(日本化学会誌, 1976, (4), p. 619~622)

クロム(VI), バナジウム(V)の比色定量法の前処理としての陰イオン交換還元溶離法¹⁾²⁾

(1975年9月30日受理)

重富康正*・幡本武二*・名越貴美枝*・山重 隆**

クロム(VI), バナジウム(V)の比色定量法は感度は比較的高いが, 妨害物質が多く分離を必要とする。そこで比色法の前処理としてのイオン交換分離法を検討した。

クロムの場合, クロムおよび妨害物質を含む溶液の一定量をカラムに流し, 十分水洗することによって妨害物質を除去する。つぎにクロム(VI)を硫酸, ヒドロキシルアミン硫酸塩混合溶液で還元溶離する。溶離液の濃度として, 硫酸 0.1 mol/l, ヒドロキシルアミン硫酸塩 10^{-5} ~ 10^{-2} mol/l がよい。またクロム(III)を定量する場合, まずクロム(VI)を分離したのち, 溶液中のクロム(III)の5倍当量以上の過酸化ナトリウムを加えクロム(VI)に酸化し, 同様に処理する。本法によってジフェニルカルボノヒドラジド法によるクロム(VI)の定量を妨害する金属を除去することができた。またバナジウム(V)も同様の方法で処理し, PARによる比色法を妨害する金属を除去することができた。この場合, 溶離液として, 塩酸 2 mol/l, ヒドロキシルアミン塩酸塩 0.2 mol/l が必要であった。

1 緒 言

微量クロムの吸光光度定量法として, ジフェニルカルボノヒドラジド法はよく知られ, JISにも採用されている³⁾。またテトラフェニルホスホニウム⁴⁾, トリス(1, 10-フェナントロリン)鉄(II)⁵⁾による溶媒抽出吸光光度定量法も報告されている。しかし, ジフェニルカルボノヒドラジド法に比較し, 感度の点で劣るようである。このようにジフェニルカルボノヒドラジド法はこれらの吸光光度法や原子吸光法よりもすぐれている点もあるが, 鉄, 亜鉛, カドミウムなどの金属, 還元性有機物が妨害するので, これらを分離する必要がある。クロムの分離法もすでに知られているが⁶⁾, 比色法の前処理としてはイオン交換法が適しているように思える。イオン交換法としては, たとえば鉄その他の金属陽イオンを陽イオン交換樹脂に吸着させ, クロム酸イオンを水洗分離する⁷⁾。しかしこの方法では還元性有機物がクロムとともに溶出し, 実際の工場排水は BOD 活性で, 還元性有機物を含む場合が多いので, このような試料の前処理法としては適当でない。またクロム酸イオンを陰イオン交換樹脂に吸着させ, 金属陽イオンを水洗除去し, 分離する方法もある⁸⁾。しかし溶離液として塩酸, 硫酸

を用いると発色を妨害する。そこで著者らはクロム酸イオンを陰イオン交換樹脂に吸着させ, ヒドロキシルアミンを含む溶液で還元溶離する方法について検討した。このような還元溶離法はすでに報告している⁹⁾。前報では亜硫酸ナトリウムを含む溶液を用いたクロムの他金属からの分離法を報告したが¹⁰⁾, 一般にナトリウム塩は不純物として鉄を含む場合が多く, 亜硫酸は分解変質しやすいので, 本研究ではヒドロキシルアミンを用いて検討した。またさらに同様の溶離法をバナジウム(V)の分離にも応用した。その結果, バナジウムの比色定量法¹⁰⁾の前処理にも使用できることがわかった。これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 カラムおよび装置

クロムの分離には内径 0.8 cm, 高さ 5 cm, バナジウムの分離には内径 1.5 cm, 高さ 7 cm で, それぞれ 50~100 メッシュの Dowex 1 X 4 をつめたカラムを使用した。また分光光度計は日立 101 型を使用した。

2.2 試 薬

クロム(VI)保存溶液: 試薬特級クロム酸カリウム, 3.7346 g を秤取し, 水に溶かして正確に 1 l とした (1000 ppm)。

クロム(III)保存溶液: 試薬一級硝酸クロム 8 g を水に溶かして 1 l としたのち, その濃度はクロム酸カリウムを標準溶液としたジフェニルカルボノヒドラジド法で比色定量し濃度を決定した (1192 ppm)。

1) この報文を“還元溶離法(第3報)”とする。

2) 前報(第2報), T. Yamashige, H. Izawa, Y. Shigetomi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 715(1975)。

* 岡山理科大学理学部化学科, 700 岡山市理大町

** 広島県公害研究所, 734 広島市宇品町

3) “JIS K 0102, 51”, p. 802。

4) R. Bock, J. Jainz, *Z. Anal. Chem.*, 198, 315(1963)。

5) 山本勇龍, 熊丸尚宏, 林 康久, 木村繁和, 深水 清, 分析化学, 19, 1168(1970)。

6) E. B. Sandell, “Colorimetric Determinations of Traces of Metals”, Interscience Publishers (1963)p. 388。

7) A. K. De, A. K. Sen, *Talanta*, 13, 1313(1966)。

8) J. Inczedy, “Analytical Applications of Ion Exchangers”, Pergamon Press (1963)p. 235。

9) Y. Shigetomi, R. Arimoto, T. Nagahata, *Talanta*, 19, 1210(1972)。

10) 四条好雄, 武内次夫, 分析化学, 14, 115(1965)。

バナジウム(V)保存溶液：試薬特級メタバナジン酸ナトリウム 0.2316 g を溶かして 100 ml としたのち、pH 4 で Cu-PAN を指示薬とし、0.01 mol/l EDTA 標準溶液で熱しながら滴定し、濃度を決定した¹¹⁾ (968 ppm)。

そのほかヒドロキシルアミン硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩酸塩、硫酸、塩酸、妨害イオンの検討のため加えた金属は試薬特級をそのまま用いた。しかしクロム(III)を(V)にするために加えた過酸化ナトリウムは含有率 85% 以上の化学用を用いた。また使用した水はヤマト製オートスチール WAG-28 型でイオン交換したのち、蒸留したものである。

2.3 実験操作

2.3.1 クロムの分離：クロム(VI)と他の物質を含む溶液をカラムに流す。約 100 ml の水で洗い、金属陽イオンを除去する。つぎにヒドロキシルアミンを含む希硫酸溶液でクロム(VI)を還元分離する。クロム(III)の場合は試料溶液に過酸化ナトリウムを加え、クロム(VI)とし、同様に分離する。

2.3.2 クロム(VI)の発色：クロム(III)、ヒドロキシルアミン、硫酸を含む溶液 50 ml (50 ml 以上の場合は蒸発濃縮したのち)に 0.3% 過マンガン酸カリウム溶液 2, 3 滴を加え、煮沸する。この操作を数回くり返し、過マンガン酸イオンの色がわずかに残るまで行なう。放冷後、20% 尿素溶液 10 ml を加える。さらに 10% 亜硝酸ナトリウム溶液を過マンガン酸イオンの色が消えるまで加える。最後に 1% ジフェニルカルボノヒドラジドのアセトン溶液 1 ml を加え、全容を 100 ml とし吸光度を測定する。

2.3.3 バナジウムの分離と発色：他の金属イオンからのバナジウムの分離はクロム(VI)の分離と同様に行なった。すなわちバナジウム(V)陰イオンと他の金属陽イオンを含む溶液をカラムに流す。十分な水洗によって金属陽イオンを除去したのち、塩酸とヒドロキシルアミン塩酸塩混合溶液で分離した。バナジウム、塩酸、ヒドロキシルアミン塩酸塩を含む溶出液は砂浴上でほとんど乾固するまで熱す。これに少量の蒸留水を加え、濃アンモニア水約 1.5 ml を加え、アルカリ性としたのち、希塩酸で中和し、0.5 mol/l リン酸二水素ナトリウム、0.5 mol/l リン酸一水素二ナトリウムで調製した pH 6 の緩衝溶液 20 ml と 0.1% 4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (以下 PAR と略記する) 溶液 5 ml を加え全容を 50 ml とし吸光度を測定した¹⁰⁾。

3 結果と考察

3.1 クロム(VI)の分離

3.1.1 分離液：硫酸、亜硫酸ナトリウム混合溶液を分離液として用いた前報³⁾において硫酸の濃度は 0.1~0.2 mol/l が適当であった。本法においてもヒドロキシルアミン硫酸塩のみではクロム(VI)を定量的に分離することはできなかったのち、硫酸酸性の分離液を用いた。

溶出液はクロム(III)のほかにヒドロキシルアミン硫酸塩を含むと思われるので分離にさき立て、これらの物質を含む溶液中でのクロムの発色条件を検討した。その結果、硫酸の濃度が 0.1 mol/l でヒドロキシルアミン硫酸塩の濃度が 10^{-3} mol/l までは少なくともクロムは定量的に発色した。そこで硫酸は 0.1 mol/l、ヒドロキシルアミン硫酸塩の濃度は 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} の 3 種の溶液

Fig.1 Elution of chromium (VI), using the mixed solution of H_2SO_4 and $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ (mol/l) —
A: 10^{-3} , B: 10^{-4} , C: 10^{-5}

で実際にクロムの分離を行なった。樹脂は水酸化物イオン型で 50 μ g のクロム(VI)を用いた。その結果が図 1 である。クロム(VI)はヒドロキシルアミンの濃度が高い方がはやく溶出する傾向を示しているが、ヒドロキシルアミンの濃度が 10^{-3} mol/l でも 200 ml 分取すればクロムはほとんど回収される。そこで以後の実験では硫酸で 0.1 mol/l、ヒドロキシルアミン硫酸塩の濃度は 10^{-3} mol/l の混合溶液を分離液とすることにした。しかし硫酸酸性の分離液をカラムに最初から流すと気泡が発生し、クロム(VI)の回収率はばらついた。そこで還元分離にさき立ち、50 ml の 0.1 mol/l 硫酸ナトリウム溶液を流し、樹脂中の水酸化物イオンを硫酸イオンに置換したのち、硫酸酸性の還元性分離液を流した。

3.1.2 クロム(VI)の分離：水酸化物イオン型樹脂カラムに他の物質と共存するクロム(VI)アニオンを流し、2.3.1 の操作で共存する金属陽イオン、還元性有機物を分離したのち、クロム(VI)を還元分離し、定量した。得られた検出値とこのようなイオン交換による前処理を行なわず直接発色させ、定量した場合の検出値を表 1 に示した。直接定量した場合、鉄、亜鉛、コバルト、還元性有機物のアルデヒド、COD 活性な排水は妨害する。とくに鉄、還元性有機物の妨害は大きい。これに対し、イオン交換による処理を行なうと、これら妨害物質の影響をある程度除けるが、クロム(III)が存在するとクロム(VI)のみを正確に定量することはできない。これはクロム(VI)の樹脂へ吸着するとき生じる水酸化物イオンによって、クロム(III)がカラム内に沈殿し、分離液に溶けて溶出するためと思える。そこでクロム(III)を水洗除去できるカラムについて検討した。その結果、酢酸イオン型樹脂カラムがよいことがわかった。

3.1.3 クロム(VI)とクロム(III)の定量：酢酸イオン型樹脂カラムを用いて 3.1.2 と同様の操作で、他物質と共存するクロム(VI)を分離定量した結果を表 2 に示した。ただしこの場合、樹脂中に水酸化物イオンがないので、ただちに分離液を流した。表にはこのような前処理を行なわずに定量した場合の検出値もあわせて示したが、水酸化物イオン型樹脂カラムの場合と比較し、クロム(III)が存在してもクロム(VI)が定量できる点ですぐれているよう

11) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂(1969)p. 322.

Table 1 Determination of chromium (V)^{a)}

Contaminants	Taken (ppm)	Found (ppm)	
		Separation	Without sepn.
Fe ³⁺	5.0	0.48	0.39
Zn ²⁺	5.0	0.51	0.53
Cu ²⁺	5.0	0.50	0.50
Co ²⁺	5.0	0.48	0.47
Cr ³⁺	5.0	∞	0.48
HCHO 1%		0.49	0.07
Waste water COD	57	0.48	0.39

a) 100 ml of the solution, containing 0.50 ppm of chromium(V) was introduced into the column.

Table 2 Determination of chromium (V)^{a)}

Contaminants	Taken (ppm)	Found (ppm)	
		Separation	Without sepn.
Fe ³⁺	50	0.48	0.19
Zn ²⁺	50	0.51	0.53
Cr ³⁺	50	0.50	0.51
Co ²⁺	50	0.48	0.50
HCHO 10%		0.49	not determined
Waste water COD	57	0.48	0.39

a) 100 ml of the solution containing 0.50 ppm of chromium(V) was introduced into the column.

に思える。つぎにクロム(III)とほかの金属が共存している場合のクロム(III)の定量について検討した。この場合、クロム(III)のクロム(V)への酸化が必要であるが、酸化剤として過酸化水素水を用いた報告がみられる⁹⁾。種々の酸化剤を検討した結果、過酸化ナトリウムを用いた方が、水酸化ナトリウムでアルカリ性にする必要もなく簡単であることがわかった。この場合、クロム(III) 1 mg に対して市販過酸化ナトリウム 50 mg 以上を加えれば、ほぼ完全にクロム(V)になっていた。また濃度の違うクロム(V)溶液を注入容量を変えてカラムに流し、クロムの回収率を調べた。その結果、95%以上の精度で定量するためにはクロムの注入量は0.01~0.1 mgで、濃度としては0.1~1.0 ppmの間の溶液でなければならないことがわかった。またクロム(III)とほかの物質を含む溶液に過酸化ナトリウム 50 mgを加え、カラムに流し3.1.2と同様に処理し定量した結果を表3に示した。表3にはこのような処理を行わずに比色定量した結果も示したが、クロム(V)の場合より検出率は悪いが、直接比色定量するよりも混入した濃度に近い値が得られることがわかる。

3.2 バナジウム(V)の分離と定量

3.2.1 溶離液: カラムにつめる樹脂として水酸化物イオン型樹脂を用いるとバナジウム(V)陰イオンはよく吸着するが、溶出

Table 3 Determination of chromium (III)^{a)}

Contaminants	Taken (ppm)	Found (ppm)	
		Separation	Without sepn.
Cd ²⁺	50	0.41	0.46
Fe ³⁺	50	0.40	0.38
HCHO 10%		0.42	—
Waste water COD	57	0.42	0.41

a) The solution containing 0.42 ppm of chromium (V) was used.

Fig. 2 Elution of vanadium (V), using the mixed solution of HCl and NH₄OH·HCl (1)

HCl (mol/l) —
A : —, B : 1.0, C : 1.5, D : 2.0

Fig. 3 Elution of vanadium (V), using the mixed solution of HCl and NH₄OH·HCl (2)

NH₄OH·HCl (mol/l) —
A : 0.02, B : 0.1, C : 0.2

Table 4 Determination of vanadium (V)^{a)}

Contaminants	Taken (ppm)	Found (ppm)	
		Separation	Without sepn.
Cu ²⁺	1.0	0.59	1.7
Co ²⁺	1.0	0.60	3.1
Ni ²⁺	1.0	0.61	1.9
Fe ³⁺	1.0	0.27	1.3
Cr ³⁺	1.0	0.57	0.34
Cd ²⁺	1.0	0.56	red ppt.

a) 0.60 ppm of the solution of vanadium (V) was used.

のさい、溶離液中の酸による中和熱が発生し、カラム中に泡が生じ溶出が乱れる。そこで塩素型樹脂カラムを用いた。溶離液についても種々検討した結果、塩酸とヒドロキシルアミン塩酸塩混合溶液が溶離液として適当であることがわかった。図2は溶離液中の塩酸の濃度について検討した結果である。この場合、溶離液中

のヒドロキシルアミン塩酸塩の濃度は各場合とも 0.2 mol/l である。図から明らかなように、塩酸の濃度が高い方がよく溶離している。たとえば塩酸 2 mol/l の場合、溶出液 150 ml 中の回収率は 99.7% である。また図 3 は溶離液中のヒドロキシルアミン塩酸塩の濃度を検討した結果である。塩酸の濃度は各場合とも 2 mol/l であるが、ヒドロキシルアミン塩酸塩の濃度が 0.1 mol/l のとき回収率は 42% で、それ以下の濃度では回収率はさらに下がり、0.2 mol/l 以上でなければならないことがわかる。

3.2.2 共存陽イオンの分離：バナジウムの比色定量法について種々検討した。その結果、PAR による法が感度も高く、操作

も簡単であった。そこで PAR 法を妨害する金属について、たとえば、銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)などの金属とバナジウム(V)を含む溶液を調製し、カラムに流し、水洗によってバナジウム以外の金属を除去し、最後にヒドロキシルアミンを含む塩酸の溶離液でバナジウム(V)を還元溶離した。溶出液について 2.3.3 の操作で発色させバナジウム(V)を定量した。結果が表 4 である。このような前処理を行わずに定量した結果もあわせ示したが、鉄(III)を除いて、妨害金属の影響を取り除くことができることを示している。

Reducing Elution in Anion Exchange Chromatography as a Pretreatment of Colorimetry of Chromium(VI) and Vanadium(V)[†]

Yasumasa SHIGETOMI*, Takeji HATAMOTO*,
Kimie NAGOSHI* and Takashi YAMASHIGE**

* *Department of Chemistry, Okayama College of Science ;
Ridai-cho, Okayama-shi 700 Japan*

** *Institute of Environment of Hiroshima Prefecture ;
Uzina-cho, Hiroshima-shi 734 Japan*

In order to increase the selectivity of the colorimetry of chromium and vanadium, the separation by means of anion exchange chromatography was tested. The column, ϕ 0.8×5.0 cm packing (50~100 mesh) Dowex 1 X 4 anion exchange resin was used for the separation of chromium. The solution containing chromium(VI), zinc(II), cadmium(II), iron(III) and reducing organic substances contained in industrial waste water was introduced into the column and then the substances other than chromium(VI) were removed by washing the column with distilled water. Finally chromium(VI) was reduced to chromium(III) by hydroxylamine in the eluent and eluted. The concentration of sulfuric acid and hydroxylamine in the eluent were 0.1 mol/l and 0.001 mol/l respectively. For analyzing chromium(III) in the mixture of chromium(VI) and chromium(III), after removal of chromium(VI) it should be oxidized to chromium(VI) anion with the oxidant, *e. g.*, sodium peroxide or hydrogen peroxide, before introducing it into the column. In terms of the pretreatment by using the acetate form resin column, chromium(VI) and chromium(III) can be determined separately in the solution whose concentration ranges from 0.05 ppm to 0.5 ppm despite the presence of contaminants, which interfere with the colorimetric determination of chromium(VI) using diphenylcarbonohydrazide, in the original solution.

The separation of vanadium(V) in the solution containing copper(II), cobalt(II) and etc. was made using the mixed solution of hydrochloric acid (2 mol/l) and hydroxylamine (0.2 mol/l) similarly to chromium(VI). In terms of the similar pretreatment vanadium could be determined precisely as far as 0.1 ppm by the colorimetry using 4-(2-pyridylazo)resorcinol despite the presence of copper(II), cobalt(II), nickel(II) and etc in the original solution.

[†] Studies on Reducing Elution. III.