

セリウム(IV)とヨウ素との反応における抑制作用を利用した微量クロムの吸光度定量法

著者	米原 範伸, 古川 征弘, 坂元 隼雄
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	23
ページ	147-151
別言語のタイトル	Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Chromium Based on its Inhibitory Effect on the Cerium(IV)-Iodine Reaction
URL	http://hdl.handle.net/10232/00010060

セリウム (IV) とヨウ素との反応における抑制作用を 利用した微量クロムの吸光光度定量法

米原範伸・古川征弘・坂元隼雄

(1990年9月5日受理)

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Chromium
Based on its Inhibitory Effect on the Cerium (IV)-Iodine Reaction

Norinobu YONEHARA, Yukihiro FURUKAWA and Hayao SAKAMOTO

Abstract

A kinetic method is proposed for the determination of micro amounts of chromium based on its inhibitory effect on the oxidation of iodine to iodate by cerium (IV) in acidic solution.

To 10.0 ml of sample solution in a glass stoppered tube, 1.5 ml of concentrated nitric acid (sp. gr. 1.38) and 2.0 ml of 0.20M cerium (IV) ammonium sulfate (in 0.48M sulfuric acid) are added. The solution is kept at 15°C in a water bath and the reaction is initiated by adding 1.5 ml of 7.9×10^{-3} M potassium iodide. After iodide has been very rapidly oxidized to iodine, the oxidation of the resulting iodine to iodate proceeds at a moderate rate. Exactly 10 min after the addition of the iodide solution, the unreacted iodine is extracted with 5.0 ml of carbon tetrachloride. The absorbance of the extract is measured at 515 nm, using carbon tetrachloride as a reference. The larger the concentration of chromium, the higher the absorbance. Chromium can be determined in the range 0.1–0.4 mg l^{-1} . The relative standard deviation is 7.2% for 1.0 mg l^{-1} chromium (n=10).

1. 緒 言

微量クロムの定量法としては、吸光光度法や原子吸光法が広く用いられているが、比較的簡単な操作で高感度定量ができる接触分析法についても、種々な反応を利用した方法が報告されている¹⁻³⁾。米原らは以前、セリウム (IV) とヨウ素との反応による微量臭素⁴⁾及びマンガンを⁵⁾の接触分析法を報告したが、これらの方法において微量の臭化物イオンやマンガニオンが触媒作用を示すためには、多量のクロム (VI) イオンの共存が必要であった。クロム (VI) イオンはこの反応に対して抑制作用を示し、特に低濃度範囲においてはクロム濃度の増大とともにその抑制作用は顕著に増大するので、著者らはこの作用について、クロムの定量法としての反応条件の検討を行った。

酸性溶液中でヨウ化物イオンはセリウム (IV) によって直ちに遊離ヨウ素 (I_2) に酸化されるが、生成したヨウ素は引き続いてヨウ素酸イオンにまで比較的ゆっくり酸化される。これにクロ

* 鹿児島大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan.

ムイオンが共存すると、反応は抑制されクロム濃度の増大とともに、反応速度は低下する。この作用を利用して、一定時間反応させた後、未反応の遊離ヨウ素を四塩化炭素で抽出し、その吸光度を測定することにより、微量クロムの定量ができる。

2. 実 験

2.1 試薬及び装置

試薬はすべて市販の特級品を、水は再蒸留水を使用した。

クロム標準溶液：二クロム(VI)酸カリウム0.283 gを水に溶かして1 lとした。これによって0.100 g l⁻¹のクロム溶液が得られるが、この溶液を適宜希釈して、必要な濃度の標準溶液を調整した。

ヨウ化カリウム溶液 (7.9×10⁻³M)：約0.1Mのヨウ化カリウム溶液を調整し、Volhard法によって標定した。これを水でうすめて所定濃度の溶液とした。

硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液 (0.20M, 0.48M 硫酸酸性溶液)：硫酸セリウム(IV)アンモニウム [Ce(SO₄)₂(NH₄)₂SO₄·4H₂O] 33.43 gを硫酸溶液 [濃硫酸 (sp, gr, 1.83) 6.7 ml + 水 60 ml] に溶かし、水を加えて250 mlにする。この溶液中の硫酸イオンの全濃度は1.28Mである。

硝酸セリウム(IV)アンモニウム溶液 (0.20M)：硝酸セリウム(IV)アンモニウム [Ce(SO₄)₂·2NH₄NO₃·2H₂O] 5.84 gを水に溶かして50 mlにする。この溶液は毎日調整する必要がある。

硫酸カリウム溶液 (0.40M)：硫酸カリウム6.97 gを水に溶かして100 mlにした。

濃硝酸 (sp, gr, 1.38)

四塩化炭素

分光光度計：日立124型ダブルビーム分光光度計を使用した。

恒温槽：タイヨーCL-15型循環恒温水槽を用いて一定温度に保った。

2.2 定量操作

試料溶液10.0 mlを共栓付試験管にとり、濃硝酸1.5 mlおよび0.20M硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液2.0 mlを加えた後、これを15℃の恒温槽に浸す。次に同じ温度の7.9×10⁻³Mヨウ化カリウム溶液1.5 mlを加えて反応を開始させる。ちょうど10分間反応させた後、四塩化炭素5.0 mlをす早く加え試験管を10秒間はげしく振りまぜて未反応の遊離ヨウ素を抽出する。水相、四塩化炭素相ともに分液漏斗に移して分液し、四塩化炭素相を1.0 cmセルにとり、四塩化炭素を対照液として波長515 nmで吸光度を測定する。

3. 結果及び考察

3.1 セリウム(IV)ーヨウ素反応に対するクロムの抑制作用と試薬の添加順序

空試験溶液及びクロム溶液について、2.2の定量操作において種々の反応時間での吸光度を測定した。得られた結果をFig. 1(○, ●)に示す。反応の進行につれて遊離ヨウ素濃度は減少するので、吸光度は低下する。反応は初期において急速に進行し、後かなりゆっくりと進行する。クロムが共存すると、その抑制作用により反応の初期における速度は低下し、各反応時間での吸光度は高くなる。両者の吸光度差Δ(Abs) (定量感度)は反応時間の経過とともに変化する。図に示した反応条件では反応時間としては10分が定量感度が高く適当である。

試薬の添加順序を変えて、ヨウ化物イオンを先に加えておき、セリウム(IV)溶液を添加することによって反応を開始させると(△, ▲)、クロムの抑制効果が減少し、速度曲線は低くなった。しかし、空試験溶液においては測定値にほとんど変化がなかったため、セリウム(IV)溶液

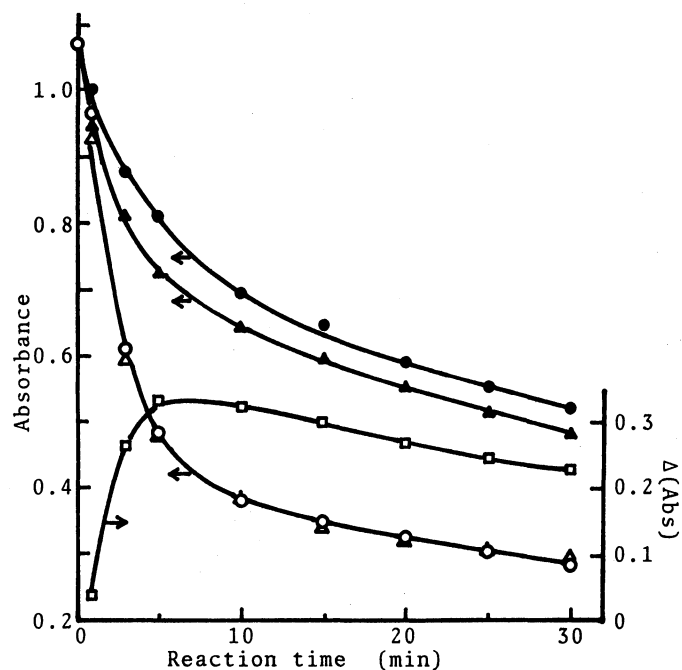


Fig. 1. Absorbance vs time curves for the cerium (IV)-iodine reaction. (\circ , \triangle) Blank; (\bullet , \blacktriangle) 4.0 mg l^{-1} chromium; (\square) $\Delta(\text{Abs})$ (the difference between \bullet and \circ). The reactions were initiated by adding iodide (\circ , \bullet) and by adding cerium (IV) (\triangle , \blacktriangle). Conditions: $7.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ iodide; $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ cerium (IV); 1.34 M nitric acid; 0.17 M sulfate; 15°C

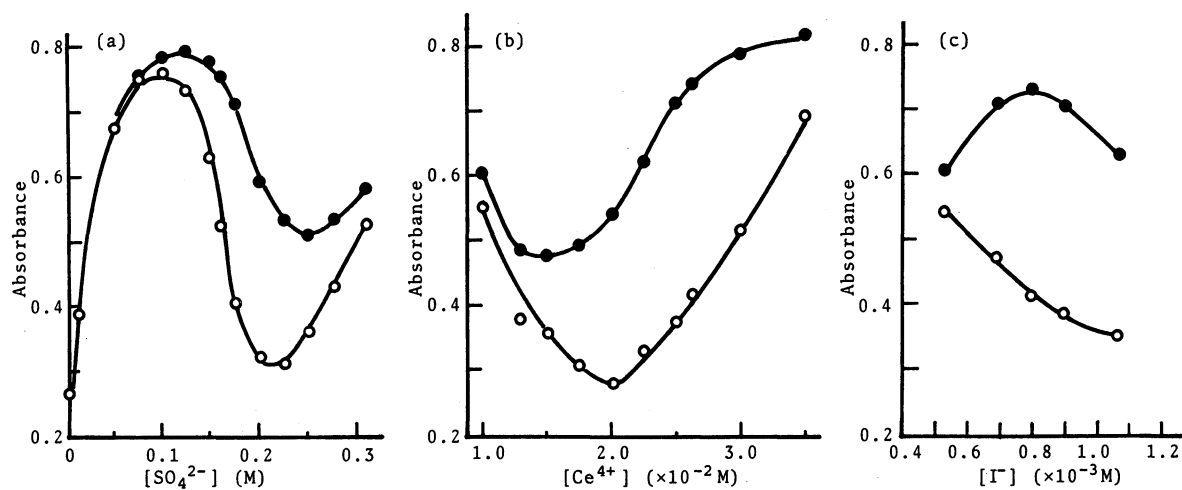


Fig. 2. Effect of (a) sulfate concentration, (b) cerium (IV) concentration and (c) iodide concentration.

All symbols and conditions (except for the condition indicated on abscissa) as in Fig. 1. Reaction time 10 min in all cases.

の添加によって反応を開始させると、定量感が低下する。

3.2 反応条件の検討

反応温度の影響を5–30℃の範囲について検討した。温度の上昇とともに反応速度は増大するが、反応時間10分での Δ (Abs) は5–15℃の範囲でほぼ同様な値となったので、温度調節の容易さを考慮して15℃とした。

Fig. 2には各試薬濃度の影響を示した。硫酸イオン濃度は本法の定量感度に大きく影響する。硝酸セリウム(IV) アンモニウム溶液を用い、硫酸カリウム溶液によって、硫酸イオン濃度を調節して、その影響を検討した。クロムが抑制作用を示すためには0.1M以上の硫酸イオンの共存が必要であり、0.17M付近で定量感度 $[\Delta$ (Abs)] は最も大きくなった。

セリウム(IV)濃度を大きくすると、定量感度は次第に高くなり、その後再び低くなる。0.025M付近が最も高い。ヨウ化物イオンの濃度変化についても、定量感度は同様に変化し 8×10^{-4} M付近で最も高くなった。

3.3 検量線と再現性

以上の検討結果に基づいて、定量操作を2.2のように定めた。種々の濃度のクロム標準溶液を用いて測定した結果をFig. 3に示す。本法によって $0.1\text{--}0.4\text{mg l}^{-1}$ のクロムの定量ができる。 1.0mg l^{-1} での10回繰り返し実験における相対標準偏差は7.2%であった。またクロム(III)の標準溶液による検量線はクロム(VI)のそれによる検量線とよく一致したので、本法はそれらの含量が定量できる。

3.4 共存イオンの影響

本法に対する共存イオンの影響を調べるため、 1.0mg l^{-1} のクロムに種々のイオンを共存させ、2.2の定量操作によって測定した。 NO_3^- は 6 g l^{-1} 、 Na^+ 、 NH_4^+ は 2 g l^{-1} 、 ClO_4^- は 1 g l^{-1} 、 K^+ は 400mg l^{-1} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mo(VI) 、 W(VI) 、 SO_4^{2-} は 100mg l^{-1} 、 F^- 、 NO_2^- は 10mg l^{-1} 、 Mn^{2+} は 1mg l^{-1} 共存しても妨害しない。 Cl^- 、 V(V) は 1mg l^{-1} で正の妨害を示し、 1.0mg l^{-1} のクロム溶液におけるクロムの定量値はそれぞれ1.4および 1.3mg l^{-1} となった。 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Br^- は 1mg l^{-1} で負の妨害を示し、

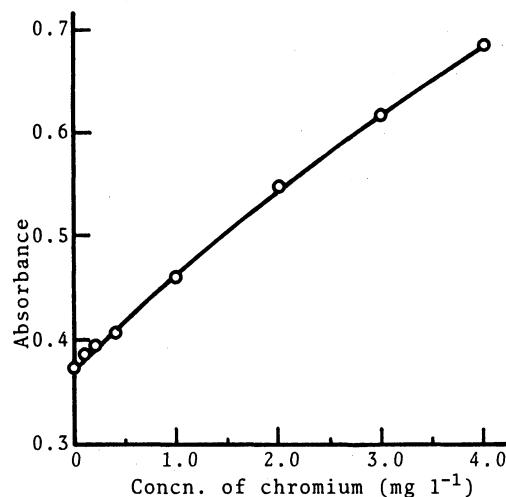


Fig. 3. Calibration graph by recommended procedure. Reaction time 10 min. Other conditions as in Fig. 1.

1.0mg l^{-1} クロムに対する定量値はそれぞれ0.7, 0.6および0.7mg l^{-1} となった。

文 献

- 1) T. P. Hadjiioannou: *Talanta*, **15**, 535 (1968).
- 2) 藤永太郎, 高松武次郎: 日化, **91**, 1159 (1970).
- 3) B. M. Kneebone, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **47**, 595 (1975).
- 4) N. Yonehara, S. Utsumi, I. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1887 (1965).
- 5) 米原範伸, 富安卓滋, 坂元隼雄: 鹿児島大学理学部紀要 (数学・物理学・化学), **21**, 69 (1988).