

溶媒抽出によるクロームの定量

戸 村 吉 治
本 村 昭 治
秋 本 裕 寿

The Determination of Chromium by a Solvent Extraction Method.

Yoshiji Tomura
Shoji Motomura
Hirohisa Akimoto

The colorimetric determination of chromium with Diphenyl Carbazid after oxidation to chromate is the most sensitive method. But this method is interfered with Iron, Copper and Vanadium, so a simple and rapid determination of chromium in the presence of interfering ions was studied by solvent extraction method using Methyl iso Buthyl Ketone (MIBK).

The chromate is extracted with MIBK from a solution M with respect to hydro chloric acid at a temperature of $<20^{\circ}\text{C}$. The chromate is then extracted from the MIBK layer by two successive water wash and is determined colorimetrically with Diphenyl Carbazid.

1. ま え が き

Cr(VI)の定量はジフェニールカルバジッドによる比色法が一般的であり妨害イオンが少なく感度が良いので広く応用されている。

しかしながらFe(III), Cu(II), V(V)はこの分析の妨害となり特にV(V)の影響は大きいようである。これら元素の妨害の程度を観察し Cr を抽出分離して定量する方法を検討した。

その結果は良好であり精度迅速性においても十分満足できる。

磷酸工程液のように多量の妨害イオンを含む試料には本法は特に有効と思われる。

2. 試薬および装置

〔試薬〕

(1) 0.5%ジフェニールカルバジッド溶液 (0.5g のジフェニールカルバジッドを 50ml のアセトンに溶解し純

水で 100ml に希釈する.)

(2) メチルイソブチルケトン (IN-HCl と振って飽和させる.)

(3) 2N-H₂SO₄ 1 : 3 H₂SO₄

(4) IN-HCl 6 N-HCl

(5) Cr(VI), Cr(III) 各標準溶液 (重クローム酸カリ使用)

〔装置〕

(1) 分光光度計 QB-50型 (島津製)

(2) シェーカー

3. 実 験

〔1〕 Cr(VI) 発色時の妨害イオンについて

Cr(VI) 標準溶液一定量 (Cr(VI)40 γ) をとり, これに各種金属イオンを添加して次の条件で Cr(VI) を呈色させ各イオンの妨害の程度を検討した。

呈色条件 { 全液量—50ml
液性—0.2N—硫酸酸性
ジフェニールカルバジッド—2 ml

測定波長 540m μ

結果は Fig-1 に示すように Fe(III), Cu(II), V(V) がかなり影響するようである。

陰イオンはほとんど妨害しないが磷酸が濃厚になると最高発色に至るまでの時間がかかり又 PH にも注意する必要がある。

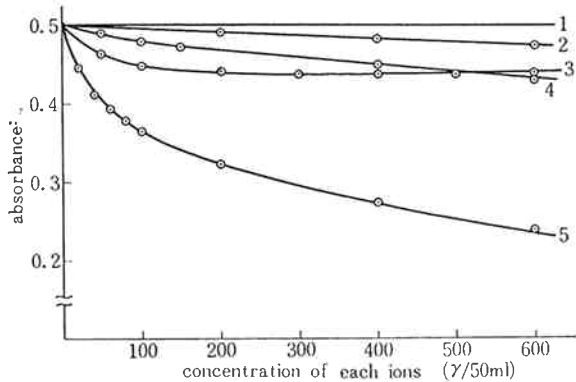


Fig.-1 Effect of other ions on the absorbance of Cr(VI)-diphenylcarbazid. Cr 40 γ were used : curve 1, effect of Al(III), Ca(II) and Mg(II). curve 2, effect of Fe(III) in presence of phosphoric acid. curve 3, effect of Cu(II). curve 4, effect of Fe(III). curve 5, effect of V(V).

[2] Cr の抽出分離について

Cr の抽出については2.3の文献に見られるが、いずれも被抽出液量が小さく液温その他についてもくわしくは報告されていない。

抽出、逆抽出に対していろいろな角度から検討した結果、十分分析に適用できることが判明した。

逆抽出については問題ないので抽出についての諸条件の検討の結果を次に記す。

抽出分離に関するすべての実験は次の条件をベースとして出発し、各々について最適の条件を求めては実験を進めた。ベースとした条件は次の通りである。

抽出 { Cr(VI) 採取量 40r or 20r
被抽出液量 60ml
液性(酸性度) 1N-HCl 酸性
MIBK 量 30ml
液温 約 20°C

逆抽出 水 20ml で2回くり返す

発色 { 全液量 50ml
液性 0.2N-H₂SO₄ 酸性
発色試薬 ジフェニールカルバジッド2ml

(1) 振とう時間と抽出率

上記条件で振とう時間を変えて抽出率を測定した結果

は Fig-2 の通りであり、抽出時間が長いと幾分還元されるため抽出率が落ちるようである。

以後の実験は1分間抽出を行なうこととした。

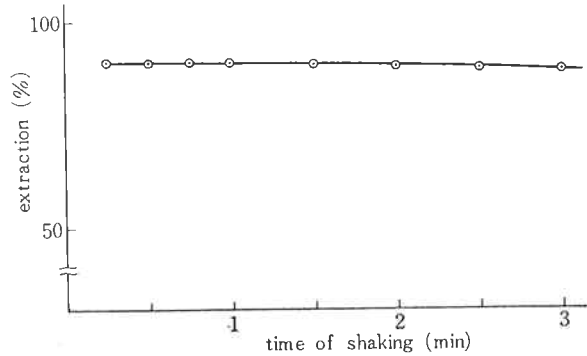


Fig.-2 Effect of time of shaking on extraction of Cr(VI). Cr 40 γ were used.

(2) 液温と抽出率

抽出時間1分の条件で液温を変えて抽出したところ Fig-3 に示すような結果が得られた。

これからわかるように 20°C 以下ならば大きな誤差の原因にならないようである。

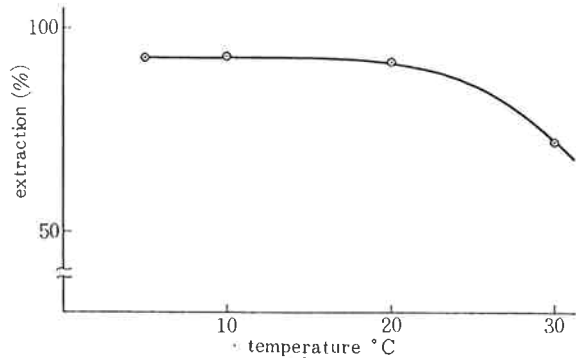


Fig.-3 Effect of temperature of aqueous solution on extraction of Cr(VI). Cr 20 γ were used.

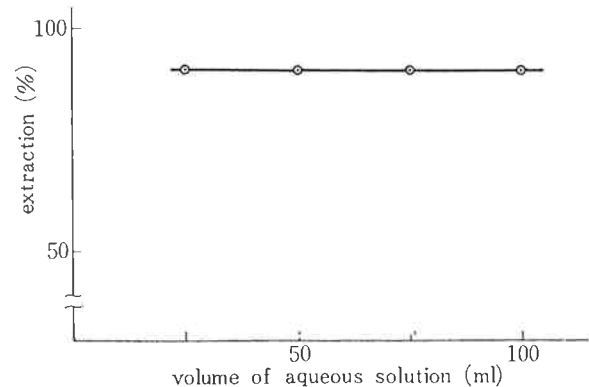


Fig.-4 Effect of volume of aqueous solution on extraction of Cr(VI). Cr 20 γ were used.

(3) 液量と抽出率

抽出時間1分、液温 17°C の条件で被抽出液の液量を変えて抽出率を測定したところ Fig-4 のような結果を得た。

液量 100ml までではほとんど一定の抽出率が得られる。

(4) 液媒量と抽出率

抽出時間1分、液温 17°C、被抽出液量 60ml の条件で溶媒量を変えて抽出率を測定したところ Fig-5 のような結果を得た。MIBK を多量に使用すると還元される割合が多くなりかえって抽出率が下るようである。

今後の実験は 25ml で行うこととした。

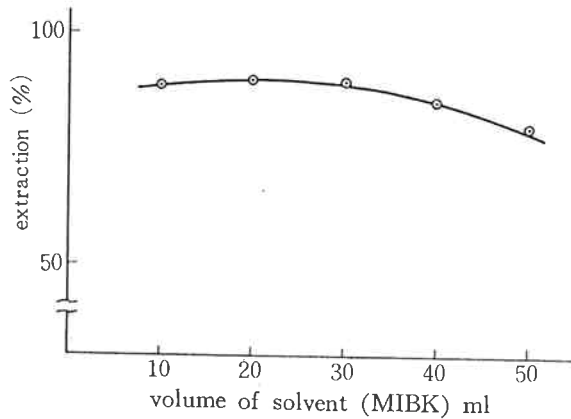


Fig-5 Effect of volume of solvent (MIBK) on extraction of Cr(VI). Cr 40 γ were used.

(5) 塩酸濃度と抽出率

抽出時間1分、液温 17°C、被抽出液量 60ml、溶媒量 25ml の条件で塩酸濃度を変えて抽出率を測定したところ Fig-6 のような結果を得た。塩酸は 2 N 以上になるとやや抽出率が下がるようである。

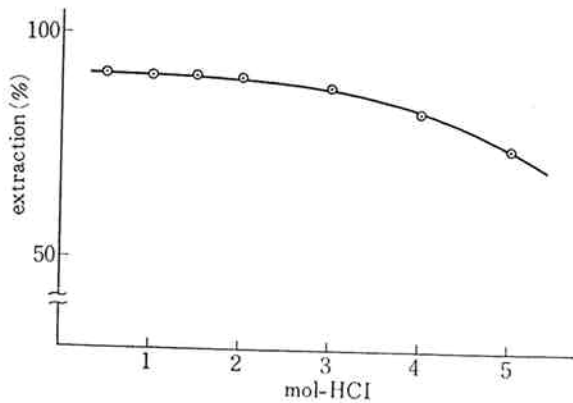


Fig-6 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Cr(VI). Cr 20 γ were used.

(6) Cr 検量線

以上の実験の結果、抽出条件をある範囲に定めれば十分分析に適用できることが判明したので、次の操作により検量線を作成した。これを Fig-7 に示す。

操作

100ml 分液ロート各々に Cr(VI) 5, 10, 20, 30, 40 γ をとる。蒸留水で約 50ml に希釈し 6 N-HCl 10ml を添加、次に MIBK (1N-HCl 飽和) 25ml を加えてシェーカーで1分振る。しかる後水層を捨て有機層に蒸留水 20ml を加え 30~60秒振って Cr(VI) を水層に逆抽出する。この逆抽出を再度くり返し水層は一つに合わせて 50ml メスフラスコに移す。しかる後 2N-H₂SO₄ 5ml を加えジフェニールカルバジッド 2ml を加えて発色させ波長 540m μ セル 10mm にて吸光度を測定する。

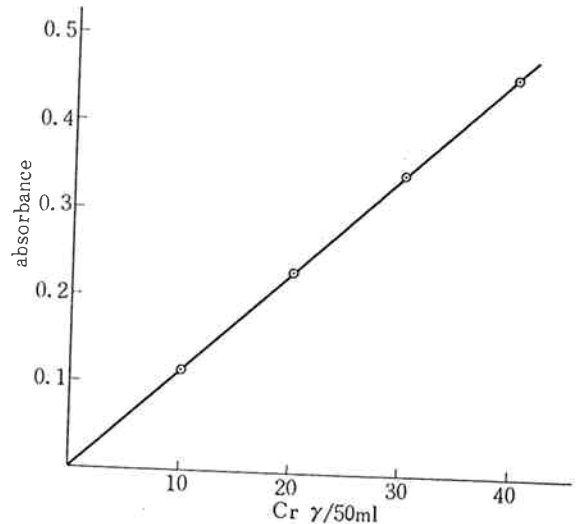


Fig-7 Calibration curve for Cr. at 540m μ , cell 10mm. this curve was prepared by solvent extraction method.

[3] Cr 抽出定量における硫酸をうつつ、磷酸及び Fe(III), Cu(II), V(V) の影響

上記各成分が Cr の抽出定量にどの程度の影響を及ぼすか、次の如き操作により実験を行った。

すなわち 100ml 分液ロートの各々に酸あるいは金属イオン、例えば Fe(III) の場合 0, 100, 200, 300, 400, 500 γ を採取する。さらに Cr(VI) 20 γ ずつを夫々のメスフラスコに加え全液量を約 50ml とし 6 N-HCl 10ml を添加する。これに MIBK 25ml を加え検量線の場合と同様の操作により Cr を抽出分離定量する。

Fe(III) 以外の成分についてもほぼ同様の方法で検討した。その結果は Fig-8 および Fig-9 に示す如く磷酸 2g 以上の存在は好ましくないが、他の成分はほとんど問題にはならないようである。

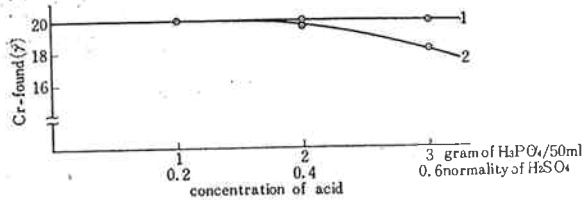


Fig-8 Effect of sulfuric acid and phosphoric acid on the determination of Cr(VI), using solvent extraction.
Curve 1, effect of H₂SO₄
Curve 2, effect of H₃PO₄
Cr 20γ were used.

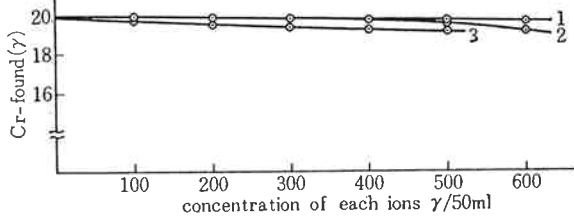


Fig-9 Effect of other ions on the determination of Cr(VI), using solvent extraction.
Curve 1, effect of V(V)
Curve 2, effect of Cu(II)
Curve 3, effect of Fe(III)
Cr 20γ were used.

4. 一般試料中の Cr の分析法

多量に不純物を含む試料として磷鉱石溶解液を一例にとりこの分析法を次に記す。

操作

試料2.5~5 ml (Crとして50~100γを含むように) をとり 1 : 3 H₂SO₄を少し過剰に加えて Ca を CaSO₄として沈澱させる。これを濾過し濾液を約100mlとし 8 N-KOH にて中和し飽和臭素水10mlを加えて30分以上 Boil し Cr(III) を Cr(VI)に酸化する。

次に 1 : 3 H₂SO₄ にて中和しわずかに硫酸酸性として Boil し Br₂ を除去する。これを冷却後 250ml に希釈しこれより 50ml を分液ロート (100ml) にとり 6N-HCl 10ml を加える。液温は 20°C 以下に保つ。

あらかじめ N-HCl と振って平衡とした MIBK 25ml を分液ロートに加え 1 分間振とうし水溶液層は捨てる。

有機層に蒸留水 20ml を加え 30~60 秒振って Cr を水層に逆抽出し水層は 50ml メスフラスコ中にとる。この逆抽出は 2 回くり返し一つに合わせ、しかる後 2N-H₂SO₄ 5 ml を加えジフェニールカルバジッド溶液 2 ml を加えて発色させ 540mμセル 10mm にて吸光度を測定し検量線

より Cr 含有量を求める。

5. 分析例 (添加実験)

本法を磷鉱石溶解液及び磷酸等に適用し回収実験を試みたのでその結果を次に期す。

Example of Recovery test of Cr.

Exp №	Sample	Sample taken	Cr-Added (γ)	Cr-found (γ)	Recovery (%)
1	Sample (A)	0.5 ml	0	8.2	—
2	" (A)	0.5 ml	20 Cr(VI)	26.6	92
3	" (B)	0.5 ml	0	11.6	—
4	" (B)	0.5 ml	20 Cr(III)	31.4	99
5	" (C)	2.5 ml	0	59	—
6	" (C)	2.5 ml	10 Cr(VI)	70	110
7	Phosphoric-Acid (Reagent grade)	2 g	0	0	—
8	"	2 g	40 Cr(III)	40	100
9	"	2 g	40 Cr(VI)	40	100
10	Phosphate Rock (Florida)	0.5 g	—	21.6	—
11	"	0.2 g	—	8.6	—
12	"	0.2 g	20 Cr(VI)	28.0	97

Sample (A), (B), (C) are solutions of manufacturing plant of phosphoric acid.

以上の結果は大体良好であり本法は Cr 分析法として十分成立することを認めた。

6. 結論

Cr を他イオンの影響なく迅速に分析する方法として本法は大変有効である。

抽出率は 90% でやや低い再現性が良いので分析精度の面では問題ない。また Cr の抽出は液量にほとんど関係せずほとんど他イオンの影響を受けないので妨害イオンからの分離のみならず微量の Cr の濃縮も可能である。

現在当社は磷酸関係の試料に本法を適用しているが今後各方面に応用してゆくつもりである。

文 献

P.D Blundy, Analyst 83,555 (1958)