バナジウムの定量における亜硝酸とバナジウム(V)と の反応およびジフェニルアミンスルホン酸法の改良

並 木 博， 渡 辺 喜 美 子， 河 村 文 一*

バナジウムの定量操作の一つに，バナジウム(IV)を過マンガン酸カリウムで酸化し，その余分は亜硝酸ナトリウムで分解する操作があるが，この操作における亜硝酸イオンとバナジウム(V)との反応について検討した。

溶液中にあらかじめ尿素を加えておいても，リン酸が存在すれば亜硝酸ナトリウム 1 mg 過剰のときバナジウム(V)の一部が還元されて誤差の原因になる。リン酸が存在しなければ亜硝酸ナトリウム 1.5 mg 過剰のときでもその心配がない。そこで過マンガン酸カリウム溶液および亜硝酸ナトリウム溶液はともに 0.3% のうすいものを用い，その添加の余分量は 0.5 ml 以下とし，リン酸を含まない溶液中でこの操作を行えば，良好な結果が得られる。

この条件を用いてジフェニルアミンスルホン酸によるバナジウムの吸光光度定量法を改良し，満足できる結果を得た。

1 緒 言

バナジウムの定量にはバナジウム(V)の酸化作用にもとづく滴定法，吸光光度法などが広く行なわれており，普通は過マンガン酸カリウム溶液でバナジウム(IV)をバナジウム(V)に酸化したのち余分の過マンガン酸は亜硝酸ナトリウム溶液を加えて分解したのち，第一鉄標準溶液で滴定したり，ジフェニルアミン²⁾またはジフェニルアミンスルホン酸^{3)~5)}を発色させたりして定量している。

この操作では，亜硝酸ナトリウムの添加によってバナジウム(V)の一部が還元される恐れがある。このために尿素は溶液中にあらかじめ加えておき，亜硝酸は過マンガン酸を分解すると同時に尿素によって分解され，これによって溶液中の亜硝酸の濃度が高くないようにしている。しかし，このように操作してもバナジウム(V)と亜硝酸とが全く反応しないとはいいがたく，また，これについて特に詳しい検討を行なった報告は見あたらない。普通は試薬の添加操作を常に同一にするような注意を述べるとどまっている。

本研究では上記の反応を解明するため，基礎条件の検討を行ない，従来の操作ではバナジウム(V)の一部も還元されてバナジウム(IV)になる恐れがあり，この反応はとくにリン酸が存在するときにいちじるしく進むことを指摘した。

また，上記の結果にもとづいてジフェニルアミンスルホン酸による吸光光度定量法を改良し，原塩中の微量バナジウムの定量に応用して良好な結果を得た。

2 試薬および装置

バナジウム(V)標準溶液：メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3) 2.296 g を硫酸(4N) 25 ml に加温して溶かし，水を加えて 1 l とする。この溶液 50 ml をとり水で 1 l にうすめる。この溶液 1 ml はバナジウム(V) 50 μg を含む。この溶液は 1 箇月以上経過したものは使用しない。

亜硝酸ナトリウム溶液(0.3%)：使用に際して過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して濃度を求め，必要な場合はこれをうすめて使用した。

そのほかジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.05%)，過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)，尿素溶液(20%)，鉄(III)明バン溶液(Fe, 0.5%)は市販特級品を使って調製した。

吸光度の測定は島津製分光光度計，QB-50 型，セル 10mm のものを用い，波長 570 m μ で水を対照液として行なった。

3 亜硝酸とバナジウム(V)の反応

3.1 実験条件

平野ら^{3)~5)}によるジフェニルアミンスルホン酸法での試薬の添加量を基本的な溶液条件とした。すなわち，最終溶液 50 ml に対しては鉄(III) 25 mg，硫酸(1+1) 20 ml，リン酸 7.5 ml，尿素溶液(20%) 2.5 ml で，ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.05%) 1 ml

* 横浜国立大学工学部：横浜市区南区大岡町

を加えて発色させる。

以下の検討では目的に応じて溶液条件, 試薬の添加順などを変化させて実験を行なった。また, 過マンガン酸カリウム溶液および亜硝酸ナトリウム溶液は, 従来は3%のものが使われているが, この実験では使用量を明確にするために0.3%のうすいものとし, 必要によってはさらにこれをうすめて使用した。

3.2 亜硝酸によるジフェニルアミンスルホン酸の発色

亜硝酸はジフェニルアミンスルホン酸を酸化して発色させる。本研究では後に微量の亜硝酸イオンを定量する必要があるので, この反応を利用する目的でつぎの実験を行なった。

鉄(III), 硫酸, リン酸およびジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムの添加量を3・1に示した条件とし(尿素は加えない), これに亜硝酸ナトリウム溶液の各種量を加えて発色させたのち, 溶液を50 mlとし, 570 m μ の吸光度を測定した。亜硝酸ナトリウムの量と吸光度の関係をFig. 1に示した。

最大の発色に達するには約30分間を必要としたが, Fig. 1に示すように各経過時間における吸光度と亜硝酸ナトリウムの量との関係は大体直線を示している。したがって, この発色反応を利用して微量の亜硝酸ナトリウムの大体の量を定量することができる。

Fig. 1 Coloration of diphenylaminesulfonate by nitrite

Measured after: (1) 2 min, (2) 5 min, (3) 10 min, (4) 20 min

3.3 尿素による亜硝酸の分解の速さ

余分に加えられた過マンガン酸を分解するために加える亜硝酸ナトリウムは, 溶液中にあらかじめ加えてある

尿素によって分解される。この反応がおそいと溶液中の亜硝酸の濃度が一時的に高くなり, バナジウム(V)の一部が還元される恐れがある。逆に反応が速すぎると過マンガン酸を還元するよりも速く亜硝酸が尿素によって分解されてしまう恐れがある。したがって, 尿素の添加量は適当な範囲内とする必要がある。この量は経験的に求められ, 溶液50 ml中では尿素溶液(20%) 2.5 ml程度が適当とされている。

ここでは, この尿素添加量において亜硝酸ナトリウムが加えられたときの, その分解の速さについて検討した。鉄(III), 硫酸, リン酸および尿素の添加量を3・1の条件とした溶液に亜硝酸ナトリウム溶液の一定量を加え, 一定時間経過したときジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を加えたのち溶液を50 mlとした。このときまでに分解しないで残っている亜硝酸によって発色した溶液の吸光度を測定し, Fig. 1によって未反応の亜硝酸イオンの量を求めた。その結果をTable Iに示した。

Table Iに示すように, 濃度0.3%の亜硝酸ナトリウム溶液0.5 mlが加えられたとき, 60秒間後にはその全部が完全に分解される。しかし15秒間では約30 μ g, 30秒間では10 μ gが未反応の状態に残存する。

正確な値を示すのは困難であるが15秒よりも以前にはかなり多量の, おそらく数百 μ gの亜硝酸ナトリウムが残っていたことが想像できる。

なお, つぎの実験での必要からスルファミン酸による亜硝酸の分解について同様の検討を行ない, Table Iに同時に示した。スルファミン酸は亜硝酸を迅速に分解することがわかった。

Table I Decomposition of nitrite by urea or sulfamic acid

Urea (20%) added (ml)	Sulfamic acid (2%), added (ml)	NaNO ₂ (0.343%) added (ml) (mg)	Time after addition of NaNO ₂ (sec)	NaNO ₂ d remaine (μ g)
2.5		0.5 1.72	60	0
2.5		0.5 1.72	30	11
2.5		0.5 1.72	15	30
—	0.5	0.5 1.72	15	0
—	0.5	1.0 3.43	15	0

3.4 亜硝酸によるバナジウム(V)の還元

3.4.1 尿素を加えないで行なった検討 鉄(III),

硫酸, およびリン酸の添加量を3・1の条件とした溶液にバナジウム(V) 50 μ gを加え, これにうすい亜硝酸ナトリウム溶液の各種量を加え, 一定時間経過したのちス

ルファミン酸溶液(2%)1mlを加えて溶液中に残存する未反応の亜硝酸を迅速に分解した。この溶液にジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.05%) 1mlを加えて発色させ、溶液を50mlにうすめたのち吸光度を測定した。亜硝酸ナトリウムを添加してからスルファミン酸を添加するまでの時間と吸光度との関係を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 Decrease of vanadium(V) concentration in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ solution by nitrite

V: 50 µg Solution contained no urea
 NaNO_2 added: (1) 35 µg, (2) 88 µg, (3) 175 µg,
 (4) 350 µg

Fig. 2 の曲線の吸光度の減少は、バナジウム(V)が亜硝酸によって還元されてバナジウム(IV)になった量を示している。たとえば反応の初期に亜硝酸ナトリウム 175 µg が加えられたときは、30 秒間後にはバナジウム(V)の約 16% が還元されてバナジウム(IV)になったことがわかる。3・3 の実験結果によれば、溶液中に尿素が添加してある場合でも、亜硝酸ナトリウムを添加してから 0~15 秒の間ではこの程度の量の亜硝酸イオンは存在することが推定される。したがって、これがバナジウム(V)の一部を還元して定量に影響することは当然予想される。

Fig. 2 と同様の実験を、リン酸を加えない溶液について行ない、その結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Decrease of vanadium(V) concentration in H_2SO_4 solution by nitrite

V: 50 µg Solution contained no urea
 NaNO_2 added: (1) 35 µg, (2) 88 µg, (3) 175 µg,
 (4) 350 µg, (5) 700 µg

Fig. 2 と Fig. 3 の比較によって明らかなように、亜硝酸によるバナジウム(V)の還元反応は、リン酸が存在しない溶液では、リン酸が存在する場合と比べて非常にゆるやかであることがわかる。亜硝酸ナトリウム 175 µg が加えられた場合でも、リン酸が存在しない場合はバナジウム(V)はほとんど還元されない。

この実験結果から、バナジウムの定量に際しての亜硝酸ナトリウムの添加による過マンガン酸の還元操作は、リン酸が存在しない溶液で行なうのが有利であることがわかる。

3・4・2 尿素を加えて行なった検討 3・4・1 では最も基本的な溶液条件で実験を行なったが、さらに定量的条件に近づけて検討をするため尿素を添加した溶液で実験を行なった。

3・4・1 と同様の溶液に尿素溶液(20%) 2.5mlを加え、これに各種量の亜硝酸ナトリウム溶液を加えたのち1分間以上放置し、亜硝酸が完全に分解してからジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を加えて発色させ、水

を加えて 50 ml としたのち吸光度を測定した。

3・4・1 と同様に、リン酸を加えた場合と加えない場合とについて実験を行ない、亜硝酸ナトリウムの添加量と吸光度との関係を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Decrease of vanadium(V) concentration by nitrite

V: 50 μ g
(1) in H_2SO_4 - H_3PO_4 solution
(2) in H_2SO_4 solution
Solutions contained urea

亜硝酸ナトリウムの添加量が増加すると吸光度は減少している。この吸光度の減少は 3・4・1 の場合と同様に亜硝酸によるバナジウム(V)の還元を示している。

Fig. 4 に示されるように、リン酸が存在するときは亜硝酸ナトリウム約 1 mg が添加されても定量結果に影響するほどバナジウム(V)が還元される。すなわち、定量操作において過マンガン酸カリウムを還元するために加える亜硝酸ナトリウムの余分の量が、1 mg をこえることは望ましくないことを示している。この量は、従来一般に用いられる 亜硝酸ナトリウム溶液 (3%) では約 0.03 ml に相当し、添加の余分量をこれ以下に抑制するのは操作として困難である。

リン酸が存在しないときはこの影響は減少し、Fig. 4 に示すように亜硝酸ナトリウム約 1.5 mg が添加されてもさしつかえない。したがって、濃度 0.3% の亜硝酸ナトリウム溶液を用いるならば、約 0.5 ml が余分に加えられるてもさしつかえないことが推定できる。

実際の操作では、亜硝酸は余分に加えられたものだけでなく、過マンガン酸を還元している途中においてもバナジウム(V)を還元する心配がある。したがって、余分に加える過マンガン酸カリウム溶液の量はなるべく少なくする必要がある。

4 ジフェニルアミンスルホン酸法の操作の改良

4・1 操作

バナジウム 10~200 μ g を含む試料溶液をメスフラスコ 50 ml にとり、硫酸 (1+1) 20 ml および尿素溶液 (20%) 2.5 ml を加える。試料溶液に鉄を含まないときは鉄 (III) 明バン溶液 (4.3%) 5 ml を加える。過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) を溶液が微紅色を呈するまで滴下する。メスフラスコの内壁に付着した過マンガン酸カリウムは水で完全に洗い落とす。2~3 分間放置したのち、溶液をふり混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液 (0.3%) を滴下し、過マンガン酸カリウムによる微紅色を消す。このときの亜硝酸ナトリウム (0.3%) の余分量は 1 ml をこえないようにする。つぎにメスフラスコにセンをし、転倒をくり返して器壁に付着した亜硝酸ナトリウムを完全に反応させる。1 分間以上経過してからリン酸 7.5~10 ml、つぎにジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.05%) 1 ml を加え、水で 50 ml にうすめ混ぜ合わせる。

溶液の一部をセル 10mm に移し、波長 570 m μ で水を対照液として吸光度を測定する。

なお、使用するリン酸中に還元性の物質を含んでいてはならない。これが含まれているときは過マンガン酸カリウム溶液を滴下して微紅色としたのち亜硝酸ナトリウム溶液でその色を消し、さらに尿素またはスルファミン酸で亜硝酸を分解しておけばよい。この実験では市販特級品をそのまま使用してもさしつかえなかった。

4・2 定量条件

上記の操作について、各種の定量条件の変化の影響を検討したが、従来報告⁹⁾されたものとほとんど同じ結果を得たので簡単に述べる。

バナジウム(IV)をバナジウム(V)に酸化するための過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) は 0.01 ml が余分に加えられた場合でも十分であった。

硫酸の量が少なく発色は弱く、その安定性もわるくなる。最終溶液 50 ml に対して硫酸 (1+1) 17.5 ml 以上が必要である。鉄 (III) 25 mg が存在するとき、その妨害を防ぐにはリン酸 6 ml 以上が必要である。リン酸は余分に加えても妨害はない。リン酸 7.5 ml が加えられたとき、鉄 (III) 20~100 mg が存在してもほとんど同一の吸光度が得られる。多量の鉄 (III) が存在するとブランクの呈色が徐々に増加する。しかし鉄 (III) が全く存在しないと呈色が徐々に退色する。鉄 (III) 20~50 mg

の共存で定量したほうが呈色が安定となるので好都合である。

温度は 20~50°C の範囲でほとんど同一の吸光度が得られる。50°C 以上ではまず大きい吸光度を示したのち数分後には退色する。またこのときはブランク溶液が発色する。20°C 以下では低い吸光度を示す。実際の操作では硫酸がうすめられるために温度は 20~50°C の範囲内に上昇するから特別に調節する必要はない。

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液の添加量はいくぶん変化しても影響しない。

クロムイオン 1 mg 程度が共存しても、4・1 で述べた操作にしたがって定量しても妨害しない。

4・3 原料塩中のバナジウムの定量

原料塩を溶かした溶液およびこれにバナジウム標準溶液を加えたもの、また、塩化ナトリウム溶液に各種の成分を加えた原塩に類似の溶液などについて、平野らの方法⁴⁾にしたがってバナジウムを水酸化鉄(III)とともに共沈濃縮したのち、4・1 の操作にしたがって定量した。その結果を Table II に示す。

Table II に示されるようにいずれも十分満足できる結果が得られている。

Table II Determination of vanadium in sample

Sample	V added (μg)	Volume of solution(ml)	Fe(III) added (mg)	V found (μg)
Water	50	250	25	48.5
Crude salt (Synthetic)	20	250	25	21.5
	20	500	25	20
	20	1000	50	23
	50	250	25	47.5
	50	500	25	48.5
	50	500	50	50
Crude salt (Aden)	—	500~600	50	6
	50	"	"	55.5
Crude salt (Egypt)	—	"	"	8.5
	50	"	"	55.6
Crude salt (Formosa)	—	"	"	11.5
	50	"	"	60

5 考 察

本研究ではまずバナジウム(V)の酸化作用にもとづくバナジウムの定量法における亜硝酸とバナジウム(V)との反応について検討を行なった。

リン酸が存在する場合と存在しない場合の亜硝酸とバナジウム(V)との反応速度の相違に対して、定量的な検討およびその原因に対する追求は十分に行なわなかったが、バナジウムの定量的目的には満足できる知識が得られたと考える。

その結果にもとづいてジフェニルアミンスルホン酸による吸光度法を改良したが、本研究で得た知識は過マンガン酸による酸化および亜硝酸による還元を行なうバナジウムの定量法ならば吸光度法以外の方法にも適用できるものとする。たとえば吉森ら⁹⁾は電量滴定法によって微量のバナジウムを定量して好結果を得ているが、その場合はリン酸を添加していない。したがって亜硝酸ナトリウム溶液による過マンガン酸の分解操作は良好に行なわれたものと想像される。

リン酸が存在するときの亜硝酸によるバナジウム(V)の還元はかなり迅速で、多量の亜硝酸が加えられた場合は 1 分間以内にバナジウム(V)はバナジウム(IV)に還元される。同じ操作を行なってもリン酸が存在しない場合は約 30 分間が必要である。著者ら¹⁰⁾はこの反応を利用したバナジウムの光度滴定法を研究し、別に報告している。

なお、本研究には日本ソーダ工業会より交付された研究費を使用した。

(昭和 37 年 7 月、本会第 11 年会で講演)

文 献

- 1) 鹿島次郎：“実験化学講座”，15，分析化学(下)，p. 474 (1958)，(丸善)。
- 2) 池上卓穂，神森大彦：本誌，1，73 (1952)。
- 3) 平野四蔵，深沢 力：同上，4，616 (1955)。
- 4) 平野四蔵，村山仁子，北原光子：同上，5，7 (1956)。
- 5) 深沢 力，平野四蔵：同上，5，336 (1956)。
- 6) 吉森孝良，三輪智夫，竹村天志，伊藤 登，武内次夫：本誌，11，1243 (1962)。
- 7) 並木 博，袖山喜美子：日本化学会第 16 年会で講演 (1963)。

☆

Reaction between nitrite and vanadium(V) on determination of vanadium, and modification of diphenylamine sulfonate method. Hiroshi NAMIKI, Kimiko WATANABE and Fumikazu KAWAMURA (Faculty of Engineering, Yokohama National University, Minami-ku, Yokohama)

The procedure of diphenylamine sulfonate colorimetry for determining vanadium has based on the following four reactions, i. e., (1) oxidation of vanadium(IV) to vanadium(V) by permanganate, (2) reduction of excessive permanganate by nitrite, (3) decomposition of excessive nitrite by urea, and (4) coloration of diphenylamine sulfonate by vanadium(V).

The reaction between nitrite and vanadium(V), which might cause an error for determination on above process (2) was investigated in this paper. Vanadium(V) was reduced to vanadium(IV) by nitrite more easily in sulfuric-phosphoric acid solution than in sulfuric acid solution. When no

urea was used, remarkable decreases of vanadium (V) concentration were observed by the addition of 88 μg of sodium nitrite in sulfuric-phosphoric acid solution and by 350 μg in sulfuric acid solution. When urea was added initially to the solution before the nitrite treatment, a considerable error for determination was caused by the addition of 1 mg of sodium nitrite in sulfuric-phosphoric acid solution, while 1.5 mg of sodium nitrite did not

affect in sulfuric acid solution.

The improved procedure recommended by the authors is as follows. (1) Relatively lower concentrations of 0.3% are proper for both of potassium permanganate and sodium nitrite solution. (2) Phosphoric acid required to control the affect of iron(III) should be added after the reduction process of permanganate by nitrite.

(Received Sept. 28, 1963)

自動流速変換装置の試作

木村 栄 作*

元素分析における燃焼生成ガスの追い出しを最も能率的に行なわせるキャリアーガスの流速変換法を検討し、この目的に適合した自動化装置を製作した。そこで著者は、(1) 流速調整として調節弁を用い、変換動作を入力信号によって制御する電磁バルブ方式と、(2) 可変負荷の出力制御で流速を調整し、入力信号によってリレーを動作させるリレー変換方式の2方式について調べた結果、(2)の方式が操作も便利で、微小流速が正確かつ簡単に得られ、そのうえに装置も小型化できることを知った。

本装置(第2方式)はモーターを駆動源としたカムのマイクロスイッチ転換でリレーを動作させて流速の変換を行なう変換機構部、所要流速を調整する出力制御部、流速を指示する測定部などから構成される。上記変換機構部は適当な時間周期のサーボモーターと、このモーターの回転を伝導する特殊摩擦面付きナット、このナットに接触接続する周期および変換のためのカム固定軸などから成り立っている。また、上述の周期および変換の各軸に設置されるカムは広い応用面への適応性を考えて随意に時間が選択できる可変方式とした。また、コントロールに必要な一切の構成要素——変換機構部、出力制御部、測定部——を一つのケース内に収納して装置をコンパクトにした。

1 緒 言

最近の元素分析に関する進歩は装置の面でも種々改良がなされ、多くの労力と時間を要しなくなっているが、数多い試料を処理するには、なお、その操作法ならびに分析時間についての検討が必要である。

現在広く用いられている装置の多くは、1試料の分析周期中一定の低流速を用いるため、生成ガスの追い出しに比較的に長い時間を要し、時には逆流を招き、さらに発生水分の凝縮(吸収管の毛細管部)を起して通気を一時停止させることさえある。このように低流速分析では多くの問題を含んでいるため、そのままでは分析時間を短縮することは困難である。ところで最近電磁バルブを用いた流速変換方式のコールマン分析装置²⁾³⁾もみられるが、これは変換時間が周期中のある一定時間に限定されており、また1分析ごとに燃焼管を交換するため、周期完了後はキャリアーガスは流さないようになっている。

そこで著者は、試料の分解過程とキャリアーガスの流速の関係を含め、周期初段を低流速、後段を高流速とする流速変換法を用いた分析法を工夫し、これに適した自動化装置を製作した。

本装置は燃焼管固定方式の分析装置を目的に設計したもので、分析を行なわない間も常に低流速のキャリアーガスが燃焼系内を流れているようにしてある。また、変換時間も任意に変えられるようになっている。

2 製 作

上述のように三方電磁バルブの通路の変換(低流速通路→高流速通路)で流速の変換を行なう電磁バルブ変換方式とリレースイッチによる負荷回路の切り換え(低流速回路→高流速回路)によって流速の変換を行なうリレー変換方式の各装置を製作した。

2.1 電磁バルブ式自動流速変換装置

本装置の概略図を Fig. 1 に示す。使用電磁バルブは

* 東京大学薬学部：東京都文京区本富士町