度は 5~10 meq/l である。

pH 12 における交換比が 0.53 であることは $V_2O_4^{2-}$ か HVO_4^{2-} が主な種であるとする Newman ら¹⁵⁾ や Schiller ら⁸⁾ の結果と大体一致しているが、pH 10 では $V_3O_9^{3-}$ も存在するようである。pH 6 ないし 10 での交換比の値は新井ら¹⁰⁾ の液状陰イオン交換体による結果と一致しており、pH 6.0 および 7.2 におけるイオン種は、それぞれ $V_{10}O_{82}^{6-}$ および $V_3O_9^{3-}$ とするのが妥当である。pH 4.5 および 2.0 の交換比は新井ら¹⁰⁾ の結果よりも低く出ており、pH 4.5 では $HV_{10}O_{28}^{5-}$ が、また pH 2.0 では

$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ と $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$ の共存が考えられる。前者は Rossotti ら⁶⁾ や Schiller ら⁸⁾ の結果と一致する。

以上、交換平衡の立場からはバナジウムの吸着には低架橋度の樹脂を使用し、溶液の pH が低いほど有利であるとの結論が得られる。ただし既報²⁾ のように、pH が低くなると交換速度が著しく小さくなるので、この点に関する考慮が必要である。

(昭和 36 年 5 月、日本化学会中国支部常会で一部発表)

本研究にあたり、御指導と御援助を頂いた東京大学生産技術研究所・山辺武郎教授に深謝致します。

15) L. Newman, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4491(1958).

酸化チタン (IV) 中の微量バナジウムの吸光光度定量法

(昭和 39 年 11 月 16 日 受理)

武内 次夫・川村 富彦*

二酸化チタン中の微量バナジウムの定量法を確立した。二酸化チタンは硫酸、フッ化水素酸、硝酸で溶解し、硫酸白煙が生ずるまで加熱し、冷却後チタン量に応じたフッ化水素酸の小過剰を加え、チタンをフッ化物錯塩として次のバナジウム抽出のためマスキングした後、過剰のフッ素イオンをケイフッ化物に変えその影響を防ぐ。ついでオキシシン-ベンゼン (1%) 溶液で抽出し、バナジウムを集める。これをアルカリ性溶液に逆抽出することにより精製後、再びオキシシン-ベンゼン系で抽出し吸光光度法により定量する。

本法により試料 1 g 中 5 ppm 程度のバナジウムの定量が可能である。また試料中に普通に含まれる元素は定量結果にはほとんど影響しなかった。

1 緒 言

二酸化チタン製造の過程における不純物、特にバナジウムの存在はその製品、例えば顔料やチタン触媒の特性に悪影響をおよぼすことが知られている。したがって、製造過程および製品としての二酸化チタン中のバナジウムの定量法を確立する必要がある。

従来、二酸化チタン中のバナジウムはアルカリ熔融-温水抽出-過酸化水素発色法で定量されていたが、感度不足のきらいがあった。

一方、微量バナジウムの吸光光度定量には種々の試薬が研究されている¹⁾ が、多量に存在するチタンの影響、感度の点から考察すると満足すべきものは少ない。

オキシシンによるバナジウム定量はいくつか報告もあり^{2~6)}、感度もよいが、二酸化チタン中のバナジウム定量への適用は試料溶解処理等に伴う種々の制約ならびにバナジウム発色に対するチタンの影響をうける。

したがって、多量に共存するチタンの影響を抑え、バナジウムを定量するため、チタンとバナジウムを分離する必要がある。

* Tsugio TAKEUCHI, Tomihiko KAWAMURA 名古屋大学工学部工業分析化学教室: 名古屋市千種区不老町。

- 1) 武内, 鈴木, *分析化学* 9, 901 (1960).
- 2) P. Bock, S. Gorbach, *Mikrochim. Acta* 1958, 593.
- 3) 須藤, *日化* 72, 817 (1951).
- 4) Talvatie, *Anal. Chem.* 25, 604 (1953).
- 5) 本島, *日化* 78, 533 (1957).
- 6) 小川, *日化* 78, 441 (1957).

著者らは二酸化チタン中の微量バナジウムの定量法を確立するため抽出、定量条件を検討した。本報ではフッ化水素酸によるチタンのマスキングおよび過剰のフッ素イオンをケイ酸ナトリウム水溶液によるマスキングを利用してオキシシンでバナジウムを抽出し、共存イオンの影響は逆抽出によって除去して定量する吸光光度法について得られた知見と、それを基礎として確立した二酸化チタン中の微量のバナジウムの定量法を報告する。

2 試 薬 お よ び 装 置

2.1 装 置

島津分光光度計 QR-50

島津自記紫外分光光度計 SV-50 AL 型

セル 1 cm 石英製

2.2 試 薬

HF (1+9): HF 55.84 mg/ml。

HF conc.: HF 48%。HF 含有量を標定済みのもの。

ケイ酸ナトリウム溶液: ケイ酸ナトリウム 5.3525 g を水に溶解し 140 ml とする。SiO₂ 19.36 mg/ml。

フタル酸緩衝溶液 (pH=4.0): フタル酸水素カリウム 12.77 g/H₂O 250 ml。

アンモニア緩衝溶液 (pH=9.4): 4 N NH₄OH (100 ml) + 4 N NH₄NO₃ (50 ml) を水で 1 l に希釈する。

NaClO₃ (2%): NaClO₃ 1.0000 g/H₂O 500 ml。

バナジウム標準溶液: メタバナジン酸アンモニウムを温水に溶解し、バナジウム 1 mg/ml とし、使用に際して適当に希釈して

標準溶液とした。

オキシソ-ベンゼン溶液 (1%) : オキシソ 5 g をとり、精製した特級ベンゼンで 500 ml とする。

その他の試薬はすべて特級試薬を使用した。

3 定 量 方 法

3.1 操 作

酸化チタン (IV) (TiO_2) 1 g を白金皿にとり、フッ化水素酸※1 5 ml と硫酸 (1+1) 10 ml および濃硝酸 2 ml を加え、アスベスト付網上でおだやかに加熱し、二酸化チタンを溶解後、さらに硫酸白煙が生ずるまで加熱を続ける。硫酸白煙を 1 分間行ない、フッ化水素の追出しをはかる。

放冷後塩素酸ナトリウム (2%) 溶液を 0.2 ml 加え、ついでチタン量に応じたフッ化水素酸の小過剰※2を加え、フッ化物錯塩※3を形成させ、次にバナジウム (V) のみの抽出を行なうためチタンをマスクする。これをポリエチレンのビーカーに移し、濃アンモニア水でメチルオレンジ中間色に pH を調節する。

この際完全にメチルオレンジ中間色になる少し前にケイ酸ナトリウム溶液 (SiO_2 19.36 mg/ml) を 1.5 ml 加え、過剰の F^- の影響を防ぐ。

ついでフタル酸緩衝液 (pH=4.0) を加えて液量を調節する。これを (100 ml) 分液漏斗に移し、オキシソ-ベンゼン (1%) 溶液 10 ml を加えて 1 分間はげしく振る。この抽出を数回くり返し、V (V) を回収する。

V (V) を含むベンゼン層をオキシソ-ベンゼン (1%) 溶液で湿した口紙で口過、合一し、分液漏斗に移し、アンモニア緩衝液 (pH=9.4) 20 ml と 2 回ふる。この操作によって V (V) は水層に移り共存する鉄と分離され精製される。この水層を硝酸 (1+3) でメチルオレンジ中間色としフタル酸緩衝液で pH と液量を調節する。

これを再びオキシソ-ベンゼン (1%) 溶液 10 ml (または 5 ml) と 1 分間激しくふって静置後、ベンゼン層を取り出し、オキシソ-ベンゼン (1%) 溶液を対照として 550 m μ の吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線を用いてバナジウム量を求め

図 1 バナジウム量と吸光度の関係

※1 TiO_2 は試料がルチル型の場合には難溶なので HF 量を増す必要がある。

※2 TiO_2 1 g に対し HF (1+9) 26.9 ml。

※3 TiF_6^{2-} を形成していると考えられる。

る。

3.2 検量線

試料溶解処理等による影響を除くため、あらかじめバナジウム量のわかっている二酸化チタン特級試薬に、バナジウム標準溶液を添加し、前記 3.1 の操作に準じてバナジウム錯化合物を抽出し、抽出液の吸光度とバナジウム量との関係を求めて検量線とする。

4 実験結果と考察

4.1 バナジウムの抽出、分離

V (V) の抽出については TBP-HCl 系による Günzler⁷⁾, Ishimori ら⁸⁾ の研究があり、前者は種々の TBP 濃度における V (V) [VOCl_3]/HCl-*n*-TBP/ベンゼン系での HCl 濃度と V (V) の分配係数との関係を求め、定量的に V (V) を抽出している。著者らが二酸化チタン中のバナジウム抽出への適用の可能性を検討するため二酸化チタンを硫酸-フッ化水素酸処理し、TBP により V (V) の選択的抽出を試みたが、ある酸濃度におけるチタンとバナジウムの分配係数の差、あるいは有機溶媒層と水層の 2 層分離速度のかねあいが相当むずかしく、実用的な意味が少ないうように考えられた。

したがって、著者らは多量のチタンの影響を抑え、バナジウムを抽出、分離するため二酸化チタンをフッ化水素酸-硫酸系で溶解処理し、チタンをフッ化物錯塩としてマスクし、溶液の pH をメチルオレンジ中間色とし、オキシソ-ベンゼン (1%) 溶液で V (V) を抽出することを試みた。

この時過剰の F^- は共存する V (V), Fe (III) 等も同時にマスクしそのオキシソ抽出を妨げるので破蔽剤としてケイ酸ナトリウム水溶液を加え V (V), (Fe (III)) を破蔽してオキシソで抽出する。

かくして抽出、分離した V (V) をアンモニア緩衝液 (pH=9.4) で逆抽出により精製後、オキシソ-ベンゼンで再抽出することにより吸光光度法で定量可能となる。

pH の影響 : オキシソによる V (V) 抽出の最適 pH 範囲については多数の報告がなされているが、本法ではフッ化水素 (HF) の存在が正確な pH 測定を困難にしているが、 F^- が存在しない場合と同様に、メチルオレンジ中間色から抽出するのがよく、pH 5 以上ではチタンが加水分解を起こし、V (V) の抽出を妨害し、逆に pH が小さくなると抽出がおくれる。抽出物の逆抽出による精製後の最後の抽出は pH=4.0 から行なうのがよい。

4.2 フッ化水素酸の影響

フッ化水素酸によるチタンのマスクが本法の最大のポイントである。チタンをチタンフッ化物錯塩 (TiF_6^{2-}) とすることにより、アンモニア水による pH 調節の際のチタンの加水分解および、オキシソ-ベンゼン系による V (V) 抽出時の Ti (IV) の抽出を抑制することが可能となる。しかし過剰の F^- は V (V), Fe (III) ともフッ化物錯塩を形成し V (V) のオキシソ抽出を妨げると同時に、その抽出されるオキシソ錯塩がベンゼン層中で赤色を呈する。

7) V. G. Günzler, *J. prakt. Chem.* 4 Reihe 19, 64~70 (1963).

8) T. Ishimori, K. Watanabe, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 636 (1960).

バナジウムが単独で存在する溶液からの V(V) の抽出におよぼすフッ化水素酸の影響は図 2 のようであり、明らかに多量の HF の存在は V(V) の抽出を抑制する。図の吸収曲線からわかるように 550 m μ に吸収極大を与える錯体の組成が変化し F⁻ が存在しない場合に比し、V(V) 抽出はおくれがちとなり、抽出回数を増す必要があり抽出の効率を悪くすることになる。

図 2 HF の影響 (チタンが存在しない場合)

V(V) 105 μ g, HF(1+9) 0~10 ml オキシソルベンゼン(1%) 0~10 ml
0, 1.....第 1 抽出 0', 1'.....第 2 抽出

またチタン共存時のバナジウム抽出におよぼすフッ化水素酸の影響は図 3 のとおりであり、酸化チタン (V) (TiO₂) 1 g に対し、HF(1+9) 24.9 ml では TiF₆²⁻ を形成するには、F⁻ が不足するため、チタンがオキシソル塩を作りチタンの抽出が行なわれ、一方 V(V) バナジウムの抽出を妨害する。また HF(1+9) 28.9 ml では過剰の F⁻ のため抽出率の低下が見られる。

Ti に対して F⁻ がほぼ化学量論的に添加された場合にチタンのマスキングが有効である。

図 3 HF の影響 (チタン共存の場合)

TiO₂ 1 g, HF(1+9) 24.9~28.9 ml, V(V) 100 μ g
オキシソルベンゼン(1%) 10 ml で抽出

4.3 破蔽剤の影響

4.2 で明らかなように、過剰の F⁻ の影響は大きい。したがって V(V) のフッ化物錯塩を破壊し、しかもチタンのそれを破壊しないような物質が存在すれば V(V) バナジウム錯塩の破蔽

剤となり得ると考え種々検討した。Ca²⁺ については Ca²⁺ 58.8 mg/ml を順次添加したところ、2 ml でフッ化カルシウム (CaF₂) が沈でんを開始し、5 ml に至るとチタン錯塩まで破壊され、オキシソル塩を形成し始め抽出を妨害するので好ましくない。

また BO₃³⁻ の場合にはチタン錯塩をこわす力が Ca²⁺ よりもさらに強いので V(V) 錯塩の破蔽剤としては不適当である。

しかし SiF₆²⁻ として共存する場合には表 1 に見られるとおり V(V) 50 μ g に対し H₂SiF₆(1+9) 20 ml 共存しても V(V) の抽出にほとんど影響しないことがわかった。

表 1 ケイフッ化水素酸の影響

V(V) 50 μ g 存在。フタル酸緩衝液 (pH=4.0) から
オキシソルベンゼン(1%) 10 ml で抽出

H ₂ SiF ₆ (1+9) (ml)	0	1	5	10.5	20
V(V) 実測値 (μ g)	50.0	49.7	51.5	52.4	50.0

したがって、過剰の F⁻ を SiF₆²⁻ の形に変えれば F⁻ の妨害を妨ぎうと思われるので、明らかに F⁻ が過剰であり、V(V) がマスキングされていると考えられる HF(1+9) 28.9 ml の場合について、ケイ酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ 19536 mg/ml) を順次添加して、破蔽剤の効果を検討してみた。ケイ酸ナトリウム水溶液を 3 ml 加えたところで、吸光度がマスキングを受けない場合の値に戻り、さらに 5 ml まで加えると一部チタンのフッ化物錯塩がこわれ始めることが図 4 から認められた。

ケイ酸ナトリウム水溶液 3 ml は HF(1+9) のほぼ 2 ml に相当すると考えられる。したがって 4.2 のフッ化水素酸の影響の項、あるいは二酸化チタンの試料純度等も考え合せて TiO₂ 1 g に対し HF(1+9) 26.9 ml, ケイ酸ナトリウム水溶液 1.5 ml 程度存在の条件下で抽出するのが適当であると思われる。

図 4 ケイ酸ナトリウムの影響

TiO₂ 1 g, V(V) 100 μ g, HF(1+9) 28.9 ml
ケイ酸ナトリウム溶液 (=SiO₂ 19.3 g/mg/ml)
オキシソルベンゼン(1%) 10 ml で抽出

4.4 共存元素の影響

共存元素の影響については、Al(III), Sb, Mo(V), Fe(III), Ti(IV), Cr(III) および Mg(II) がそれぞれオキシソルと着色化合物を形成するので、最後の発色液にこれらのイオンが共存するとその影響が考えられるが、Al(III), Sb, Mo(V), Ti(IV), Cr(III) 等は図 5 に示されるように、そのオキシソル塩のベンゼン溶液が黄色を呈し、吸収極大が短波長側にあるため V(V) の 550 m μ の吸収におよぼす影響は小さい。また図 5 に示されるように V(V) が抽出される pH 範囲において Fe(III) も同時に抽出され、しかも黒色を呈するので、550 m μ におけるその吸収が大き

図5 共存元素の影響

おのおのの元素のみを含む溶液から pH=4.0 で
オキシソルベンゼン (1%) 10 ml で抽出

い。したがってその影響が大きいベンゼン層を pH=9.4 のアンモニア緩衝液とふって V(V) オキシソル塩と、Fe(III) オキシソル塩を完全に分離できるので Fe(III) の影響は完全に除去できる。

これらのうちで、比較的影響の大きいと思われるものについて検討した結果は表2の通りである。

表2 共存元素の影響

V(V) 50.0 μg, TiO₂ 1 g 共存

共存元素	添加量 (mg)	導入形	V(V) 実測値
Sb	1	金属アンチモン硫酸溶液	48.0
Mo ⁶⁺	1	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	47.0
Al ³⁺	1	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	48.0
Cr ⁶⁺	1	K ₂ Cr ₂ O ₇	49.0
Fe ³⁺	0.5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	53.2
Zr	2	金属ジルコニウム硫酸溶液	49.0
PO ₄ ³⁻	122.8	(NH ₄) ₂ HPO ₄	53.6

4.5 実際試料分析例

合成試料および未知試料中のバナジウムの定量結果を表3に示した。結果は良好であり本法は工業分析法として十分実用に供せられるものと考えられる。なお本法は試料二酸化チタンの種類によっては、HF-H₂SO₄ 系に溶けにくいものがあり、溶解に多少時間を要するが、それ以後の操作は容易である。

さらに試料採取量を増したり、精製後 V(V) を再抽出するに用いる オキシソルベンゼンの量を減ずれば、より微量含有試料まで定量可能となる。

表3 二酸化チタン中のバナジウムの定量結果

試料 (二酸化チタン)	試料採取量 (g)	V(V) 添加量 (μg)	V(V) 実測値 (μg)
特級試薬	1	0	3
試料A × 1/5*	1	0	149
" × 1/20*	1	0	35
" × 1/50*	1	0	15
" × 1/100*	1	0	7.5
試料B	1	0	5
"	1	20	23.5

* 試料Aを V(V) 量既知の二酸化チタン特級試薬で 1/5~1/100 に希釈したもの。もちろん特級試薬に含有される V(V) は差引いてある。

ガスクロマトグラフィーによる精製ピリジン中の少量不純物の迅速分析†

(昭和39年12月25日受理)

武内 次夫・加藤 典彦*

気-液クロマトグラフィーで、市販精製ピリジン中の少量不純物の定性ならびに定量を行なった。主な不純物は水と α-ピコリンであった。固定相液体としてはシリコンオイル、SE-30、ポリエステル、グリセリン、ジグリセリン、トリエチレングリコール、PEG 4000 および 400 等を検討した結果、PEG 4000 および 400、特に PEG 400 が望ましかった。内部標準にアセトニトリルを用いて、少量の水と α-ピコリンの同時、かつ迅速定量を行なうことができた。熱伝導検出器を使用して、ピリジン中 α-ピコリン 0.2%、水分 0.2% 以上含有されているものは、この方法により定量可能である。

1 緒 言

市販精製ピリジン中には、少量の不純物が混入していて、その不純物の迅速かつ正確な定性定量法が要望されている。この問題を気-液クロマトグラフィーで解決するための、一連の実験を行なった。ガスクロマトグラフィーによるピリジン同族体の分離は、James および Martin によってなされて以来、多くの研究

が行なわれてきた。特に Decora¹⁾ らは市販の洗剤を原料とした吸着性の少ない担体を使用して、14 成分のピリジン同族体を完全に分離している。しかし精製ピリジン中の少量不純物の定量例としては、ガスクロマトグラフィーによる研究例はみあたらず、氷点法^{2,3)} によるものが発表されているのみである。この方法によっては、不純物がなんであるかがわからない。したがって、定量の正確度は良好でない。

著者らは種々検討した結果、PEG 400、PEG 4000、トリエチ

† 本報を「低液相カラムガスクロマトグラフィーの理論と応用に関する研究 (第8報)」とする。

* Tsugio TAKEUCHI, Norihiko KATO 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) A. W. Decora, G. U. Dineen, *Anal. Chem.* 32, 164 (1960).
2) K. A. Adey, J. D. Cox, *Analyst*, 84, 414 (1959).
3) K. A. Adey, *ibid.* 88, 359 (1963).