ノ ー ト

ゼフィラミンの存在で銅-クロムアズ
ロールS錯体の退色を利用するクロム
(III) の吸光光度定量

堀内 芳蔵, 西田 宏*

(1968 年 11 月 8 日受理)

1 緒 言

クロムアズロール S (以下 CAS と略記) で金属を吸光光度定量するとき, クロム (III) が共存すると, 一般に低い吸光度を与える. ことに, アルカリ性でニッケル, コバルトリ, マンガン²⁾, 銅³⁾を定量する場合その影響が著しい. これは, 加水分解して生じた水酸化クロムが, 金属を吸着するためであると考えられるが, この現象を利用して微量のクロムの定量を試みた. すなわち, 吸着されないで残っている金属を定量して間接的にクロムの定量を行なった. 金属イオンとしては吸光度の減少率が最大である理由から銅を選び, その定量感度を高めるためゼフィラミンを加えることにした. この方法によるクロムの定量感度は通常の CAS 法⁴⁾や XO 法⁵⁾の約 3 倍である.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

クロム標準溶液: クロムみょうばんを水に溶かしてつくり, クロム濃度は酸化クロムとしてひょう量する重量法で決めた (Cr^{3+} 1.108 mg/ml). この溶液を 1000 倍にうすめて使用した.

CAS 溶液: ドータイトクロムアズロール S 1.25 g を水に溶かし 500 ml とした ($4.28 \times 10^{-3} M$).

ゼフィラミン溶液: ドータイトゼフィラミン 1 g を水に溶かし 200 ml とした ($1.36 \times 10^{-2} M$).

銅溶液: 硫酸銅を水に溶かし, Cu 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液をつくった.

緩衝溶液: 0.05M 四ホウ酸ナトリウム溶液と 0.2M 水酸化ナトリウム溶液を混合して用いた.

2.2 装 置

吸光度: 日立 139 型分光光電光度計, 1cm ガラスセルで測定した.

pH: 東亜電波工業 HM5A 型ガラス電極 pH メーターを用い測定した.

3 実験および結果

3.1 定量操作

クロム (III) および鉄などを含む試料溶液を 100 ml ビーカーにとり, 水で 5~10 ml にうすめ, 6N 硝酸 0.5 ml を加え, さらに 0.1M 過マンガン酸カリウム溶液数滴を着色するまで加え, 加熱して 0.1~0.2 ml になるまで蒸発する (クロムを完全に酸化するとともに, 過剰の硝酸を除く). その間, 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは, 過マンガン酸カリウム溶液を追加し, 過マンガン酸カリウムとかった色の二酸化マンガンの沈殿が常に存在するようにする. 残留物に水 5~10 ml を加えて溶かし, 5~10 mg の沈降炭酸カルシウムと 3% 過酸化水素溶液 1 ml を加え振り混ぜる (鉄, アルミニウム, 銅などは完全に沈殿する). 生じた沈殿を汙過し, 数回少量の水で洗浄し, 汙液と洗液は 50 ml メスフラスコに移し, 0.2M 水酸化ナトリウム溶液 1 ml を加え, 水で標線までうすめ, 生じた沈殿を乾燥汙紙で汙過する (マンガン, ニッケル, コバルトなどが沈殿). 100 ml ビーカーに 0.5~10 μg のクロムを含む試料液を分けとり, 水で 10 ml にうすめ, 0.2M 塩酸 1 ml を加えて酸性とし, 1 分間煮沸してクロムを還元する (前の操作で加えている過酸化水素が残っているので, 特に還元剤を加える必要がない). 溶液を室温まで水冷したのち, 銅溶液 2 ml, 0.05M 四ホウ酸ナトリウム溶液 0.5 ml, CAS 溶液 2 ml を順に加える. これに 0.2M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 9.5 に調節し, ゼフィラミン溶液 4 ml を加えたのち溶液を 25 ml メスフラスコに移し, 水で標線までうすめる. 同様の操作でつくった試薬ブランク溶液を対照として 530 m μ で吸光度を測定する⁶⁾. 得られた検量線を Fig. 1 に示す.

3.2 定量操作の検討

3.2.1 pH の影響 4.43 μg のクロムをとり, 以下 3.1 の操作に従って溶液を発色させ, 吸光度に対する pH の影響を調べた結果を Fig. 1 に示す. また, クロムを加えない場合も, あわせて示す. クロムが存在しないとき, 銅-CAS-ゼフィラミン錯体は 530 m μ に吸収極大を有し, pH 9.0~12.0 にわたり一定の吸光度を与え, 0.04~1.2 ppm にわたりベールの法則に従う⁷⁾. しかし, クロムが存在するとき吸光度が低下し, pH 9.0~10.5 で一定値を与え, またその減少度が最大となる. したがって, 本実験では pH を 9.5 とした.

* 岩手大学工学部化学教室: 盛岡市上田 4 丁目

Fig. 1 Calibration curve for chromium

Cu : 20 µg; pH : 9.5; Wavelength : 530 mµ; ① Sample solution against reagent blank; ② Reagent blank against sample solution

Fig. 2 Effect of pH

Cr : ① 0, ② 4.43 µg; Cu : 20 µg; 0.25% CAS solution : 20 ml; 0.5% Zephiramine solution : 4 ml; Wavelength : 530 mµ; Reference : Reagent blank

3.2.2 放置時間の影響 室温 20°C における, 吸光度の経時変化を Fig. 2 に示す. 発色後 40 分までは吸光度が一定であるが, その後徐々に高くなる.

3.2.3 共存イオンの影響 5 µg 以上の鉄 (III),

Table I Determination of chromium by the proposed method

Sample taken	Aliquot (ml)	Cr found (µg)†	Error (µg)
Cr ³⁺ 11.1 µg	10/50	2.21	-0.01
{ Fe ³⁺ 4 mg, Al ³⁺ 0.5 mg, Cu ²⁺ 0.05 mg, Cr ³⁺ 22.2 µg	10/50	4.45	+0.01
{ Fe ³⁺ 5 mg, Al ³⁺ 2 mg, Ni ³⁺ 2 mg, Cr ³⁺ 11.1 µg	10/50	2.25	+0.03

† Amount of chromium in aliquot solution

Fig. 3 Effect of time of standing

Cr : ① 4.43 µg, ② 8.86 µg, ③ 0; Cu : 20 µg; 0.25% CAS solution : 2 ml; 0.5% Zephiramine solution : 4 ml; pH : 9.5; Wavelength : 530 mµ; Reference : Reagent blank

0.5 mg 以上のアルミニウム, ニッケル, コバルト, 10 mg 以上のマンガン, カルシウムなどが影響を与えるので, 3.1 の操作に従って, クロムとこれらの元素を分離したのちクロムを定量した. その結果の例を Table I に示す.

文 献

- 堀内芳蔵, 西田 宏 : 本誌, **16**, 576 (1967).
- 堀内芳蔵, 西田 宏 : 岩手大工, **20**, 35 (1967).
- 堀内芳蔵, 西田 宏 : 本誌, **18**, 694 (1969).
- M. Malát, M. Hrachovcova : *Collection Czech. Chem. Commun.*, **29**, 2484 (1964).
- 外崎巧一, 小友 允, 田中紘一 : 本誌, **15**, 683 (1966).

☆

Spectrophotometric determination of chromium(III) by decolorization of copper-Chromazurol S complex in the presence of Zephiramine. Yoshizo HORIUCHI and Hiroshi NISHIDA (Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University, Ueda, Morioka-shi)

The coexistence of chromium(III) caused the decolorization of the copper-Chromazurol S complex in the presence of Zephiramine by which the small amount of chromium was determined.

One milliliter of 0.2M hydrochloric acid, 20 µg of cupric ion, 0.5 ml of 0.05M sodium borate solution and 2 ml of 0.25% Chromazurol S solution were added to 10 ml of sample solution containing 0.5~10 µg of chromium. The pH was adjusted to 9.5 with 1 ml of 0.2M sodium hydroxide solution, and 4 ml of 0.5% Zephiramine (tetradecyl-dimethylbenzylammonium chloride) solution was added to it. After the dilution to 25 ml, the absorbance at 530 mµ

was measured against a reagent blank. The sensitivity of the determination was $0.0008 \mu\text{g Cr per cm}^2$.

Before the determination of chromium it was oxidized to chromate with potassium permanganate, and

was separated from iron, aluminum, copper etc. by precipitating their hydroxides.

(Received Nov. 8, 1968)

書 評

関 集三, 藤代亮一, 益子洋一郎, 向坊 隆編

“熱・温度測定と示差熱分析”

B 5 193 ページ (1,800 円) 科学技術社 (1968)

第2次大戦終了後, 各種測定機器の自動化にともない熱測定の分野でも電子技術の最新の進歩が取り入れられ, 各種の制御回路やエネルギー検出法が発展し, 加うるに金属材料や高分子材料の新しい出現により熱測定の実験がきわめて容易になった. さらに精密にして簡便な装置の商品化も行なわれ, だれでも容易に手を下せるようになり, 多くの分野で熱測定に関する報告が行なわれるようになった. その機運にともなって関教授(阪大)らが中心となり 1966 年第1回熱測定討論会が開催された. このときの特別講演を総説としてまとめたものが「熱・温度測定と示差熱分析」(化学の領域増刊, 1967年, 南江堂)として出版されたが, 引き続いて 1967, 1968 年に行なわれた第2・3回の熱測定討論会の特別講演などを総説としてまとめて出版されたのが本書である.

本書は熱測定の分野における第1線の13氏により執筆されており, その内容を簡単に紹介すると次のようになる. I. 極低温における比熱測定の現状(大塚泰一郎, 佐藤武郎), 測定手段と温度の校正を主とした測定技術の概要, さらに測定対象として金属の電子状態, Magnetic Effect, 液体ヘリウム, 磁気熱量効果について述べられている. II. 溶解熱測定(天谷和夫), 溶解熱測定から生成熱, 反応熱, 結合エネルギー, 水和熱などの決定への利用, 多型ガラス状態におけるエネルギー差の測定, 熱量計の種類などについて. III. 熔融塩の混合熱(横川敏雄), イオン性融体および溶融酸化物の混合熱測定について. IV. 粉体の湿潤熱(森本哲雄), その測定法と粉体の表面積, 固体表面の極性と不均一性および分子の吸着状態, 粒度などへの利用と天然繊維, 高分子, 合成高分子, イオン交換樹脂などの湿潤熱について.

V. 生化学における熱測定(小野宗三郎, 高橋克忠), 分子レベルでの加水分解熱, 電離熱, 異性化熱, 変性熱, ヘリックス生成熱と細胞レベル, 個体レベルでの測定について. VI. Lund 大学 Sunner 研究室の熱化学研究(β -Propiolactone の熱化学的研究を例として)(中瀬吉昭), 燃焼熱, 蒸発熱, 反応熱, Calvet 熱量計, ガス透過度, 歪エネルギーの測定などについて. VII. 白金抵抗温度計による温度測定と標準(望月 武), 温度計の構造と使用上の問題点, 抵抗と温度の関係について. VIII. 国際実用温度目盛の由来と進歩について(大山勲), メートル条約と温度標準, 国際度量衡機構, 熱力学的温度目盛の定義などについて. IX. 鉱物学における示差熱分析(長沢敬之助), おもにモンモリロナイトおよびカオリン鉱物などの粘土鉱物の示差熱分析曲線とその解析について. X. 高圧力下の DTA(斎藤進六), 固体圧力媒体中の示差熱分析実験法について, さらに例として圧力補正, 温度補正, KNO_3 の相転移, $\text{MgO-H}_2\text{O}$ 系, $\text{CaO-H}_2\text{O}$ 系, 金属間化合物の融点測定について. XI. 熱分析法の進歩(関 集三), 示差熱分析法, 熱重量分析, 純度決定, エンタルピー滴定法について. XII. 国際熱分析会議とその活動(須藤俊男), 会議の内容と小委員会の活動について述べられている.

以上を要するに多くの分野における最新のカロリメトリおよび示差熱分析の概略を知るうえに最適の総説書で各方面における最近の進歩と現状を把握するのに真に好つごうであり, 専門家はもちろんこれから熱測定を始めようとする研究者のためにも役だつものと思う. また巻末の熱測定機器資料編は商品としての最近の機器を知るうえにまことに便利である.

(加藤忠蔵)