

## 웨이로시안화 칼리움에 의한 鐵의 微量測定法

元 鍾 勳 \*

(1961. 1. 7. 受理)

## Volumetric Determination of a small amount of Iron with Potassium Ferrocyanide

By Chong Hun Won

Department of Marine Products, Pusan Fisheries College

A titration of a small amount of iron with standard potassium ferrocyanide using potassium thiocyanate as indicator has been studied. A sample solution containing 0.1~1.0 mg.  $Fe^{3+}$  in 60 ml. is pipeted into 100 ml. Erlenmeyer flask and the pH of the solution is adjusted to 1.5~3.0 with 0.1N or 1N  $HNO_3$  and  $NH_4OH$ . To this solution one ml. of 1M KCNS solution as indicator is added. The solution colored by iron thiocyanate complex is titrated with 1/200 M or 1/400 M standard solution of potassium ferrocyanide from a 5 ml. micro-buret. Near the end point, when the color of sample changes from deep red to green, about 20 ml. of ether is added and shake the flask vigorously. The red color is extracted to the ether layer. To settle the ether layer a few drops of ethanol is added and then standard solution is added dropwise and shake vigorously. The end point is reached when the color of the ether layer disappears owing to the quantitative formation of  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ .

In this titration, 0.1 mg. of  $Fe^{3+}$  can be determined within 1.0% of titration error, provided the following optimum conditions, i.e., pH 1.5~3.0, final concentration of KCNS indicator; 0.01~0.02 M, at room temperature. The titration found to be interfered by the presence of slightly soluble salts, stable complex forming ions and the ions which would be reduced by ferrocyanide or oxidized by ferric ion.

微量의 鐵의 定量에는 주로 比色法, 電氣的方法, 기록-트립티미터 등이 利用되고 있으나 筆者는 從來의 容量法에 의한 그 定量의 可能性을 檢討하였다. 則 第二鐵의 試料溶液에 指示藥으로써 지오시안화칼리움을 加해 그 때 생긴 血赤色の 지오시안酸鐵의 一部를 다시 加한 에-일층에 移行시켜 놓고 여기에 웨이로시안화칼리움 標準溶液을 加해 甚하게 振盪하여 에-일층의 지오시안酸鐵을 prussian blue 로써 奪取하므로써 에-일층의 赤色이 完全히 없어지는 點을 滴定終點으로 하는 것이다.

本 測定法으로서 0.1 mg/60 ml 程度 까지의  $Fe^{3+}$  을 pH 1.5~3.0, KCNS 濃度 0.01~0.02 M, 常溫에서 1/200 M 或은 1/400 M 의 웨이로시안화칼리움 標準溶液으로서 1.0% 以內의 相對誤差로서 定量할 수 있다. 그러나 웨이로시안화칼리움 或은 第二鐵이온과 反應하여

難溶性鹽 或은 安定한 錯鹽을 形成하는 이온 또는 이들과 酸化還元反應을 하는 이온의 共存은 本測定法을 妨害한다.

### 緒 論

웨이로시안화칼리움을 標準溶液으로 하는 金屬이온의 測定에 關해서는 Kolthoff<sup>1)</sup>를 비롯하여 藤田<sup>2)</sup>의 一連의 報告가 있다. 웨이로시안이온과 第二鐵이온은 大體히 安定한 錯鹽을 形成하는 加답에 極微量의 鐵이라도 鋭敏하게 反應은 하지만, 이 反應을 測定에 利用하려고 할 때는 그 때 생기는 濃靑色の Prussian Blue 로 因해 適當한 內部 或은 外部 指示藥을 使用할 수가 없어, 氏들의 測定法으로서의 第二鐵을 定量할 수가 없다. 그래서 筆者는 第二鐵이온을 지오시안酸이온과 反應시켜 생긴 지오시안酸鐵을 에-일층에 移行시켜 그 赤色을 指示色으로 하여 測定을 繼續해 에-일층의 지오시안

\* 釜山 水産大學 製造學科, 釜山市 大瀨洞

鐵鐵의 赤色이 完全히 없어지는 點을 滴定終點으로 하는 方法을 取했다. 豫備實驗으로서 韋羅시안화칼리움은 에-틸에 不溶이고, 또 Prussian Blue는 지오시안酸鐵보다 安定한 錯鹽이므로 豫期한 바와 같이 相當히 銳敏한 滴定法으로써 利用할 수가 있었다.

試藥 및 實驗方法

1. 試藥

韋羅시안화칼리움標準溶液: JIS 特級  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  을 2回 再結晶하여  $110^\circ C$  의 恒溫器에서 恒量이 될 때까지 脫水하여<sup>3)</sup> 이것의 1/200 M, 1/400 M 溶液을 使用했다. 炭酸나트륨을 加하지 않아도 黑色紙에 싸 두면 20日間은 力價에 變化가 없다.

鐵標準溶液: Merck, GR鐵線 0.1 g. 을 1/100 mg. 까지 달아 窒酸 (1:3) 50ml 에 溶解시켜 뚜껑을 하여 約 10分間 비등, 식은 後에 1/로 稀釋한다<sup>4)</sup>.

酸類: 窒酸은 再 蒸溜한 것을 約 30分間 壓縮空氣를 通해 二酸化窒素를 驅逐한 後 지오시안酸칼리움로서 Blank-Test 를 하여 使用했다. 다른 酸은 JIS I 級品을 지오시안酸칼리움의 Blank-Test 만 하여 使用했다.

其他 試藥: "和光", 特級品을 그대로 使用했다.

2. 實驗方法

試料인 鐵 標準溶液 5 ml (約 0.5 mg  $Fe^{3+}$  含有)를 피펫으로 取해 100 ml 用 三角후라스크에 넣고, 물 50 ml 와 2.5 M 지오시안酸칼리움 指示液 4 滴을 加한다. 液이 血赤色을 띤다. 三角후라스크를 흔들면서 3~5 秒에 1 滴씩의 滴下速度로 1/200 M 或은 1/400 M 韋羅시안화칼리움 標準溶液을 5ml 用 마이크로뷰렛으로서 滴加한다. 滴定이 進行되면 血赤色이 褪色되고 綠色이 된다. 이때 滴加를 中止하여 에-틸 約 20ml 을 加해 고무마개를 하여 約 10秒間 強하게 振盪한다. 暫時 靜置시킨 다음 에-틸層의 沉澱을 分離하기 爲해 2~3 滴의 에타놀을 加한다. 에-틸層의 赤色の 色調에 따라 標準溶液 3~5 滴씩을 加해 다시 10 秒間씩 強하게 振盪한다. 이 때 液이 靑色을 띠게 되는데, 에-틸層을 다시 分離하여 에-틸層이 微紅色을 띠게 되면 注意하여 1 滴씩을 加해 위에서와 같은 操作을 한다. 이렇게 하여 에-틸層의 紅色이 없어지는 點을 終點으로 한다.

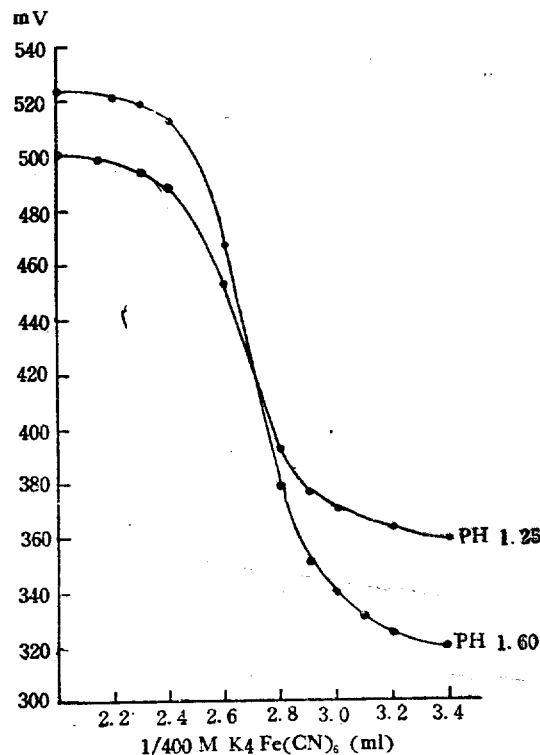
實驗結果 및 考察

1. 終點에서의 錯鹽組成

第二鐵과 韋羅시안이온과의 反應에서는 적어도 세가

지 組成의 化合物, 即 靑色沈澱, 靑色可溶性인 것, 그리고 綠色可溶性인 것을 볼 수 있는데 이 中の 어느 反應이 完結되었을 時를 滴定終點으로 할 것이며 또 終點에 있어서의 mol 比가  $Fe_2^+(Fe^2(CN)_6)_3$  와 같을 것인가 아니면  $Fe^3+(Fe^2(CN)_6)^-$  도 參與한 어떤 組成과 같을 것인가를 決定하기 爲해 電位差滴定을 해 보았다. 即 白金-甘汞電極을 使用하여 Beckman Model G pH 計에-타르서 다음과 같이 滴定하였다.

標準鐵溶液 5 ml 를 取해 물로서 約 60 ml 로 하여 ( $Fe^{3+}$  含量 0.499 mg.) 0.01 M  $K_3Fe(CN)_6$  溶液 0.1 ml. 를 加해  $10^\circ C$  에서 1/400 M  $K_4Fe(CN)_6$  標準溶液 ( $F=1.004$ ) 으로서 5 ml 用 마이크로뷰-렛트에서 滴加했다. 滴定速度는 反應이 平衡이 되어 미라랍에-타-의 指針이 停止될 때 까지로 했다. 滴定曲線은 그림 1 과 같다.

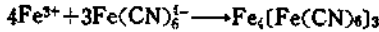


(그림 1. 電位差滴定曲線)

Fig. 1. Curve for potentiometric titration of 0.499 mg of iron with 1/400  $K_4Fe(CN)_6$ .

그림 1. 에서 알 수 있는 바와 같이  $Fe^{3+}$ 와  $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 mol 比가 4:3 일 때 큰 飛躍이 생기니 이 點을 滴

定終點으로 할 수 있으며 그렇게 한다면



와 같은 反應이 完結되었을 때가 滴定の 終點이 된다. 이 4:3의 mol比는 KCNS 指示藥에 의한 實驗値와도 一致된다.

2. pH와의 關係

앞에서의 電位差測定時에 溶液의 pH가 낮아지면 電位差의 變化가 緩慢해지는 傾向이 보였고, 또 지오시안酸鐵에 의한 赤色の 色調도 pH와 크게 關係있으므로 本 滴定法에 있어서의 pH의 影響을 檢討해 보았다. 即 標準鐵溶液 5ml. ( $\text{Fe}^{3+}$  含量 0.499 mg.)을 試液으로 取해 물 50 ml, 0.01 M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液 0.1 ml 2.5 M. KCNS 4 滴을 加해 여러 가지 pH 값에 있어서의 測定値를 앞에 說明한 實驗方法에 따라 測定하였다. pH의 調節은 0.1 N 및 1 N 鹽酸과 암모니아水로 서 했다. 그리고 pH 測定에는 Beckman Model G pH 메타를 使用하였다. 實驗結果는 表 1 과 같다.

Table 1. pH와 關係

pH	測定値 (mg)	誤差 (%)	pH	測定値 (mg)	誤差 (%)
4.00	測定不能	—	2.08	0.499	0
3.57	0.427	-14.43	1.80	0.499	0
2.95	0.497	-0.40	1.60	0.500	+0.20
2.64	0.499	0	1.35	0.520	+4.21

Table 1.에서 알 수 있는 것은 pH 4.0 이상에서는 褐色의 水酸化 第二鐵이 沈澱되어 滴定이 不可能하고 約 3.0 이상에서는 終點이 不明確해질 뿐더러 測定値가 적게 나온다. 그리고 約 1.5 以下에서는 終點은 明確한데 測定値가 크게 나온다.

大體로 pH 1.5~3.0에서는 計算値와 一致된다. 一般적으로 pH 價의 減少에 따라 終點은 明確해진다.

3. 指示藥濃度와의 關係

溶液內의 지오시안酸鐵의 色調는 pH와 同時에 지오시안酸이온의 濃度에도 크게 影響되므로(6) 本 滴定法에서도 指示藥濃度の 測定値에 對한 影響을 生覺할 수 있다. 그래서 지오시안酸칼리움의 여러 가지 濃度에서의 測定値를 調査하였다. 滴定은 pH 2, 溫度 6±1에서  $\text{Fe}^{3+}$  含量 0.499mg. 인 것은 1/400 M, 0.998mg. 인 것은 1/200 M 標準溶液으로서 하였다. 實驗結果는 表 2 와 같다.

Table 2.에서 지오시안酸칼리움濃도는 全 滴定液에 對해 0.01~0.02 M가 理想的이다. 지오시안酸칼리움

Table 2. 指示藥濃度와의 關係

全滴定液에 對한 指示藥濃度(M)	$\text{Fe}^{3+}$ 含量 (mg)	測定値 (mg)	誤差 (%)	備 考
0.004	0.499	0.483	-3.21	終點不明, 一層層의 赤色이 稀薄
0.007	〃	0.483	-3.21	〃
0.011	〃	0.497	-0.40	終點은 比較的 明確
0.015	〃	0.499	0	〃
0.018	〃	0.499	0	終點 明確
0.021	〃	0.499	0	〃
0.025	〃	0.510	+2.2	〃
0.035	〃	0.534	+7.0	〃
0.014 (2.5M KCNS 4 滴)	〃	0.499	0	〃
0.005	0.998	0.965	-3.2	
0.01	〃	0.998	0	
0.016	〃	0.998	0	
0.024	〃	1.000	+2.0	

濃도가 0.01 M 以下가 되면 終點이 不明確해질 뿐더러 測定値가 적게 나오고 反對로 0.02 M 以上에서는 終點은 明確하지만 測定値가 크게 나온다.

4. 溫度의 影響

本 滴定法에 있어서의 溫度의 影響을 다음과 같이 調査하였다.  $\text{Fe}^{3+}$  含量 0.499mg의 試料을 어름과 water bath 르서 溫度를 調節하여 指示藥으로써 2.5 M 지오시안酸칼리움 4 滴을 加해 pH 2에서 1/400 M 標準溶液으로서 滴定하였다. 實驗結果는 表 3 과 같다. 別途로 같은 條件下에서 一層層의 赤色の 安定定를 試驗하여 30°~40°C에서 15 分間 放置해도 區別할 만한 褐色이 보이지 않으므로 溫度 上昇이 따라 一層層의 지오시안酸鐵의 赤色은 區別할 만한 變化가 없는 것으로 보고 表 3에서 本 滴定法에 있어서의 溫度의 影響은 別로 問題되지 않지만 그래도 20°C 以上에서는 測定値

Table 3. 溫度의 影響

溫度 (°C)	測定値 (mg)	誤差 (%)	備 考
5±1	0.499	0	反應은 若干 느리지만 滴定에는 支障이 없을 程度
10±1	0.499	0	
15±2	0.499	0	
22±1	0.498	-0.2	
25±2	0.498	-0.2	
30±2	0.497	-0.4	反應이 比較的 빠르다
40±2	0.497	-0.4	〃

가若干은 적게 나오고, 또 에-필의揮發等을考慮하여 20°C以下가 더욱 適合하다.

그리고 여러가지 pH 값에 있어서의 溫度의 影響도 調査하였으나 表3과 大體로 같은 結果였다.

5. 振盪時間의 影響

普通으로 測定했을 때 三角부라스크의 振盪時間과 測定值와의 關係를 다음과 같이 實驗하여 振盪時間은 本 測定法에 別로 影響주지 않으며 每 振盪時間은 10秒程度로서 充分하였다.

即 Fe<sup>3+</sup> 含量 0.499 mg. 의 試料을 pH 2, 測定溫度 10±1 及 30±2에서 2.5 M 지오시안酸칼리움 4滴을 加해 表4와 같은 時間으로 振盪하였다. 標準溶液의 滴下速度는 3~5秒에 1滴으로 했다.

Table 4. 振盪時間의 影響

每回振盪時間 (sec)	溫度 (°C)	測定值 (mg)	誤差 (%)	每回振盪時間 (sec)	溫度 (°C)	測定值 (mg)	誤差 (%)
10	30±2	0.499	0	40	10±1	0.499	0
20	〃	0.499	0	50	〃	0.499	0
30	〃	0.499	0	60	〃	0.499	0

6. 에타놀 添加의 影響

測定液에 에타놀을 加하면 에-필層과 水層과의 乳濁分離가 容易해 질문 아니라 에-필層의 色調가 더욱 濃厚해 진다. 그래서 添加 에타놀의 關係를 調査하였다. 測定液의 Fe<sup>3+</sup> 含量은 0.499 mg, pH 2, 溫度는 10±1, 滴下速度 3~5秒에 1滴씩으로서 2.5 M 지오시안酸칼리움 4滴을 加해 測定하였다. 實驗結果는 表 5·A 및 5·B와 같다.

表 5에서 알 수 있는 바와 같이 에타놀을 加하면 一般적으로 測定值가 크게 나온다. 그래서 에타놀은 乳濁의 分離를 容易하게 하기 爲해 振盪後에 數滴씩만 加하는 것이 좋다. 에타놀을 加해야할 必要가 있

Table 5·A 에타놀添加의 影響 (測定前에 加했을 때)

에타놀量 (90%) (ml.)	測定值 (mg)	誤差 (%)	備	考
0	0.499	0	振盪後 乳濁分離를 爲해 EOH 5滴씩을 4回 加함	
5	0.508	+1.8	〃	〃
10	0.508	+1.8	乳濁分離가 容易	
15	0.510	+2.2	綠色이 밝고 反應이 빠르다. 兩層分離가 容易	
20	0.510	+2.2	兩層分離가 더욱 容易	

Table 5·B 에타놀添加의 影響

(에-필을 加한 다음에 表中의 量을 振盪時마다 나누어서 加했을 때)

에타놀量 (90%) (ml.)	測定值 (mg)	誤差 (%)	備	考
5	0.508	+1.8	4回로 나누어서 各 振盪時마다 約 1.2 ml.씩 加함	
10	0.508	+1.8	2ml.씩 5回에 나누어 加함	
15	0.508	+1.8	3ml.씩 5回에 나누어 加함	
20	0.508	+1.8	4ml.씩 5回에 나누어 加함	
30	—	—	에-필이 測定液과 混合해버린다	

을 때는 全 測定液에 對해 約 30%로 하는 것이 乳濁分離가 容易하고 測定值가 一定하다.

7. 웨리시안基의 影響

Feigl 에 依하면 Fe<sup>3+</sup> 溶液에 웨리시안化칼리움을 加하면 酸化 還元反應이 일어나서 KFe<sup>2</sup>[Fe<sup>3</sup>(CN)<sub>6</sub>]의 靑色錯鹽이 生成된다고 하였다. 그래서 本 測定法에 있어서의 이 影響을 調査하기 爲해 미리 測定液中에 웨리시안化칼리움을 加해 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>의 酸化 還元電位를 增加시켜 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>의 Fe<sup>3+</sup>에 對한 還元力을 減少시킨 後에 앞에서와 같은 方法으로 6°C에서 1/400 M 標準液으로서 測定하였다. 實驗結果는 表6과 같다.

Table 6. 웨리시안基의 影響

0.01M K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> (ml.)	1N HNO <sub>3</sub>	1N KCNS (ml.)	Fe <sup>3+</sup> 含量 (mg.)	測定值 (mg.)	誤差 (%)	備	考
0	3滴	1.0	0.499	0.499	0		
0.1	〃	〃	0.499	0.499	0		
1.0	〃	〃	0.499	0.499	0		
2.0	〃	〃	0.499	0.499	0		
0	0.5ml.	0.5	0.092	0.091	-1.0	1/800M로서 測定. 反應이 若干 느림	
0.5	〃	〃	0.092	0.091	-1.0	1/800M로서 測定. 反應이 比較的 빠름	
2.0	〃	〃	0.092	0.091	-1.0	〃	〃

表 6에서 알 수 있는 바와 같이 페로시아나화칼륨의 첨가는 別無影響이나 Fe<sup>3+</sup> 농도가 0.1mg 程度에서는 反應이 若干 變라지는 傾向이 있다.

表 6에서 誤差 -1.0%는 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>의 添加에서 생긴 것은 아니라고 生覺된다. (表 7 參照)

8. 濃度範圍

本 滴定法이 適用된 수 있는 Fe<sup>3+</sup>의 濃度範圍를 다음과 같이 하여 檢討하였다. 試料에는 1N 鹽酸 0.5 ml.를 加해 6°C에서 3~5 秒에 1 滴씩의 速度로 1/800 M 及 1/200 M 標準溶液으로서 滴定하였다. 實驗結果는 表 7과 같다.

Table 7. 濃 度 範 圍

Fe <sup>3+</sup> 含量 (mg.)	1 MKCNS (ml.)	測定值 (mg.)	誤 差 (%)	備 考
0.092	1.0	0.091	-1.0	
0.092	0.5	0.091	-1.0	
0.046	0.5	0.050	+8.7	
0.009	0.5	—	—	滴定不能
0.009	1.0	0.008	-11.1	처음부터 에-민을 加해서 滴定
0.005	1.0	—	—	滴定不能
0.184	0.8	0.184	0	
0.998	1.0	0.998	0	1/200 M로서 滴定
1.996	1.0	1.996	0	1/200 M로서 滴定

이 實驗에서 Fe<sup>3+</sup> 농도가 0.1mg. 以下일 때는 誤差가 顯著하게 커진다. 0.1mg. 까지는 誤差 0~1.0%에서 滴定할 수 있고 0.2mg. 以上에서는 誤差는 거의 없다.

9. 共存이온의 影響

共存이온의 影響을 다음과 같이하여 調査하였다. 陽이온은 鹽酸鹽, 陰이온은 나트륨 및 칼륨鹽의 10 mg./ml. 溶液의 適量을 加해 pH 2, 溫度 6°C에서

Table 8. 共存이온의 影響 (陽이온)

陽이온	添加量 (mg.)	測定值 (mg.)	誤差 (%)	備 考
Na <sup>+</sup>	10	0.499	0	
K <sup>+</sup>	10	0.499	0	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	0.499	0	
Mg <sup>++</sup>	2.0	0.499	0	
Ba <sup>++</sup>	2.0	0.499	0	
Sr <sup>++</sup>	2.0	0.499	0	
Ca <sup>++</sup>	2.0	0.533	+6.8	
Ag <sup>+</sup>	1.0	0.499	0	(滴定前에 AgCNS의 白沈이 생긴다. 다시 KCNS 1 ml.를 더 添加함)
Hg <sup>++</sup>	1.0	0.499	0	
Pb <sup>++</sup>	0.5	0.559	+12.0	標準液과 反應하여 白沈이 생긴다
Cd <sup>++</sup>	1.0	1.0以上	100以上	白沈
Ni <sup>++</sup>	0.5	〃	〃	水層이 綠色
Co <sup>++</sup>	1.0	〃	〃	綠沈
Mn <sup>++</sup>	1.0	0.708	+42.1	
Al <sup>3+</sup>	1.0	0.559	+12.0	
Bi <sup>3+</sup>	1.0	1.0以上	100以上	灰色沈
Sn <sup>4+</sup>	1.0	0.688	+37.9	
Sb <sup>3+</sup>	1.0	0.688	+37.9	
Zn <sup>++</sup>	1.0	1.0以上	100以上	白沈
Cu <sup>++</sup>	1.0	〃	〃	赤褐色
Cr <sup>3+</sup>	1.0	0.565	+13.2	靑色 可溶性 錯鹽形成

Table 9. 共存이온의 影響 (陰이온)

陰 이 온	添加量 (mg.)	測定值 (mg.)	誤差 (%)	備 考
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.0	0.499	0	
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1.0	0.499	0	終點明確
Cl <sup>-</sup>	10.0	0.499	0	
Br <sup>-</sup>	10.0	0.499	0	
I <sup>-</sup>	2.0	0.499	0	
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	0.499	0	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	0.690	+38.3	兩層界面이 紫色
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	—	—	에 一層이 黃色, 測定不能
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.0	0.487	-2.4	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.0	0.367	-26.5	Fe <sup>3+</sup> 을 還元
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.0	0.486	-2.4	{ 처음에는 赤色이 稀薄하더니 暫時後에
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.0	0.475	-4.8	{ 濃厚해진다
CN <sup>-</sup>	1.0	0.485	-0.2	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1N0.1ml.	0.497	-0.4	
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1.0	0.374	-25.0	Fe <sup>3+</sup> 을 還元
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.0	0.380	-23.9	{ 처음에는 赤色이 稀薄하더니 暫時後에
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0 以上	100 以上	{ 濃厚해진다
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	—	—	測定不能
S <sup>2-</sup>	1.0	—	—	{ HNO <sub>3</sub> 를 加하니 硫黃이 析出되어 測定
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0	1.0 以上	100 以上	{ 이 不能

1 M 지오시안화칼리움 1 ml. 물 加해 1/400 M 標準溶液으로서 測定하였다. 試料의 Fe<sup>3+</sup>含量은 0.499 mg. 로 했다. 實驗結果는 表 8 及 9와 같다.

表 8. 에서 알칼리金屬, 알칼리土金屬(Ca<sup>++</sup> 除外)의 共存은 無妨하되 그 外의 銻로시안화칼리움과 反應하여 難溶性鹽을 形成하는 이온과 或은 銻로시안화칼리움과 酸化 還元反應을 하는 陽 이온은 本 測定法을 妨害한다.

Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>는 지오시안화칼리움을 充分히 加하므로서 測定이 可能하다.

表 9. 에서 第二鐵과 難溶性鹽 或은 安定한 錯鹽을 形成하는 것 及 第二鐵 或은 銻로시안화칼리움과 酸化 還元反應을 하는 陰이온은 本 測定法을 妨害한다. 鹵素元素, 硼酸基는 相當한 量이 있어도 無妨하다. BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 등은

共存量 1 mg. 以下에서는 測定이 可能하다.

引 用 文 獻

- (1) I.M. Kolthoff: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 4, 147(1932)
- (2) 藤田: 日化., 81, 85(1960)
- (3) I.M. Kolthoff: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" 3rd Ed. p. 563(1952)
- (4) E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of Trace of Metals" 2nd Ed. P. 372(1950)
- (5) H.E. Bent, C.L. French: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 586(1941)
- (6) J.T. Woods, M.G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 551(1941)
- (7) F. Feigl: "Spot Tests" Vol. I, P. 269(1954).