

# 微量金属の吸光光度法に依る定量分析

## —第三報 水銀法食塩電解液中のクロムの定量法—

井 本 博

### § 1 緒 言

水銀法食塩電解にて電解液中の微量の不純物が大きな被害をあたえる事は既に周知の事で、このため電解液の精製には重大な考慮がなされている。然し現在採られている精製法では除ききれない物の中にクロム、バナジンの如く塩水中で陰イオンを作るものがあり、これらはアルカリ性、酸性でも沈澱しない。而してこれらの存在は水素の発生なしに電流効率を低下する事があると云われる。この為前報に引続きクロムの定量法を検討したので報告する。

### § 2 定量法要旨

1. 試料中のクロムは微量のため前報のマンガンの場合と同様に鉄と共に濃縮した。
2. 即ち試料中のクロム(III), (VI)を第一鉄でクロム(III)に還元し、次いでアンモニア水で水酸化クロムとして水酸化鉄と共に沈せしめる。
3. これを濾別して多量の食塩と分離し、塩酸に溶解後硝酸を添加して蒸発乾涸する。
4. 更に臭素一苛性ソーダ溶液を加えてクロム(III)をクロム(VI)に酸化し、沈澱した水酸化鉄を濾別して除く。
5. 濾液を硫酸酸性にし過剰の臭素水の黄色は石炭酸溶液を添加して消し、これにジフェニールカルバジツド溶液を加えて赤紫色の化合物を生成せしめる。
6. この色調の強さは或る範囲内でクロム濃度に比例するから、クロム(VI)標準溶液を同様に操作して得た色調と光電分光光度計を用いて比色する。

### § 3 基礎実験の部

#### 1. 主な調製試薬及び使用機器

##### (イ) ジフェニールカルバジツド溶液

和光純薬製特級ジフェニールカルバジツド 0.2g をアセトン：水 = 1 : 1 の 100cc に溶解し褐色瓶に密栓して冷暗所に保存した。以下これをクロム試薬と略称する。

##### (ロ) クロム(VI)標準溶液

和光純薬製一級クロム酸カリを、再結晶し110°Cで

乾燥してからその 0.3740g を精秤して水で 1l にうすめた。1cc = 100γCr(VI)。これを10倍、100倍にうすめたものを常時使用液とした。

##### (ハ) 臭素一苛性ソーダ酸化剤溶液

N-苛性ソーダ 100cc に飽和臭素水 6cc の割合で混合調製した。

##### (ニ) 石炭酸溶液

蒸溜精製した石炭酸 1.2g を水 100cc に溶解し褐色瓶に保存する。

##### (ホ) 硫酸第一鉄溶液

和光純薬製特級モール塩 35.1g を水に溶解し濃硫酸 5cc を加えてから水で 1l にうすめた。1cc = 5mg Fe(II)

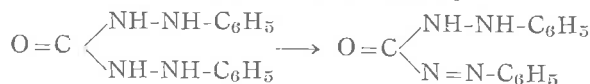
##### (ヘ) 1 : 20硫酸

特級硫酸 (95%以上) 50cc を水 1l 中に加え、温時に稀過マンガン酸カリ溶液を微紅色を呈するまで滴下し還元性物質を酸化する。予め最終液量を 50cc にした際の酸性度が約 0.2N になる必要量を決定しておくといふ。

(ト) すべての実験は島津製 Q B-50 型光電分光光度計 (50mm長吸尿管) を使用した。

#### 2. クロム試薬の調製法及び安定性

この試薬は白色の粉末で空気中で徐々に橙黄色に変じる。この傾向は溶液にすると早い。即ちジフェニールカルバゾンに酸化されるためである。



この様に非常に不安定であるため分析試薬として用いる場合最も安定な溶媒を用いないと分析結果に誤差を生じる。このため種々の溶媒に於ける安定性が報告されているが本実験では前述通り調製したものをを用いた。この場合試薬溶液は実験台の引出しに使用后直ちに密栓して保存し使用の際はピペットで採り、呼吸にふれぬ様注意した。又著るしい着色は酸化された証拠であるから棄て、肉眼で僅かに認め得る程度の着色を示す場合は未だ使用し得るから吸光度測定用の基準液は蒸溜水を使わず空白液を用いた。要するに使用アセントンは良質のものを使用したら色調に大きな影響はない様である。安定剤として無水フタル酸を使用す

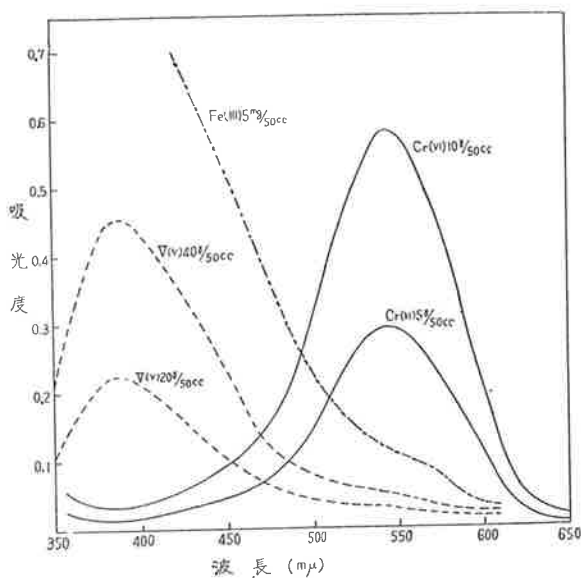
る方法も報告されている。<sup>3)</sup>

### 3. 吸収曲線

クロム(VI)-ジフェニールカルバジツド化合物—この赤紫色の組成は分子内クロム錯塩で、この時クロムは2価の状態であると言う<sup>4)</sup>—の吸収特性は第1図の通りで545m $\mu$ に極大吸収が認められた。

(操作)クロム(VI)標準溶液(1cc=10 $\gamma$ Cr) 5,10ccを夫々50ccメスフラスコに採り1:20硫酸(1.76N)5.7ccを加え、次にクロム試薬2ccを加えてから水で標線までうすめ空白液を基準液として測定した。

後述の如くV(V), Fe(III)もクロム試薬と反応して黄色を呈するので、これに就ても同様に操作して吸収特性を調べたがV(V)は390m $\mu$ に極大吸収が認められ545m $\mu$ に於ける吸収は僅かであるがこの波長に於けるV(V)の影響に就ては後述する。又Fe(III)は後述操作法の如く除去しているから影響はない。



第1図

### 4. 酸濃度と色調の安定性

クロム(VI)とジフェニールカルバジツドの反応は酸性溶液で行われ、この場合硫酸酸性が推奨されている<sup>5)</sup>。而して最適硫酸濃度は約0.2Nとされているが酸性度の変化(0.05N~0.4N)に伴う色調の安定性を調べた結果は第1表の通りである。

即ち低濃度で発色後一定の色調を示すのに時間を要し、逆に高濃度では呈色度が低い。約0.2N(pH1.5~1.6)で一定の色調を示し、且安定なる事を再確認した。(尚この色調を更に期間安定化するためにクロム試薬添加後4M酸性リン酸ソーダ溶液2.5cc位添加する方法もあるがこの必要はなかつた)<sup>6)</sup>

第1表

実験No.	酸性度(N)	吸光度変化(545m $\mu$ )				
		1	3	5	10	20
1	0.05	0.577	0.594	0.595	0.595	0.595
2	0.10	0.589	0.592	0.595	0.595	0.595
3	0.20	0.590	0.590	0.590	0.590	0.590
4	0.30	0.589	0.589	0.589	0.586	0.586
5	0.50	0.574	0.577	0.577	0.577	0.577

(註)実験条件:クロム(VI)10 $\gamma$ 採取, 0.2%クロム試薬2.0cc添加

### 5. クロム試薬添加量

クロム試薬の添加量を変化した場合の色調の安定性は第2表の通りで、0.2%溶液2.0ccで充分な事を認めた。

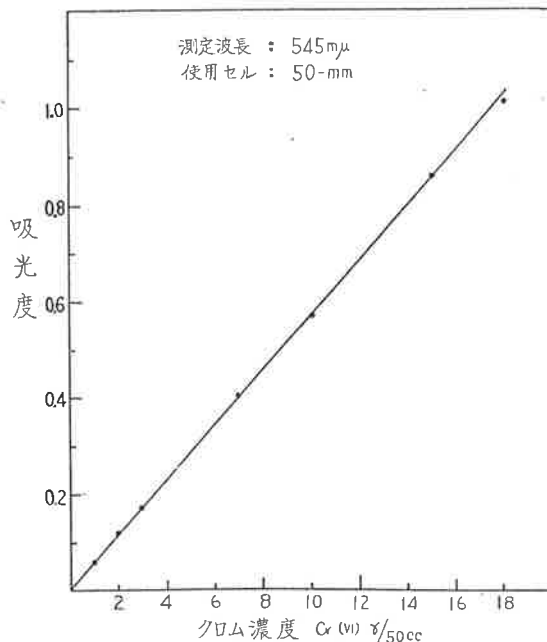
第2表

実験No.	添加量(cc)	吸光度変化(545m $\mu$ )				
		1	3	5	10	20
1	1.0	0.590	0.589	0.589	0.589	0.589
2	2.0	0.595	0.595	0.595	0.595	0.595
3	3.0	0.595	0.592	0.592	0.590	0.590
4	5.0	0.592	0.592	0.590	0.590	0.590

(註)実験条件:クロム(VI)10 $\gamma$ 採取, 硫酸々々性度0.2N

### 6. クロム濃度と色調との関係

以上の2, 3の基礎実験を経てクロム(VI)と色調



第2図

の関係を調べた結果第2図の如き検量線が得られた。50mmセルを用いた場合約0.4P.P.M.位までベアの法則は成立する。而して0.02P.P.M.でも肉眼で明瞭にその色調を認め得た。

7. 妨害イオンの影響

クロム試薬と反応するクロム(VI)以外の他の主な金属イオンはV(V), Hg(I)(II), Fe(III)等でこれらは水銀法食塩電解液中に共存すると考えられるので各妨害イオンに就てその影響を調べた。

イ) Fe(III)

Fe(III)はクロム試薬と反応して黄色を示し、この吸収特性は第1図の通りである。この色調は反応直後は極めて薄く徐々に濃くなるため塩化物の不存在的下の硫酸酸性溶液ではクロム試薬添加後直ちに測定したらその影響はないと言われている。然し共沈剤として用いるFe(III)は5mgも多量であるため後述操作法通りに除去した。又20P.P.M.程度であればリン酸(1:5)1ccの添加で妨害をなくする事が出来ると言う。

ロ) V(V)

このクロム試薬と反応した黄色の吸収特性は第1図に示した通りであるがこの色調はFe(III)と逆で非常に不安定である。即ち実験の結果は第3表の通り

である。

第3表

実験 No.	V(v) 採取量(γ)	放置時間(分)				
		吸光度変化(545mμ)				
		1	5	10	20	30
1	10	0.014	0.013	0.012	0.008	0.008
2	30	0.036	0.029	0.023	0.017	0.013
3	50	0.041	0.027	0.025	0.023	0.021

このためクロム試薬添加時にV(v)が共存してもV(v)の黄色が褪色するまで放置したらその影響はないと考えられるのでクロム(VI)標準液の一定量にV(V)を種々の割合に加えて時間経過に伴う色調の変化を調べた。この結果は第4表の通りで約20分放置したらCr:V=1:3位までは何ら影響ない。然しこれ以上共存する場合は正の誤差を与える原因となるからオキシソクロロフォルム抽出法でV(V)を除く事が望ましい。然し水銀法食塩電解液中のVはCrの3倍以下と思うので発色後20分放置してこの妨害作用を除いた。

ハ) Hg(I),(II)

Hgはクロム試薬と中性、弱酸性溶液で青色又は青堇色の沈澱を生ずると言われるが塩化第二水銀溶液を

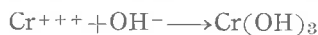
第4表

実験 No.	Cr(VI) 採取量 γ	V(V) 添加量 γ	吸光度変化(545mμ)					20分後のCr(VI) 定量値 γ	誤差 %
			1分後	5分後	10分後	20分後	20分後		
1	5.0	0.0	0.294	0.294	0.294	0.294	0.294	5.0	0.0
2	5.0	5.0	0.295	0.295	0.294	0.294	0.295	5.0	0.0
3	5.0	10.0	0.302	0.300	0.299	0.297	0.295	5.0	0.0
4	5.0	15.0	0.305	0.305	0.301	0.301	0.301	5.2	+3.0
5	5.0	20.0	0.325	0.324	0.320	0.318	0.317	5.4	+8.0
6	5.0	40.0	0.331	0.328	0.325	0.318	0.316	5.4	+8.0
7	5.0	50.0	0.338	0.334	0.330	0.322	0.319	5.5	+10.0
8	5.0	60.0	0.355	0.346	0.341	0.330	0.327	5.6	+12.0
9	10.0	0.0	0.575	0.570	0.570	0.570	0.570	10.0	0.0
10	10.0	10.0	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	10.0	0.0
11	10.0	30.0	0.594	0.585	0.585	0.583	0.578	10.2	+2.0
12	10.0	50.0	0.602	0.597	0.585	0.582	0.582	10.3	+3.0
13	10.0	70.0	0.641	0.630	0.621	0.606	0.602	10.6	+6.0
14	10.0	100.0	0.640	0.630	0.611	0.609	0.600	10.6	+6.0

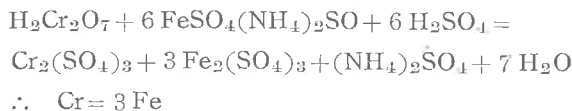
用いて実験した処不鋭敏で、これは塩化第一水銀、塩化第二水銀の様に電離度の僅少であるもの、及び錯イオンを形成する水銀化合物では反応は不鋭敏であるためであった。このためクロム試薬添加前に少量の食塩溶液を添加して分子状の塩化第二水銀を形成させこれの妨害作用をなくした。硫化水素ガスを通じて硫化水銀を沈澱させて濾別する方法はこれに依って試料中のクロム(VI)もクロム(III)に還元されて沈澱するから良法ではない。

### 8. クロム(VI)→クロム(III)の完元還元法に就て

試料中のクロムの存在状態は3価又は6価で、特に6価のクロム酸イオンとして存在し得る可能性が強く、又はこれらの混合した状態も考えられる。(2価は不安定で3価になる可能性が多い)本法では一応3価の状態に還元し水酸化クロムとして沈澱せしめた。



このため6価の状態にあるものはすべて3価に還元せねばならない。硫化水素に依る還元は簡単であるが前述の通り香しくないので第一鉄イオンで還元した。例えば硫酸溶液で6価のクロムは冷時でも第一鉄イオンにより瞬間的に還元される。(容量法ではこの過剰の第一鉄を過マンガン酸カリで滴定して間接的にクロムを定量している)



この反応は塩酸酸性でも行われ、Cr(VI)量の3倍の第一鉄が還元のため必要である。試料中には他にも酸化剤が含まれているためこれ以上必要と思うが第一鉄として5mg添加で充分であろう。而してこの第一鉄は同時に共沈剤として利用される。

### 9. クロム(III)→クロム(VI)完全酸化方法の検討

クロム試薬はクロム(III)とは呈色せずクロム(VI)の状態に酸化されて始めて発色するものであるから前述8.の如く一応3価に還元して鉄と共に水酸化物として捕集した後これを再び6価の状態に酸化せねばならない。而してこれらの完全酸化は本法の核心であり酸化の完全、不完全な本法の誤差に影響する処極めて大である。又この際用いた酸化剤が微量でも存在するとクロム試薬を酸化するから完全に除かねばならぬし、この酸化方法で微量のクロムを損失せぬ様充分に注意せねばならぬ。このため種々の酸化法が報告されているが2, 3の実験の結果硝酸と臭素水を併用して酸化する方法が最も良い事を確認した。尙参考までに実験した酸化法を記録する。

イ) 過塩素酸に依る法<sup>9)</sup>

クロム(III)標準溶液(註)の一定量をFe(III)とNH<sub>4</sub>OHで共沈し濾別してから10% HCl 約15ccに溶解し、これに60% HClO<sub>4</sub> 約3ccを加えて蒸発乾涸し、冷後少量の水にとかし3N-NH<sub>4</sub>OH水でFe(OH)<sub>3</sub>を沈澱せしめ、これを予め20%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で処理した濾紙で濾別し濾液中の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>に就て発色せしめた。然しHClO<sub>4</sub>の存在はクロム試薬を酸化するため完全に除いた為か往々にして過熱し揮発性のCrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を生成し、又過熱によって不溶性のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する場合もあり、これに微量のCrが吸着、掩蔽されるため低値を示した。又逆に不溶性Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成しない程度に蒸発乾涸するとHClO<sub>4</sub>の存在のためクロム試薬が酸化されて全然発色しない場合が多く良好な酸化法とは言えない。

(註) クロム(VI)標準溶液(10γ/ccのもの)の25.0ccを100ccビーカーにとり、約15mgのNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>及びconc. HNO<sub>3</sub> 0.5ccを加え砂浴上で静かに蒸発乾涸する(強熱すると酸化される)再びconc. HNO<sub>3</sub> 0.5ccを加えて静かに乾涸し過剰のNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>を除く。次でconc. HNO<sub>3</sub> 1ccを加えて温めて溶かし冷後水で250ccにうすめる。1cc = 1γCr(III)この一部を採りクロム試薬でCr(VI)の有無を検したがCr(VI)は認められなかった。

ロ) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OHに依る法

イ)と同様にCr(III)をFe(OH)<sub>3</sub>と共沈し、これに30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1ccを加えて煮沸し、過剰のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を除去し冷後、濾別してFe(OH)<sub>3</sub>を除いてから濾液に就て発色せしめた。結果は第5表の通りで何れも負の誤差が多きく、これは加熱中に酸化よりもH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解の方が大きく、又過剰のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を完全に除く事は事実上難かしいからH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が残存したためと思われる。

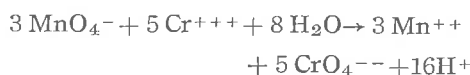
第5表

実験 No	Cr(III) 採取量 γ	Cr(VI) 定量値 γ	誤差 %
1 *	5.0	3.8	-24
2	5.0	4.0	-20
3 *	10.0	6.6	-34
4	10.0	7.0	-30

※印は濾紙を20%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>で処理しない場合

ハ) KMnO<sub>4</sub>-NaN<sub>3</sub>に依る法<sup>6)</sup>

Cr(III)標準溶液の一定量にFe(III)5mg添加しH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度を0.5Nにしてから0.1N-KMnO<sub>4</sub>0.5ccを加えて約20分加熱して酸化した。



熱時に 0.5%NaN<sub>3</sub> 1滴を添加して消色し冷後 3N-NH<sub>4</sub>OH で Fe(OH)<sub>3</sub> を沈澱せしめ濾別し濾液に就て発色せしめた。この結果は第 6 表の通りで Fe(III) が共存しない場合は極めて優秀であるが、Fe(III) 共存では矢張り負の誤差を生じた。

第 6 表

実験 No	Cr(III) 採取量 $\gamma$	Cr(VI) 定量値 $\gamma$	誤差 %
1	5.0	4.3	-14
2	10.0	7.1	-29
3 *	5.0	5.0	0
4 *	10.0	10.0	0

※印は Fe(III) を添加せず操作した場合

第 7 表

実験 No.	Cr(III) 採取量 $\gamma$	(Cr(VI) 定量値 $\gamma$	誤差 %	備考
1	5.0	4.9	-2	Fe(III) 添加せず Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> のみで酸化す
2	10.0	10.1	+1	
3	5.0	4.0	-20	Fe(III) 添加 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> のみで酸化す
4	10.0	8.2	-18	
5	5.0	4.6	-8	文中の操作法通り
6	10.0	7.2	-28	

ホ) Br-NaOH に依る法<sup>10)</sup>

Cr(III) 標準溶液の一定量に Fe(III) 5mg 添加した後 10%HCl 10cc, conc. HNO<sub>3</sub> 2 cc を夫々加え蒸発乾涸した後、少量の水に溶解し臭素一苛性ソーダ酸化剤溶液 5 cc を加え約 30 分静かに加熱して酸化する。



冷後濾別して Fe(OH)<sub>3</sub> を除き、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性にしてこの時遊離した過剰の Br は石炭酸溶液を少量加えて tribromophenol にして消色し発色せしめた。この結果は第 8 表の通りで好結果を得た。依つてこの酸化法を採用する事にした。

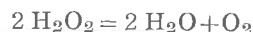
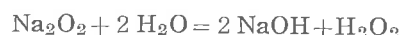
#### § 4 定量法の部

##### 1. 水銀法食塩電解液中のクロム定量法

イ) Cr として 2~20 $\gamma$  含む如く試料をメスシリン

ニ) Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> に依る法<sup>8)</sup>

Cr(III) 8)標準溶液の一定量に Fe(III) 5mg を添加し、4N-NaOH 約 1 cc を加えアルカリ性にしてから Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 約 0.05g 加えて加熱しよく攪拌する。



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の発生が終わつたら水でよく洗滌した MnO<sub>2</sub> を極く少量加えて再び加熱し冷後濾紙 (東洋濾紙 No. 5 c) で濾別して Fe(OH)<sub>3</sub> を除き、濾液に就て発色した。この結果は第 7 表の通りで何れも負の誤差を生じた。これも Fe(III) の共存のためと推察される。

第 8 表

実験 No.	Cr(III) 採取量 $\gamma$	Cr(VI) 定量値 $\gamma$	誤差 %
1	5.0	5.1	+2
2	5.0	5.0	0
3	10.0	10.0	0
4	10.0	9.8	-2

ダーで適量のピーカーに採取し、一応加熱してから Cl<sub>2</sub>, ClO, ClO<sub>2</sub> の如き酸化剤を多量に含む場合は濃塩酸約 20cc を添加して約 30 分間煮沸する。この操作で ClO<sub>2</sub> は完全に除かれる。

ロ) 硫酸第一鉄溶液を 1 cc (FeII として 5mg) 添加し攪拌してから更に濃硝酸を 5~6 滴加えて Fe(II) を Fe(III) に酸化する。(備考 1)

ハ) 液温を約 40°C 位に冷却してから 3Nアンモニ

ヤ水を少し過剰に加え、再び煮沸して過剰のアンモニアを除去する。(備考2)

ニ)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3$  の沈澱を砂浴上で暫らく熟成させ(備考3)東洋濾紙 No. 5A で濾過、1% 温硝酸アンモン溶液で沈澱を洗滌する。

ホ) 約10% 温塩酸 10cc 位でこの沈澱を溶解し 100cc ビーカーに溶解液、洗滌液をとる。これに濃硝酸約 2 cc を加え砂浴上で蒸発乾涸する。

(備考4)

ヘ) これを水約 20cc に溶解し、臭素-苛性ソーダ酸化剤溶液 5 cc を加え、時計皿をして再び約30分間静かに加温し時々ビーカーを振る。

ト) 沈澱した  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を冷後、予め20% 温炭酸ソーダ溶液で処理した東洋濾紙 No. 5c で濾別して除き、洗滌して液量を約 40cc 位にする。

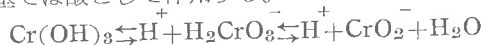
チ) 硫酸 (1:20) を最終液量 50cc に就て 0.2N になる如く加え(備考5)この時生じた臭素の黄色は石炭酸溶液 0.5cc を添加して消し、次に 2% 食塩溶液 1 cc を加える。

リ) 0.2% クローム試薬 2 cc を加えて発色せしめ、これを 50cc メスフラスコにうつし標線まで水でうすめよく混合し約20分放置後(備考6) 50-mm 長吸引管にとり 545m $\mu$  で空白液を基準液として吸光度を測定する。(備考7)

ヌ) 予め作製した第2図の如き検量線からクロム量を算出する。

備考1  $\text{Fe}(\text{III})$  に酸化しないと濾過し難く、又10% 温塩酸に溶解し難い。この程度では  $\text{Cr}(\text{III})$  は  $\text{Cr}(\text{VI})$  に酸化されない。

2  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  は過剰の  $\text{NH}_4\text{OH}$  に溶解するが過剰を除けば再沈澱する。即ち  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  は両性化合物であるから  $\text{NH}_4\text{OH}$  の如き塩基では酸として作用する。



3 永く放置すると  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が熟成して吸着共沈したクロムを脱着する変化がおこると云う。

4 過熱しない様に注意する。過熱すると水に溶け難くなる。

5 中和点で臭素が遊離して黄色を呈する。

6 Vが Cr の3倍以下の時は直ちに測定してよい。

7 定量時間は約5時間位である。

## 2. 原料塩中のクロム定量法

イ) 試料を予め乾燥した磁製乳鉢で粉碎し、この中から約 50g 位秤量する。

ロ) 塩酸 (1:1) 100cc 及び水 50cc を加えて溶解し、更に煮沸して不溶性物質を完全に溶解する。

ハ) 冷後28%アンモニア水 40cc 位加えて中和し、次に微酸性の状態にしてから前記ロ) から同様に操作する。

## 3. 石灰乳中のクロム定量法

イ) 試料をよく振り約 10cc 位を秤量瓶に採り精秤する。別に 100cc メスシリンダーを用いて比重を測定しておく。

ロ) 塩酸 (1:1) で溶解し微酸性で暫らく加熱する。冷後 500cc にうすめ、この中から 250cc を採り塩化アンモン約 5g を加え前記ロ) から同様に操作する。

## 4. 分析結果

水銀法電槽入口原鹹水及びこれを塩化鉄処理で脱クロムを行つた精製液、及び石灰乳、消石灰、原料塩等に就て本法を適応した結果の一例は次の通りである。

第9表

試料名	採取月日	クロム含有量
入口原鹹水	昭31.9.18	0.02mg/l Cr
同上	昭31.10.25	0.03 //
同上	昭31.11.1	0.05 //
精製原鹹水	同上	trace
石灰乳	昭31.10.25	0.0017% Cr
消石灰	愛姫県産のもの	0.0004 //
中国塩	昭31.11.6	0.000017 //
紅海塩	昭31.11.8	0.000058 //

## §5 結 語

前報マンガンを引続き水銀法食塩電解液其の他原料中のクロムを定量し満足な結果を得た。本法の要点は次の通りである。

1 試料中のクロムはすべて第一鉄で3価に還元し、水酸化鉄と共に沈澱せしめる。

2 濾別して主成分の食塩と分離してから再びクロムをすべて6価の状態に完全に酸化し、ジフェニールカルバジットと反応させて安定な錯塩を形成し吸光光度法により定量する。

3 分離操作に於て微量のクロムを損失しない様充分に注意すべきである。

尙電解液中にクロムの混入する原因は数回の分析の結果装置機材から来る事が多く、次で原料塩、石灰乳等が挙げられた。

## 参考文献

- 1) 井本, 本誌, 1, 82 (1957).
- 2) P.F. Urone, *Anal. Chem.*, 27, 1354(1955).
- 3) H.J. Cahnmann et. al., *ibid.*, 24, 1341(1952).
- 4) M. Bose, *Nature*, 170, 213(1952).  
*Science and Culture, (India)* 19, 213(1953).  
*cf. Chem. Abst.*, 47, 10495(1953).  
*ibid.*, 48, 5713, 8125(1954).
- 5) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 2nd Ed. P. 257(1950).
- 6) B. E. Saltzman, *Anal. Chem.*, 24, 1016(1952).
- 7) 北川, 相本, *分析化学*, 4, 144(1955).
- 8) Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 23, 157(1950).
- 9) 石橋, 藤永 "ポーラログラフ分析法" P. 273(1956).
- 10) P.F. Urone, H.K. Anders, *Anal. Chem.*, 22, 1317(1950).
- 11) 吉沢, *ソーダと塩素*, 5, 283 (1954).