ノ ー ト

アルミニウム-クペレートとのイオン交換抽出によるバナジウム(V)の吸光度定量

佐々木与志実, 川江 豊*

(1977 年 12 月 12 日受理)

1 緒 言

先に, アルミニウム-クペレート {Al(Cup)₃} と略記を用いる鉄 (III)¹⁾ と銅 (II)²⁾³⁾ の定量を報告した. 続いて, バナジウム(V) の定量を行ったので報告する. Al(Cup)₃ のクロロホルム溶液を用いて溶媒抽出を行うと, アルミニウム(III) より抽出定数の大きいバナジウム(V) が選択的に抽出される. Al(Cup)₃ は無色であるが, バナジウム(IV) のクペレートは, 黄かっ色で 400 nm で吸光度定量できる. ただし, バナジウム(V) の抽出は遅く, 定量的な抽出には 30 分の振り混ぜが必要であった. 抽出を速くするためにエタノールが効果的であることを見いだした. Al(Cup)₃ のクロロホルム-エタノール (1+1) 溶液 10 cm³ を用いて抽出を行うと, 5 分の振り混ぜで定量的に抽出される. この場合, エタノールは水相に移り, クロロホルム相は 5 cm³ となって, 濃縮効果が表れる. 抽出相は, 黄かっ色を呈し 400 nm に肩を持つ吸収スペクトル(I)を示す. バナジウム(V) をクペロンとクロロホルムを用いて直接抽出したときは, 暗赤色を示し, 放置時間とともに変わり, 70 分後には黄かっ色となり, (I) と同一スペクトルを示して安定となる. エタノールが共存するほうが, 吸光度の安定性の良いことが分かった. バナジウム(IV) をクペロンで抽出したときのスペクトルが (I) と一致することから, これは有機相中で, バナジウム(V) が(IV) に還元されるためと思われる. この方法を, アルミニウム金属中のバナジウムの定量に適用してよい結果を得た.

2 試薬及び装置

バナジウム(V) 標準溶液: 試薬特級 メタバナジウム酸アンモニウム 1.170 g を 0.3 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウ

* 福井工業高等専門学校: 福井県鯖江市下司町

ム溶液に溶解して 1 dm³ とした. これを原液とし, 蒸留水で 100 倍に希釈して用いた.

0.005 mol dm⁻³ Al(Cup)₃ 混合溶媒溶液: 既報¹⁾ に準じて調製した Al(Cup)₃ 1.06 g をクロロホルム-エタノール (1+1) に溶解して 500 cm³ とした.

その他の試薬は, すべて試薬特級品を用いた.

日立製 124 型自記分光光度計, 日立製 101 型分光光度計, 日立堀場製 F-7 型 pH 計, イワキ製万能シェーカーを使用した.

3 定量操作

バナジウム(V) (5 µg~80 µg) を含む水溶液 (50 cm³~90 cm³) を分液漏斗に採り, 1 mol dm⁻³ モノクロル酢酸塩緩衝溶液 (pH 2.2) 5 cm³ を加えて pH を 1.5 から 2.5 とする. Al(Cup)₃ 混合溶媒溶液 10.0 cm³ を加え, 5 分間振り混ぜる. 分相後, クロロホルム相を分液漏斗の脚に詰めた紙片を通して取り出し, 吸光度を 400 nm で測定してバナジウム(V) の量を求める.

4 結果及び考察

4.1 pH の影響

水相の pH の影響を調べたところ, pH が 0 から 3.0 で一定の吸光度が得られた. これより pH を 1.5 から 2.5 とした.

4.2 エタノールの影響

4.2.1 振り混ぜ時間 Al(Cup)₃ 混合溶媒溶液 10.0 cm³ を用いて抽出の際の水相の体積を 30 cm³ から 100 cm³ まで変化させたところ, 30 cm³ では 2 分, 60 cm³ で 3 分, 100 cm³ で 5 分以上の振り混ぜで一定の吸光度が得られた. 水相の体積が大きくなると, エタノールの濃度が減少するので抽出速度が遅くなる.

4.2.2 水相の体積 振り混ぜ時間を 5 分に固定し, 水相を 20 cm³ から 200 cm³ に変えて検討したところ, 50 cm³ から 100 cm³ まで一定の吸光度が得られた. この範囲より水相の体積が小さいと, クロロホルム相の体積がわずかに増加するために吸光度が減少する. 水相の体積が大きいと, 振り混ぜ時間が不足するため吸光度が減少する.

4.2.3 エタノールの濃度 水相を 80 cm³, 振り混ぜ時間を 5 分, Al(Cup)₃ クロロホルム溶液 5 cm³ に固定し, エタノールの添加量を変えて調べたところ, エタノール 3 cm³ から 8 cm³ まで一定の吸光度が得られた. 3 cm³ 以下では, 振り混ぜ時間不足のため吸光度が減少し, 8 cm³ 以上では, 有機相の体積減少のため, わずかに吸光度が増大する.

4.3 検量線

3の操作に従い、1.0 cmのセルを用いてバナジウム(V)の量($x \mu\text{g}$)と吸光度(y)の関係を求めた結果、 x が5から80の範囲で $y=0.013x$ の関係が成立した。バナジウム(V) 40.0 μg を用いて10回測定したときの平均吸光度は0.52₀で、変動係数(c. v.)は1.2%であった。呈色は少なくとも1時間は、吸光度に変化なく安定であった。

4.4 共存イオンの影響

バナジウム(V) 40.0 μg に種々のイオンを共存させ、3の操作に従って行った結果をTable 1に示した。イオンは、クペロン及びバナジウム(V)と反応しやすいものを中心に選んだ。強く妨害し、バナジウム(V)と共存しやすい鉄(III)については、次いで検討した。

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Amount added (μmol)	Vanadium (V)	
		Found (μg)	Recovery (%)
None	—	40.0(=0.8 μmol)	100
Ba(II)	50	40.4	101
Sr(II)	50	40.5	101
Mn(II)	50	40.4	101
Co(II)	50	39.8	100
Cr(III)	50	40.7	102
Ni(II)	50	40.7	102
Hg(II)	50	40.7	102
Zn(II)	50	40.4	101
Cu(II)	20	39.8	100
Sb(III)	10	39.4	99
Bi(III)	20	40.3	101
Fe(III)	0.5	70.1	175
Ti(IV)	5	26.0	65
"	1	39.1	98
Cd(II)	50	40.7	102
Tl(III)	10	41.7	104
ZrO ₂ ⁺	1	26.9	67
WO ₄ ²⁻	1	33.3	83
MnO ₄ ⁻	2	40.1	100
MoO ₄ ⁻	1	22.0	55
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	100	2.5	6
Fe(CN) ₆ ³⁻	100	39.7	99
SCN ⁻	100	40.7	102
CN ⁻	100	40.9	102
Tartrate	100	40.1	100
Citrate	100	40.4	101
Oxalate	50	27.9	70
NH ₂ OH	5	38.2	96
H ₂ O ₂	11	0.0	0
F ⁻	20	44.0	110
EDTA	5	4.6	12
NTA	5	36.0	90
STP	20	35.5	89
S ₂ O ₃ ²⁻	10	34.1	85

STP: Sodium tripolyphosphate

4.5 鉄(III)と共存するバナジウム(V)の定量

鉄(III)とバナジウム(V)を含む水溶液に、モノクロル酢酸塩緩衝溶液(pH 2.2) 5 cm³を加えてから、0.03%過酸化水素水 1 cm³を添加してバナジウム(V)をマスクする。0.2%クペロン水溶液 0.5 cm³とクロロホルム 10 cm³を加え、5分間振り混ぜて鉄(III)を抽出した有機相(かっ色)を捨てる。鉄(III)の量が多いときは、この操作を有機相が無色になるまで繰り返す。次に0.2%過マンガン酸カリウム溶液を赤紫色が30秒以上持続するまで滴下して、過酸化水素を分解する。以後、3の操作に従った。Table 2に示したように、満足な結果を得た。

Table 2 Determination of vanadium(V) in presence of iron(III)

Vanadium (V) taken (μg)	Iron (III) added (μg)	Vanadium (V)		
		Found (μg)†	c. v. (%)	Recovery (%)
45.0	300	44.9	1.3	100
9.0	600	9.4	1.8	104
18.0	"	18.5	1.7	103
36.0	"	36.0	1.5	100
54.0	"	52.5	1.8	97
20.0	1200	19.5	2.1	98
40.0	"	40.6	1.9	101

† The average value of four runs

4.6 アルミニウム金属中のバナジウムの定量

JIS法⁴⁾に準じて、各種アルミニウム試料 0.1 gから1 gを水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素水で溶解、硫酸を加え水で一定体積としてから2分した。一方を本法によって、他方をBPHA法⁴⁾によってバナジウムを定量した。Table 3に示すように、両者よく一致した値が得られた。本法は感度、精度ともにBPHA法に匹敵する。

Table 3 Determination of vanadium in aluminum metals

Sample	Vanadium found			
	This method		BPHA method	
	V (%)†	c. v. (%)	V (%)†	c. v. (%)
Al metal plate (Al>99%, Izutsu)	0.0035	2.9	0.0034	2.9
" +V(V) 0.0160 %	0.019 ₄	1.5		
Al metal shot (Al>99%, Wako)	0.0072	2.1	0.0071	1.8
" +V(V) 0.0160 %	0.024 ₀	0.9		
Al alloy casting(AC4A-F)	0.0047	1.8	0.0045	2.0
Al metal plate(ALP-1)	0.0051	1.9	0.0049	2.2

† The average value of four runs

終わりに、本研究を行うに当たり、御指導をいただいた金沢大学理学部木羽敏泰教授にお礼を申し上げる。

(1977 年 10 月, 本会 26 年会において一部発表)

文 献

- 1) 佐々木与志実: 本誌, **25**, 103 (1976).
- 2) 佐々木与志実: 同上, **25**, 108 (1976).
- 3) 佐々木与志実: 同上, **26**, 502 (1977).
- 4) JIS H 1362 (1972).

☆

Spectrophotometric determination of vanadium (V) by the ion-exchange extraction with aluminum cupferrate in chloroform-ethanol.

Yoshimi SASAKI and Minoru KAWAB (Fukui Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

Vanadium(V) was determined by the ion-exchange extraction with aluminum cupferrate in chloroform. Ethanol was added for promoting the extraction of vanadium(V). After (50~90) cm³ of a sample solution containing less than 80 µg of vanadium(V) was taken in a separatory funnel, 5 cm³ of 1 mol dm⁻³ mono-chloroacetate buffer solution (pH 2.2) and 10.0 cm³ of 0.005 mol dm⁻³ aluminum cupferrate in chloroform-ethanol(1+1) were added. The mixture was shaken for 5 minutes, and the absorbance of chloroform phase was measured at 400 nm against the reagent blank. Under the optimum condition, the relationship, $y=0.013_x$ was obtained between y of the absorbance and x (µg) of the amounts of vanadium(V) in test solution within the range $5 \leq x \leq 80$. Common cations and anions did not interfere. Iron (III) that interfered the determination could be removed by the extraction with cupferron and chloroform in the presence of hydrogen peroxide as a masking agent for vanadium(V). After hydrogen peroxide was decomposed by adding potassium permanganate, vanadium(V) was determined as described above. About (0.002~0.03) % of vanadium in aluminum metals could be determined without separation from the matrices.

(Received Dec. 12, 1977)

Keywords

Aluminum cupferrate
Ion-exchange extraction
Spectrophotometry
Vanadium(V)

チオシアン酸鉄-ゼフィラミンイオン

対抽出による鉄の原子吸光分析

小沢 敏夫, 平岡 宣之
奥谷 忠雄*, 内海 諭**

(1977 年 12 月 14 日受理)

1 緒 言

鉄(III)のチオシアン酸錯陰イオンは、第4級アンモニウム塩であるゼフィラミンの存在下でイオン対を生成し、有機溶媒に抽出される。これを用いて吸光光度法により鉄が定量されている¹⁾が、原子吸光分析に適用した例は見当たらないので、これについて検討した。

微量鉄の溶媒抽出-原子吸光法としては、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム²⁾、オキシシン³⁾⁴⁾、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム⁵⁾などを用いた種々の方法がある。なかでもオキシシン法は最も感度が高く優れているが、本法の感度はオキシシン法⁴⁾と同程度であり、10 回測定したときの再現性は変動係数で 0.7% であった。

更に、本法を金属材料及び排水中の鉄の定量に適用し、満足すべき結果が得られたので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

鉄標準溶液 (1mg Fe/ml, 0.5 N 塩酸溶液): 電解鉄 (99.99%) 1.000 g を塩酸 (1+1) 20 ml 及び硝酸 5 ml に溶解し、蒸発乾固した後、塩酸 40 ml を加え、加熱、冷却後、水で希釈して 1 l とした。実験に際しては、この溶液を希釈し、10 µg/ml として使用した。

ゼフィラミン溶液 (2.0×10^{-2} M): ゼフィラミン (同仁薬化学製) 3.68 g を水に溶解し、500 ml とした。

チオシアン酸カリウム溶液 (2.0 M): 特級チオシアン酸カリウムを 105°C で約 3 時間乾燥させたもの 97.2 g を水に溶解し、500 ml とした。

その他の試薬類はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

原子吸光分析装置は日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光分光分析装置 AA-1 EW, Mark II 型を使用した。

フレイムは空気-アセチレンを用いた。鉄の光源には

* 東京都立工業技術センター: 東京都北区西ヶ丘 3-13-10

** 日本大学理工学部: 東京都千代田区神田駿河台 1-8