イオン交換樹脂と ETA 試薬によるクロム酸イオンの定量

飯 盛 喜 代 春・竹 下 ナ カ 子

Determination of Chromate Ion by Use of Ion Exchange Resin and Ethylenediaminetetraacetic Acid

KIYOHARU ISAGAI and NAKAKO TAKESHITA

(Chemical Institute, Faculty of Liberal Arts, Saga University)

Determination of various cations is made by use of ethylenediaminetetraacetic acid (ETA). As already reported on the separation of sulfate ion in natural waters with the use of ETA reagent and cation exchange resin, the same method is applied on the separation of chromate ion with the satisfactory result. The sample solution containing chromate ion is treated with the standard barium ion solution in excess for its complete precipitation as barium chromate and the excess barium ion is titrated back with ETA reagent for an indirect estimation of the chromate ion. In case the chromate ion is mixed with other cations, such as iron and copper ions, these cations are removed by passing through cation exchanger and the effluent is used for the determination of chromate ion as above. This method gives an excellent result in the estimation of chromium in stainless steel.

(Received July 26, 1954)

著者¹⁾は先にエチレンジアミンテトラ醋酸(ETA)試薬を用いて天然水中の硫酸根の定量について報告したが、更にクロム酸イオンの定量を試みて、満足な結果を得た。すなわちクロム酸イオンを含む溶液に、一定量の過剰のバリウムを加え、クロム酸イオンをクロム酸バリウムとして沈澱せしめ、過剰のバリウムを ETA 試薬で滴定し、それによりクロム酸イオンを間接的に定量した。クロム酸イオンを陽イオンの共存下で定量するに当り、ETA 試薬と作用する陽イオンを、陽イオン交換樹脂を用いて分離除去して後、定量を行った。この方法を用いて、クロム鋼中のクロムの定量を行って、従来の酸化還元法²⁾によるクロムの定量値との比較を行った。大体一致した値を示したのでここに報告する。

実験の部

A) 試 薬

1) ETA 試薬標準溶液 ETA 試薬約 3.5 g を水 1 l にとかし、塩化バリウム標準溶液で標定する。標定の操作は、前報³⁾に準ずる。

2) 塩化バリウム標準溶液 再結晶した塩化バリウムを水にとかして、この溶液 1 cc 中にバリウムとして 1.39 mg 含有するものを作る。

3) クロム酸カリ溶液 再結晶したクロム酸カリを、水にとかして、1 cc 中にクロム酸イオンとして 0.15 mg を含有するものを作る。

4) 塩化マグネシウム標準溶液 塩化マグネシウムを水にとかし、1 cc 中にマグネシウムとして 0.22 mg を含有するものを作る。標定には ETA 試薬を用いた。

5) 緩衝溶液 特級塩化アンモニウム 33.8 g を特級アンモニア水 285 cc にとかし、水を加えて 500 cc にする。

6) 指示薬 エリオクロムブラック T (EBT) 4.5 g をメタノール 100 cc にとかし。

酸化還元法による試薬

7) 硫酸 (1:4)

8) 過マンガン酸カリ標準溶液 0.1 N のものを作る。蓚酸により標定する。

9) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 0.1 N のものを作る。標定には 0.1 N の上記過マンガン酸カリを用いて行う。

10) 硫酸マンガン 20% のものを作る。

B) イオン交換樹脂柱

Amberlite IR-120 を乳鉢で碎き、(約 40 メッシュ) ビュレットに充填する。最下部にガラス綿をつめ、その上にイオン交換樹脂を約 20 cc 位つめる。試料をビュレットの上部より入れ、イオン交換樹脂を通して滴下せしめる。滴下速度は 1 秒間に約 2~3 滴落ちるように調節する。交換反応を行う場合は、試料を始め約 60 cc 通してこれをすて、後定量を行う。再生には約 2 N の塩酸(蒸溜せるもの)を用いた。

C) 実験操作

クロム酸カリの溶液一定量を取り、これに水を加えて一定量にする。(この時の水は酢酸酸性で煮沸し炭酸ガスを除去したものである。)これを煮沸し、暖いうちに一定量の過剰の塩化バリウムを加え、緩衝溶液 5 滴加えて中性または微アルカリ性とし、放冷する。クロム酸バリウムの黄色沈澱を完成させて後、塩化マグネシウム溶液 1 cc、緩衝溶液 1 cc、EBT 指示薬 5 滴加え、ETA 試薬で過剰のバリウムを滴定して、クロム酸イオンの量を間接的に求めた。

結 果

I クロム酸カリを用いてその中のクロムの定量を行った。一定量のクロム酸イオンを含むクロム酸カリ溶液について行い、添加量と実測値とを比較した。その結果は第 1 表に示した通りであって、満足すべき精度を与えていることが分る。

* 佐賀市本庄町

第 1 表

試料番号	クロム酸イオン添加量 mg	クロム酸イオン実測値 mg	誤 差 mg
1	0.15	0.17	+0.02
2	0.30	0.28	-0.02
3	0.75	0.81	+0.06
4	1.50	1.53	+0.03
5	3.00	2.94	-0.06

II 次にクロム酸イオンとイオン交換樹脂との間の反応の影響を調べて見た。すなわちクロム酸イオンのみを含む試料を一定量とり、イオン交換樹脂を通した後と、通さない前のクロム酸の量と比較した。その結果は第2表に示す通りである。

第 2 表

試料番号	クロム酸イオン添加量 mg	クロム酸イオン実測値 (イオン交換樹脂を通した後) mg	誤 差 mg
1	0.15	0.11	-0.04
2	0.30	0.33	+0.03
3	0.75	0.80	+0.05
4	1.50	1.54	+0.04
5	3.00	2.95	-0.05

III クロム酸イオンおよび鉄イオン、銅イオンが共存する場合につき実験を行った。すなわちクロム酸イオンの他に鉄イオンとして塩化第二鉄 300 mg/l、銅イオンとして塩化第二銅 100 mg/l を含む試料を作り、樹脂を通して交換反応を行い、鉄イオン、銅イオンを分離除去して後に、クロム酸イオンの定量を行った。その結果を第3表に示す。

第 3 表

試料番号	クロム酸イオン添加量 mg	クロム酸イオン実測値 mg	誤 差 mg
1	0.15	0.20	+0.05
2	0.30	0.28	-0.02
3	0.75	0.70	-0.05
4	1.50	1.53	+0.03
5	3.00	3.02	+0.02

I, II, IIIの結果からクロム酸イオンとイオン交換樹脂との間には殆ど影響はないものと考えられる。又共存イオンとして鉄イオン、銅イオンが存在しても、イオン交換樹脂を通して除去すれば、クロム酸イオンを充分定量出来る。以上の事よりクロム酸を定量するに当り、誤差範囲は 0.02~0.05 mg CrO_4^{2-} である。

クロム鋼中のクロムの定量

二つの試料につき本法と過マンガン酸カリ法による法

との定量を行い、その結果を比較した。

クロム鋼を先ず苛性ソーダで洗い、これをよく水洗した後、アルコールで洗い乾燥した。かくて得た試料を約 1 g 位精秤し、硫酸 30 cc を加えて加熱溶解し、濃硝酸 5 cc を加えて煮沸し、亜硝酸ガスを除く。これを一定量にして二部に分け、過マンガン酸カリ法および本法でクロムの定量を行った。

I) 過マンガン酸カリ法

上記試料を 50 cc とし煮沸しながら、飽和過マンガン酸カリ溶液を 2~3 滴加えてクロムを酸化し、過剰の過マンガン酸カリを煮沸して、二酸化マンガに変え、更に 20 % 硫酸マンガ 1 cc を加えて、過マンガン酸カリを完全に分解する。冷却後濾過し、この濾液に硫酸第一鉄アンモンを加えて、クロムを還元し、過剰の鉄を標準過マンガン酸カリ溶液で滴定し、間接的にクロムの量を求めた。

II) 本法

試料(上記)を 50cc とし、これに約 20 % の塩化バリウムを加えて、試料中の硫酸イオンを、硫酸バリウムとして除き、次にアンモニア水で陽イオンと共にクロムを水酸化物として沈澱せしめる。この沈澱を約 2N の塩酸にとかし、煮沸しつつ飽和過マンガン酸カリを 2~3 滴加え、クロムを酸化してクロム酸とし、濾過後 500cc にする。之をイオン交換樹脂を通して上記の方法で、クロムを定量した。以上 I, II で求めた値を第4表に示す。

第 4 表

試料番号	重 量 (g)	クロム値 mg		クロム値 %		誤差 %
		KMnO ₄ 法	本法	KMnO ₄ 法	本法	
ホーク	1.3648	182.2	199.5	13.45	14.57	+1.1
時計側	0.8764	180.4	187.9	20.57	21.42	+0.85

以上総合して見ると。

1. イオン交換樹脂を通す場合には、充分試料で洗う必要がある。すなわち始め 60 cc 位はすてた方がよい。
2. クロム鋼中のクロムを本法で行う場合、始めに硫酸イオンを除去した後にを行った方が後の操作が簡単に出来る。又クロムを酸化してクロム酸にする場合は、過剰をさけた方がよい。
3. クロム鋼中のクロムの定量については、クロム酸にするまでの前処理が非常に長くかかってわずらわしいが大体において一致した値を示している。この操作をもつと簡単にすればもっと一致した値を示すと思われる。

文 献

- 1) 飯盛：日化., 75, 613 (1954).
- 2) 斯波：“化学実験学” 第一部 9巻分析化学 I p 263 (昭和 16 年) (河出書房).