(Mitsubishi Metal and Mining Co. Osaka Refinery)

An analytical method has been devised for the determination of copper and lead in electrolytic tin and high purity selenium by square wave polarography. The mother elements were expelled, and the copper and lead were then determined simultaneously in HClO_4 supporting electrolyte.

The proportionality between height of wave and concentration of copper and lead, and the effects of electrode distance, of superimposed voltage, of electrolyte temperature, of dissolved oxygen,

and finally of coexistent elements were investigated; and from these results the optimum conditions were determined and the analytical method was established.

Analytical values obtained by this method using samples of relatively small quantity (1~5g) agreed with those obtained by the dithizone method, and the time necessary for analysis was relatively short even for an operator having no special experience.

(Received Mar. 10, 1959)

ポーラログラフ法によるカセイアルカリ中の鉄の迅速定量法

斎藤 俊英, 村木 勇夫*

カセイアルカリ水溶液中の水酸化鉄にマンニットを加えると、鉄はマンニット錯塩となって溶解する。この水酸化鉄の可溶性の程度をしらべるために、マンニット濃度、マンニット添加後経過時間および温度について検討した結果、カセイアルカリ中の水酸化鉄はアルカリの濃度を $3M$ とし、マンニット濃度を $0.1 \sim 0.3M$ として、約 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ で 1 時間加温すれば $8.95 \times 10^{-4}M$ までの鉄は完全に錯化溶解した。なお $3M$ カセイソーダ + $0.1M$ マンニット中における鉄のポーラログラフ的挙動についてくわしく検討を行った。以上の実験の結果、カセイアルカリ中の微量鉄がマンニットにより完全に錯化溶解したので $1.07 \times 10^{-5}M \sim 8.95 \times 10^{-4}M$ の濃度範囲においてカセイアルカリ中の鉄を簡単迅速に定量することができた。

1 緒 言

アルカリ水溶液中の水酸化鉄にマンニットを加えると鉄はマンニット錯塩となって溶解するが、その錯塩は部分的になお加水分解しているともいわれ、可溶性の程度については充分明らかでない^{1)~3)}。

筆者の一人はさきにアルミニウムを捕集剤とし、カセイカリ + マンニットを支持電解質とする微量鉄の定量を行ったが、この支持電解質中の鉄の第 1 波は妨害イオンが少ないので鉄の定量に好適であることを認めた⁴⁾。このたびの実験ではマンニットの添加による水酸化鉄の挙動、とくにその錯化度を検討した。ついでカセイアルカリ中の鉄の直接定量を試みた結果、カセイアルカリ中の鉄がマンニットにより完全に錯化溶解したので $1.07 \times 10^{-5}M \sim 8.95 \times 10^{-4}M$ の濃度範囲においてカセイアルカリ中の鉄を直接に定量することができた。

2 使用器具および薬品

前報告⁴⁾のとおりである。

* 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区大仁西 2 丁目

3 実験および結果

3.1 カセイソーダ + マンニット支持電解質中における鉄のポーラログラフ的挙動

波の可逆性について、前報⁴⁾にひきつづいてくわしく検討した。 $E_{d.e.} \sim \log i/(i_d - i)$ 曲線については Fig. 1 に示すように第 1 波、第 2 波はどちらも直線となり、傾斜は第 1 波は 59 mV 、第 2 波は 34 mV であった。

Fig. 1 Log plots of 1st and 2nd waves of Fe^{3+} in $3M$ $\text{NaOH} + 0.1M$ mannitol, gelatin 0.0005%

つぎに可逆酸化還元波について検討した。溶存空気による影響を除くために、使用するすべての溶液を煮沸後

窒素ガスを数時間通じたのち、第一鉄および第二鉄について検液を調製してただちにポーログラムを撮った。その結果、同じ電位において還元波のみが得られ、可逆酸化還元波は得られなかったが、波の形と高さについては Table I に示すように第一鉄、第二鉄ともほとんど同じであった。この現象については、濃厚なカセイアルカリ溶液中において Fe^{2+} - Fe^{3+} 系の標準酸化還元電位がいちじるしく変化したために鉄のすべてが第二鉄として存在することによるものと考えられる。3M カセイソーダ+0.1M マンニットおよび 3M カセイカリ+0.1M マンニット中において鉄の半波電位はほとんど同じであって、第1波については $-1.09 \text{ V vs. S.C.E.}$ 、第2波については $-1.58 \text{ V vs. S.C.E.}$ であった。

アルカリ溶液へ、炭酸ガスの吸収による半波電位および波高の変化についてはとくに検討しなかったが、前報¹および本実験のポーログラムを検べた結果、炭酸ガスによる影響を見なかった。なお本実験において検液を調製後放置する場合には、メスフラスコ中で栓をしたまま放置した。

Table I Wave height of the polarogram of ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) mixture

Exp. No.	Iron added in 10ml of supporting electrolyte (γ)	1st wave height (μa)	2nd wave height (μa)
1	Fe^{3+} 150 —	0.19 ₉	0.40 ₂
2	Fe^{3+} 120 + Fe^{2+} 30	0.20 ₇	0.41 ₈
3	Fe^{3+} 90 + Fe^{2+} 60	0.20 ₂	0.42 ₀
4	Fe^{3+} 75 + Fe^{2+} 75	0.19 ₆	0.39 ₆
5	Fe^{3+} 50 + Fe^{2+} 100	0.19 ₂	0.40 ₃
6	— Fe^{2+} 150	0.20 ₇	0.41 ₉

鉄の濃度が約 $10^{-4}M$ 以下の場合には波形は正常であるが、約 $10^{-4}M$ 以上の高濃度では波形が歪んで波高測定が困難になる。少量のゼラチン (0.0005%) の存在により波形を正常化するが、多量になると (0.005%) かって歪んでくる。よって以下の実験において鉄濃度が $10^{-4}M$ 以上の場合には検液中に 0.0005% のゼラチンを含ませることとした。定量に好適な濃度範囲は $1.07 \times 10^{-5}M \sim 8.95 \times 10^{-4}M$ であった。

3.2 鉄濃度と波高との関係

鉄標準溶液の一定量に新しく調製したマンニット溶液を加えてよくふりまぜ、カセイカリまたはカセイソーダ溶液を加えたのち全量を 10ml とした。この検液はアルカリについて 3M、マンニットについて 0.1M になっている。これについてポーログラムを撮り濃度と第1

波の波高との関係を検べた結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。なおここに使用したカセイカリおよびカセイソーダはそれぞれ 0.0013%, および 0.0007% 程度の鉄を含有しているので以下の実験ではすべてこれらのブランクの補正を行った。

Fig. 2 Calibration curve
3M NaOH+0.1M mannitol

Fig. 3 Calibration curve
3M KOH+0.1M mannitol

3.3 マンニット添加によるアルカリ性水溶液中の水酸化鉄の溶解の程度

3.3.1 水酸化鉄生成後ただちにマンニットを加えた場合 まず鉄標準溶液 1ml (=75 γ および 500 γ) をとり、これに 6M カセイソーダまたはカセイカリ溶液 5ml を加えてよくふりまぜ、ただちに 0.4M マンニット溶液 2.5ml を加えたのち全量を 10ml にした (3M アルカリ+0.1M マンニット)。この検液についてポーログラムを撮った。……第1法。

他方、前と同量の鉄にまずマンニットを加えてよくふりまぜ、ついでアルカリを加えたのち全量を 10ml とした検液についてポーログラムを撮った。……第2法 (標準法)。第1法および第2法のポーログラムから第1波の波高を比較して便宜上次式から水酸化鉄の錯化度

を求めた。

$$\text{錯化度} = 100 \times \frac{\text{第1法の波高}}{\text{第2法の波高(標準波高)}}$$

その結果は Table II のとおりでこの場合錯化溶解はほとんど完全である。

Table II Complex formation degree of ferric hydroxide with mannitol in alkaline solution

Expt. No.	Fe ³⁺ added (γ)	Time for standing after mannitol is added (hr)	Degree of complex formation (%)	
			in NaOH	in KOH
1	75	0	100.0	100.8
2	75	3	97.1	98.3
3	75	6	97.1	100.8
4	500	0	98.0	97.9
5	500	3	99.2	98.9
6	500	6	101.8	99.3

3.3.2 水酸化鉄生成後充分熟成したのち マンニットを加えた場合

a) マンニットを加えたのち加温しない場合

3.3.1 と同様にして生成した水酸化鉄を室温で約 20 時間放置して充分熟成したのち、マンニットを加えた検液について錯化度を調べた結果は Table III に示すように錯化溶解は不完全である。

Table III Complex formation degree of ferric hydroxide with mannitol in alkaline solution

Expt. No.	Fe ³⁺ added (γ)	Time for standing after mannitol is added (hr)	Degree of complex formation (%)	
			in NaOH	in KOH
1	75	0	87.5	76.5
2	75	3	92.8	85.0
3	75	6	91.3	84.2
4	75	23	90.5	83.8
5	500	0	38.0	39.1
6	500	3	55.5	61.2
7	500	6	70.9	67.3
8	500	23	84.4	81.5

なお水酸化鉄熟成に際しては、検液をメスフラスコに入れてしっかりと栓をして放置した。

b) マンニットを加えたのち加温する場合

a) と同様にして充分熟成した水酸化鉄へマンニットを加えたのち、湯浴上で加温した検液についての結果は Table IV に示すように、約 70°C で加温した場合、錯化溶解はやや不完全であるが、約 90~95°C で 1 時間加温すればほとんど完全である。

Table IV Complex formation degree of ferric hydroxide with mannitol in alkaline solution

Expt. No.	Fe ³⁺ added (γ)	Heating temp. (°C)	Heating time (hr)	Degree of complex formation (%)	
				in NaOH	in KOH
1	500	70	2	88.4	92.5
2	500	70	4	91.7	89.7
3	75	90~95	1	99.0	100.4
4	75	90~95	2	98.6	102.4
5	500	90~95	1	93.9	92.3
6	500	90~95	2	98.5	99.7

以上の諸実験では最終的にアルカリについては 3M, マンニットについては 0.1M になるようにしたのであるが、つぎにマンニットについては 0.3M になるようにして約 90°C で 1 時間、2 時間加温した結果は Table IV とほとんど同じであった。すなわちマンニットの濃度が 0.1M~0.3M の範囲内では水酸化鉄の錯化度に影響の無いことを認めた。

3.4 分析操作法

カセイソーダまたはカセイカリの固体あるいは液体試料を水に溶解し、または水で適当にうすめて、これに新しく調製したマンニット溶液を加えたのち全量を 10 ml とする。この溶液はアルカリについて 3M, マンニットについて 0.1M になるように調製する。つぎにこの溶液を湯浴上で約 90~95°C で 1 時間加温し、室温に冷却後、電解瓶に入れこれにゼラチン溶液を 0.0005% になるように滴加し、窒素ガスを通じて溶存空気を除いたのち、水銀池対極で -0.6~-1.2V のポーラログラムを撮って第 1 波の波高から鉄の濃度を求める。

3.5 実験試料の分析

市販のカセイアルカリ数種をとり、上述の分析法にしたがって鉄の含量を求めた。また別に上と同試料について前報⁴⁾の方法(アルミニウムによる共沈法)および JIS による比色法⁵⁾によって鉄の定量を行った。以上の結果を Table V に示す。なお実際試料のポーラログラムを Fig. 4 に示す。

Table V Results of the determination of iron in caustic alkalies

Sample	Iron content (%)		
	Proposed method	Copptn. method	JIS method
Solid potassium hydroxide (A)	0.0013	0.0013	0.0012
Solid sodium hydroxide (B)	0.0015	0.0014	0.0013
Solid sodium hydroxide (C)	0.0006	0.0007	0.0007
Liquid sodium hydroxide (D)	trace	trace	0.00003

Fig. 4 Polarograms for potassium hydroxide and sodium hydroxide
Sensitivity: 1/10
a) 3M KOH+0.1M mannitol, gelatin 0.0005%
b) 3M NaOH+0.1M mannitol, gelatin 0.0005%

4 総 括

(1) アルカリマンニット支持電解質中における鉄のポーラログラフ的挙動について検討した結果、 $E_{d.e.} \sim \log i/(i_d - i)$ 曲線については第1波、第2波ともに直線となり、傾斜は第1波は 59 mV、第2波は 34 mV であったが、第1波について可逆酸化還元波は得られなかった。半波電位はカセイソーダ、カセイカリ、どちらにおいても同じであって、第1波については $-1.09 \text{ V vs. S.C.E.}$ 、第2波については $-1.58 \text{ V vs. S.C.E.}$ であった。

(2) アルカリ水溶液中の水酸化鉄はアルカリの濃度を 3M とし、マンニット濃度が 0.1~0.3M の場合、約

90~95°C で1時間加温すると $8.95 \times 10^{-4} \text{ M}$ までの鉄はほとんど完全に錯化溶解した。

(3) 上記の条件にもとづいてカセイアルカリ中に含まれる微量鉄の定量を行った。定量に好適な濃度範囲は $1.07 \times 10^{-5} \sim 8.95 \times 10^{-4} \text{ M}$ であった。

終りに臨み、終始御指導を賜った京都大学理学部藤永太一郎先生に対して深く感謝の意を表します。

(昭和33年6月1日、分析化学討論会にて講演)

文 献

- 1) K. Komárek: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 7, 407 (1935).
- 2) M. Krivanek: *Proc. I. Int. Polarogr. Congress., Prague 1*, 590 (1951).
- 3) M. Perkin, G. F. Reynolds: *Analyst*, 78, 480 (1953).
- 4) 杉原喜四郎, 斎藤俊英: 本誌, 7, 1 (1958).
- 5) JIS K 8574, K 8576 (1957).

☆

Rapid determination of a trace of iron in caustic alkali by polarography. Toshihide SAITO and Isao MURAKI (Osaka Industrial Research Institute)

A simple and rapid determination of a trace of iron in caustic alkali has been made by a polarographic method. Reversibility of polarographic wave of iron in 3M caustic soda with 0.1M mannitol has been investigated. The result indicated that on each of the first and the second wave, $E_{d.e.} \sim \log i/(i_d - i)$ curve fitted in a straight line. Although the wave heights of ferrous and ferric iron were the same, they gave only a cathodic reduced wave at the same potential and gave no reversible oxidation-reduction wave.

An addition of mannitol to an aqueous solution of alkali caused the dissolving of ferric hydroxide as a complex mannitol salt. $8.95 \times 10^{-4} \text{ M}$ ferric hydroxide in 3M caustic alkali was completely dissolved by heating for 1 hour at 90~95°C with mannitol at the concentration of 0.1~0.3M.

Quantitative determination of about 5 ppm of iron can be made rapidly with the use of the first wave. (Received Apr. 7, 1959)

アセチルアセトンによる鉄(III)の吸光光度定量法

重松 恒信, 田伏 正之*

鉄(III)アセチルアセトネートの水溶液の黄橙色を利用して吸光光度定量する場合の条件を検討した。鉄アセチルアセトネートの呈色は溶液の pH の影響を受けるが、pH 5~8.5 ではほぼ一定の吸収スペクトルを示し、pH 約 7, アセチルアセトン濃度を 0.3~0.5% とし、350~355 mμ, あるいは 440 mμ の吸光度を測定することによって 0.5~10 ppm の鉄を定量することができる。他金属の共存するときは、440 mμ の吸収を利用する方が妨害をうけることが少ない。本法を妨害するのは多量のコバルト、銅、マンガン、ニッケル、ウランなどである。鉄アセチルアセトネートは pH<3 ではピンク、中性では黄橙色を呈するが、これは組成が異なるもので、pH<3 では主として鉄:アセチルアセトンのモル比 1:1 のものからなり、中性では 1:3 の錯体によるものと考えられる。

* 京都大学化学研究所:京都市左京区吉田