4. 結 語

マンガン(III) ピロ燐酸塩支持電解質中のポーログラフはニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉛などの影響を受けないが、ポーログラフ波の一定値を示す pH 範囲が 2.5~3.4 位で比較的せまく、またマンガン濃度による比例性のある範囲も 50 mg 前後で極大が現れるために小さくなる。

鉄の妨害は考えなくてもよいがクロム、バナジウム、塩素イオンなどはマンガンの波を妨害する。

マンガンスラッグの場合約 40 分で一試料の分析を完了することができた。

本研究は文部省科学研究費の御援助のもとに行った。記して厚く感謝の意を捧げる (日本化学会第9年会発表)。

文 献

- 1) E. T. Verdie: *Collection*, **11**, 216 (1939).
- 2) I. M. Kolthoff, J. I. Watters: *I. E. C., Anal. Ed*, **15**, 8 (1943).
- 3) J. I. Watters, I. M. Kolthoff: *ibid.*, **16**, 187 (1944).

☆

Rapid polarographic determination of manganese in ferromanganese and manganese slag.

Tsurumatsu Dōno, Ken-ichi MORINAGA, Tsuyoshi NOMURA, and Genkichi NAKAGAWA (Nagoya Institute of Technology)

A rapid method of the polarographic determination of Mn in ferromanganese and manganese slag has been examined, and the analysis has been tried on practical samples. pH values, maximum suppressive agents, interfering ions, etc. have been investigated in the quantitative determination of Mn (III) by the use of the pyrophosphate supporting electrolyte proposed by Kolthoff, et al.; and it was found that Ni, Co, Cu, Zn, Pb, etc. in 0.3 M pyrophosphate showed no disturbing effect, and gave a definite polarographic wave. A good proportional relationship was shown within the pH range of 2.5~3.4 and about 50 mg Mn/100 ml. The interference of Fe became negligible by increasing the pH value, but Cl, Cr, V, etc. showed a disturbing effect on the Mn wave.

(Received June 19, 1957)

クロム、マンガ、ニッケル中の微量の鉄の迅速定量法

(オ キ シ ン 抽 出 比 色 法)

本 島 健 次*・橋 谷 博**

鉄オキシソル錯塩は比較的低い pH (2.4 以上) の水溶液より定量的にクロロホルムで抽出できること、および抽出液の吸収極大が 470 と 580 m μ にある点が他の多くの金属オキシソル錯塩と異なっている。この性質を利用して微量の鉄を多量の他の金属より簡単に抽出分離し、比色定量することができる。本報は従来より定量操作がかなり繁雑であった有色イオンをつくるクロム、マンガおよびニッケル中の 0.01 % 程度までの鉄の迅速定量法の検討結果である。

100 γ までの鉄 (III) を含むクロム、マンガおよびニッケルの酸性溶液約 35 ml に 1 % オキシソル錯酸溶液 3 ml を加え、酢酸アンモニウムと希アンモニア水を用いて pH を 2.5~3.3 に調節する。ただしクロムおよびマンガの場合にはそれぞれ 4.5 および 4.3 まで差支えない。ついで溶液は分液漏斗に入れて全液量を 50 ml とし、正確に 10 ml のクロロホルムを加えて 1 分間はげしく振盪して鉄オキシソル錯塩の抽出を行う。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水のち 470 もしくは 580 m μ の吸光度を測定して鉄を定量する。本操作はきわめて簡単であり、正確な結果が得られる。

1 緒 論

従来より微量の鉄の定量には多くの優れた比色法が知

られているが、クロム、ニッケル、マンガなどの有色イオンをつくる金属またはそれらの塩に含まれる微量の鉄の定量は必ずしも簡単ではなく、たとえば水酸化物とか硫化物を水酸化アルミニウム、水酸化マンガまたは硫化カドミウムなどと共沈させて分離捕集するような方

* 現在日本原子力研究所：港区芝田村町

** 立命館大学理工学部：京都市北区等持院

法,あるいは酸性溶液よりクッペロン錯塩を沈澱せしめたり,この錯塩をクロロホルムで抽出するなどの分離法¹⁾²⁾を行う必要があって,操作ははなはだ繁雑である.ところで鉄のオキシソ錯塩は他金属に較べてかなり低い pH (2.4 以上) で定量的にクロロホルムで抽出することができ,多くの金属より抽出分離し得る.また鉄オキシソ錯塩のクロロホルム抽出液は黄黒色を呈し,その吸収極大は 470 および 580 m μ にあり,多少の他金属オキシソ錯塩が同時に抽出されてもそれらの吸収はバナジウム以外ではほとんど 450 m μ 以下にあり,かなり多量に抽出されても 580 m μ での吸収は無視し得る程度に小さい場合が多い.筆者らはこの性質を用いてクロム,マンガンおよびニッケル中の微量の鉄の抽出比色定量に関し基礎的な諸検討を行い,きわめて簡単なしかも正確な定量法を確立し得た.本法はクロム,マンガン,ニッケルおよびそれらの合金または塩中に含まれる 0.01 %程度までの鉄の迅速定量法として好適であると考えている.

2 試 薬

鉄(III)標準溶液: 最純鉄アンモニウム明バンの 0.8635 g を 1 N 硫酸の 100 ml に溶解し,希釈して 1 l とした. この溶液の 1 ml は 100 γ の鉄を含み,正確に希釈して 1 ml 中に 1.00, 5.00 および 10.0 γ の鉄を含む溶液をつかって用いた.

クロム溶液: 最純クロム明バンの 4.80 g を溶解して 1 l とした. この溶液の 1 ml は 5.00 mg のクロムを含む. ただしこの溶液には不純物としてやや多量の鉄(クロムに対し 0.025 %) が含まれていることが明らかとなり,すべての検討はこれを考慮して常に補正を行った.

マンガン溶液: 特級硫酸マンガンを溶解して溶液をつくり,その濃度はピロリン酸塩として秤量するGibbs法³⁾で決定した. 1 ml 中に 7.12 mg のマンガンを含む.

ニッケル溶液: 再結晶精製した硫酸ニッケルを用いて調製し,濃度はオキシソ重量法で決定した. 1 ml 中 5.85 mg のニッケルを含む.

なおクロム,マンガンおよびニッケルのオキシソ錯塩のクロロホルム抽出についての諸検討は上記各溶液を希釈して用いた. またクロロホルム,オキシソ溶液(1%,酢酸溶液)などはすべて前報⁴⁾と同様に調製し,その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた.

3 装置ならびに器具

光電分光光度計, pH メーターをはじめすべての装置ならびに器具はさきに報告した諸研究⁴⁾の際に用いたものと同じものを使用した.

4 実 験

4.1 抽出比色操作

金属オキシソ錯塩のクロロホルムによる抽出ならびに比色定量の操作は,筆者らの経験によればさきに報告した二,三の研究⁴⁾の際に行っている方法が最も簡単で優れていると考えられ,以下の検討はすべてその方法に従った. すなわち酸性の試料溶液約 35 ml にオキシソ溶液 3 ml を加え,そののち酢酸アンモニウムおよび希アンモニア水を滴加して pH の調節を行い,分液漏斗に入れて 50 ml とし,ついで正確に 10 ml のクロロホルムを加えて 1 分間はげしく振盪して抽出を行い,クロロホルム層はあらかじめ無水硫酸ナトリウムの 1 g を入れた小型共栓瓶に移して脱水し,ブランクを対照として所定の波長で吸光度の測定を行う. 同様に操作してつくった検量線を用いて金属を定量する. なお鉄の定量には不必要であるが, pH を調節ののち放置するとか,または加温してオキシソ錯塩の熟成を行う検討も試みた. またいうまでもなく抽出時の水溶液量ならびにクロロホルム量は常に一定であればよく,必要があれば上記の 2~3 倍量を用いることができる.

4.2 クロム,マンガンおよびニッケルのオキシソ錯塩ならびにそれらのなかの微量鉄の定量

多量のこれら金属中の微量の鉄をオキシソ錯塩として抽出分離し,比色定量するにあたって,まずこれらの金属のオキシソ錯塩がクロロホルムで抽出される pH 範囲,吸収曲線あるいはその他の条件の検討を行い,そののち多量のこれら金属中の微量の鉄を抽出し,比色定量することのできる条件を求めた.

4.2.1 クロム クロロホルムで抽出されたクロムオキシソ錯塩の吸収曲線は Fig. 1 に示すように吸収の極大は 420 m μ にある.

ところでクロムオキシソ錯塩の抽出は,はなはだしく熟成の影響を受け, pH を調節ののち放置すれば抽出量は大となり, 60~70°C で約 5 分間加温し放冷ののち抽出してはじめて定量的な抽出が可能である. この熟成と抽出との関係を Fig. 2 に示す.

この加温熟成の操作を行った場合のクロムオキシソ錯塩の定量的に抽出される pH 範囲は Fig. 3 に示すように 6.0~8.0 であり, 5~80 γ のクロムを比色定量することができる.

また多量のクロムにつき検討を行った. 50 mg のクロムにつき pH 3.5, 4.0, 4.5 および 5.0 においてそれぞれ 5~40 分間室温で放置熟成ののち抽出を行い, 420,

Fig. 1 Absorption spectra of Cr, Mn, Ni and Fe-oxinate in CHCl_3 (Cr=50 γ , Mn $\approx$ 50 γ , Ni $\approx$ 70 γ , Fe=50 γ)

Fig. 3 Effect of pH on extraction of Cr, Mn, Ni and Fe-oxinate (Cr, 50 γ , 420 $m\mu$; Mn, $\approx$ 50 γ , 395 $m\mu$; Ni, 58.4 γ , 380 $m\mu$; Fe, 50 γ , 470 $m\mu$)

Fig. 2 Effect of aging on extraction of Cr-oxinate

470 および 580 $m\mu$ における吸光度の変化を測定した。その結果 pH 4.0 以下では長時間放置するもクロムの抽出はみられず、それ以上の pH では抽出されるが、pH 4.5 では pH 調節後 20 分以内に、pH 5.0 では 5 分以内に抽出を行うならばクロムの抽出量はわずかで、470 $m\mu$ における吸光度は無視しうほど小さいことを知った。

これらの結果よりクロム中の微量の鉄は pH 2.5~4.5 で pH を調節ののちできるだけ速かに抽出を行い、470 もしくは 580 $m\mu$ の吸光度を測定して定量を行えばよいことが明らかとなった。

つぎに 25~100 mg のクロムに 100 γ までの鉄を添加して定量を行った結果を Tab. 1 に示す。ただしこの検討に用いたクロム溶液中には不純物の鉄がクロムに対し 0.025 %含まれており、補正を行う必要があったが、結

Tab. 1 Recovery of Fe added to Cr

Cr taken (mg)	Fe added (γ)	Absorbancy at 470 $m\mu$	Fe found (γ)	Recovery of added Fe (γ)
25	0.0	0.064	6.1	—
25	10.0	0.170	16.2	10.1
25	25.0	0.327	31.2	25.1
50	0.0	0.131	12.5	—
50	10.0	0.234	22.3	9.8
50	25.0	0.395	37.6	25.1
100	0.0	0.253	24.1	—
100	10.0	0.360	34.3	10.2
100	25.0	0.518	49.3	25.2
100	50.0	0.780	74.3	50.2
100	100.0	1.290	123.	98.9

果はきわめて良好である。

4・2・2 マンガン クロロホルムに抽出されたマンガノキシソ錯塩の吸収曲線は Fig. 1 に示すように 395 $m\mu$ に吸収の極大があり、またマンガンの抽出量と pH との関係は Fig. 3 に示したように pH 約 6 より抽出されはじめ、pH が高くなると抽出量も大きくなるがそれが一定となる範囲はなく、オキシソ抽出比色法による微量のマンガンの定量は不適當であると考えられる。なおこの抽出では熟成することの効果は見られなかった。

ついでやや多量のマンガンにつき検討した。すなわち 142 mg のマンガンにつき種々の pH で抽出を行い、抽出液の 395、470 および 580 $m\mu$ での吸光度を測定した。結果を Fig. 4 に示す。このようにマンガンが多量の場合には 395 $m\mu$ の吸光度の増大より明らかなように pH 3.5 よりすでにマンガンが抽出されはじめるが、それが 470 および 580 $m\mu$ における吸光度に影響をおよぼすのはそれぞれ pH 4.3 および 4.8 以上である。

従って多量のマンガンに含まれる微量の鉄の定量に際しては pH 2.5~4.0 で抽出を行い、470 もしくは 580 $m\mu$ で吸光度を測定すればよく、71~142 mg のマンガンに 100 γ までの鉄を添加して定量を行った結果を Tab. 3 に示す。結果はきわめて良好である。

Fig. 4 Relation between change of absorbancy and pH at which extraction is made. Aqueous solution contains 142 mg of Mn

4・2・3 ニッケル クロロホルムに抽出されたニッケルオキシソ錯塩の吸収曲線は Fig. 1 に示すように 380 $m\mu$ に吸収の極大があり、その抽出には熟成を必要とせず、Fig. 3 に示したように pH 5.2~8.8 で定量的に抽出され、5~100 γ のニッケルを比色定量することができる。

つぎにやや多量のニッケルについて検討を行った。ニッケルの 117 mg をとり種々の pH で抽出を行い、抽出液の 380、470 および 580 $m\mu$ における吸光度を測定し

Tab. 2 Recovery of Fe added to Mn

Mn taken (mg)	Fe added (γ)	Absorbancy at 470 $m\mu$	Fe found (γ)	Recovery of added Fe(γ)
71	0.0	0.007	0.7	—
71	10.0	0.112	10.7	10.0
71	25.0	0.271	25.8	25.1
71	50.0	0.527	50.2	49.5
142	0.0	0.012	1.1	—
142	10.0	0.113	10.8	9.7
142	25.0	0.270	25.7	24.6
142	50.0	0.526	50.1	49.0
142	100.	1.040	99.0	97.9

Tab. 3 Recovery of Fe added to Ni

Ni taken (mg)	Fe added (γ)	Absorbancy at 470 $m\mu$	Fe found (γ)	Recovery of added Fe(γ)
58.5	0.0	0.008	0.8	—
58.5	10.0	0.112	10.7	9.9
58.5	25.0	0.272	25.9	25.1
58.5	50.0	0.527	50.2	49.4
117	0.0	0.016	1.6	—
117	10.0	0.118	11.2	9.6
117	25.0	0.268	25.5	23.9
117	50.0	0.527	50.2	48.6
117	100.	1.040	99.0	97.4

た。Fig. 5 に示すようにニッケルが多量の場合には pH 2.6 よりすでにニッケルの抽出がみられるが、それが 470 および 580 $m\mu$ の吸光度に影響をおよぼすのは pH 3.3 以上であり、多量のニッケル中の微量の鉄は pH 2.5~3.3 で抽出を行い、470 もしくは 580 $m\mu$ で吸光度の測定をすればよいことになる。

58.5 および 117 mg のニッケルに 100 γ までの鉄を添加して定量を行った結果を Tab. 3 に示す。結果はきわめて良好である。

Fig. 5 Relation between change of absorbancy and pH at which extraction is made. Aqueous solution contains 117 mg of Ni

4.3 第一鉄について

金属試料を塩酸あるいは硫酸で溶解した場合、混在する鉄は当然第一鉄イオンとして溶存することになり、酸性溶液ではかなり安定である。ところで第一鉄オキシ錯塩についての検討はあまりなされておらず、曾根⁶⁾は弱アルカリ性より赤紫色沈澱として得られるが不安定で

Fig. 6 Relation between absorbancy and pH when extraction is made from Fe (II) solution (50 γ of Fe). Fe(II) does not be extracted below pH 4, and above this pH it is oxidized and is extracted as Fe(III)-oxinate

ただちに空気酸化されると報告している。

筆者らは硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (10 ml 中に 50 γ の鉄を含む 0.2 N 硫酸酸性溶液) を用い、前述の操作に従って種々の pH でオキシ錯塩の抽出を試みた。その結果 pH 4.0 以下では抽出はみられず、pH 4.5 になると急に抽出されるようになる。しかし抽出されたものの吸収は全く第二鉄オキシ錯塩の吸収と一致しており、抽出の操作の際に第一鉄が酸化され第二鉄オキシ錯塩として抽出されるものと考ええる。なお pH 5 以上ではこの酸化は定量的に行われる。Fig. 6 にこの関係を示す。図中破線で示した部分の吸収は第一鉄の溶液に含まれていた不純物の第二鉄によるものである。

従って本報の場合のように pH 4 以下で鉄をオキシ錯塩として抽出するためには、鉄は第二鉄イオンでなければならず、金属試料を塩酸または硫酸で溶解したときには必ず硝酸などを用いて鉄を酸化しておく必要がある。

5 其 の 他

鉄と同じくかなり低い pH よりそのオキシ錯塩がクロロホルムに抽出される金属に銅、モリブデン、タングステン、バナジウムがあるが、バナジウム以外の金属については 0.2 mg 程度存在してもモリブデン、タングステンは 450 $m\mu$ 以上の、また銅は 580 $m\mu$ での吸収は無視し得るので鉄の定量には差支えない。またバナジウムの存在は鉄の定量をはなはだしく妨害するが、その 0.5 mg 程度までは抽出したクロロホルム溶液をクロロホルムを飽和した 0.1 N 酢酸^{*}と塩化アンモニウム・アンモニアアルカリ溶液⁶⁾の各 50 ml と振盪してバナジウムを逆抽出除去してから鉄の定量を行えばよい。

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 362, 374 (1950), (Interscience Publishers, London).
- 2) 後藤秀弘, 柿田八千代, 鈴木進: "金属材料の光度定量法", p. 147 (1956), (丸善).
- 3) J. W. Mellor, H. V. Thompson: "Quantitative Inorganic Analysis", p. 397 (1938), (Charles Griffin, London).
石橋雅義: "定量分析実験法", p. 141, 185 (1950), (富山房).
- 4) 本島健次: 日化, 78, 903 (1955).
本島健次, 橋谷博: 本誌投稿中.

* バナジウムを逆抽出除去する前に抽出液中に混入しているクロム、マンガン、ニッケルを洗い去っておかないと、アンモニアアルカリ性でこれらがオキシ錯塩となってクロロホルム中に溶け込み妨害となる。

5) K. Sone: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1 (1952).

6) 本島健次: 日化, 78, 533 (1957).

☆

Rapid photometric microdetermination of iron in chromium, manganese, and nickel by the oxinate extraction method. Kenji MOTOJIMA* and Hiroshi HASHITANI** (*Japan Atomic Energy Research Institute, Tokyo and **Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University)

Ferric oxinate may be quantitatively extracted from fairly acidic solution ($\text{pH} \geq 2.4$) by chloroform, and the extract has two absorption maxima at wave lengths of 470 and 580 $\text{m}\mu$, while the absorptions of most of other metal

oxinates are either small or negligible. Utilizing these properties, small amounts of iron ($>0.01\%$) in chromium, manganese, and nickel may be determined rapidly and accurately.

Approximately 35 ml of an acidic solution, of the sample containing not more than 100 γ of ferric iron and approximately 0.1 g of chromium, manganese or nickel is treated with oxine solution and appropriate amounts of ammonium acetate and ammonium hydroxide to adjust the pH to 2.5~3.3; and the volume of the solution is brought to 50 ml in a separatory funnel. Then the extraction is made with exactly 10 ml of chloroform, and the absorbancy of this chloroform layer is measured at 470 or 580 $\text{m}\mu$ after drying with anhydrous sodium sulfate. (Received June 19, 1957)

クロメトリーによるガス中酸素の連続定量

酒 巻 勇・行 信 三*

クロメトリーによる方法で、ガス中酸素(約1 vol %)の連続定量を行った。

ガスの吸収をおこなう電解液としては、充分精製した塩化クロムの溶液を用い、水銀陰極で電解還元しながら同時に試料ガスを連続的に通した。電解液中の Cr^{2+} 濃度は酸素量の変化にともなう増減するが、この濃度が常に一定に保たれるように Cr^{2+} 濃度を定電流分極法で検出し、その電圧を交流変換後電子管自動平衡方式により電解電流を自動的に制御すれば、電解電流からただちに酸素の量が求められる。

測定の結果、電解電流と酸素の量は良好な対応を示した。

1 緒 言

クロメトリーによる連続定量は、P. A. Shafferら¹⁾によって始めて行われ、その後わが国においてもいくつかの報告²⁾が見られるが、この方法は目的成分に対する選択性の点ですぐれているので、筆者らはこれを約1% (容量)の酸素の連続定量に応用するための基礎的検討を行い、満足すべき結果を得たので報告する。

2 原 理

酸素の吸収に使われる種々の試薬のなかで、クロメトリーに必要な条件である電解による生成が可能なこと、および稀薄濃度でも吸収能のすぐれたものとしては、ク

ロム塩が唯一のものと考えられる。そこで Cr^{3+} を含む溶液を電解還元しながら試料ガスを吸収させ、常に溶液中の Cr^{2+} の濃度を一定に保つように電解電流を自動的に制御すれば、そのときの電流値から酸素の量を連続的に知ることができる。

この際の溶液内の反応はつぎのようである。

3 電 解 還 元

3.1 各種クロム塩の比較

$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ の酸化還元電位は、 -0.41 V で相当負であり還元があまり容易ではないと思われるので、予備的に種々のクロム塩について還元の難易を比較するため、

* 三菱化成工業株式会社黒崎工場：福岡県八幡市黒崎