

微量金属の吸光光度法に依る定量分析

—— 第一報水銀法食塩電解液中のマンガンの定量法 ——

井 本 博

§1 緒 言

水銀法による電解苛性ソーダの製造に於て主原料とする処の飽和鹹水中にはマンガン、クローム、バナジウム等が混在しているが、これらの重金属は特別に精製を行わないと徐々に蓄積して電流効率を低下させ、或は不慮の事故を惹起する原因となるのでこの点に就ては特別の考慮を払わねばならない。このためこれら重金属のうち先ずマンガンの迅速、正確な定量法を確立するため実験した。

§2 定量法要旨

- 一応精製された飽和鹹水中のマンガンは極微量であるためこれを濃縮した。
- 濃縮操作は試料液に第二鉄液を予め加え、過酸化水素の共存下でアンモニア水を滴下すると水酸化第二鉄の沈澱を生じ、これと共にマンガンも共沈するから、これを濾別すれば多量の食塩とマンガンが分離出来、濃縮した事になる。
- マンガンを含むした鉄の沈澱を洗滌後、硝酸、磷酸の混合液で溶解し、酸化剤（過ヨウ素酸カリ）で酸化すると次式の如く

$$2\text{Mn}^{++} + 5\text{IO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$$
 過マンガン酸カリと全く同様の色調を呈す（この際添加鉄に依る呈色妨害作用は磷酸の存在でマスクされている）
- この色調の強さは或る範囲内でマンガン濃度に比例するからマンガン標準溶液を同様に操作して得た色調と光電分光光度計を用いて比色定量する。

§3 基礎実験

1. 主な調製試薬及び使用機器

イ) マンガン標準溶液

一級試薬（和光純薬） $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を再結晶した後約 600°C に熱して結晶水を除き、その 0.2751g を精秤して硫酸々性にしてから水で 1l にうすめた、この 1ml （ $=100\gamma\text{Mn}$ ）を 10 倍にうすめたものを常時使用液とした。

ロ) 共沈剤溶液

ピアノ線（メルク製） 1.000g を HNO_3 （ $1:1$ ） 40ml に溶解し濃硝酸を加えて酸化し水で 1l にうすめ

た。この溶液中のマンガンはこれを除去せず後述の通り定量して $3.9\gamma/\text{ml}$ Mn なる事を確めた。

ハ) 酸化剤溶液

KIO_4 （和光純薬） 20g を熱 HNO_3 （ $1:1$ ） 200ml に溶解し、これに 85% H_3PO_4 （比重 $=1.38$ ） 400ml を加えて室温に冷却後水で 1l にうすめ褐色ビンに貯えた、但し長期間の保存は香しくない。

ニ) 硝酸—磷酸混合液（吸光度測定用基準液）

HNO_3 （比重 $=1.38$ ） 50ml 及び 85% H_3PO_4 200ml を水で 500ml にうすめた。

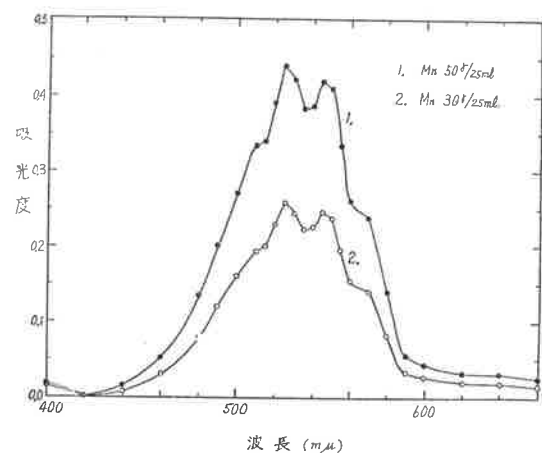
ホ) 島津製QB-50型光電分光光度計

50mm 長吸尿管（容量約 25ml ）

2. 吸収曲線

Mn を MnO_4^- に酸化した際この色調の最大吸収波長を知るため次の実験を行った。

マンガン標準溶液を用いて夫々 30γ 、 50γ を 25ml メスフラスコにとり、これに酸化剤溶液 10ml を加え約 20ml に水でうすめてから沸騰水中に 10 分間浸漬して加熱発色せしめ、これを流水で冷却後標線までうすめよく混合してから直ちに HNO_3 - H_3PO_4 混合液を基準液として $400\sim 640\text{m}\mu$ の波長範囲でその吸光度を測定した。この結果は第1図の通りで $525\text{m}\mu$ 、 $545\text{m}\mu$ に最大吸収があり、又 H_3PO_4 の存在に於ても、 Fe 、 V 等は $440\text{m}\mu$ 、 $545\text{m}\mu$ で夫々若干の吸収を示し $575\text{m}\mu$ を測定波長とする報文¹⁾もあるので 525 、 545 、 $575\text{m}\mu$ で種々実験し結論として $525\text{m}\mu$ を測定波長に選定した。



第1図 吸収曲線

3. 検量線

マンガン濃度と発色強度との関係を調べるためマン

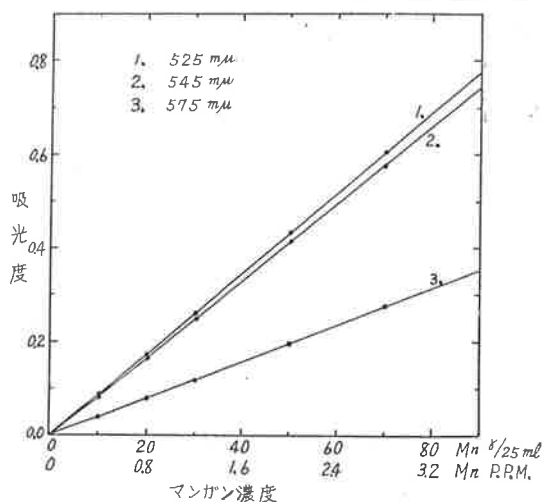
ガン標準溶液を用いて夫々 10, 20, 30, 50, 70, 90 γ の Mn を 25ml メスフラスコにとり以下吸収曲線測定の場合と同様に操作して、各液の吸光度を夫々 525, 545, 575 $m\mu$ で測定した。この結果は第 1 表, 第 2 図の通りで何れの波長も 50mm セルを用いた場合検量線は原点を通る直線関係が成立する。同時に共沈剤溶液 5ml (Fe 5mg), 10ml (Fe 10mg) を夫々別の 25ml メスフラスコにとり上記と同様に操作して共沈剤溶液中の Mn を第 2 図の検量線から定量した。第 1 表中の実験 No. 7, 8 がこの結果で 3.9 γ /ml Mn なる事を確めた。

第 1 表 マンガン濃度と吸光度との関係

実験 No.	マンガン採取量	共沈剤採取量	吸 光 度		
			525 $m\mu$	545 $m\mu$	575 $m\mu$
1	10 γ	—	0.085	0.081	0.041
2	20	—	0.175	0.168	0.081
3	30	—	0.260	0.250	0.117
4	50	—	0.433	0.415	0.193
5	70	—	0.604	0.575	0.275
6	90	—	0.777	0.745	0.352
7	—	5ml	0.168	0.162	0.076
8	—	10	0.336	0.322	0.152

第 2 表 波長別による感度比較

マンガン採取 P.P.M.	Mn P.P.M. / (吸光度 $\times 10^3$)		
	525 $m\mu$	545 $m\mu$	575 $m\mu$
0.4	4.71×10^{-3}	4.94×10^{-3}	9.76×10^{-3}
0.8	4.57 //	4.76 //	9.88 //
1.2	4.62 //	4.80 //	10.26 //
2.0	4.62 //	4.82 //	10.36 //
2.8	4.64 //	4.87 //	10.18 //
3.6	4.63 //	4.83 //	10.23 //
平均	4.63 //	4.84 //	10.11 //

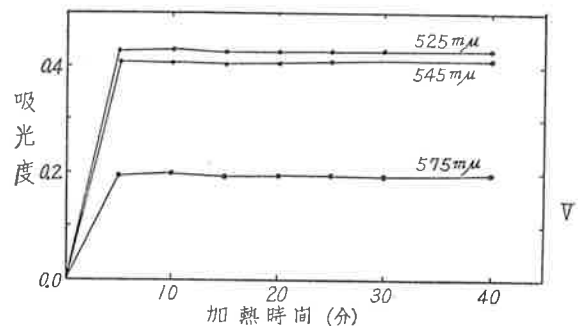


第 2 図 検 量 線

これら各波長の感度は第 2 図の検量線の傾斜から明らかにその差が認められるが E. B. Sandell²⁾の方法で各波長の感度を比較すると第 2 表の通りで 525 $m\mu$ で吸光度を測定した際最高の感度を示す事が分る。

4. 完全発色に要する加熱時間

KIO_4 による Mn の酸化方法は Mn が微量の時は発色の完了にかなりの時間を要し、その発色完了の判定を困難にすると言われる³⁾のでこれを調べた。マンガン標準溶液の一定量 (50 γ Mn) を 25ml メスフラスコに採り、これに酸化剤溶液 10ml を加えてから約 95°C の湿水中に浸漬時間を夫々変えて発色させ、以下吸収曲線測定と同様に操作して各液の吸光度を測定した。この結果は第 3 図の通りで 10 分間加熱後は何れも同じ吸光度を示し完全発色に到達したと思われる。又この色調は直射光をさけた場合長期間安定な事を認めた。



第 3 図 加 熱 時 間

5. 酸化剤の選定及び添加量

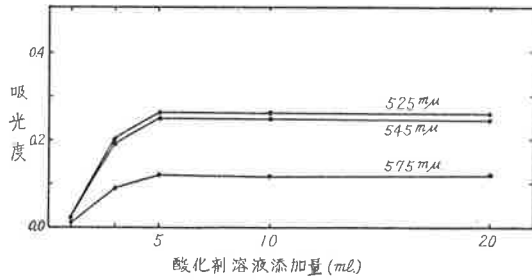
Mn を MnO_4^- として比色定量する際の酸化剤としては KIO_4 の外に過酸化銀⁴⁾, 過酸化鉛, 蒼鉛酸ソーダ, 過硫酸アンモン等種々使用されているが夫々一長一短がある。筆者が KIO_4 を酸化剤として用いた理由は

- 1) 比較的純品が得られる事
- 2) 得られた色調の安定度がよく、過剰を除去する必要がない事
- 3) 試料中に多量に共存する Cl^- のため過酸銀使用の際はこれの皆無を必要とするが、この点 KIO_4 は Cl^- の多少の存在はかまわないことり等である。

また KIO_4 を酸化剤として用いた Mn の比色定量の際はこれを粉末のまま加えているが、本法では $HNO_3-H_3PO_4$ 混合液中に溶解し、沈澱の溶解、酸化剤の添加を同時に行って操作の迅速性を促進させた。

次に KIO_4 の添加量を調べた。マンガン標準溶液を用いて Mn の一定量 (30 γ Mn) を 25ml メスフラスコに採りこれに酸化剤溶液を種々変えて添加し以下前記同様に発色せしめ各液の吸光度を測定した。この結果は第 4 図の通りで酸化剤溶液 5 ml 添加で充分最高

発色を示すが Mn と共沈した Fe(OH)₃ の沈澱を溶解するため、また全液量を 25 ml にするため酸化剤の添加量は 10 ml が妥当と思う。



第4図 酸化剤添加量

6. マンガンの完全共沈に必要な条件及び共沈剤の添加量

微量物を主成分及び妨害成分より分離する場合に適切な共沈剤或は補集剤(担体)を用いると不完全沈澱及び極微量を取扱うことの困難が避けられ微量物の濃縮に効果がある事はしばしば報告されている。共沈剤として用いる物質は少量で充分な程度に不溶性であり、粒状又は結晶性沈澱となるものよりも膠状沈澱を生成するものが適当であるが共沈剤を有効ならしめる

には沈澱の生成速度、放置時間、温度等が問題となる。依ってこれらの点に就て実験した。

微量のマンガンを多量の食塩から分離するには酸性溶液で第二鉄塩溶液を加えアンモニア水の添加で徐々に中和し水酸化第二鉄と共に共沈せしめるのが普通の方法であるのでこれを採用した。当社のア法苛性ソーダ中の Mn の定量の際も矢張り Fe⁺⁺⁺ と共沈せしめるが、この場合は苛性ソーダ中に初めから含まれている Fe, Al を利用して別に Fe⁺⁺⁺ を添加していない。共沈剤は過剰に加えるに越した事はないが、あまり過剰すぎると沈澱の濾過、溶解に不便であり又比色定量に際して妨害作用を起す。依って先ず Mn の完全共沈に必要な Fe⁺⁺⁺ 添加量を調べた。

即ちマンガン標準溶液の一定量 (30γMn) を含む約 300g/l の食塩溶液 (Mn 不含) 100 ml 中に共沈剤溶液を量を変えて加え、アンモニア水で共沈せしめ Mn を再定量した。この結果は第4表の通りで Fe⁺⁺⁺ として 5 mg 添加で充分満足な結果が得られた。又測定波長も 575 mμ に於て誤差が少ない事はこの波長が感度は劣るが Fe⁺⁺⁺ の吸収がない証拠と推察される。

第4表 共沈剤添加量

実験 No.	マンガン採取量	共沈剤添加量 (Fe ⁺⁺⁺ として)	マンガン定量値					
			525 mμ		545 mμ		575 mμ	
			定量値	誤差	定量値	誤差	定量値	誤差
1*	30γ	3mg	27.0γ	-10.0%	27.5γ	-8.3%	28.3γ	-5.7%
2	//	//	28.3	-5.7	28.3	-5.7	30.0	0
3*	//	5	25.8	-14.0	25.8	-14.0	28.0	-6.7
4	//	//	29.5	-1.7	29.8	-0.7	30.0	0
5*	//	10	23.8	-20.7	23.7	-21.0	26.8	-10.7
6	//	//	29.5	-1.7	29.5	-1.7	29.5	-1.7

第4表 (*印以外) の様な満足な結果を得るまでに種々実験し次の様な完全共沈のための諸条件を知り得た。

1) Mn はその性質上酸化剤の共存に於て一層定量的に沈澱する。このため 30% H₂O₂ の 10 滴を添加した。

2) 中和剤としては 3N-NH₄OH を用いた。これの添加量は中和後僅か過剰に加える様にしないと解膠作用を起こして沈澱の生成が不完全になる。

3) 沈澱の生成温度は 90°C 前後で行い、沈澱が凝集するまで砂浴上に放置し直ちに濾過した、沈澱熟成の必要はない。

4) 濾過操作は東洋濾紙 No. 5A で行い、又沈澱の洗滌には 1% NH₄OH の如き電解質を使用し、熱水は解膠作用を起し易いから避けた。

5) 沈澱溶解の際酸化剤溶液 10ml をピペットで濾紙上に注ぎ溶解液を 100ml ビーカーにとり熱水で充分濾紙を洗滌して全量を約 30 ml 位にしてから砂浴上で加熱を兼ねて約 20 ml に濃縮し冷後 25 ml メスフラスコにうつし標線までうすめて測定した。然るに溶解液を直接 25 ml メスフラスコにとり 10 ml 位の熱水で洗滌しただけでは洗滌不充分のため低値になる。第4表中 *印はこの場合のデータである。

7. 再現性と精度

本法の再現精度を知るため飽和鹹水 (Mn 不含) に Mn の一定量 (30γ Mn) を加えた同一合成試料を 6 個作り前記の通り Fe⁺⁺⁺ 5mg を用いて共沈し各波長に於ける吸光度を測定し、これを検量線に適應して再定量した。この結果は第5表の通りで範囲、平均偏差、標準偏差等を表示した。

第5表 各波長に於ける再現精度

	525 m μ			545 m μ			575 m μ		
	測定した吸光度	吸光度からの偏差	検量線から求めた Mn	測定した吸光度	吸光度からの偏差	検量線から求めた Mn	測定した吸光度	吸光度からの偏差	検量線から求めた Mn
	0.266	0.005	30.6 γ	0.254	0.004	30.4 γ	0.118	0.001	30.2 γ
	0.266	0.005	30.6	0.254	0.004	30.4	0.118	0.001	30.2
	0.262	0.001	30.1	0.251	0.001	30.0	0.117	0.000	30.0
	0.255	0.006	29.3	0.241	0.009	29.0	0.117	0.000	30.0
	0.258	0.003	29.7	0.250	0.000	30.0	0.114	0.003	29.2
	0.259	0.002	29.8	0.251	0.001	30.0	0.117	0.000	30.0
	測定吸光度	Mn 定量値		測定吸光度	Mn 定量値		測定吸光度	Mn 定量値	
範 囲	0.011	1.3		0.013	1.4		0.004	1.0	
平 均	0.261	30.0		0.250	30.0		0.117	29.9	
平均偏差	0.004	0.42		0.003	0.30		0.001	0.27	
標準偏差	0.004	0.47		0.003	0.47		0.001	0.34	

§4 定量操作法

以上の基礎実験を基にして次の定量法を暫定した。

1. 試料中に Mn として約 50 γ 前後含む様 500~1000ml の試料をメスシリンダーで 1~2l ビーカーに採取する。

2. 精製工程をへたアルカリ性の試料の場合はこれに HCl (1:1) を加えて微酸性となし遊離塩素を除去するため加熱する。電槽を出た液は酸性であるためそのまま加熱する。

3. これに特級 NH₄Cl 約 5g, 共沈剤溶液 5.0ml を加え更に 30% H₂O₂ 10滴を加えて再び加熱する。

4. 暫らく煮沸してから 3N-NH₄OH で中和し, 更にわずかに過剰に加えて静かに加熱して過剰の NH₄OH を除去する。

5. Fe(OH)₃ の沈澱が凝集するまで砂浴上に放置し東洋濾紙 No. 5A で濾過し, 1% NH₄OH で Cl⁻ の反応が殆ど無くなるまで洗滌する。

6. 濾紙上の沈澱に酸化剤溶液 10ml をピペットで注ぎ溶解させ, これを 100ml ビーカーにとり尚熱水で全量が約 30ml になるまで濾紙を洗滌する。

7. これを砂浴上で約 20ml まで加熱濃縮し, 流水で室温に冷却してから 25ml メスフラスコにうつし標線までうすめよく混合し, 525m μ , 50-mm セルでその吸光度を測定する。基準液は HNO₃-H₃-H₃PO₄ 混合液 10ml を 25ml メスフラスコにとり, 標線まで水でうすめたものを用う。

8. 検量線から Mn の γ 量を求め更に用いた共沈剤溶液中の Mn γ 量を差引き Mn γ/l として算出する。

(註) 分析所要時間

操 作	所要時間 (分)
試 料 採 取	5
沈 澱 生 成	30
熟 成 時 間	10
濾 過, 洗 滌	40
溶 解, 発 色	30
吸 光 度 測 定	5
計 算	1
計	約 2 時 間

§5 結 語

水銀法食塩電解液中の微量重金属を定量するにあたり, 先ず初めにマンガンの定量法を確立するため種々実験して大体満足な結果を得た。本法は今後塩料塩, 石灰乳等にも応用する予定であるため改良すべき点が生ずるかも知れないので多くの定量実験を通じて更に完璧なものにしたい。引続いてクローム, パナジンの定量に着手する予定である。

引用文献

- 1) 加藤剛志: 分析化学, 4, 174 (1955)
- 2) E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 2nd Ed., p. 49 (1953)
- 3) 西村雅吉: 分析化学, 1, 13 (1952)
- 4) Y. Murakami: Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 157 (1949)

其の他

田中元治: 日化誌, 72, 29 (1951)

M. D. Cooper: Anal. Chem., 25, 411(1953)