

(1973), (大日本図書).

- 7) 能勢憲英, 小林 進, 木村一宏, 菊地好則: 食衛誌, **14**, 18 (1973).
- 8) 能勢憲英: 和光純薬時報, **41**, 3 (1972).

☆

The determination of polychlorinated biphenyl by FID gas chromatography and effects of interferences. Katsuyoshi TATENUMA (Hitachi Laboratory, Nippon Purle Co., Ltd., 1902-2, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki)

Biphenyl formed from dechlorination of polychlorinated biphenyl (PCB) was measured by gas chromatography with flame ionization detector (FID). PCB in samples was extracted with less than 5 ml of *n*-hexane, and the extract was transferred to a flask (volume 50 ml) with a ground-glass joint and was adjusted to 5.0 ml with *n*-hexane. To the solution, 1 ml of Vitride reagent {70% $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ in toluene} was added. The mixture was refluxed for 1 hour at 100°C, and cooled to room temperature. The reaction mixture was then hydrolyzed by adding 10 ml of water under cooling, followed by addition of 1.5 ml of 6 N hydrochloric acid under vigorously shaking to neutralize the solution.

The formed biphenyl in hexane layer was measured by FID gas chromatography (Column 5% SE-30 3 m × 4 mm id., Column temp. 145°C). As chlorinated benzenes, BHC, aldrin and biphenyl interfered the determination of PCB, silica gel column chromatography was performed before dechlorination to remove such interferences. The hexane extract was applied on a silica gel column (2.5 g of Wakogel S-1 activated at 130°C for 15 hrs.), and elution was carried out with 130 ml of *n*-hexane. Chlorinated benzenes were eluted in the first fraction (0~30) ml, and PCB and DDE in the next fraction (30~130) ml. DDE, however, had no interference for dechlorination and determination of PCB. Aldrin, BHC and biphenyl were retained in the column under the elution condition.

(Received May 21, 1976)

Keywords

Biphenyl

Dechlorination

FID gas chromatography

PCB

Vitride

電位差滴定法によるウラン及びプルトニウムの逐次定量

加藤 義春, 高橋 正雄*

(1976 年 2 月 21 日受理)

(7.5~50)% のプルトニウムを含むウラン-プルトニウム混合酸化物中のウラン及びプルトニウムを電位差滴定法を用いて逐次定量した。ウランとプルトニウムの混合酸化物を硝酸、フッ化水素酸に溶解し、硫酸白煙処理を行う。クロム(II) 溶液を加えてウランとプルトニウムをそれぞれウラン(IV), プルトニウム(III) に還元した後、塩化カリウム-塩酸緩衝液 5 ml を加え水で 30 ml に希釈する。水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 1.0~1.5 に調節した後、白金-飽和カロメル参照電極を浸し、溶液に残っているクロム(II) をクロム(III) に空気酸化する。窒素を通気して溶存酸素を除き、更に窒素通気を続けながら 0.1 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液でウラン(IV) を滴定する。ウランの終点に達したら 0.02 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液でプルトニウム(III) を滴定する。硫酸白煙処理後, 1 試料の滴定に要する時間は約 30 分である。

I 緒 言

高速炉燃料としてプルトニウムとウランの混合酸化物の研究が進められており, その成分の正確な定量が要求されている。ウランとプルトニウムの定量法として電位

差滴定法が広く用いられているが, 大別するとウランとプルトニウムの含量を求め, 別にプルトニウム量を求めこの値を含量から差し引きウラン量を求める方法¹⁾, 及びウランとプルトニウムをそれぞれ独自に定量する方法がある^{2)~5)}。これらの方法は 1 試料について 2 度の定量操作が必要であるが, これを簡略にして分析時間を短縮

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村

するために Chadwick ら⁶⁾ は電流滴定法と電位差滴定法を用いてウラン及びプルトニウムの逐次定量を検討している。この報告の定電位電流滴定法は 15% 以上のプルトニウムを含み、かつウランとプルトニウムの含量が 100mg の試料に適しているが、終点検出に白金電極を用いるのでその前処理にかなりの時間が必要である。又、電位差滴定法は再現性が悪く定量法としては不適當であると報告している。

しかし、著者の検討結果によれば電位差滴定法によるウランとプルトニウムの逐次定量は可能であり、電流滴定法に比べてより広い範囲のウラン、プルトニウム比の試料に適用できることが分かった。以下この検討結果について報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

ウラン標準溶液 (9.4 mg U/ml) : JAERI-U4 金属ウラン標準試料 (99.99%) を硝酸 (1+1) に浸し、金属光沢を出す。水、次いでアセトンで洗浄し風乾後デシケーター中で 30 分間放置した。その 0.94 g に 5 M 硫酸 10 ml を加えて分解し、これに過酸化水素水を滴加、加熱し完全に溶解後 100 ml に希釈した。

プルトニウム標準溶液 (2.2 mg Pu/ml) : NBS 949d 金属プルトニウム標準試料 (99.99%) を電解研摩し金属光沢を出し、アセトンで洗浄し風乾した。その 0.44 g を 0.5 M 硫酸 200 ml に溶解した。

プルトニウム溶液 (3.9 mg Pu/ml) : AERE Harwell 製金属プルトニウムを電解研摩し金属光沢を出し、アセトンで洗浄し風乾した。その 1.9 g を 0.5 M 硫酸 500 ml に溶解した。硫酸セリウム(IV) 標準溶液 (0.02 M) を用い、原子量を 239.08 として標定した。

0.1 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液 : 特級硫酸セリウム(IV) 42 g を 0.5 M 硫酸 1 l に溶解し、約 2 週間暗かっ色びんに放置後、汙過しウラン標準溶液 (9.4 mg U/ml) を用いて標定した。

0.02 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液 : 特級硫酸セリウム(IV) 9 g を 0.5 M 硫酸 1 l に溶解し、約 2 週間暗かっ色びんに放置後、汉過しプルトニウム標準溶液 (2.2 mg Pu/ml) を用いて標定した。

0.5 M クロム(II) 溶液 : 硫酸クロム(III) カリウム 125 g を 0.5 M 硫酸 500 ml に溶解した。共せん付き三角フラスコに液体状亜鉛アマルガム 10 ml とクロム(III) 溶液約 20 ml を入れ使用直前に手で振り混ぜ還元して用いた。

塩化カリウム-塩酸緩衝液 (pH 1.0) : 2 M 塩化カリウム溶液 1 l に 1 M 塩酸を加えて pH を 1.0 に調節した。

その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した。

2.2 装置

自動滴定装置 : 平沼産業(株)製はん用形滴定記録装

置⁷⁾ RAT-11T 形、ツインビュレット付き。

pH メーター : 日立-堀場製作所製 D5 形、複合電極 HORIBA No. 6026 付き。グローブボックス外で操作するために電極リード線を 3m 延長し、スイッチを改造した。

白金電極表面処理装置 : 1.5V 乾電池に白金電極を接続し、約 5 秒ごとに極性を交互に切り換え、白金電極を自動的に酸化還元する装置。

電極対 : 白金指示電極 (直径 1 mmφ, 長さ 10 mm)-飽和カロメル参照電極。

滴定セル : 市販 100 ml ビーカーに電極対、窒素通気口、滴加チップの付いたゴムせんをかぶせ、外気を遮断して使用できるようにした。

3 定量操作

(7.5~50%) のプルトニウムを含むウラン-プルトニウム混合酸化物試料をウラン (20~50) mg, プルトニウム (4~20) mg 含むように 100 ml ビーカーに量りとり、硝酸-フッ化水素酸で溶解する。硫酸白煙処理を行い硝酸、フッ化水素酸を除いた後、0.25 M 硫酸溶液、全量 10 ml 以下になるように調節する。0.5 M クロム(II) 溶液 1 ml を加えてウランをウラン(III), (IV), プルトニウムをプルトニウム(III) に還元する。塩化カリウム-塩酸緩衝液 5 ml を加えて水で 30 ml まで希釈する。pH メーターを用いて試料溶液の pH を測定し、1 M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 1.0~1.5 に調節する。溶液に白金指示電極-飽和カロメル参照電極を浸し、電位が一定になるまで穏やかにかけ混ぜクロム(II) をクロム(III) に、ウラン(III) をウラン(IV) に空気酸化する。続いてビーカーにふたをして窒素を流速 100 ml/min で 10 分間通気して溶存酸素を除く。窒素通気をそのまま続けながら 0.1 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液でウランを滴定する。ウランの終点に達したら滴定液を 0.02 M 硫酸セリウム(IV) 標準溶液に切り換えプルトニウムを滴定する。記録紙上の滴定曲線からウランとプルトニウムの終点を求め次式からウラン及びプルトニウム量を算出する。

$$\text{ウラン (mg)} = [A] (\text{ml}) \times [0.1 \text{ M 硫酸セリウム(IV) 溶液の濃度}] (\text{M}) \times [\text{ウランの原子量}] \div 2$$

$$\text{プルトニウム (mg)} = \{ [B-A] (\text{ml}) \times [0.1 \text{ M 硫酸セリウム(IV) 溶液の濃度}] (\text{M}) + [C] (\text{ml}) \times [0.02 \text{ 硫酸セリウム(IV) 溶液の濃度}] (\text{M}) \} \times [\text{プルトニウムの原子量}]$$

A, B 及び C については Fig. 1 を参照。

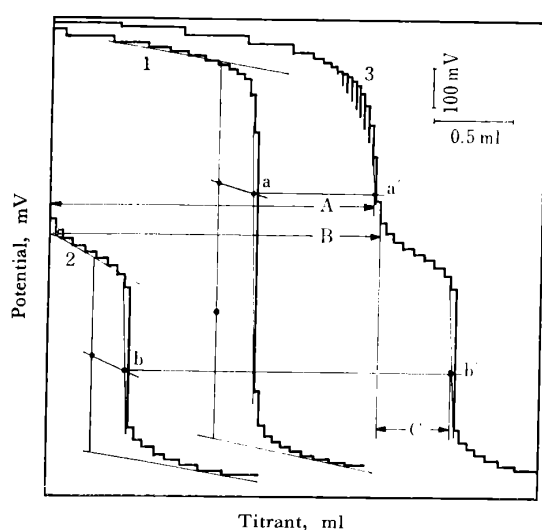


Fig. 1 Titration curves

1: Titration curve for uranium(IV)-(VI); 2: Titration curve for plutonium(III)-(IV); 3: Titration curve for uranium-plutonium mixture; A: Volume of 0.1 M cerium(IV) sulfate from start point to uranium end point; B: Volume of 0.1 M cerium(IV) sulfate from start point to buret replacement; C: Volume of 0.02 M cerium(IV) sulfate until plutonium end point; a, a': Potential at uranium end point; b, b': Potential at plutonium end point

4 実験結果及び考察

4.1 滴定の終点決定

使用した自動滴定装置は, 反応の進行状況に応じて滴定液の滴加量及び滴加休止時間 (interval) の長さを自動的に調節するように設計されている⁷⁾. ウランとプルトニウム及び両者が共存する場合の滴定曲線を Fig. 1 に示す. 硫酸セリウム(IV) 溶液によるウラン溶液の滴定では終点付近の電位変化は約 800 mV と大きい, プルトニウムを含む場合にはウランの終点付近の電位変化は小さくなる. 又, 10, 20, 50% のプルトニウムを含むウラン標準溶液を滴定し, ウランの採取量より求めたウランの終点電位は, ウラン溶液を滴定した場合の終点付近の電位変化の 1/3 の電位に相当した. 従って, 本法ではあらかじめウラン溶液を滴定して求めた Fig. 1 の a の電位を逐次滴定の場合のウランの終点 a' として採用した. プルトニウムの終点電位はウランが共存しても変化しないので, プルトニウムの終点付近の電位変化の中央 b, b' を終点とした.

4.2 滴定時間の影響

滴定時間を変え, ウランとプルトニウムの定量値に及ぼす影響を調べた. ウラン(IV) とプルトニウム(III) の混合溶液を滴定するとウラン(IV) の酸化が終わる前

に一部のプルトニウム(III) も(IV) に酸化される. しかし, 生成したプルトニウム(IV) はウラン(IV) をウラン(VI) に速やかに酸化するので逐次定量が可能となる⁶⁾.

滴定曲線のウランの終点直前において記録計のペンがいったん正側の電位に変わり, それが徐々に平衡電位に達する. この現象は硫酸セリウム(IV) 標準溶液を滴加した直後に電位がプルトニウム(III)-(IV) の電位に近づき, 滴加が休止している間にウラン(IV)-(VI) の電位にもどることを示し, 上記の反応が進行していることを説明している (Fig. 1, 2, 3).

本法の試料溶液中ではプルトニウム(IV) によるウラン(IV) からウラン(VI) への酸化反応は遅く, 滴定時間を短くするとウラン(IV) の終点に達する前にプルトニウム(III) の滴定が開始され, ウランの定量値は負の誤差を, 逆にプルトニウムは正の誤差を生ずる (Table 1). ウラン及びプルトニウムの量によって滴定時間は変わるが, ウラン 45mg, プルトニウム 12mg を逐次滴定する場合には約 15 分間で滴定が終わるように自動滴定装置をセットした.

Table 1 Effect of time on titration

Titration mode	Time of titration (min)	Sample	
		Taken (mg)	Found (mg)
Continuous	3	U : 43.37	42.56
		Pu : 12.03	15.74
Stepwise	5	U : 43.37	42.17
		Pu : 12.03	14.38
	10	U : 43.37	43.08
		Pu : 12.03	13.53
	15	U : 43.37	43.32
		Pu : 12.03	12.13
	20	U : 43.37	43.61
		Pu : 12.03	12.10

4.3 標準溶液の選択

標準溶液に 0.1 M 硫酸セリウム(IV) 0.5 M 硫酸溶液, M/60 重クロム酸カリウム溶液及び M/50 過マンガン酸カリウム溶液を用いて, 3 の操作によりウラン及びプルトニウムの滴定を行った. そのときの滴定曲線をセリウム(IV) 溶液を用いた場合と比較して Fig. 2 に示す. すなわち重クロム酸カリウム溶液ではプルトニウムの終点電位変化が著しく小さく, 又過マンガン酸カリウム溶液ではウランの終点が不明確で逐次滴定には使用できない (Fig. 2).

4.4 pH の影響

ウランとプルトニウムを還元した後試料溶液の pH を

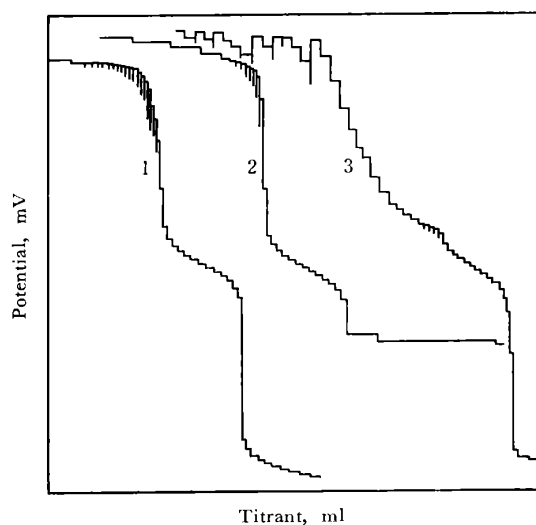


Fig. 2 Effect of titrant

1: Titration curve with cerium(IV) sulfate; 2: Titration curve with potassium dichromate; 3: Titration curve with potassium permanganate

変え、その影響を調べた。0.25 M 硫酸及び pH 0.8 硫酸酸性溶液ではプルトニウムの終点は明確であるが、ウランの終点の立ち上がりが緩やかになり誤差を生ずる。1 M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 1.5 以上に調節するとウラン及びプルトニウムの水酸化物が生成するので、再現性は悪くなる。本法では pH 調節前に試料溶液に塩化カリウム-塩酸緩衝液 5 ml を加えた後液量を約 30 ml まで水で希釈する。更に必要があれば 1 M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH (1.0~1.5) に調節することとした。

4.5 クロム(II)の酸化

還元剤としてクロム(II)を用いるとウランの大部分はウラン(IV)に、一部分はウラン(III)まで、又プルトニウムはプルトニウム(III)に還元される。クロム(II)、ウラン(III)、(IV)及びプルトニウム(III)が存在するときに滴定を開始し、その影響を調べた。その結果ウラン(III)-(IV)とクロム(II)-(III)の終点は同時に示され、終点付近の滴定曲線の形と電位変化の大きさの再現性が悪い。これらの反応に要した硫酸セリウム(IV)標準溶液の量を補正してウラン量を求めるとウランの定量値の再現性が悪くなる。そこで滴定を始める前に空気中で溶液をかき混ぜて過剰に加えたクロム(II)をクロム(III)に、又ウラン(III)をウラン(IV)に酸化すれば、その影響は避けられる。

4.6 溶存酸素の影響

ウランとプルトニウムの混合溶液を還元するために加

えた過剰のクロム(II)を空気酸化した後、滴定すると Fig. 3 の 5 の曲線を得る。しかし、この滴定曲線ではウランの終点付近での電位変化が小さく、正しい終点を求めることができない。そこで次に窒素を通気して滴定曲線の変化を調べた。その結果は Fig. 3 に示すように窒素の通気時間を長くするに従ってウランの終点が明確になってくる。このことは溶存酸素がウラン(IV)-(VI)の電位変化に影響を与えていると考えられる。窒素を流速 100 ml/min で 5 分間以上通気すれば、ウランは再現性ある定量値を示すので本法では 10 分間通気した。

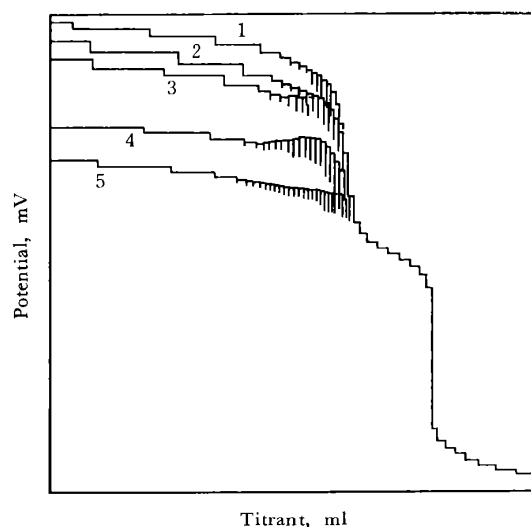


Fig. 3 Effect of bubbling time of nitrogen to remove dissolved oxygen

1: Nitrogen was bubbled (100 ml/min) through sample solution for 20 min; 2: For 10 min; 3: For 5 min; 4: Nitrogen was bubbled through sample solution during titration but not before; 5: Not bubbled

4.7 共存イオンの影響

共存イオンの影響を Table 2 にまとめて示す。ウラン-プルトニウム混合酸化物は硝酸-フッ化水素酸を用いると容易に溶解するが、本法では硝酸、フッ素イオンともに妨害を与えるので滴定操作に先立ち、これらを硫酸白煙処理して除く必要がある。鉄は不純物として含まれる可能性が最も高いが、プルトニウムの定量では定量的に正の誤差を与えるので、あらかじめ分離するか補正しなければならない。しかし、ウランの定量には影響を与えない。銅が存在するとウランの定量に影響を与える。クロム(II)溶液を調製するとき亜鉛が溶けてくるが、その影響は無視できる。

4.8 白金電極の表面処理

白金電極を長時間、空気中に放置した後、滴定に用い

Table 2 Effect of foreign ions

Ion	Amount added	Effect
NO ₃ ⁻	0.5 mmol	U : Low result Pu : End point masked
Cl ⁻	5 mmol	U : No interference, titration curve is sharper Pu : No interference
F ⁻	0.1 mmol	U and Pu : U+Pu can be obtained, but end point for U is masked
SO ₄ ²⁻	2.5 mmol	U and Pu : No interference
Mn ²⁺	10 mg	U and Pu : No interference
Cu ²⁺	0.5 mg	U : High result Pu : Low result due to high U result
Fe ³⁺	1 mg	U : No interference Pu : High result proportional to Fe ³⁺ concentration
V ⁴⁺	0.5 mg	U : High result Pu : End point masked
Pt ⁴⁺	0.08 mg 0.75 mg	U and Pu : No interference U : Low result Pu : Endpoint masked
Sn ⁴⁺	5 mg 10 mg	U and Pu : No interference U and Pu : U+Pu can be obtained, but end point for U is masked
Mo ⁶⁺	0.1 mg	U and Pu : High result
W ⁶⁺	1 mg 5 mg	Precipitate, U and Pu : No interference Precipitate, U : No interference Pu : High result

Uranium (28.1 mg) and plutonium (7.5 mg) were taken for this experiment.

るとウランの終点付近の電位変化が小さくなったり, 滴定曲線の再現性が悪くなる場合がある. 白金電極の表面処理については種々検討したが, 以下の方法が簡単に再現性ある滴定曲線を得た. 処理する白金電極と対極に用いる白金電極を (0.1~0.2)M 硫酸に浸す. 電極対を電

極表面処理装置に接続し, 約 1 V, 約 2 mA の直流を通じ, 極性を 5 秒ごとに切り換え, (5~30) 分間酸化還元を繰り返す. 毎日連続して滴定を行う場合は電極表面処理の必要はなかった.

5 分析結果

ウラン標準溶液とプルトニウム溶液を用いて(92.41~49.33)% のウランと (7.59~50.67)% のプルトニウムを含む合成溶液を調製し, 本法によりウランとプルトニウムを定量した結果を Table 3 に示す.

6 結 語

確立された方法によれば (7.59~50.67)% のプルトニウムを含む試料を合成し, ウランとプルトニウムの含量が約 50mg になるようにとり分析した結果, 採取量と定量値はウラン及びプルトニウムともに 0.15mg 以内で一致した.

本法は逐次定量法であるから試料採取量や終点の求め方に注意しなければ誤差は大になるが, それでも各々を独自に定量する方法と比べ, 正確さ, 精度は変わらない. 又, 本法によれば 1 回の分析操作により両者を連続定量できるため分析時間を大幅に短縮することができるし, 更に分析後の毒性の強い廃液は両者を別々に滴定する方法の半分以下になるなどの特長がある.

終わりに, 本研究を行うに当たり御助言いただいた日本原子力研究所原子炉化学部分析センター大西 寛博士, 木原壮林博士に感謝する.

(1975 年10月, 本会第 24 年会において一部発表)

Table 3 Determination of Pu and U in synthetic solutions

Sample taken (mg)	Pu (%)	Found (mg)	R. S. D. (n=5)	Error (mg)	Pu determined (%)
Pu : 3.86	7.59	3.73, 3.71, 3.86, 3.90, 3.86 Average 3.81	2.25	-0.05	7.50
U : 46.99		47.05, 47.08, 46.97, 47.01, 46.97 Average 47.02	0.10	+0.03	
Pu : 7.72	14.11	7.70, 7.76, 7.62, 7.67, 7.70 Average 7.69	0.66	-0.03	14.05
U : 46.99		46.99, 47.15, 47.08, 47.01, 47.04 Average 47.05	0.14	+0.06	
Pu : 11.58	19.77	11.56, 11.57, 11.61, 11.52, 11.57 Average 11.57	0.28	-0.01	19.77
U : 46.99		46.70, 46.88, 46.93, 47.00, 47.09 Average 46.92	0.31	-0.07	
Pu : 19.31	29.13	19.26, 19.35, 19.18, 19.39, 19.47 Average 19.32	0.51	+0.01	29.09
U : 46.99		47.09, 47.10, 47.15, 47.02, 47.09 Average 47.09	0.10	+0.10	
Pu : 19.31	50.67	19.48, 19.37, 19.48, 19.49, 19.48 Average 19.46	0.26	+0.15	50.68
U : 18.80		18.94, 19.01, 18.94, 18.91, 18.89 Average 18.94	0.24	+0.14	

R. S. D. = Relative standard deviation (%)

文 献

- 1) 加藤義春, 山本忠史, 武藤 博, 木原壮林, 本島健次, 原子力誌, **13**, 627 (1971).
- 2) W. Davies, W. Gray : *Talanta*, **11**, 1203(1964).
- 3) 加藤義春, 山本忠史, 武藤 博, 木原壮林 : 本誌, **23**, 672 (1974).
- 4) J. L. Drummond, R. A. Grant : *Talanta*, **13**, 477 (1966).
- 5) C. J. Rodden : "Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, 2nd Ed., p. 69, 253 (1972), (Office of Information Services U. S. Atomic Energy Commission).
- 6) P. H. Chadwick, I. R. McGowan : *Talanta*, **19**, 1335 (1972).
- 7) S. Miyake : *ibid.*, **13**, 1253 (1966).

☆

Determination of uranium and plutonium by sequential potentiometric titration. Yoshiharu KATO and Masao TAKAHASHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

The determination of uranium and plutonium in mixed oxide fuels has been developed by sequential potentiometric titration. A weighed sample of uranium and plutonium oxides is dissolved in a mixture of nitric and hydrofluoric acids and the solution is fumed with sulfuric acid. After the reduction of uranium and plutonium to uranium(IV) and plutonium(III) by chromium(II) sulfate, 5 ml of buffer solution (KCl-

HCl, pH 1.0) is added to the solution. Then the solution is diluted to 30 ml with water and the pH of the solution is adjusted to 1.0~1.5 with 1 M sodium hydroxide. The solution is stirred until the oxidation of the excess of chromium(II) by air is completed. After the removal of dissolved oxygen by bubbling nitrogen through the solution for 10 minutes, uranium (IV) is titrated with 0.1 N cerium(IV) sulfate. Then, plutonium is titrated by 0.02 N cerium(IV) sulfate. When a mixture of uranium and plutonium is titrated with 0.1 N potassium dichromate potentiometrically, the potential change at the end point of plutonium is very small and the end point of uranium is also unclear when 0.1 N potassium permanganate is used as a titrant. In the present method, nitrate, fluoride and copper(II) interfere with the determination of plutonium and uranium. Iron interferes quantitatively with the determination of plutonium but not of uranium. Results obtained in applying the proposed method to 50 mg of mixtures of plutonium and uranium {(7.5~50)}% Pu were accurate to within 0.15 mg of each element.

(Received Feb. 21, 1976)

Keywords

Mixed oxide fuel

Plutonium

Sequential potentiometric titration

Uranium

***m*-アミノフェノール類-過酸化水素を接触指示薬とする マンガン(II) のキレート滴定**

阿部 重喜, 近 俊 一*

(1976 年 6 月 18 日受理)

m-アミノフェノール類-過酸化水素系に対するマンガン(II) の接触作用を基礎的に検討し, EDTA によるマンガン(II) の接触滴定において *m*-アミノフェノールが滴定終点の指示作用基質として利用できることを明らかにした。

接触酸化体の呈色速度及び強度に及ぼす置換基の影響を酸化電位の立場から考察した。*m*-アミノフェノールの場合, *N,N*-ジアルキル基を導入することによって酸化体の吸収極大ピークは長波長側へシフトする現象が見られた。*m*-アミノフェノール(I) あるいは *N,N*-ジエチル-*m*-アミノフェノール(II) を接触指示薬とするキレート滴定系では滴定終点で速やかに接触酸化が進行し, 溶液は無色から濃いだい色(I) あるいは紫色(II) に変化する。マンガン(II) の滴定結果は通常の金属指示薬法による値とよく一致した。又, 逆滴定法によって亜鉛, カドミウム, 水銀, 鉛などを定量できる。

* 山形大学工学部応用化学科 : 山形県米沢市城南 4-3-16