 研 究

キレート樹脂検知管によるクロム酸イオンの 迅速簡易定量

千葉 淳*, 竹本 博好*, 小川 忠彦*

Rapid, Simple Determination of Chromate with a Chelating Resin Detector

Atsushi CHIBA*, Hiroyoshi TAKEMOTO*, Tadahiko OGAWA*

A chelating resin to analyze chromate ions was prepared by mixing 0.02% diphenylcarbazide solution (100cm³) and 1gr of 50-100mesh Dowex 2×8 anion exchange resin. After stirring for 25min by magnetic stirrer the resin was filtered off from the solution and dried at 50°C in air to sustain about 25% of the original water content. The chelating resin thus prepared was stored in nitrogen atmosphere in the dark, it was stable for 6 months. A 200mg portion of the resin was put in a glass tube of 2.55 mmφ×70mm, both ends of which were plugged with cotton wool. For determination, 2cm³ of sample solution was sucked into the column in 4min and the length of red-violet colored layer appearing in the column was measured. For producing the color, it was necessary to add H₂SO₄ at concentrations 0.1-0.25mol dm⁻³. Addition of H₂SO₄ was done by passing the sample solution to a column of silica gel (50-80mesh, 100mg) containing 0.13mol H₂SO₄/dm³ prior to the determination. Diverse cations were preliminarily removed by cation exchange, a column containing Dowex 50W×2 (100-200mesh, 100 mg) was placed before the silica gel column. Temperature of the sample solution was kept at 10-25°C. Determination of chromate ion was possible for concentrations 0.1-500 ppm in about 6min within an error of ±10%.

1. 緒 言

クロム酸イオンは環境汚染物質の中でも、特に微量で人体に有害な影響を与えるので、水質汚濁防止法によって、排水基準がクロム(VI)0.5ppm以下に規制されている。クロム酸イオンの発生源には、クロムめっき、写真、製革および顔料製造工場などがある。

従来の微量クロム酸イオンの定量方法には、吸光光度法(ジフェニルカルバジド法)、原子吸光法などがある。クロム酸イオンの測定が従来の方法に比べて、迅速簡易に、しかも、精度良く行えるなら、操業工程中または使用済の水を工場外に排出する直前にこの水質を知ることができ、その結果必要な措置をとりうるであろう。このための測定方法は広範囲に各方面に利用されるものと考えられる。迅速簡易定量方法として、たとえばガス検知管法¹⁾があり、広く諸方面に利用されているが、このガス検知管法と同じ測定原理を持つ溶液中の金属イオン定量用検知管が近年著者の一人によって開発され、各種

金属イオンの定量に用いられるようになった^{2)~5)}。

ここでは、キレート樹脂検知管により、めっき浴中のクロム酸イオンを迅速簡易に定量する方法について報告する。

2. 実験方法

2-1 試薬およびイオン交換樹脂

標準クロム酸イオン溶液：クロム酸カリウム(特級)1.674gを1000cm³の蒸留水に溶解し、クロム酸イオンについて1000ppmの溶液とした。正確な濃度はキレート滴定により決定し、使用のつど蒸留水で希釈した。

その他の試薬はすべて特級品を使用した。

イオン交換樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂ダウエックス2×8(50~100, 100~200, 200~400メッシュ)、ダウエックスSAR(20~50メッシュ)、アンバーライトIRA410(20~30メッシュ)および強酸性陽イオン交換樹脂ダウエックス50W×8(100~200メッシュ)を検討した。

2-2 測定原理ならびに測定方法

測定原理ならびに測定方法に関しては、すでに詳しく述べたので²⁾、ここでは簡略に述べる。一定量の検知剤を内径の様なガラス管に充てんし、検知管とした。一

*横浜国立大学工学部

(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156番地)

Fac. of Eng., Yokohama Nat. Univ.,

(156 Tokiwadai Hodogaya-ku, Yokohama 240)

定時間内に一定量の試料溶液をこの検知管内に送入すると、着色層の長さはクロム酸イオン濃度に比例して現われるので3-3に示す検量線を用いて着色層の長さからクロム酸イオン濃度が測定できる。

3. 結果及び考察

3-1 検知剤

3-1-1 キレート試薬

検知剤作成のためのキレート試薬の必要条件には、1) イオン交換樹脂と交換反応する。2) クロム酸イオンと鋭敏に反応し、着色層と未着色層の境界が明瞭である。3) 安定性が良く、保存中に変性しない。などがある。クロムイオンと反応する試薬として、硝酸ストリキニーネ(無色→赤褐色)、ベンジジン(無色→青色)、バリアミンブルーB塩酸塩(淡青色→赤紫色)、ジフェニルカルバジド(無色→赤色)を検討したが、ジフェニルカルバジドのみが、この必要条件を満たした。ジフェニルカルバジドを各種のイオン交換樹脂に交換吸着させ、その200mgをガラス管に充てんし、クロム酸イオン10ppmを一定条件下で吸引した。いずれのイオン交換樹脂でも交換性は非常に良好であった。試料溶液吸引の容易さ、着色と未着色層の境界の鮮明さ、着色層の長さからダウエックス2×8(50~100メッシュ)を採用することにした。

Fig. 1 Relation between the amount of diphenylcarbazine and the length of colored layer. CrO_4^{2-} : (A) 1ppm, (B) 10ppm, (C) 100ppm, Concentration of H_2SO_4 : 0.13mol dm^{-3} , Temperature: 20°C , Sample volume: 2.0cm^3 , Suction time: 4min.

3-1-2 ジフェニルカルバジド添加量

25°C , 100cm^3 の蒸留水に1gのイオン交換樹脂を入れ、さらに5, 10, 15, 20, 30および50mgのジフェニルカルバジドを 5cm^3 のアセトンに溶解した溶液を加え、30分間かく拌した。ジフェニルカルバジドを樹脂に交換吸着後、汙過し、蒸留水で洗浄した。 50°C で含有水分が25%となるまで乾燥したものを検知剤とし、この200mgを内径2.55mmのガラス管に充てんした。この検知管を使用し、クロム酸イオン濃度1, 10および100ppmの試料溶液を吸引して、着色層の長さを調べた結果を図1に示す。ジフェニルカルバジド添加量が15mg以下の場合、着色層は薄い赤紫色になり境界が不鮮明となった。添加量20mg以上では、赤紫色は濃く、着色層の境界も鮮明となり、添加量によってあまり変わらないので、イオン交換樹脂1g当り20mgとした。交換吸着時間が10分以下では、着色層が短かく、境界が不鮮明であるが、20~50分間では、時間に無関係に一定となったので、吸着時間を25分とした。

3-1-3 検知剤の含有水分量

検知剤の耐熱温度を考慮し、 50°C の乾燥器中で時々かく拌しながら乾燥した。6時間乾燥した場合を0%とし、含有水分量5~35%の場合について着色層の長さ、境界の鮮明度を調べた。10%以下の場合、着色層は短かく、境界も不鮮明であった。20~30%では含有水分量に関係なく着色層の長さは一定であり、境界も鮮明であった。30%を越えると水分過多となり、検知管への充てんが困難となったので、含有水分量を25%とした。

3-1-4 検知管の内径と着色層の長さ

200mgの検知剤を内径1.8(充てん層118mm)~3.5mm(充てん層32mm)のガラス管6種類に充てんし、クロム酸イオン1, 5, 10および100ppmについて調べた結果を図2に示す。内径2.0mm以下の場合、境界が不鮮明、3.0mm以上の場合には着色層の長さが短くなり、それぞれクロム酸イオンの定量に不都合であり、内径を2.55mm(充てん層58mm)とした。なおクロム酸イオン10ppm以下の場合、着色層の長さは原点を通る直線となった。

3-1-5 検知管の安定性

ジフェニルカルバジドは空気中で酸化され、変色しやすく、光によっても多少変色する性質があるので、検知剤作成後、次の条件で保存した。A) 空気雰囲気中暗所、B) 窒素雰囲気中明所、C) 窒素雰囲気中暗所で保存した結果を図3に示す。窒素を検知管内に満ち、両端を閉じて暗所で保存するのが良く、この場合、6ヵ月間は安定であった。

3-1-6 検知剤の充てん量

内径2.55mmのガラス管に100, 200および300mgの検知剤を充てんし、クロム酸イオン10, 100ppmで着色

層の長さを調べた結果、いずれの場合も着色層の長さに変化はなく、充てん量を200mgとした。

3-2 クロム酸イオンの定量におよぼす各種条件の影響

3-2-1 硫酸濃度

ジフェニルカルバジドは硫酸酸性下でクロム酸イオンと反応し、赤紫色の錯体を形成するため、試料溶液の硫酸濃度を $0.025 \sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ と変え、クロム酸イオン濃度1, 10, 100ppmで着色層の長さを調べた結果を図4に示す。 0.07 mol dm^{-3} 以下の場合、赤紫色が薄く、着色層が著しく短くなった。 0.3 mol dm^{-3} 以上の場合、高濃度になるに従い着色層の境界が不鮮明となり、着色層が長くなった。最適な硫酸濃度は $0.1 \sim 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ で、以下 0.13 mol dm^{-3} の濃度を用いることにした。

実際の分析では、硫酸濃度を調整していたのでは迅速かつ簡易とは言えない。そこで硫酸含有シリカゲルを検知管の先端につけることを試みた。 4 mol dm^{-3} 硫酸と、 1 mol dm^{-3} ケイ酸ナトリウム溶液(J I S 1号)を用い、両者を当量混合してシリカゾルを作り、 100°C の湯浴で24時間乾燥させてゲルにし、乳鉢で細かく砕いた。50～80メッシュ100mgを内径2.4mmのガラス管に充てんし、検知管の先端に接続した。クロム酸イオン濃度1, 10, 100ppmについて測定したが、あらかじめ試料溶液の硫酸濃度 0.13 mol dm^{-3} に調節した時と結果は同じであった。硫酸含有シリカゲル通過後の溶液の硫酸濃度は 0.15 mol dm^{-3} であった。

3-2-2 吸引液量

吸引液量 $1.0 \sim 4.0 \text{ cm}^3$ 、吸引速度 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ で着色層の長さを調べた結果を図5に示す。着色層の長さは吸引した溶液中のクロム酸イオンの絶対量で決定されている。吸引液量と着色層の長さは比例関係が認められ、色調、境界の鮮明さは同じであった。吸引液量を増加させると測定精度は良くなるが、測定時間も当然長くなるので、試料溶液吸引量を 2.0 cm^3 とした。なお、クロム酸イオン 0.02 ppm 以下の場合も吸引液量を増せば(10.0 cm^3)検出可能(着色層の長さ1mm)となった。

3-2-3 吸引時間

試料溶液吸引量を 2.0 cm^3 とし、吸引時間を1～8分間と変化した結果を図6に示す。吸引時間が長くなるに従い、着色層が短かく、境界も鮮明となり、4分間以上ではほとんど一定となった。この結果、吸引時間を4分間としたが、吸引時間は測定値に大きな影響をおよぼすので特に注意が必要である。

3-2-4 温度

$0 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で試料溶液の温度の影響を図7に示す。温度の上昇に従い、着色層は短くなり、 30°C 以上になると着色層の境界が不鮮明となった。 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲が比較的着色層の長さに変化が少ないので、この温度

Fig. 2 Relation between column length and the length of colored layer.

Amount of detecting reagent: 200mg, CrO_4^{2-} : (A) 1ppm, (B) 5ppm, (C) 10ppm, (D) 100ppm, Concentration of H_2SO_4 : 0.13 mol dm^{-3} , Temperature: 20°C , Sample volume: 2.0 cm^3 , Suction time: 4min.

Fig. 3 Stability of detecting reagent.

Condition of preservation: (A) air, dark, (B) N_2 , bright, (C) N_2 , dark, CrO_4^{2-} : 10ppm, H_2SO_4 concentration: 0.13 mol dm^{-3} , Temperature: 20°C , Sample volume: 2.0 cm^3 , Suction time: 4min.

範囲で測定すれば良い。

3-2-5 共存イオン

クロム酸イオン10ppmに対し、 Cr(III) 、 Cd(II) 、 Mg

Fig. 4 Effect of concentration of H_2SO_4
 CrO_4^{2-} : (A) 1ppm, (B) 10ppm, (C) 100ppm,
 Temperature: 20°C , Sample volume: 2.0cm^3 ,
 Suction time: 4min.

Fig. 6 Effect of suction time.
 CrO_4^{2-} : (A) 10ppm, (B) 100ppm,
 Sample volume: 2.0cm^3 , H_2SO_4 concentra-
 tion: 0.13mol dm^{-3} , Temperature: 20°C .

Fig. 5 Effect of Sample volume.
 CrO_4^{2-} : (A) 1ppm, (B) 10ppm, (C) 100ppm,
 Suction speed: $0.5\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, Temperature:
 20°C , H_2SO_4 concentration: 0.13mol dm^{-3} .

Fig. 7 Effect of temperature.
 CrO_4^{2-} : (A) 1ppm, (B) 10ppm, (C) 100ppm,
 H_2SO_4 concentration: 0.13mol dm^{-3} ,
 Sample volume: 2.0cm^3 , Suction time: 4min.

(II), Ni(II) , Zn(II) , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- および CH_3COO^- は1000倍量まで, Cl^- , NO_3^- は100倍量まで, Cu(II) は50倍量まで, Fe(III) は10倍量まで, Fe(II) は同量の共存で妨害しなかった。 Pb(II) は硫酸鉛の沈殿を作るので硫酸濃度が低下し, 1000倍の共存量では-16%の誤差であった。

次に妨害イオンの除去を試みた。強酸性陽イオン交換樹脂ダウエックス50W×8(100~200メッシュ) 100mgを内径2.4mmのガラス管に充てんし, シリカゲル充てん管の先端につけた。100倍量の Cu(II) , Fe(II, III) の共存量では100%交換樹脂に吸着され, 定量に影響をおよぼさなかった。他の陽イオンもほとんど吸着され, 妨害は

Fig. 8 Graphical sketch of the established column.

A: Glass syringe, B: Detection tube, C: Silica gel (H_2SO_4), D: Cation exchanger resin (Dowex05 W $\times$ 8), E: Rubber, F: Sample solution, G: Cotton cork,

除去された。よって、クロム酸イオン定量用検知管としては図8のようになった。

3-3 検量線

内径2.55mmのガラス管に200mgの検知剤を充てんし、その両端を綿栓でとめた検知管を使用した。クロム酸濃度と得られた着色層の長さの関係を図9に示す。この結果、0.1~500ppmのクロム酸イオン(Cr(VI))として0.045~224ppmの定量を迅速かつ簡易に行いうるこ

とができる。定量に要する全時間は約6分間である。精度は $\pm 10\%$ であった。

4. 結 論

1) クロム酸イオン検知剤は、強塩基性イオン交換樹脂

脂ダウエックス2 $\times$ 8(50~100メッシュ, 1g)とジフェニルカルバジド20mgを蒸留水100 cm^3 に加え、25分間かく拌した。汙過後、検知剤の含有水分量が25%になるように50 $^\circ\text{C}$ の乾燥器中で乾燥した。

2) 検知剤は窒素雰囲気中、暗所で保存する必要があった。

3) 検知管としては、内径2.55mm長さ70mmのガラス管に200mgを充てんするのが最適であった。

4) 試料溶液の硫酸濃度は0.1~0.25 mol dm^{-3} が適当であるが、硫酸含有シリカゲルを検知管の先端につけることで簡便になった。

5) 試料溶液の吸引量は2.0 cm^3 、吸引時間は約4分間が適当であった。

6) 測定温度は10~25 $^\circ\text{C}$ が適当であった。

7) 妨害金属イオンは強酸性陽イ

オン交換樹脂ダウエックス50W $\times$ 8(100~200メッシュ)を検知管の先端につけることで除去できた。

8) クロム酸イオンの定量範囲は0.1~500ppm(Cr(VI) イオンとして0.045~224ppm)、精度は $\pm 10\%$ であった。

以上から、めっき浴および排水中のクロム(VI)イオンの定量に十分使用可能と考えられる。

(1982-7-28 受理)

文 献

- 1) 北川徹三; 有害ガスおよび蒸気の迅速測定, 分析化学, **12**, 1074 (1963) など
- 2) 小川忠彦, 佐藤和夫; 電気化学, **38**, 906 (1970)
- 3) 小川忠彦, 我妻弘雄; *ibid.*, **39**, 20 (1971)
- 4) 小川忠彦, 塚原伸一郎; *ibid.*, **39**, 888 (1971)
- 5) 小川忠彦, 三浦義男; *ibid.*, **39**, 960 (1971)

Fig. 9 Calibration curve.

A: Low concentration, B: High concentration

H_2SO_4 concentration: 0.13 mol dm^{-3} , Sample volume: 2.0 cm^3 , Suction time: 4min.,