

クロムの定量

(ポーログラフによるクロム定量のための先行的実験)

Determination of Chromium

(A preliminary survey for determination of chromium by the polarographic method)

浅 岡 博

1. 研究の目的

Ethylendiaminetetraacetic acid (以下 EDTA と略記する.) の各種金属イオンに対する優れた錯塩形成能力は分析化学分野に於て一大威力を発揮している。ポーログラフに於ても新しい支持電解質として、その研究の成果は数多の新知識を提供しつつある。

Pecsok の EDTA 錯塩に対するポーログラフの定量に関する予備的研究¹⁾によれば、0.25 M—EDTA, pH 3~12 の間の支持電解質溶液中の各種金属イオンのポーログラフに於て、第一錫、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛、カドミウム、マンガン、アルミニウム、アルカリ土類、アルカリ金属は波を生じない。第二セリウムは徐々に増加する波形不良の波を、0~1 V 間、各種 pH に於て生じ、また、第二鉄、銅、チタン、アンチモン、クロム、バナジンの各種イオンにつき、半波電位と各種 pH の関係が図示され、これらの拡散電流は、そのイオン濃度に比例し、波形は良好であり、定量分析に利用し得ること、上記イオンの中、アンチモンを除く他のイオンは、pH 3~9 の間で、可逆または殆んど可逆に近い波を生じることがいわれている。その後、銅—EDTA 系²⁾、バナジン—EDTA 系³⁾、チタン—EDTA 系⁴⁾、モリブデン—EDTA 系⁵⁾に関するポーログラフが詳細に発表された。この他、鉄—EDTA 系のポーログラフが Kolthoff により発表されている⁶⁾が、クロム—EDTA 系についての詳細

なポーラログラフの発表は未だ見あたらないようである。

ところで、交流ポーラログラフに於ては、その感度は電極反応の可逆性により著しく異なり、支持電解質溶液を選定する場合、できるだけ可逆度の大きなものを選ぶべきことが必要である。また、電極反応過程が非可逆で、反応速度が小さい場合、そのポーラログラムは得難く、この点を利用して、直流ポーラログラフでは重なる共存二元素の一方を消滅せしめ得ることも可能である⁷⁾。

ここでは、クロム(III)―EDTA系の電極反応を利用してクロムをポーラログラフ的に定量するための基礎的知見を得るため、また、近く当商品学教室に設置される交流ポーラログラフを考慮し、主としてこの系に於ける反応の可逆度の大小、妨害元素等を、定量的観点より既存の直流ポーラログラフを利用して検討した。ここに得られた結果を交流ポーラログラフに適用し、如何なる結果が得られるかは改めて適当な方法で発表する予定である。

2. 試薬および装置等

2.1 試 薬

クロム標準溶液 硫酸クロム(15水塩)試薬一級品、3.7gを採り水に溶解して1*l*とした。クロム含有量はJIS, G 1217のクロム定量法に準じて行った結果、クロム 1.26 mg/mlであった。

EDTA、塩化アンモニウム、硫シアン化ナトリウム、いづれも特級品、支持塩溶液調製に使用した。

硫酸ニッケル(7水塩)、塩化マンガン(4水塩)、メタバナジン酸アンモニウム、塩化亜鉛(純度99.99%のものより調製)、塩化コバルト(6水塩)、硫酸バナジール(2水塩、水に溶解後、亜硫酸ガスを吹込み還元し、煮沸して亜硫酸ガスを駆除した)、モリブデン酸アンモニウム、四塩化チタン(純度99.86%のスポンジチタンを塩酸に溶解し、空気を吹込んで酸化した)、塩化第二錫、硝酸鉛、硫酸銅(5水塩)、これらは特級品または一級品であり、金属イオン用として、各金属イオン1 mg/mlの溶液として使用した。

2. 2 装 置

島津製作所ポーログラフ RP 2 型. pH の測定には東亜電波工業製の HM-5A の pH メーターを使用した.

2. 3 実験条件

水銀柱の高さ, 75.2 cm, 温度 $25. \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 電解容器は H 型セル, 外部陽極として飽和カロメル電極を使用した.

$m=1.33 \text{ mg}$ (1M-塩化アンモニウム, 0.01M-EDTA, gel. 0.005%, 開回路), $t=4.98 \text{ 秒}$ (同上, -1.4 V , 閉回路)

$m=1.29 \text{ mg}$ (0.5 M-硫シアン化ナトリウム, 0.01 M-EDTA. 開回路), $t=5.10 \text{ 秒}$ (同上, -1.5 V , 閉回路)

波高および半波点の作図は交点法⁸⁾によった.

3. 実 験

3. 1 EDTA-塩化アンモニウム系

3. 1. 1 EDTA 濃度の波高への影響

Pecsok は支持電解質として 0.25 M-EDTA を使用したが, これは飽和に近いもので, 操作的に不便である. そこで, 更に低濃度の場合を検討した. クロム (III) -EDTA の生成速度は甚だ遅く, 冷溶液中では進行が目立たない. そこで, クロム (III) -EDTA のポーログラムを記録するため, クロム標準溶液の一定量を採り, これに EDTA の各量を加えて水で全容約 30 ml とし, 加熱煮沸したのち冷却し, 希アンモニア水 (1+20) で一定 pH に調節し, 50 ml メスフラスコに移し入れ, 水で正しく 50 ml とし, その一部を採り, 脱酸素のちポーログラムを記録した. EDTA 濃度対波高の関係は Fig I に示す.

これらのポーログラムは, いづれも波の立ち上り, および後定常部分の傾斜も大きく, 波高測定には都合の良い波形である. また, 波形解析の結果は, 二つの折線よりなり, その一つは 60 mV の傾斜を有する直線であった. Fig. 2 に 0.01 M-EDTA, pH 7.10 の場合の波形および波形解析図を示す. ここに得られる波は極大を生じないが,

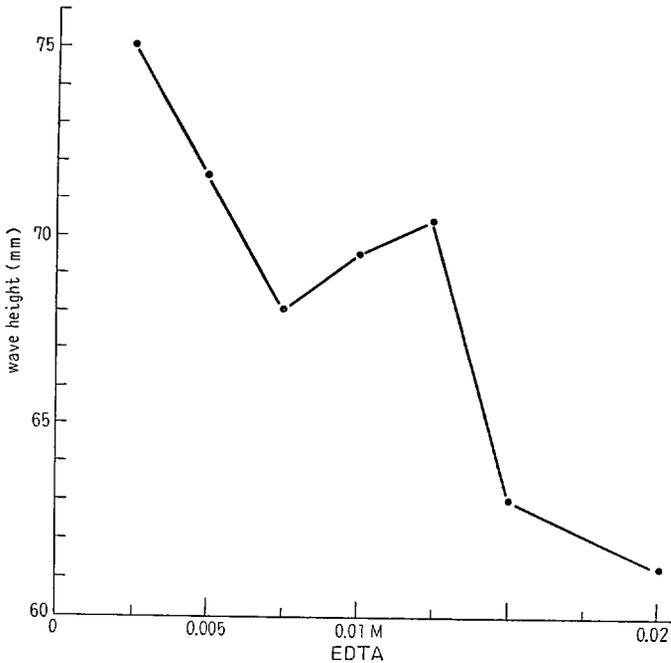


Fig. 1 Relation between concentration of EDTA and wave-height

Cr 1×10^{-3} M, Supporting electrolyte EDTA,
Sens. $5 \mu\text{A}/200$ mm, Damp. 2

後定常部分が時に乱れることがあり、これはゼラチン 0.005% の添加で抑制できた。

クロム (III) -EDTA の電極反応が各 pH 値間により、どの形式を採るか、著者にとり未解決であるが、クロム (III) -EDTA イオンの一電子還元であることは推定できる。また、クロム (III) -EDTA は紫色を呈するが、これは酸性側に於て発色するもので、アルカリ性側に於ては青色であり、著者の実験によれば、その変色点は

pH 7~8の間である。
 なお、クロム(III)とEDTAとの錯塩に関し、紫色タイプと青色タイプの吸収スペクトル、および、これらタイプのもののpH依存性に関しては Hamm⁹⁾の詳細な研究がある。彼によると紫色タイプのものは $H[CrY(H_2O)]$ 、青色タイプのものは $[CrY(OH)]^-$ であるといわれる。(YはEDTAの骨格を表わす)

3. 1. 2 EDTA—塩化アンモニウム支持電解質に於ける場合、pH 変化の影響。

前項の実験に於て

は、EDTA 以外は pH 調節に使用した極く少量のアンモニアから生成したアンモニウム塩を含むのみである。ここでは特に塩化アンモニウムを添加した、塩化アンモニウムを選んだ理由は、 $Cr(H_2O)_5SO_4^+$ と推定される緑色の三価クロムイオン種は、紫色の $Cr(H_2O)_6^{+++}$ イオンより可逆性が少なく、より大きな過電圧を必要とするといわれる¹⁰⁾ こと、クロム標準溶液に塩化アンモニウムを加えて煮沸した場合にも紫色の溶液が得られること以外、実際の分析操作で酸の中和等により塩化アンモニウムの生成の起る場合が多いからである、この際、pH

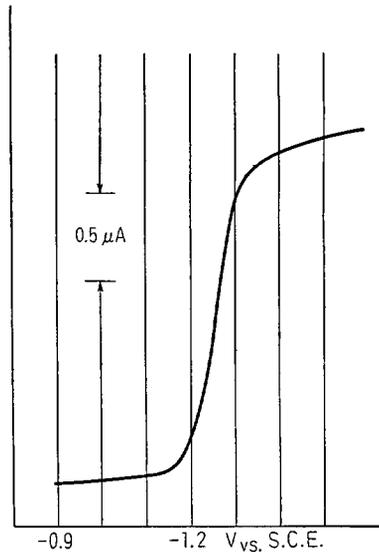


Fig. 2(a) Polarogram of Cr(III)
 Cr $1 \times 10^{-3} M$
 Supporting electrolyte 0.01M
 EDTA.
 pH 7.1
 Sens. $5 \mu A/200 mm$ Damp. 2

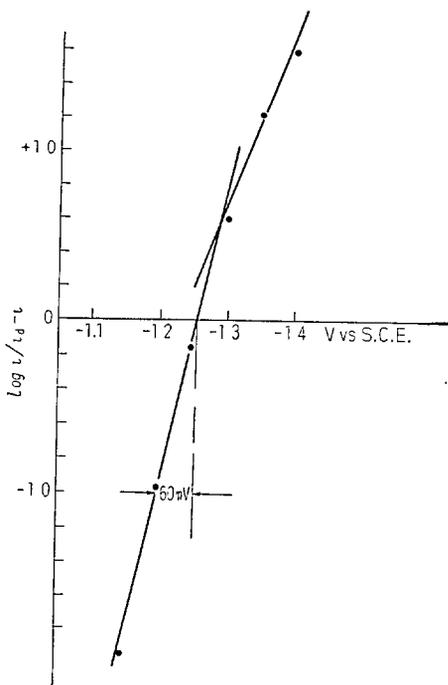


Fig 2(b) Log Plots of the Wave of Fig 2(a)

変化による波形への影響を検討した。即ち、クロム標準溶液の一定量を探り、これに塩化アンモニウム一定量と EDTA の一定量を加え、水で全容約 30 ml として煮沸まで加熱し、冷却ののち、希アンモニア水および希塩酸で各 pH 値に調節したのち 50 ml メスフラスコに移し入れ、ゼラチン溶液を添加し水で正しく 50 ml とし、その一部を探り常法に従いポーログラムを記録した。その結果を Fig. 3 に示す。

波形は pH 値が小さくなるに従い後定常部分の傾斜が小さく、波

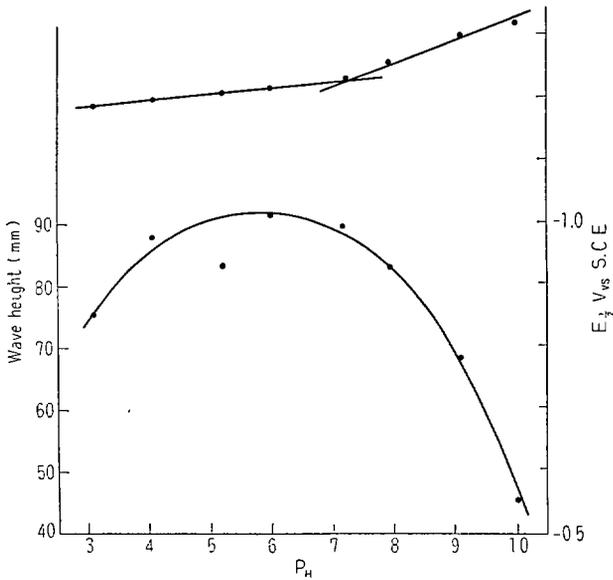


Fig. 3 Effect of pH
 1 mM Cr (III) in 0.01 M EDTA-1M NH_4Cl , gel. 0.005%
 Sens. 5 $\mu\text{A}/200$ mm, Damp. 2

高測定が困難になる。また、pH 値が大きくなると限界電流に達するのに緩慢となり、波高はそのため小さくなる。半波電位対 pH 値との関係図は Pecsok のもの¹⁾と一致している。波形と波形解析図を Fig. 4 に示す。

3. 1. 3 水銀柱の高さの変化

前項の実験より、pH 7 近傍の範囲で電極反応の可逆度は最も大きい。今、この pH 値に於て水銀柱の高さを変化して、その波高を測定した結果は Table 1 に示す如く、高さの平方根と限界電流の比は一定である。これより電極反応はクロム (III) -EDTA イオンの拡散

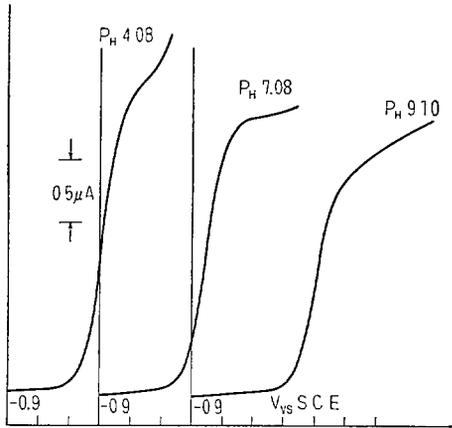


Fig 4(a) Polarograms of Chromium
 Cr 1×10^{-3} mol. Sens. $5 \mu\text{A}/200 \text{ mm}$,
 Damp. 2
 Supporting electrolyte 0.01 M
 EDTA- 1 M NH_4Cl , gel. 0.005%

に律速されている。

Table 1 Effect of Pressure of Mercury

{ 1 m M Cr (III) in 0.01 M EDTA- 1 M NH_4Cl , gel. 0.005% }
 pH 7.10, Sens. $5 \mu\text{A}/200 \text{ mm}$ Damp. 2

$h(\text{corr.})\text{cm.}$	$i_d \mu\text{A}$	t_d sec.	$i_d/\sqrt{h(\text{corr.})}$
63.1	1.89	5.77	0.238
68.3	1.95	5.32	0.236
73.5	2.08	4.98	0.242
78.3	2.12	4.78	0.239
83.5	2.20	4.48	0.240
88.3	2.22	4.21	0.236

3. 1. 4 クロム濃度と波高との関係

実測の結果は Table 2 に示す如く直線関係が成立する。

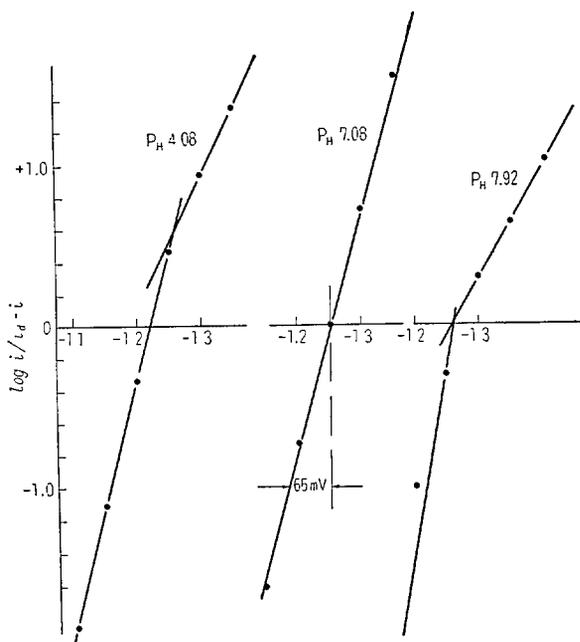


Fig. 4(b) Log Plots of the Wave of Fig. 4(a)

Table 2 Relation between Concentration of Chromium and Wave-height

{Supporting electrolyte: 0.01 M EDTA—1 M NH_4Cl , gel. 0.005%}
 {Sens 3 $\mu A/200$ mm, Damp. 3. pH 6.62~7.25}

Conc. of Cr mM	i_d μA	$i_d/Cm^{2.5}t^{1/2}$
0.995	2.02	1.30
0.746	1.50	1.68
0.497	1.01	1.30
0.374	0.76	1.30

0.248	0.48	1.24
0.124	0.24	1.24

3. 1. 5 波高の温度係数

恒温槽の水温を $18^{\circ}\sim 34^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させて実測の結果は Table 3 に示す. これより波高の温度係数は 1.4% である. なお, この時の恒温槽の温度変化は $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内である.

Table 3 Effect of Temperature

$\left\{ \begin{array}{l} 0.995 \text{ mM Cr (III) in } 0.01 \text{ M EDTA}-1 \text{ M NH}_4\text{Cl, gel. } 0.005\% \\ \text{pH } 6.70 \text{ Sens. } 5 \mu\text{A}/200 \text{ mm, Damp. } 2 \end{array} \right\}$		
Temp. $^{\circ}\text{C}$	$i_d(\text{mm})$	$E_{1/2}(\text{V})$
18.0	74.7	-1.21 ₆
23.0	81.8	-1.22 ₆
28.8	87.9	-1.22 ₆
34.0	97.3	-1.23 ₄

3. 1. 6 緩衝溶液の添加の影響

Fig. 3 に示される如く, 波高は pH 値により異なる. 従って定量精度を高めるためには溶液の pH 調節が重要である. ここでは Clark-Lubs 緩衝溶液 ($\text{NaOH}-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 系)¹¹⁾ を使用して pH 7.0 に調節したが, その結果は, 波の後定常部分の立ち上りの傾斜は緩慢となり電極反応の不可逆度は増加した. 酢酸, クエン酸の如き有機系を含む他の緩衝液では, この傾向は更に強く, 波形は著しく不良となる.

3. 1. 7 塩化アンモニウム濃度の波高への影響

分析操作の行程に於て, 塩化アンモニウムの生成があり, その量の如何が波高に変化を与える場合も予想されるので, 塩化アンモニウムの添加量を変えて波高を測定した結果は Table 4 に示す如く, その影響は極めて少ない.

Table 4 Effect of Concentration of NH_4Cl

$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mM Cr (III) in } 0.01 \text{ M EDTA}-\text{NH}_4\text{Cl, gel. } 0.005\% \\ \text{pH } 7.2 \pm 0.2 \text{ Sens. } 5 \mu\text{A}/200 \text{ mm, Damp. } 2 \end{array} \right\}$	
Conc. of NH_4Cl (M)	$i_d(\text{mm})$
0.5	89.5

1.0	83.5
2.0	83.0
3.0	85.5
4.0	86.0

3. 1. 8 妨害元素

ここでは、鉄鋼中に通例含まれている金属元素を対象に、これら金属イオンがこの支持電解質溶液中で如何なる挙動を示すか試みた。この支持電解質中、波を生じる元素のそれぞれのポーラログラムは Fig. 5 に示す。鉛、タングステン、バナジン、錫、モリブデンは妨害となる。

3. 2 EDTA—硫シアン化ナトリウム系

3. 2. 1 硫シアン化ナトリウム支持電解質中のクロム (III) のポーラログラム

硫シアン化塩は各種金属イオンの支持電解質としてポーラログラフに用いられることが多いが、クロムに対しては1 M 硫シアン化カリウム中のクロム (II) のポーラログラフィーが文献上見あたる¹²⁾程度で、クロム (III) に関するものは余りないようである。ところで、クロム (III) のポーラログラムは Fig. 6 に示す如く、良波形のものが得られるが、このものの波形解析の結果は、60 mV の傾斜値を有する直線から幾分逸脱する。波形は pH 値が 2.5 より小さくなるに従い後定常部の傾斜は急激に小さくなり、立ち上りのままとなる。pH 値が大きくなると後定常部の立ち上りも緩慢となり不可逆性は増し、波高も小さくなる。この現象は pH 4 あたりより顕著で、pH 6 あたりで波高は pH 2.5 のものの半分となる。

3. 2. 2 EDTA—硫シアン化ナトリウム支持電解質使用の場合、pH の影響。

ここで特に EDTA—硫シアン化ナトリウム系を選んだ理由は、後述の実験結果から判る如く、この場合クロムはクロム (III) —EDTA イオンとなるが、クロム (III) については可逆度の大きい良波形を得、一方他の金属イオンについてはクロム定量の妨害から遠ざけることの

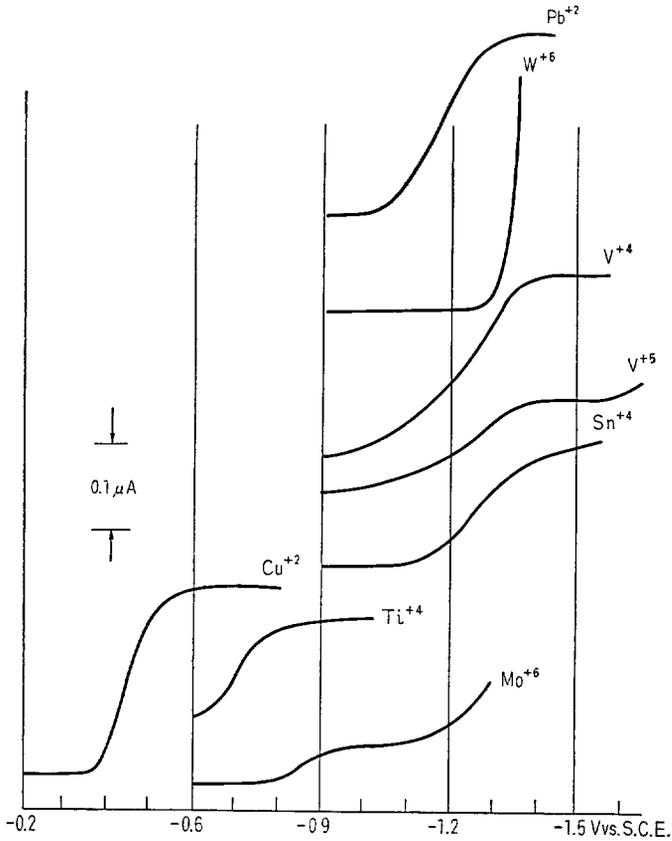


Fig. 5 Polarograms of Some Metal Ions
concentration ca. 1×10^{-3} mol. sens $20 \mu A/200$ mm
Damp. 2 Supporting electrolyte 0.01 M EDTA—1M NH_4Cl
gel. 0.005%

可能性を見いださんとしたからである。

クロム標準溶液の一定量を採り、これに 40% 硫シアン化ナトリウ

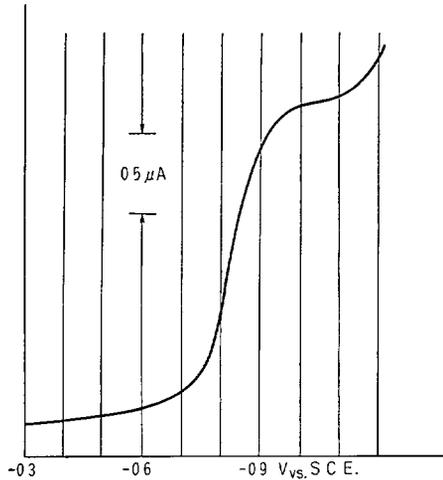


Fig. 6 Polarogram of Cr (III)
 Cr 1×10^{-3} mol.
 Supporting electrolyte: 1 M NaCNS
 pH 2.5
 Sens. $5 \mu\text{A}/200 \text{ mm}$, Damp. 2.

ム溶液 10 ml, EDTA 0.18 g を添加し, 水で全容約 30 ml とし, 煮沸するまで加熱し冷却ののち希アンモニア水で pH を調節し, 50 ml メスフラスコに移し入れ, 水で正しく 50 ml とし, この一部を採り, 常法に従いポーラログラムを記録した. 得られたポーラログラムより pH 値—波高—半波電位の関係は Fig. 7 に示す.

この場合に於ても液色は pH の一定値を境に紫色から青色に変化し, その一定値は pH 7~8 の間に存るようである. pH 値の増加と共に波高の減小するのは水酸化クロムの生成に起因するもので, pH 10 になれば綿状沈殿が明瞭に生じる. 各 pH 値に於けるポーラログラムとその波形解析を Fig. 8 に示す.

3. 2. 3 硫シアン化ナトリウム濃度の影響

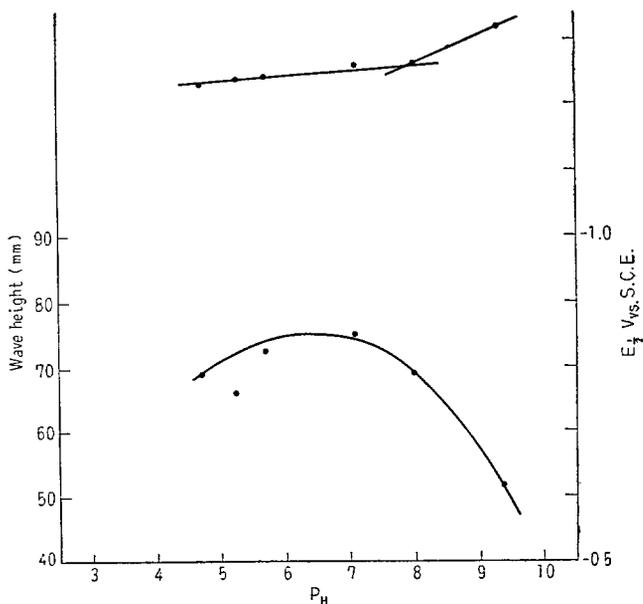


Fig 7 Effect of pH
 1 mM Cr (III) in 0.01 M EDTA—1 M NaCNS
 Sens. 5 μ A/200 mm, Damp. 2

EDTA を 0.01 M とし、硫シアン化ナトリウムの濃度を変化させた場合の波高の変化は Table 5 に示す如くである。

Table 5 Effect of Concentration of NaCNS
 { 1 mM Cr (III) in 0.01 M EDTA—NaCNS pH 7 \pm 0.2 }
 Sens. 5 μ A/200 mm, Damp. 2

Conc. of NaCNS (M)	i_d (mm)
0.25	67.0
0.5	65.0
0.75	66.0

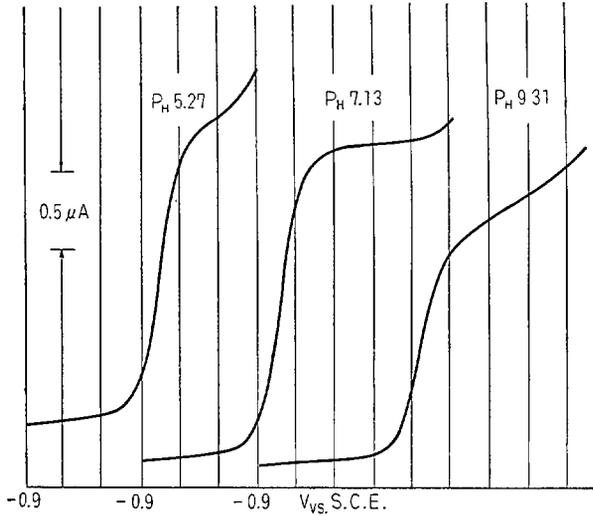


Fig. 8(a) Polarograms of Chromium
 $Cr 1 \times 10^{-3}$ mol. Sens $5 \mu A/200$ mm, Damp. 2
 Supporting electrolyte $0.01 M$ EDTA— $1 M$ NaCNS

1.0	73.0
1.25	68.0
1.5	63.0

3. 2. 4 水銀柱の高さの変化

水銀柱の高さを変化し、このとき記録されたポーラログラムの波高を測定した結果は Table 6 に示す如くであり、電極反応はクロム(III) —EDTA イオンの拡散に律速されている。

Table 6 Effect of Pressure of Mercury

{ $1 mM$ Cr (III) in $0.01 M$ EDTA— $1 M$ NaCNS. pH 7 ± 0.2 }
 Sens. $5 \mu A/200$ mm Damp. 2

$h(\text{corr.})\text{cm.}$	$i_d \mu A$	t_d sec.	$i_d / \sqrt{h(\text{corr.})}$
63.2	1.78	5.90	0.224

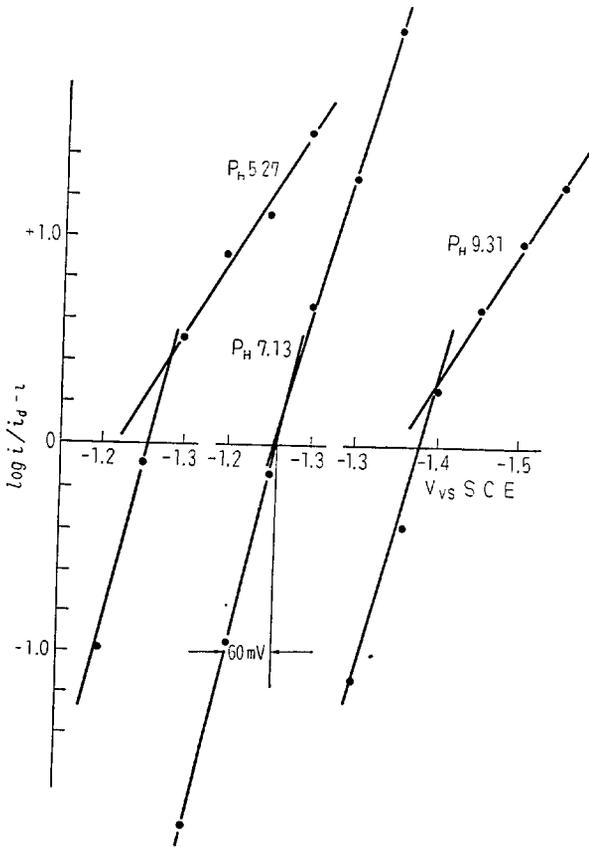


Fig. 8(b) Log Plots of Wave of Fig. 8(a)

68.4	1.90	5.50	0.229
73.6	2.03	5.10	0.234
78.3	2.08	4.78	0.227
83.5	2.22	4.46	0.243
88.3	2.38	4.20	0.253

3. 2. 5 クロム濃度と波高との関係

クロムの濃度を変えて波高を測定した結果は Table 7 に示す如くクロム濃度と波高との間には直線的比例関係が成立する。

Table 7 Proportinality of Current to Concentration

Conc. of Cr(<i>mM</i>)	$i_d(\mu A)$	$i_d/Cm^{1/2}$
0.995	3.16	2.11
0.746	2.42	2.06
0.497	1.64	2.12
0.374	1.17	2.00
0.248	0.79	2.02

{ Supporting electrolyte 0.01 *M* EDTA—1 *M* NaCNS pH 7±0.2 }
 { Sens. 3 μA /200 mm, Damp. 3 }

3. 2. 6 塩化アンモニウム濃度の影響

実際の分析操作に於ては酸の中和等により塩化アンモニウムの生成が予想される。この塩の生成量が波高にどのように影響を与えるか調べて置く必要もある。実験の結果は、Table 8 に示す如く、塩化アンモニウムの量の増加と共に波高は減少するが、その程度は微かである。

Table 8 Effect of Concentration of NH_4Cl

{ 1 <i>mM</i> Cr(III) in 0.01 <i>M</i> EDTA—1 <i>M</i> NaCNS } { pH 7±0.2 Sens. 5 μA /200 mm Damp. 2 }	
Conc. of NH_4Cl (<i>M</i>)	i_d (mm)
0.5	83.2
1.0	82.9
2.0	81.3
3.0	80.5

3. 2. 7 温度係数の測定

15°~35°C の範囲に涉り実測の結果は Table 9 の如くであり、これより温度係数は 1.0% である。

Table 9 Effect of Temperature

{ 1 <i>mM</i> Cr in (III) 0.01 <i>M</i> EDTA—1 <i>M</i> NaCNS pH 7±0.2 } { Sens. 5 μA /200 mm, Damp. 2 }		
Temp. °C	i_d (mm)	$E^{1/2}$ V
35.0	86.0	-1.25 ₀
30.0	81.6	-1.25 ₅

25.0	76.0	-1.24 ₅
20.0	70.0	-1.24 ₀
15.7	65.5	-1.23 ₈

3. 2. 8 ゼラチン添加について

この支持塩に於ては極大を生じなかつたので特にゼラチンを添加し

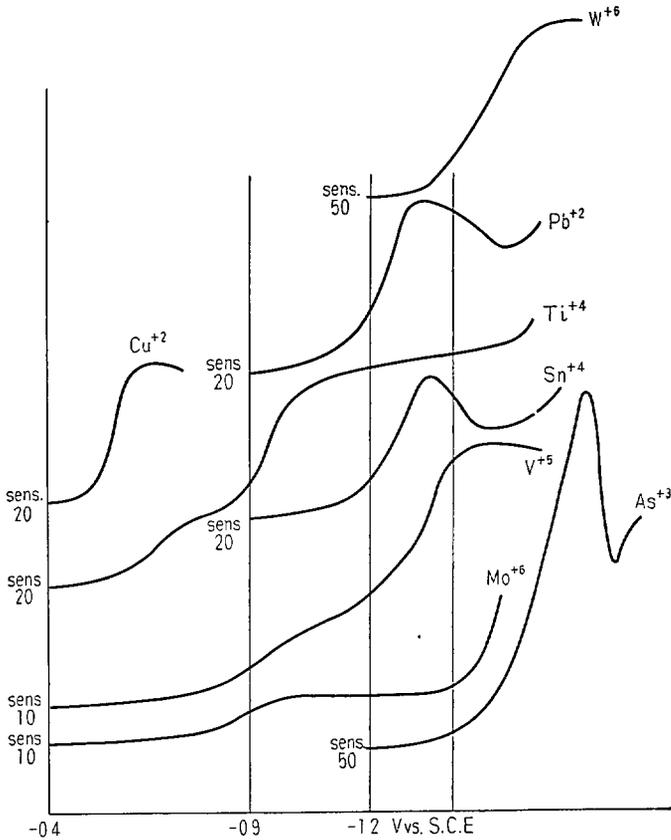


Fig. 9 Polarograms of Some Metal Ions
 concentration ca. 1×10^{-3} mol. sens. $\dots \mu A/200$ mm. Damp. 1.
 Supporting electrolyte 0.01 M EDTA—1 M NaCNS

て検討しなかった。

3. 2. 9 妨害元素

この場合も対象を鉄鋼試料に置いた。この支持電解液中で波を生じる元素のポーログラムを Fig. 9 に示す。錫は pH 7 程度に於てかなり加水分解して白色沈殿を生じる。直接妨害となる元素は錫、鉛、バナジン、タングステンである。

この実験は主任教授北原三郎博士をはじめ商品学教室の諸氏の援助のもとに行なわれた。附記してお礼申し上げる。

参考文献

- 1) Pecsok R. L.: *J. Chem. Education*, **29**, 597 (1952)
- 2) Pecsok R. L. *Anal. Chem.*, **25**, 561 (1953)
- 3) Pecsok R. L., Juvet R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1201 (1953)
- 4) Pecsok R. L., Maveric E. M.: *ibid.*, **76**, 358 (1954)
- 5) Pecsok R. L., Sawyer D. T.: *ibid.*, **78**, 5496 (1956)
- 6) Kolthoff I. M., Auerbach C.: *ibid.*, **74**, 1452 (1952)
- 7) 齋加実彦; “新分析化学講座 8” p. 82 (1961) (共立出版) 藤永太郎、伊豆津公佑; 同上, 2 p. 74
- 8) ポーログラフイー; Vol. 8, No. 2, 52 (1960)
- 9) Hamm R. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5670 (1953)
- 10) Kolthoff I. M., Lingane J. J.; “*Polarography*” 2nd Ed., Vol. 2, p. 454 (1952) (Interscience Publisher Inc.).
- 11) 石橋雅義, 藤永太郎; “ポーログラフ分析法” p. 396 (1956) (丸善)
- 12) Pecsok R. L., Lingane J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 202 (1955) (1961. 12. 26)