

## 微量金属の吸光光度法による定量分析 (第5報)

## 水銀法食塩電解用塩水中のバナジンの定量法

高 木 利 治  
井 本 博

## Spectrophotometric Determination of Traces of Metals [5]

## Determination of Vanadium in Brine

Toshiharu Takagi  
Hiroshi Imoto

Preceding report [1] [3] dealt with the analysis of Mn and Cr in brine, which have influence on the chlorine-caustic electrolysis by the mercury cell process. In the present report there was described a method for the determination of V in brine as follows; V in the sample was concentrated as  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in the presence of  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$ . After filtration, the precipitate which containing  $\text{Fe}^{+++}$  was dissolved with dil.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and then phosphotungstovanadate complex was formed with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Absorbancy of yellow color was measured with a photometer at  $450 \text{ m}\mu$  using a 5cm cell.

In the above description, we were especially experimented at the presence of  $\text{Fe}^{+++}$ , but no error was noticed in the result.

## 1. まえがき

水銀法食塩電解用塩水中の微量不純物のうちマンガン<sup>1)</sup>, クロム<sup>2)</sup>の定量法についてはすでに報告したが, バナジンはクロムとよく類似しており, これの食塩電解におよぼす影響については別に研究されている。すなわちバナジンとして  $0.1 \text{ mg/l}$  以上では, 最初水素ガスの発生なしに電流効率の低下, pHの上昇が認められ,  $0.3 \sim 0.4 \text{ mg/l}$  以上では水素ガスの発生が増大してくるといふ<sup>3)</sup>。このようにバナジンの食塩電解に対する影響は極めて敏感であるから, これの迅速な定量法が必要となり, このため筆者らはこれの定量法を検討した結果, リンタングステン酸法を採用して実験し満足すべき結果をえたので報告する。

## 2. 実 験

## 〔1〕 調製試薬および使用機器

## (1) 標準バナジン溶液

関東化学製特級品メタバナジン酸アンモン  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  の  $0.2296 \text{ g}$  を  $4 \text{ N}$  硫酸  $25 \text{ ml}$  に加温して溶解し, 冷後水で全量を  $1 \text{ l}$  にうすめた。この溶液の  $1 \text{ ml}$  は  $100\gamma$  の  $\text{V}(\text{v})$  を含有するが, 念のため本液  $100 \text{ ml}$  を採り, 常法<sup>4)</sup>により  $\text{N}/50$  過マンガン酸カリ溶液で滴定して標定した。常時使用液はこれを  $10$  倍にうすめたものを使用した。

## (2) タングステン酸ナトリウム溶液

和光純薬製一級品タングステン酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $52 \text{ g}$  を水に溶解して  $500 \text{ ml}$  とし, ろ過して用いた。この液の濃度は  $0.314$  モルである。

## (3) リン酸溶液

和光純薬製一級品リン酸 (85%)  $361 \text{ g}$  を水に溶解して全量を  $500 \text{ ml}$  にうすめた。この液の濃度は  $6.25$  モルである。

## (4) 第二鉄塩溶液

関東化学製最純鉄明ばん  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   $17.2674 \text{ g}$  を水に溶解後, 濃硫酸約  $5 \text{ ml}$  を加え, 全量を水で  $1 \text{ l}$  にうすめた。この液は  $1 \text{ ml}$  中に  $2 \text{ mg}$  の  $\text{Fe}$  を含む。

## (5) 硫酸溶液

和光純薬製特級硫酸 (95%)  $70 \text{ ml}$  を水に溶解して  $1 \text{ l}$  にうすめた。この液の濃度は  $2.5 \text{ N}$  である。

## (6) 吸光度測定

島津製 QB—50 型光電分光光度計,  $50\text{—mm}$  長吸収管

## 〔2〕 実験操作

以下の諸実験はすべて次のように操作した。

標準バナジン溶液の一定量を  $25 \text{ ml}$  メスフラスコに採り, 第二鉄塩溶液, 硫酸溶液, リン酸溶液, タングステン酸ナトリウム溶液の各液をそれぞれ一定量加え, 煮沸水中に浸せきして発色せしめ, 流水で冷却後標線まで水でうすめてよくふり,  $50\text{—mm}$  長吸収管に

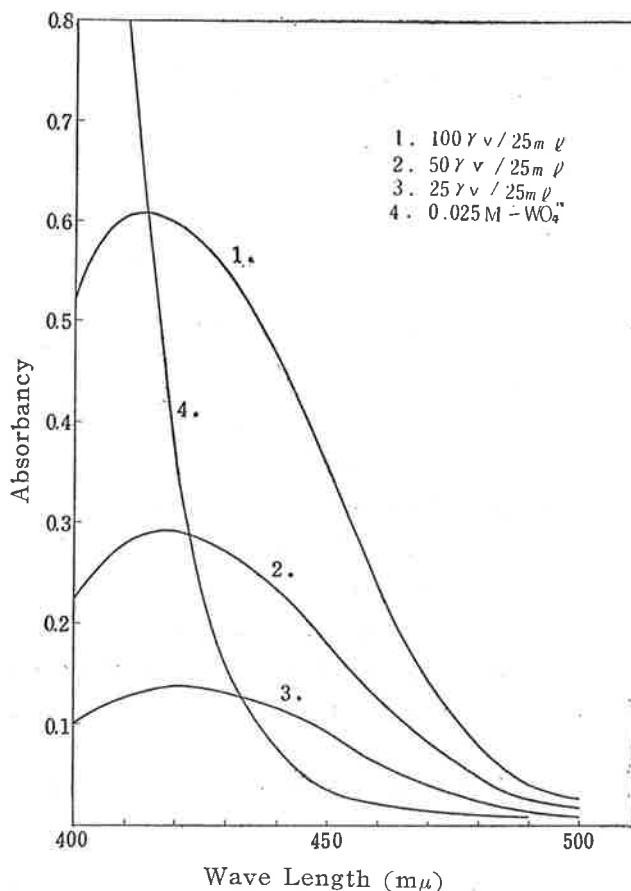


Fig. 1 Absorption Spectrum for Phosphovanadotungstic Complex in the Presence of Iron (III)

うつし吸光度を測定した。基準液は標準溶液を加えない以外は上記と全く同じ組成のものを用いた。

### 〔3〕 吸収スペクトルおよび測定波長の選定

鉄共存の黄色リンバナドタングステン酸溶液お

よびタングステン酸塩溶液の吸収スペクトルは Fig. 1 の通りで約420 mμ に吸収極大があるが、次の理由により測定波長は440 mμ, 450 mμ を一応選定した。

タングステン酸塩溶液は420 mμ 以下の短波長では著しい吸収を示し、400 mμ 以下では特にその吸光度は2.00, またはこれ以上となり、測定不可能となる。このためタングステン酸塩溶液の添加量は n.nml まで正確に加えないと、420 mμ 附近では吸光度測定値に再現性がない。このため比較的これらの吸収の少ない440, 450 mμ を測定波長とした。

### 〔4〕 添加試薬の最適濃度

リンタングステン酸法は酸性のバナジン(5価)溶液にリン酸, タングステン酸ナトリウムを添加したとき生ずる黄色の色調を比色するのであるから, 溶液中のこれら各試薬の濃度は色調に大きく影響し, 黄色が最も強いのはリン酸に対するタングステン酸ナトリウムのモル比が3:1~20:1とされ, またタングステン酸ナトリウムの濃度は0.01~0.1 モルが推奨されている<sup>5)</sup>。このため本実験では最終溶液中のこれら各試薬の濃度はそれぞれ0.5, 0.025 モル (モル比で20:1) に限定した。

次に酸性度は鉄の共存下では不含の場合よりも色調に影響し, 実験の結果は Table.1 のごとく硫酸酸性で0.5N のとき最高色調を呈した。(測定値は各波長における吸光度)

Table 1 Effect of Acidity

Exp.No	Std. v Taken. (γ)	Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N)	No Fe(III)		Fe(III) 5mg	
			440mμ	450mμ	440mμ	450mμ
1	50	—	0.215	0.160	0.173	0.131
2	50	0.20	0.218	0.166	0.193	0.143
3	50	0.40	0.222	0.169	0.195	0.148
4	50	0.50	0.222	0.168	0.223	0.162
5	50	0.61	0.223	0.170	0.204	0.155
6	50	0.81	0.222	0.168	0.215	0.161
7	50	1.01	0.218	0.164	0.218	0.162

次にタングステン酸ナトリウムの添加量はすでに述べたように, これが吸光度におよぼす影響は大きく, Table.2 のように添加量で±0.1 ml の誤差 (最終溶

液25 ml 中のタングステン酸ナトリウム濃度で±0.001 モル) は410 mμ では大きく影響し, 440, 450 ではほとんど影響がない。

Table 2 Effect of Amounts of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 

Exp.No	Std.V Taken. ( $\gamma$ )	Added $\text{Na}_2\text{WO}_4$		Absorbancy		
		ml	Conc.	410m $\mu$	440m $\mu$	450m $\mu$
1	50	1.9	0.024M	0.248	0.205	0.156
2	50	2.0	0.025	0.345	0.206	0.156
3	50	2.1	0.026	0.325	0.206	0.156

## 〔5〕 検量線

鉄 10 mg 共存下におけるバナジンと吸光度との関係をプロットした結果は Fig.2 の通りで、440, 450 m $\mu$  いづれも直線になった。この直線関係は更に高濃度まで成立するが、試料中のバナジンは微量のため、この程度の検量線で十分定量に役立つようである。

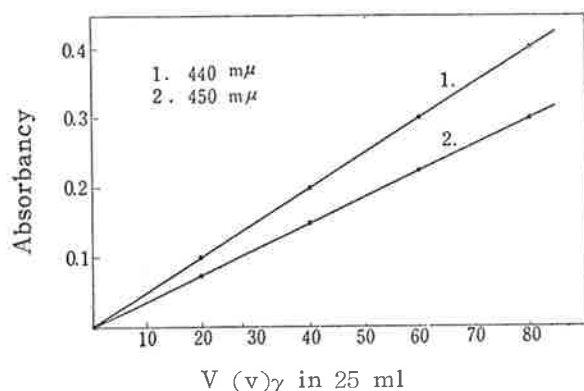


Fig.2 Calibration Curves

## 〔6〕 妨害イオン

リンタングステン酸におよぼす他イオンの影響についてはすでに詳述されている<sup>5)</sup>ので、ここでは水銀法食塩電解液中にバナジンと共存すると思われるものについて考察した。

- (1) マンガンは 1 mg 以上共存すると一部が  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と共に沈殿し、空気によって 3 価の状態に酸化される。これはリン酸を加える最後の操作でピンク色に着色した manganic phosphate になり、またこれにタングステン酸ナトリウムを添加すると更に強色になり、吸光度測定に大きな誤差を生ずるといふ<sup>6)</sup>。しかし今まで試料中のマンガンは定量した結果は妨害量以下であり、またマンガンは manganate として存在する可能が強いののでこの妨害作用は無視しうる。
- (2) クロム (6 価) のようにイオン自身が着色したものもリンタングステン酸の呈色に影響するが、前報<sup>2)</sup>のように電解液中に 6 価の状態が存在する限り鉄と共沈することはないと思う。
- (3) 鉄 (3 価) は 10 mg 以上共存すると大きな誤

差を生ずるが、記述したように検量線作製の際も鉄を添加して、この妨害作用をなくした。また 440, 450 m $\mu$  の波長では鉄の吸収は無視しうる。

## 〔7〕 完全共沈条件の検討

5 価のバナジンは塩化アンモンの飽和共存下でアンモニアルカリ性になるとバナジン酸アンモンとして沈殿してくるが、この際これに鉄 (3 価) を加えると吸着共沈は一層完全に行われるものである。蒸溜水、飽和食塩水に一定量の標準バナジン溶液を加えてこれを鉄で捕集し、ろ別してから今までの基礎実験を基にして発色せしめ、Fig.2 の検量線から再定量して完全共沈のための諸条件を検討した。この結果次のようなことがわかった。

- (1) 完全共沈のため 30% オキシフル 10 滴位加える例が多いが、これの添加はかえって完全共沈を妨害した。
- (2) 共沈剤はアルミニウムよりも鉄の方がよく、これの添加量は 10 mg 位が妥当である。
- (3) 2 価の鉄は 4 価のバナジンを 5 価に酸化する能力がなく、また呈色に悪影響する。
- (4) 塩化アンモンの添加量は鉄を併用するときは 5 g 位がよく、飽和する必要はない。
- (5) アンモニヤでバナジン、鉄を沈殿せしめる際の pH は 6~7 が推奨されているので指示薬は B.T.B. を用いた。
- (6) 測定波長は 440 m $\mu$  よりも 450 m $\mu$  の方が再定量率がよい。

## 〔8〕 定量操作法

- (1) 試料中にバナジンとして 20 $\gamma$  以上含有するように試料の適当量を採取し、塩酸 (1:1) を加えて微酸性となし、しばらく静かに煮沸して遊離塩素などを追い出す。
- (2) これに 20% 塩化アンモン約 25 ml, 第二鉄塩溶液 5 ml をそれぞれ加えて再び加熱し、アンモニヤ (1:1) で中和する。この際指示薬は B.T.B. を用い青色を呈した時を終点とする。
- (3) 沈殿した水酸化鉄が沈降したら直ちに定性濾紙でろ過し、沈殿は微温水で洗浄する。

- (4) ろ紙上の沈殿に温 2.5 N 硫酸 5 ml を注いで溶解し、更に6.25モルリン酸 2.0 ml を注ぎろ紙を少量の温水で洗浄して溶解液、洗浄液を 25 ml メスフラスコにうつす。
- (5) これに 3.14 モルタングステン酸ナトリウム溶液 2.0 ml を出来るだけ正確に加え、直ちに煮沸水中に 5 分間浸せきして完全に発色せしめ、流水で冷却後標線まで水でうすめよく混合する。
- (6) タングステン酸ナトリウム溶液を添加してから、10分後にこの液の吸光度を 450 m $\mu$  (50mm長吸収管) で測定し、あらかじめ作製した検量線からバナジン量を算出する。

### 3. むすび

水銀法食塩電解液中の微量のバナジンを定量するためリンタングステン酸を用いて実験し、またこれを日

常の作業分析に適応させ生産工程管理の一助とした。バナジンが試料中に混入する原因としては原料塩、陽極黒鉛なぞが考えられるが、原料塩の場合は本法を適用することが出来、また黒鉛は現在の水銀法に使用のものは精製されており、この分析法はポーラログラフイー<sup>6)</sup>でも追試した。

### 引用文献

- 1) 井本博：東洋曹達研究報告, 1, 82 (1957).
- 2) 井本博：東洋曹達研究報告, 1, 153 (1957).
- 3) 吉沢四郎：ソーダと塩素, 5, 283 (1954).
- 4) 加藤虎郎：“標準定量分析法” P.857 (昭和17年).
- 5) E.R. Wright; Ind. Eng. Chem., Anal Ed., 9, 251 (1937).
- 6) 長手, 飯島, 鮫島：ソーダと塩素 6, 172 (1955).