

1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウムによる 微量クロム(VI)の紫外吸光光度定量

山本 善一, 村田 匠, 上田 俊三*

(1976 年 6 月 30 日受理)

1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム(APDC)を用い,主に塩酸溶液中における微量クロム(VI)の紫外吸光光度定量の基礎的条件を検討した.クロム(VI)はAPDCと反応し,(0.4~2.4)M塩酸溶液中で加熱すると波長225と265nm付近に吸収極大を持つ可溶性錯体を生ずる.この溶液を沸騰水浴中で(2~2.5)分加熱すると,過剰の試薬のみが分解し,測定波長265nmにおける試薬ブランクの大きな吸収は消去され,錯体の吸光度を測定することができる.見掛けのモル吸光係数は $3.17 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で,クロム(VI)35 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ までの範囲でベールの法則に従う.5回の繰り返し実験による標準偏差パーセントはクロム(VI)15 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ の濃度で0.6%である.又,この錯体は(0.2~0.8)M過塩素酸,(0.2~6.0)Mリン酸,(0.4~1.2)M硫酸溶液中でも波長225nmと265nm付近に吸収極大を示す可溶性錯体を生じ,塩酸溶液の場合と同様にクロム(VI)を定量することができる.

1 緒 言

1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム(以下APDCと略記)を用いる各種微量金属の溶媒抽出-吸光光度定量法は,これまで数多く報告されている.しかし,金属-APDC錯体を水溶液又は酸性溶液中で直接吸光光度定量した例は比較的少ない.界面活性剤の共存によって可溶化することを利用した4価¹⁾及び2価のテルル²⁾,鉄³⁾,オスミウム⁴⁾,又,塩酸溶液中でレニウム⁵⁾,金⁶⁾の紫外吸光光度定量法が報告されているにすぎない.一方,クロム(VI)は,pH(2~6)でAPDCと反応して灰青色の難溶性錯体を生成し,この錯体がクロロホルムやメチルイソブチルケトンのような有機溶媒に溶解することを利用して,クロム(VI)の溶媒抽出-原子吸光分析法⁷⁾が検討されている.しかし,その最適抽出pH範囲が狭いので,pH調整が比較的困難である.

これに対し,著者らは塩酸溶液中で可溶性のクロム(VI)の1-ピロリジンカルボジチオ酸(PDC)錯体を直接紫外吸光光度定量する方法を検討した.クロム-PDC錯体を含む塩酸溶液を沸騰水浴中で数分間加熱すると錯体は溶解し,波長225nmと265nmに吸収極大を示す.この加熱操作により,加えられた過剰のAPDCのみ分解し,錯体の測定波長265nmにおける試薬ブランクの

大きな吸収は消去される.一方,錯体は安定であり,試薬ブランクを対照に吸光度を測定できる.又,適当な濃度の過塩素酸,硫酸,リン酸溶液中でも可溶性のクロム-PDC錯体を形成し,塩酸溶液の場合と同様な吸収スペクトルを示す.加熱時間,塩酸濃度,試薬の添加量などを調べ,その最適条件を決定した.

本法により,微量のクロム(VI)を迅速,簡単に感度よく定量できたので報告する.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

吸光度の測定は,日立製124形ダブルビーム分光光度計を使用し,光路長10mmの石英セルで測定した.

pHの測定は,日立-堀場製M-5形ガラス電極pHメーターを使用した.

2.2 試 薬

APDC溶液:半井化学薬品製原子吸光分析用APDCを蒸留水100ml中に数滴のアンモニア水を含む溶液に溶解し,0.1%及び0.5%溶液とした.この溶液を使用の都度調製した.

クロム(VI)標準溶液:石津製薬製特級の重クロム酸カリウムを用い,クロム(VI)として500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した.この溶液を使用の都度必要な濃度に希釈して使用した.

塩酸,硫酸,リン酸,過塩素酸,その他の試薬は,市販の特級品をそのまま使用した.

* 金沢大学工学部工業化学科:石川県金沢市小立野2-40-20

3 実験結果と考察

3.1 定量操作

100 ml のビーカーにクロム(VI) 35 μg までを含む試料溶液をとり、これに 12 M 塩酸 3 ml, 0.5% APDC 溶液 1 ml と蒸留水を加えて全体の液量を約 20 ml とする。このビーカーを沸騰水浴中に入れ、(2~2.5) 分間加熱する。試料溶液の温度は (70~90) $^{\circ}\text{C}$ で (1~1.5) 分間保持する。流水で室温にまで冷却後、この溶液を 25 ml のメスフラスコに移し、蒸留水を加えて全液量を 25 ml にする。同様に操作した試薬ブランクを対照液にして、波長 265 nm で錯体の吸光度を測定する。

3.2 吸収曲線

3.1 の定量操作によって得られたクロム-PDC 錯体と試薬ブランクの吸収曲線を Fig. 1 に示す。これより、錯体は波長 225 nm と 265 nm に吸収極大を持つことが判明した。しかし、225 nm における錯体の吸光度は塩酸溶液の濃度の影響を受けやすく、再現性も悪い。そこで、試薬ブランクの吸光度が小さく、錯体の吸光度の再現性のよい 265 nm を測定波長とした。

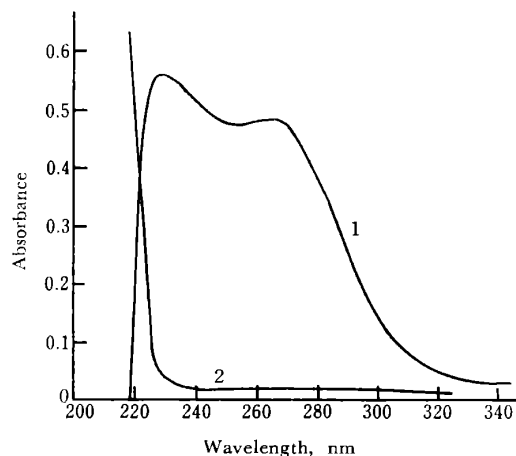


Fig. 1 Absorption spectra of Cr-PDC complex and reagent blank

1: Complex (Ref.: reagent blank); 2: Reagent blank (Ref.: 1.4 M hydrochloric acid solution); Cr(VI): 20 μg ; APDC: 1.22×10^{-3} M

3.3 加熱時間の影響

クロム(VI) 15 μg をとり、3.1 の定量操作のうち、沸騰水浴中での加熱時間だけを (0.5~4.0) 分まで変化させ、クロム-PDC 錯体の吸光度に及ぼす影響を検討した。結果を Fig. 2 に示す。加熱時間が (2~2.5) 分の間で最大一定の吸光度が得られた。3分以上では生成し

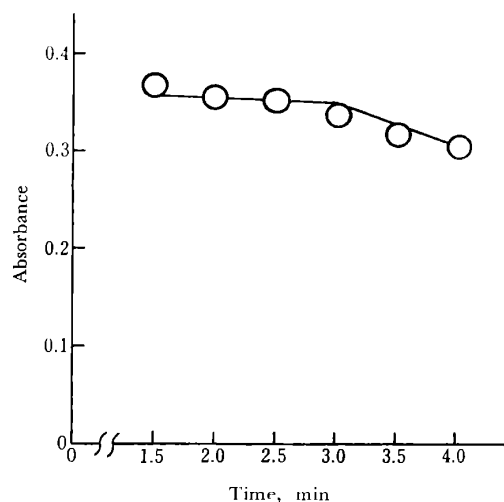


Fig. 2 Effect of heating time

Cr(VI): 15 μg ; (HCl) - 1.4 M; Wavelength: 265 nm; Reference: Reagent blank

た錯体の一部が分解するため吸光度は減少する。1.5 分以下では加えられた過剰の試薬が完全に分解せず、しかも測定波長 265 nm において、試薬ブランクの吸収が大きいため、一定の再現性のある吸光度は得られなかった。試薬ブランクについて加熱時間を変化させたときの吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。1.5 分加熱で測定波長における吸光度は無視できるほど小さくなる。従って、加熱時間を (2~2.5) 分とし、試薬ブランクを対照液として測定すれば再現性のある吸光度が得られる。

3.3 塩酸溶液の濃度

クロム-APDC 錯体を生成する際に加える 12 M 塩酸

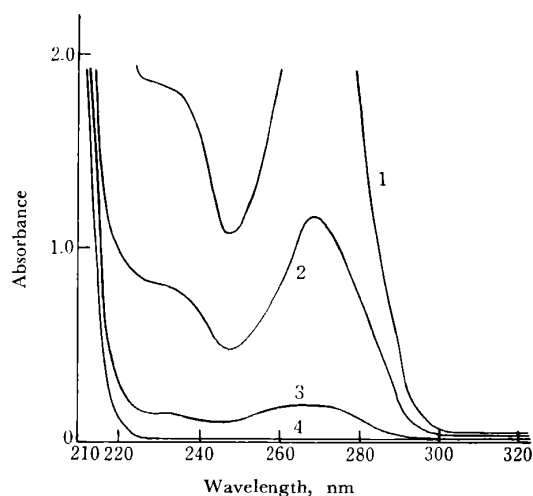


Fig. 3 Absorption spectra of APDC in 1.4 M hydrochloric acid solution

APDC: 1.22×10^{-3} M; 1: No heating; 2, 3, 4: 0.5, 1.0 and 1.5 minutes heating in a boiling water bath, respectively

の量を変える以外は 3・1 と同様に操作し, (0.4~4.2) M 塩酸溶液中での錯体の吸光度の変化を Fig. 4 に示す. 試料溶液の酸性度が pH 1 以上では, 生成する錯体は不溶性で, 加熱しても可溶性にはならない. (0.1~0.3) M の範囲では, 加熱により可溶性錯体になるが, 再現性のある吸光度が得られなかった. (0.4~2.4) M の範囲ではば一定の吸光度を示し, 更に塩酸の濃度が増加すると吸光度はしだいに低下する. 従って, 実際には 12 M 塩酸 3 ml を添加し, 溶液の酸濃度を約 1.4 M とした.

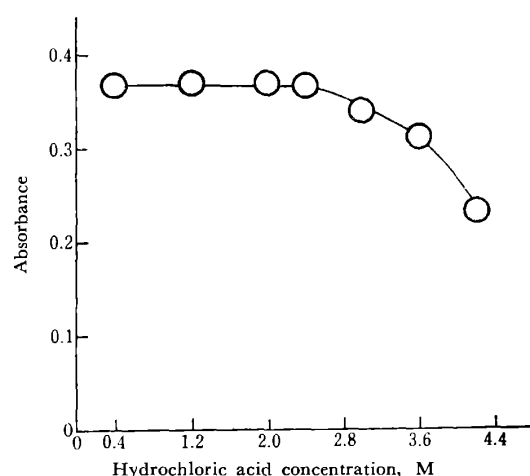


Fig. 4 Effect of concentration of hydrochloric acid solution on absorbance Cr(VI)
Cr(VI) : 15 μ g; Wavelength : 265 nm; Reference : Reagent blank

3.4 試薬添加量の影響

クロム(VI) 15 μ g をとり, 3・1 の定量操作に従って 0.1% APDC 溶液 2 ml から 0.5% 溶液 4 ml まで添加量を変化させて, 錯体の吸光度を測定した. この範囲の添加量では一定の吸光度が得られた. 従って, 実際には 0.5% APDC 溶液 1 ml を添加した.

3.5 錯体の熟成時間

クロム(VI) 15 μ g をとり, 3・1 の定量操作に従って可溶性クロム-PDC 錯体の熟成時間のみを 1 分から 60 分まで変化させて, 錯体の形成に必要な溶液の熟成時間の影響を調べた. 錯体の吸光度は, 熟成時間 (1~60) 分の範囲で一定の値を示した. 従って, 試薬の添加後, この溶液を放置, 熟成する必要はない.

3.6 錯体の安定性

クロム(VI) 15 μ g をとり, 3・1 の定量操作に従って

錯体の吸光度を測定したところ, 6 時間この溶液を室温で放置した後も吸光度にほとんど変化は認められず, 錯体は長時間安定であることが分かった.

3.7 検量線

クロム(VI) の採取量を変え, 3・1 の定量操作に従って検量線を作成すると, (5~35) μ g/25 ml 塩酸溶液の範囲で原点を通る良好な直線が得られた. この場合のモル吸光係数は 3.17×10^4 , 吸光度 0.001 に対する感度はクロム $1.6 \times 10^{-3} \mu$ g cm^{-2} であった. クロム 15 μ g/25 ml の濃度で 5 回の繰り返し実験により求めた標準偏差パーセントは 0.6% であった.

塩酸溶液の代わりに, リン酸, 硫酸, 過塩素酸を用いる外は 3・1 と同様に操作して得られた吸収スペクトルの一部を Fig. 5 に示す. 錯体は波長 225 nm と 265 nm 付近に吸収極大を持ち, 波長 265 nm で吸光度を測定すると, (0.2~6.0) M リン酸溶液, (0.4~1.2) M 硫酸溶液, (0.2~0.8) M 過塩素酸溶液中で, それぞれ最大一定の値が得られ, 35 μ g クロム/25 ml の範囲で原点を通る良好な直線関係が成立する. この場合モル吸光係数は過塩素酸で 3.37×10^4 , リン酸で 3.25×10^4 , 硫酸で 2.99×10^4 であった.

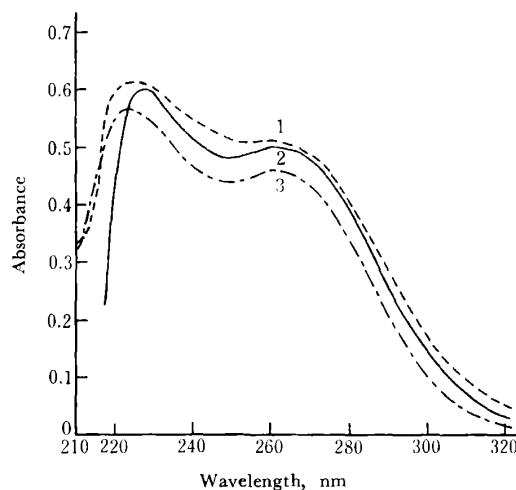


Fig. 5 Absorption spectra of Cr-PDC complex in perchloric acid, phosphoric acid and sulfuric acid solutions

Cr(VI) : 20 μ g; Reference : Reagent of blank; 1 : 0.6 M perchloric acid solution; 2 : 1.8 M phosphoric acid solution; 3 : 0.8 M sulfuric acid solution

3.8 共存イオンの影響

クロム(VI) 20 μ g をとり, 各種イオンをそれぞれ単独で共存させ, 3・1 の定量操作に従って測定した結果を

Table 1 Effect of foreign ions

Foreign ion	Added as	Amount added (μg)	Cr(VI) found (μg)	Error (μg)
Na(I)	NaCl	500	20.4	+ 0.4
Mg(II)	MgCl ₂ ·6H ₂ O	500	20.4	+ 0.4
Al(III)	AlCl ₃	500	20.4	+ 0.4
K(I)	KCl	500	20.2	+ 0.2
Ca(II)	CaCl ₂	500	20.0	0
V(V)	NH ₄ VO ₃	100	40.6	+20.6
Cr(III)	CrCl ₃	500	20.5	+ 0.5
Mn(II)	MnSO ₄	500	20.2	+ 0.2
Fe(III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	500	37.0	+17.0
Fe(II)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	500	15.1	- 4.9
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	500	25.2	+ 5.2
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	50	34.6	+14.6
Cu(II)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	500	33.8	+13.8
Zn(II)	ZnCl ₂	500	20.2	+ 0.2
Sr(II)	SrCl ₂	500	19.0	- 1.0
Mo(VI)	Na ₂ MoO ₄	50	60.6	+40.6
Ag(I)	AgNO ₃	100	27.6	+ 7.6
Cd(II)	CdCl ₂	500	23.0	+ 3.0
Sn(IV)	SnCl ₄	500	30.6	+10.6
Ba(II)	Ba(NO ₃) ₂	500	18.8	- 1.2
Hg(II)	Hg(NO ₃) ₂ ·0.5H ₂ O	500	27.4	+ 7.4
Tl(I)	TlCl	500	17.0	- 3.0
Bi(III)	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	500	23.0	+ 3.0
C ₂ O ₄ ²⁻	(COONH ₄) ₂ ·H ₂ O	500	20.6	+ 0.6
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	500	20.9	+ 0.9
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	100	35.1	+15.1

Cr(VI) taken : 20 μg

Table 1 に示す。モリブデン(VI)、ニッケル(II) はクロム(VI) の 2.5 倍量で、銀(I)、バナジウム(V) は 5 倍量の共存でかなり妨害する。銅(II)、鉄(III)、鉄(II)、コバルト(II)、水銀(II)、鉛(II)、スズ(IV) については 25 倍量の共存で妨害するが、ナトリウム(I)、マグネシウム(II)、アルミニウム(III)、カリウム(I)、カルシウム(II)、クロム(III)、マンガン(II)、亜鉛(II) の 25 倍量までの共存はほとんど影響しない。

4 結 言

(0.4~2.4)M 塩酸溶液中でクロム(VI) は APDC と反応し、沸騰水浴中で (2~2.5) 分間加熱すると無色で水に可溶性のクロム-PDC 錯体を生成する。従って、従来の水に難溶性のクロム-APDC 錯体のように錯体の熱成、抽出、沝過などの操作が不要なため、迅速、容易に微量のクロム(VI) を定量することができる。クロム(VI) の吸光光度法としてよく知られているジフェニルカルバジド法と比較して、クロム(VI) に対する選択性はやや劣るが、感度はこれに匹敵する。

(1976 年 4 月, 日本化学会第
34 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎 : 本誌, **19**, 1673 (1970).
- 2) 林謙次郎, 伊藤恭子 : 同上, **20**, 1550 (1971).
- 3) 林謙次郎, 佐々木義明, 伊藤恭子 : 同上, **21**, 1338 (1972).
- 4) 林謙次郎, 佐藤恭子, 越智正子 : 同上, **24**, 156 (1975).
- 5) W. Likussar, G. E. Sparks, D. F. Boltz : *Anal. Chim. Acta*, **52**, 349 (1970).
- 6) A. S. Berger, W. Likussar, D. F. Boltz : *Microchem. J.*, **16**, 286 (1971).
- 7) M. R. Midgett, M. J. Fishman : *At. Abs. Newslett.*, **6**, 128 (1967).



Ultraviolet spectrophotometric determination of chromium(VI) with ammonium 1-pyrrolidinedithioate. Yoshikazu YAMAMOTO, Takumi MURATA and Shunzo UEDA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A simple and rapid ultraviolet spectrophotometry was proposed for the determination of microamounts of chromium(VI) with ammonium 1-pyrrolidinedithioate (APDC) as a complexant. The recommended procedure is as follows: To a sample solution containing up to 35 μg of chromium(VI), 3 ml of 12 M hydrochloric acid solution and 1 ml of the 0.5% APDC solution were added and the resulted solution was diluted with water to about 20 ml. The solution was heated for 2 minutes in a boiling water bath. After cooling the solution to room temperature under flowing tap water, the solution was transferred to a 25 ml volumetric flask and diluted to the mark with water. The absorbance of the complex was measured at 265 nm against the reagent blank. The absorption spectrum of the chromium-PDC complex exhibited the maxima at 225 and 265 nm, the latter of which was chosen for a measuring wavelength because of the low absorbance for the reagent blank and of the good reproducibility. The absorbance of the complex in 1.4 M HCl solution remained constant for 6 hours. Beer's law was held up to 35 μg/25 ml for Cr(VI) at 265 nm. The molar absorptivity was 3.17×10^4 , and the coefficient of variation was 0.6% {5 determinations at the 15 μg Cr(VI)/25 ml}. The determination of 20 μg of Cr(VI) was not interfered in the presence of twenty-five fold amounts of Na, Mg(II), Al(III), K, Ca(II), Cr(III), Mn(II), or Zn(II), but was interfered by 2.5 fold amounts of Mo(VI) or Ni(II), 5 fold amounts of Ag or V(V), 25 fold amounts of Cu(II), Fe(III, II), Co(II), Hg(II), Pb(II), or Sn(IV).

(Received June 30, 1976)

Keywords

Ammonium 1-pyrrolidinedithioate

Chromium(VI)

Ultraviolet spectrophotometry