらに本法では多量の鉄が妨害するので (Table II), 後述のように塩酸酸性での溶媒抽出で鉄を除去する必要がある。以上の観点から王水溶解法を採用することにした。なお、念のために試料 GK-15 に対しては王水と混酸の両者を比較検討したが、クロムの定量値には差異は認められなかった。

4.3 鉄の除去の検討

既述のように多量の鉄 (III) が本抽出系では妨害するのでその対策を検討する必要がある。まずフッ素イオン、リン酸イオン、クエン酸、酒石酸あるいは EDTA

などで多量の鉄をマスクする方法が考えられるが、ここでは溶媒抽出による鉄の除去法を種々検討した。多量の鉄を抽出する方法としてはアセチルアセトン、クペロンおよびオキシシンなどを用いる方法¹⁰⁾、塩酸酸性でエチルエーテルおよび *iso*-プロピルエーテルなどによる方法¹⁰⁾ が知られている。特に MIBK 抽出系については後藤ら¹¹⁾により諸元素の抽出挙動、および神森ら¹²⁾により微量不純物の抽出挙動が放射性同位元素を用いて精細に検討されている。その結果によれば、クロム (III) は塩酸酸性ではまったく抽出されないが、クロム (VI) はよく抽出される。一方、Claassen ら¹³⁾は MIBK-*iso*-酢酸アミル混合溶媒を用いると鉄の分配比も高く、MIBK 単独の場合よりも分相が容易であると報告している。いずれにしてもクロム (III) が抽出されないことを確かめておく必要があるので、著者らもクロム (VI)-51 をクロム (III)-51 に還元し、これをトレーサーとして多量の鉄共存下での MIBK と MIBK-*iso*-酢酸アミル混合溶媒による抽出挙動の差異を比較検討した。その結果、クロム (III) の抽出率は MIBK の場合 $1.09 \pm 0.20\%$ 、MIBK-*iso*-酢酸アミルの場合は $1.00 \pm 0.19\%$ であり、いずれもクロム (III) はほとんど抽出されないことが確認された。そこで本実験では MIBK-*iso*-酢酸アミル混合溶媒を用いることにした。

4.4 クロムの酸化剤の検討

クロム (III) をクロム (VI) に酸化する場合、JIS 法⁹⁾ では過硫酸アンモニウムや過マンガン酸カリウムが用いられている。しかし過硫酸および過マンガン酸イオンはトリス (1,10-フェナントリン)鉄(II) とともに抽出されることがわかった。さらに過剰の過マンガン酸イオンを尿素-亜硝酸ナトリウムで分解することも試みたが、このときの分解生成物がトリス (1,10-フェナントリン)鉄(II) とともにニトロベンゼンに抽出されるためにブランク値もかなり高くなり、しかもばらつきも大きいことが認められた。次に、過酸化水素水を加えたのち、水酸化ナトリウム溶液を加えアルカリ性で酸化する方法を検討した。操作 4.1 において過酸化水素水の添加量を変化させてクロムを抽出定量した結果、6% 過酸化水素水の 0.5 ml 以上ではクロムの回収率が一定となり 96.6% であった。すなわち、過酸化水素水を酸化剤として用いた場合には、クロム (III) からクロム (VI) への酸化がやや不完全であることを示し、Fig. 4 の直線 (II) の傾きが直線 (I) の約 96% であることに対応している。

4.5 酸化過程における共存イオンの影響

クロム(III) からクロム(VI) への酸化過程においてニッケル, 銅(II) およびマンガン(II) の影響を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。ニッケル(II) はクロムに対して2倍モル, 銅(II) は4倍モルおよびマンガン(II) は8倍モルまで共存しても影響しないが, それ以上では負の誤差を与えるようになる。

Fig. 5 Effect of Mn, Cu, and Ni on oxidation of Cr with hydrogen peroxide

Cr(III) : 2.5 $\mu\text{g/ml}$; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$: $4.0 \times 10^{-3} M$;
Reference : Reagent blank; pH : 3.5

4.6 分析結果

操作 4.1 に従って, 標準鉄鋼試料 [GK-15(Ni-Cr-Mo-V 鋼) および GK-18 (Cr-Mo 鋼)] 中のクロムを定量した結果を Table III に示す。Table III からわかるように JIS 法による定量結果とよく一致している。

Table III Determination of chromium in standard iron steel samples

Sample	Cr content (%)	
	Standard value	Found by proposed method
GK-15	1.001 ± 0.023	1.02 ₄
		1.00 ₃
		1.01 ₂
		0.99 ₈
		1.00 ₄
GK-18	2.175 ± 0.028	2.19 ₅
		2.16 ₇
		2.17 ₉
		2.17 ₉

5 結 言

クロムの新しい抽出吸光光度法を提案した。本法はクロム酸イオンをトリス(1,10-フェナントロリン)鉄(II)キレート陽イオンとともにニトロベンゼンに抽出し, 有機相の赤色強度を測定することによってクロムを定量するものである。クロムが試料中でクロム(VI)として存在する場合にはそのまま適用できるが, クロム(III)の場合には酸化する必要がある, アルカリ性における過酸化水素水による酸化法が適切であることがわかった。

本法の感度は Sandell の表わし方で示すと 0.005 $\mu\text{g Cr/cm}^2$ であり, ジフェニルカルバジド法の感度 0.002 $\mu\text{g Cr/cm}^2$ ¹⁾ に比べると低いが, 精度がきわめて良好である。鉄鋼試料に適用する場合, 多量の鉄を除去すれば良好な結果が得られた。本法は鉄などの共存が比較的少ない他の試料に対してもじゅうぶん適用されうるものと考えられる。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会)
(第 21 年会において一部講演)

文 献

- 1) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 392 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 2) E. I. Savichev, E. I. Iskhakova, L. F. Flyazhnikova : *Zavodsk. Lab.*, **28**, 412 (1962).
- 3) R. Bock, C. Hummel : *Z. Anal. Chem.*, **198**, 196 (1963).
- 4) R. Bock, J. Jainz : *ibid.*, **198**, 315 (1963).
- 5) 後藤秀弘, 小林純一 : 日化, **75**, 964 (1954).
- 6) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 247 (1964), (南江堂).
- 7) J. R. Neuss, K. Rieman : *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2238 (1934).
- 8) J. Hála, O. Navrátil, V. Nechuta : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 553 (1966).
- 9) JIS G 1217 (1963).
- 10) G. H. Morrison, H. Freiser : "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", (1957), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 11) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸 : 日化, **79**, 1513 (1958).
- 12) 神森大彦, 高張友夫, 坂東昭次 : 本誌, **16**, 826 (1967).
- 13) A. Claassen, L. Bastings : *Z. Anal. Chem.*, **160**, 403 (1958).

Spectrophotometric determination of chromium(VI) by solvent extraction with tris(1,10-phenanthroline)iron(II) chelate cation. (The spectrophotometric determination of anions by solvent extraction with metal chelate cations. XLVI.) Yuroku YAMAMOTO, Takahiro KUMAMARU, Yasuhisa HAYASHI, Shigekazu KIMURA and Kiyoshi FUKAMI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, Higashisenda-machi, Hiroshima-shi)

A new spectrophotometric determination of chromium(VI) based on solvent extraction has been developed. A small amount of chromium(VI) was found to be selectively extracted into nitrobenzene when a considerable amount of tris(1,10-phenanthroline)iron(II) chelate cation was present in an aqueous medium. Constant extractability was observed over the pH range of 3~4, provided the metal chelate concentration was 50-fold molar excess over chromium(VI). The absorbance at $\lambda_{\max}$ (516 m μ) of the extract was found to be proportional to the chromium(VI) concentration ranging from 10~62.5 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ initially present in the aqueous phase. The

extracted species was assumed to be $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot [\text{HCrO}_4^-]_2$ from the equilibrium constant of the chromate ion in slightly acidic medium. The absorbance of the extract was almost unchanged for 24 hours after the extraction. The standard deviation was 0.52% with a mean absorbance of 0.4001 (2.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in chromium concentration, 11 samples). A large amount of iron(III) caused a considerable negative error and it was removed by solvent extraction with a methylisobutyl ketone-isoamyl acetate mixture. The developed method was applied to analysis of steel for chromium with satisfactory results.

(Received Jan. 10, 1970)

昇温ガスクロマトグラフィーの相対保持値と等温 ガスクロマトグラフィーの相対保持値との関係

竹 村 功*

(1970 年 1 月 19 日受理)

昇温ガスクロマトグラフィーの相対保持値と、等温ガスクロマトグラフィーの相対保持値の対数との間には、同一操作条件下では同族列だけでなく異族間にも同じ一次関係がなりたつた。この一次関係のこう配は Giddings の式との組み合わせによれば、次の六つの因子に影響されることが推測された。① 等温ガスクロマトグラフィーにおけるカラム温度 (T)、② 内部標準物質 (ΔH_{vs})、③ 初期温度 (T_0)、④ 昇温速度 (r)、⑤ キャリヤーガス流量 (F)、⑥ カラム長さ。

③、④の因子については、経験的ではあるが既報においてこう配に影響を与える因子であることを知った。本報ではおもに①、②、④、⑤について、理論式と実験結果とを比較検討した。実験の結果は、こう配は $1/T$ 、 ΔH_{vs} 、 r 、そして $1/F$ に関してそれぞれ一次関係があった。

1 序 論

昇温ガスクロマトグラフィー (PTGC) の有用性はいまさらいうまでもないが、その広範な適用はいまだに妨げられている。それは、定性分析するについても同一条件下でそれに必要な基礎データをまず集めなければならないからで、再現性にまだ不安のある PTGC では、ことに未知物質の検索の場合に困難が伴ってくる。

著者は、PTGC でのこうした繁雑さを軽減するために、再現性がよく今日まで豊富なまでに整理された等温ガスクロマトグラフィー (IGC) のデータを PTGC へ適用することを試みたところ、同一条件下であるならば

同族列だけでなく異族間にも、IGC の相対保持値 (R_{IT}) の対数と PTGC の相対保持値 (R_{PT}) との間に次のような一つの一次関係があることを知った¹⁾。

$$\log R_{\text{IT}} = m(R_{\text{PT}} - 1) \dots\dots\dots (1)$$

こう配 m は、経験的ではあるが、昇温速度や初期温度などの実験条件によって変動することがわかっている。しかしながら、あらかじめ数種の物質について (1) 式の関係を求めておけば、 R_{IT} から R_{PT} を予測することができ、PTGC での繁雑な予備実験を省略することができた。

本報は、こう配 m がいかなる因子に依存するものなのかを考察するものである。

* マックスファクター株式会社：東京都品川区西五反田 8 丁目