

アリザリンレッド S によるジルコニウムの 吸光光度定量法の一知見

小林 種 雄 ・ 細 江 政 弘

A STUDY OF THE ABSORPTION PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM BY ALIZARIN RED S METHOD

Taneo KOBAYASHI, Masahiro HOSOE

The colorimetric determination of zirconium has been developed for the analysis of its small contents. Recently in some ceramic products, zirconium may be one of the main components, so a rapid quantitative analysis of zirconium to the high extent is expected.

We studied the alizarin red S method for this purpose and could extend its applicability to 12~15 ppm Zr. Moreover the effects of other ions, especially of the elements which existed commonly in ceramic materials, were investigated and the methods of masking or excluding the interfering ions were pursued.

The results of the analysis of zircon sand by our method agreed satisfactorily with one by the conventional gravimetric analysis.

1. 緒 言

近年窯業原料およびその製品中に、ジルコニウム含有原料およびジルコニウムを使用した製品が多数見られ、これらのジルコニウム含有量は、数パーセントから多いものでは数十パーセントに達している。このジルコニウムの含有量は、一般に重量分析法によって定量されているが、この方法は共存元素の分離に大変煩雑な操作をしなければならず、かなりの時間を要する。この点をなくすため、比色法が用いられるがジルコニウム定量の比色法の中でもっとも一般的なアリザリンレッド S による方法を再検討した。そして操作の簡素化ひいては時間の短縮を目的として、二・三の実験をしたところ、従来の報告中（ジルコニウムの分析法の総合的な文献紹介には、小田¹⁾、伊藤、星野²⁾、らのものがある。）に見られる方法では、Beer の法則に従う範囲が狭く、又低濃度域であるために、本目的であるジルコニウム含有の窯業原料およびジルコニウム含有製品の分析に応用するに不便であった。

そこでこれらの不便を除くために、出来得るかぎりの高濃度での検量線とその再現性および共存イオンの影響について検討した。その結果、検量線では、2PPM—12~15PPMまで Beer の法則に従い再現性もよく、共存イオンの影響の防止もほぼ満足な結果を得たので、ここに報告する。

2. 試薬および装置

試薬

ジルコニウム標準溶液

特級オキシ塩化ジルコニウムの一定量を 1N 塩酸に溶解後、燐酸塩法によって標準した。(Zr 0.098mg/ml) アリザリンレッド S 0.1%溶液

市販特級試薬の所定量を水に溶解し、一夜放置後口過し、希釈後の pH が 0.7~0.9 になるように塩酸を加え、所定量に希釈した。

他の試薬はすべて市販特級品を使用し、共存イオンの影響に使用した試薬中の陽イオンはすべて塩化物を使用した。

装置

吸光度の測定には、日立製分光光度計 E. P. B—U 型を使用し、吸収セルは 1cm. pH メーターは堀場製 H 型を使用した。

3. 発色液の調製法

100ml メスフラスコにジルコニウム含有溶液を取り、発色時の液量を一定にするために、塩酸 (1:60) 20~70 ml を加え、更に pH が 0.7~0.9 になるように蒸溜水又は 1N 塩酸を加える。次にアリザリンレッド S 溶液を所定量加え塩酸 (1:60) で標線まで希釈する。一定時間放置し、吸光度を測定する。対照溶液はブランク溶液を使

用。

4. 実験および結果

従来の諸方法は¹⁾⁹⁾、主として低濃度の場合を主眼としているが、その方法がどこまで高濃度に適用できるか、又検量線の直線性(すなわち Beer の法則の成立範囲)が、どの濃度まで得られるかを目的として諸方法の中でもっとも一般的な塩酸々性溶液中での発色をとりあげた。

一般にジルコニウム—アリザリンレッド S 錯塩の完全発色に時間がかかるので、加熱して反応を早める方法と、加熱せず完全発色まで放置後吸光度を測定する方法がある。

まず加熱する方法については、星野²⁾、Silverman³⁾、等によって報告されている。この方法を採用して実験したところ、低濃度 (Zr 0.2~0.3 mg/100ml 以下) の場合には、完全発色までの時間が短縮され良好な結果が得られるが、高濃度になると、再現性が悪くなり濃度を高くすればするほど悪い結果が得られた。これは高濃度になればなるほど、又、温度が高くなればなるほど、レーキの凝集が起りやすくなり、そのために吸光度の減少およびバラツキの原因になるものと思われる。従ってこの加熱の方法は本実験のように高濃度を目的としている場合に適用するのは困難である。

加熱しない方法には多くの報告があるが¹⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾、比較的高濃度については報告がない。そのほとんどが最高 Zr 0.5mg/100ml 程度である。White⁸⁾等は HClO₄ 中にて Zr 1.0~1.5mg/25ml の間について報告している。

pHについては、これまでの報告に見られるように pH 0.7~0.9の範囲が最も安定した発色が得られるので、本実験もこの範囲を採用した。ただし、なるべく pH 0.7~0.8にすることが望ましい。

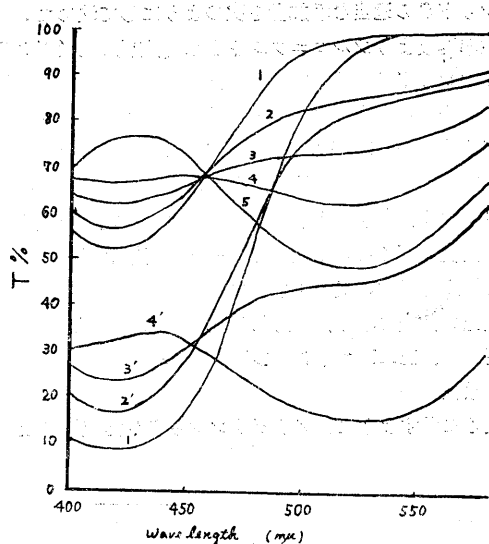
(1) 吸収曲線およびアリザリンレッド S の添加量

ジルコニウム—アリザリンレッド S 錯塩の吸収曲線を図 1 に示す。

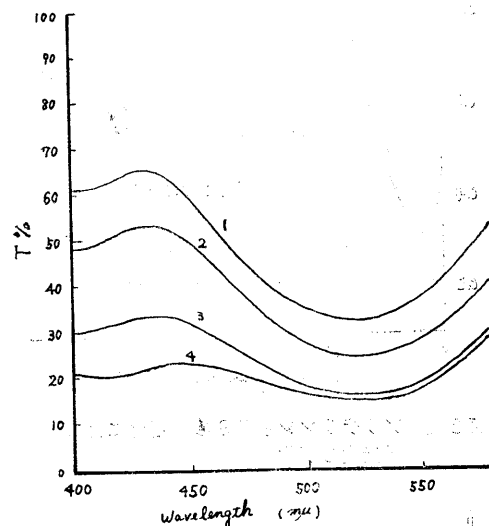
アリザリンレッド S の量を一定とし、ジルコニウムの量を変えた場合、ジルコニウムの量の少ない方は、515m μ 附近に吸収ピークがあり、量が多くなると 520m μ ないし 530m μ 附近へピークの移動がみられる。すなわち、ジルコニウムの量が多くなれば長波長側へ吸収ピークが移動する。ただしピークが非常になだらかなためにそれほど吸光度の差はない。

よって本実験の吸光度測定波長は 520m μ としたが、後述の如く 520m μ ではアリザリンレッド S 自身の吸収が比較的多く残っているの、さらにその影響の少ない 540m μ でも吸光を測定し比較検討した。

又図 2 に示すように、ジルコニウムの量を一定とし、アリザリンレッド S の量を変化すると、アリザリンレッド S の量が多くなるにしたがい吸収ピークはやはり長波



第 1 図 ジルコニウム—アリザリンレッド S 錯塩の吸収曲線
1~5; アリザリンレッド S, 5ml Zr, #0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.8mg. 1'~4'; アリザリンレッド S, 15ml, Zr, 0, 0.1, 0.5, 1.2mg



第 2 図 アリザリンレッド S 量の変化によるジルコニウム錯塩の吸収曲線

Zr	アリザリンレッド S
1	1.2mg 8ml
2	〃 10〃
3	〃 15〃
4	〃 20〃

長側にずれ、又ピークの中が大きくなる一層なだらかになる。

ブランク溶液の吸収曲線を見ると、図 1 に示すようにジルコニウム—アリザリンレッド S 錯塩の吸収ピーク附近では、まだアリザリンレッド S 自身の吸収が残っている。したがってあまり多く使用するとその値が大きくなるので、なるべく必要量以上加えぬようにすべきである。本実験でのジルコニウム濃度範囲に対するアリザリ

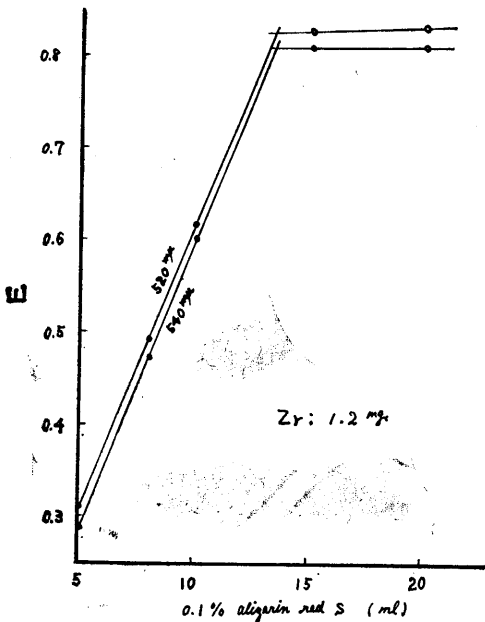
ンレッドSの適当な添加量を次のようにして決めた。

標準溶液よりジルコニウムを1.2mg取り、0.1%アリザリンレッドS溶液 5, 8, 10, 15, 20mlをそれぞれ加え、吸光度を測定した。図3に示すようにアリザリンレッドS溶液13ml以上で一定値になる。ジルコニウム1.5mgについても同様な結果が得られたが、温度の影響を受けやすく、冬期のような低温時には、一定値を得るが、温度が高くなるに従ってレーキの凝集が起り、吸光度の減小を示す。再現性も悪い。

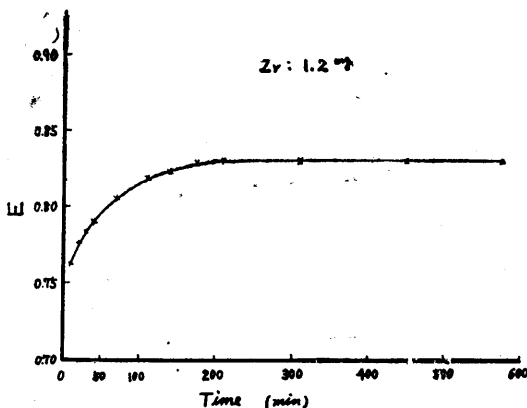
上記の実験により、0.1%アリザリンレッドS溶液の使用量は、15ml 使用することにした。

(2) 放置時間

図4に示すように、アリザリンレッドS溶液添加後、



第3図 アリザリンレッドSの量変化による吸光度の変化



第4図 ジルコニウム—アリザリンレッドS錯塩の吸光度の時間による変化

約200分で完全に発色したようで、吸光度は一定値を示す。10時間後においても、全く吸光度は変化していない。したがって測定には発色剤添加後3時間半以後に測定しなければならない。この点時間がかかりすぎるが、前述のように反応時間短縮のため加熱することができないのでこの時間を採用した。

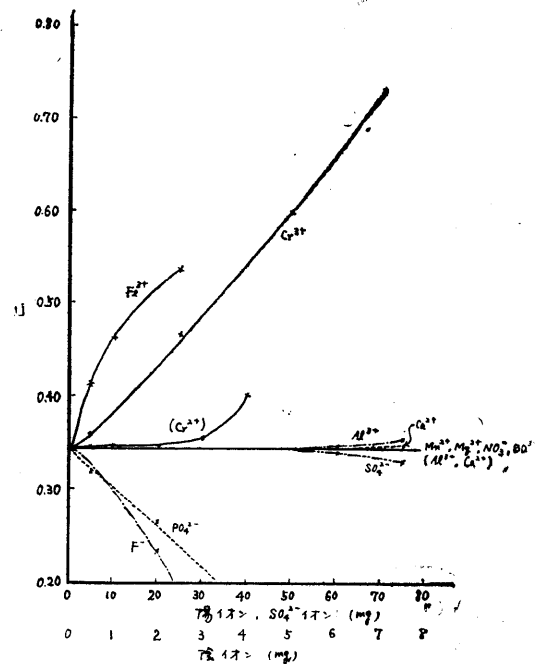
液温を30°Cにすれば、2時間40~50分にて吸光度は一定になる。

また、アルコール、アセトンの添加によって電離度をよくし、反応を早める方法もある⁴⁾⁵⁾。

(3) 共存イオンの影響

共存イオンの影響については、これまで多くの報告がある。これは種々の金属イオンがアリザリンレッドSと着色錯塩を生ずるためと、陰イオンでは、ジルコニウム—アリザリンレッドS錯塩の生成を妨害することによるものが多いからである。

金属イオンとアリザリンレッドS錯塩の生成による影響の防止には、これら多くの金属錯塩がpH 1~1.5より中性域で生成するが、pH 1より酸性域ではそのほとんどが酸による分解をおこし、または生成しない。しかしジルコニウムおよび二・三の金属イオンの錯塩はpH 0.6~1.0においても安定な状態であり、pH 0.6より酸性域にいたってはじめて分解が起る³⁾⁵⁾。このpH域でアリザリンレッドSと安定な錯塩を作っているイオンにFe³⁺



第5図 共存イオンによるジルコニウム—アリザリンレッド錯塩の吸光度の変化 () 内のイオンは塩酸ヒドロキシルアミン添加し、加熱したもの。

Ti⁴⁺, Cr³⁺, Hf³⁺等々があり本法によるジルコニウムの定量に大きな障害になっている。特に Hf³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺ の影響は大きい、この防止には良好な方法はまだ発表をみない。Hf³⁺ については同時定量する方法があるが、本実験ではその影響および防止については検討しなかった。Ti⁴⁺ についてはその防止によい方法は得られなかった。したがって操作中に過酸化水素で除去する方法を用いることにした。その他の共存イオンの影響については図5に一括して示す。

Cr³⁺ は図に示すように少量の混入もさげなければならぬが、後述の Fe³⁺ の影響防止の方法と同様にすれば、その 20mg/100ml 迄の共存はさしつかえないものと思われる。ただし 540m μ で測定すると多少吸光度の上昇が認められるので、520m μ で測定する方が良いと思われる。

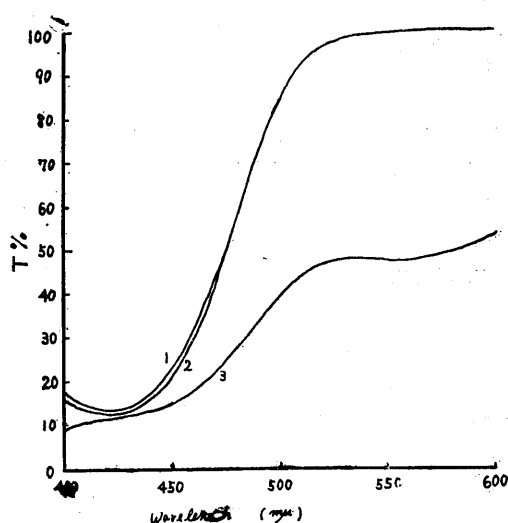
Fe³⁺ の影響およびその防止には、多くの報告があり¹⁾²⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁹⁾、その中で良好な方法として Fe²⁺ はアリザリンレッド S と錯塩を生成しないことを利用して、チオグリコール酸で Fe³⁺ を Fe²⁺ に還元する方法が報告されている²⁾⁵⁾。この方法によればかなりの量の Fe³⁺ が共存してもさしつかえないが、本実験では同様の還元剤である塩酸ヒドロキシルアミンを使用し、一部操作を加えることによって満足な結果を得た。なを試料中の Fe^{3+,2+} 量が少量であっても、含有ジルコニウム量が少なくない場合、試料分解操作に弗化水素酸—硫酸処理、あるいはピロ硫酸カリウムによる融解等が行なわれるため試料溶液中に SO₄²⁻ を多量に含むに至るためこれを分離しなければならぬことになる。このときは Fe³⁺ を添加してアンモニア水で水酸化物としてジルコニウムと鉄を共沈させ SO₄²⁻ と分離する。したがって Fe³⁺ の量が多くなることがあるので、Fe³⁺ の量が多い場合の影響およびその防止を目的として次のごとき検討を行った。

塩酸ヒドロキシルアミンによる Fe³⁺ の還元は中性に近いほど容易であるが、本実験条件の pH 0.7~0.9 域においてどの程度の還元性があるかを知るために Fe³⁺ の一定量を取り、塩酸ヒドロキシルアミン溶液の添加量を種々変え、またその反応時間をしらべたところ、Fe³⁺ の黄色の度合は、48時間後においてもいちぢるしい褪色はみられなかった。塩酸ヒドロキシルアミンの量が多くなっても多少反応時間は短縮されるが、大きな差はない。そこで加熱することによって Fe³⁺→Fe²⁺ の反応を早める方法をとったところ、好結果がえられた。すなわち 90~100°C で約 5 分間熱すれば、Fe³⁺25mg に 15% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5ml で還元は完全であった。(第 6 図参照) しかし高温に加熱することによって Fe³⁺ の還元を早めることができても、Fe³⁺ の存在しないジルコニウム溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを添加した場合および添加しない場合のものを 90~100°C に加熱し冷却後アリザリンレッド S 溶液を加えて生成した錯

塩の吸光度を測定したところ、それぞれ塩酸ヒドロキシルアミンを加えず、又加熱しないものよりかなりの吸光度の減少を示し、またバラツキが大きく再現性にばしりすることが認められた。(表 1 参照)

そこで還元温度を変えることによって、その現象を除くことが出来ないかと考え、加熱温度を種々変えて実験を進めたところ、加熱温度 60°C にて 40 分間温浴中で加熱すれば Fe³⁺→Fe²⁺ は完全におこなわれ、またジルコニウム—アリザリンレッド S 錯塩の生成も完全であった。

第 6 図に Fe³⁺—アリザリンレッド S 錯塩および Fe³⁺ を還元した場合の吸収曲線を示した。曲線 2 では Fe³⁺—アリザリンレッド S 錯塩の吸収がみられぬことは曲線 3 と比較して明らかである。



第 6 図 Fe³⁺, Fe²⁺ 含有のアリザリンレッド S 吸収曲線

1; アリザリンレッド S のみ, 2; Fe³⁺25mg, アリザリンレッド S 15ml 塩酸ヒドロキシルアミン 5ml, 3; 2 と同様であるが塩酸ヒドロキシルアミンにて還元せず

60°C 以下でも時間を長くすれば良結果がえられるが時間が長くなれば、操作迅速性に欠けるので 60~65°C に 30~40 分間加熱すれば、時間もあまりかからず満足な結果がえられる。

Fe³⁺ の還元温度、時間、吸光度の関係を表 1 に示す。表中 70°C 以上に加熱すると、吸光度の減少およびバラツキが生ずることは、ジルコニウムの加水分解によりアリザリンレッド S との錯塩生成量の減少によると思われる。

加熱には出来るだけ恒温槽中かまたは、湯浴中でおこなうことがのぞましい。また Fe³⁺ の還元の完全性は視覚によって Fe³⁺ の黄色が無色になったのち、1~2 分間加熱を続けられればよい。

第 1 表

Zr (mg)	Fe ³⁺ (mg)	15%塩酸 ヒドロキシ ルアミンml	温度 °C	時間 (min)	E
0.5	—	—	—	—	0.345
◇	25	5	50	180	0.345 0.346 0.345
◇	◇	◇	60	40	0.345 0.345 0.344
◇	◇	◇	70	20	0.345 0.346 0.344
◇	◇	◇	80	10	0.337 0.333 0.335
◇	◇	◇	90	5	0.336 0.324 0.333
◇	◇	◇	100	3~5	0.318 0.310 0.322

他にアスコルビン酸による還元が考えられるが、これもやはり加熱を必要とするので、使用上問題があるように思われるが、詳細については検討していない。

Al³⁺ イオンはその約50mg/100ml 迄は影響はなく、またCa²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺ 共に75mg/100ml までは影響は認められなかった。さらにK⁺、Na⁺等は、その200mg/100ml までは全く影響はなかった。

陰イオンについては試料中に含有されることのあるF⁻、BO₃³⁻、PO₄³⁻、および操作中に混入しやすいSO₄²⁻、NO₃⁻等のイオンについてしらべたところ、NO₃⁻、BO₃³⁻等はその20mg/100ml までは何等影響はなかった。

F⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、等は従来の報告中にその影響は明らかにされているが、その防止には操作中に分離する方法があるのみで、ジルコニウム-アリザリンレッドS 錯塩生成時に共存はゆるされない。ただしSO₄²⁻はジルコニウムを水酸化物として沈殿することによって容易に分離されるが、成田⁶⁾が報告しているようにSO₄²⁻50mg/100ml 以下の量は共存してもジルコニウム-アリザリ

ンレッドS 錯塩に影響はない。

PO₄³⁻は窯業原料および製品の多くは炭酸ナトリウムで融解できるので、この方法で試料を処理すればPO₄³⁻は珪素と共に分離できる。もしこの方法が採用できない場合にはイオン交換樹脂法によって除去しなければならない。

(4). 検量線

検量線の作製は、ジルコニウム標準溶液を1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, ml をとり、3. の発色液の調製法に従って調製し吸光度を測定した。その結果を第7図に示す。

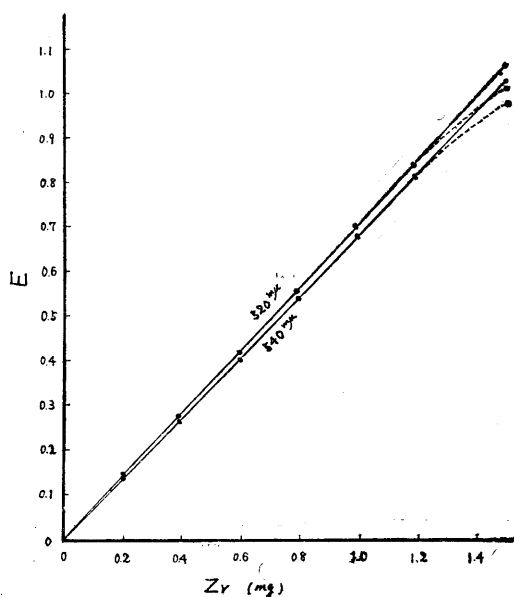
ジルコニウム12ppm までBeerの法則にしたがう。ただし冬期のように低温時には15ppm まで直線になる。

試料中にFe³⁺が混入する場合には塩酸ヒドロキシルアミンによって還元するが、検量線作製時に塩酸ヒドロキシルアミンを添加、加熱して作製することはしなくてもよい、この操作をしたものと、しないものの検量線は共によく一致し再現性も非常に良好である。

5. 分析操作法

①試料0.1~0.2g を白金ツボにとり、無水炭酸ナトリウム3~5g を加え、加熱して融解する。よう融状態を30~40分間保ち、冷却する。融成物を少量の水酸化ナトリウムを含む温溶液で200ml ビーカに溶出し、煮沸後口別する。残渣を熱水で洗浄する。残渣は保存し①口液に塩酸を加え酸性とし、蒸発乾涸して珪酸を不溶として口過する。熱水で洗浄し沈澱を弗化水素酸、硫酸で処理珪酸をおいただし残渣をピロ硫酸カリウム1~2g で融解5%硫酸で溶出し煮沸して口過する。残渣はさて口液は保存する②。

①に保存した残渣を白金ツボに移しピロ硫酸カリウム3~5g で融解し冷却後、5%硫酸で溶出し煮沸して口過する。残渣にジルコニウムの混入のおそれがあるときには更に同様の操作をくりかえす。残渣はさて口液にさきに保存した口液②を加えて塩化アンモニウム1g を加えアンモニア水で中和して水酸化物の沈澱を作りさらに1~2滴過剰に加える。口過して2%硝酸アンモニウム溶液で洗浄し、沈澱を温塩酸に溶解する。チタンの存在の多い場合には、ピロ硫酸カリウム融解後3N硫酸に溶解



第7図 検量線

して過酸化水素水 (30%) 3ml を加え濃水酸化ナトリウム溶液で中和しさらに弱アルカリ性とし過する。希アンモニア水で洗浄し、沈澱を塩酸に溶解する。

塩酸に溶解した溶液を一定量に希釈後 (ただしこの場合塩酸の濃度になるべく0.1~0.15Nになるようにする) その中よりジルコニウムとして0.3~1.0mg 含有するように100ml メスフラスコに分取し発色時の pH が0.7~0.8になるように希塩酸を加え蒸留水で全量を約50~60 ml とし* Fe^{3+} , Cr^{3+} 等の存在の場合には塩酸ヒドロキシルアミン (15%) 5ml を加え, 60°C の温浴中に加熱して Fe^{3+} を Fe^{2+} にする。 Fe^{3+} が0.05mg 以下の時にはこの必要はない。冷却後アリザリンレッド S 0.1% 溶液 15ml 加え, 塩酸 (1:50~60) で100ml 標線まで希釈し, 3時間半放置後, 塩酸 (1:50~60) 85ml にアリザリンレッド S 0.1% 溶液 15ml を加えた溶液を対照として波長520m μ 又は540m μ で吸光度を測定する。

* 液量の少くない場合(20ml以下)に塩酸ヒドロキシルアミンにて Fe^{3+} を還元すると時々再現性の悪くなることがあるから注意する。

6. 結 言

本方法によって比色定量した結果の一例を示せば

	重量法 (リン酸塩法)	比色法 (本法)
ジルコン砂	47.54%	47.46%

となり満足な結果がえられた。

この方法を利用すれば, 分析時間は重量法に比して非常に短縮され, 又再現性も良く, ほぼ満足のできる方法と思われる。

なお, 窯業顔料中のジルコニウムの定量分析については, 共存イオンが多いので, その妨害についてさらに検討を必要とする。

参 考 文 献

- 1). 小田伸彬; 分化, 7, 742, 808, (1958), 8, 272, 404, (1959)
- 2). 星野芳夫; 日化, 80, 738 (1959)
- 3). Snell, F. D., Snell, C. T.; Colorimetric Methods of Analysis, vol II. 446 (1958)
- 4). L. Silverman, D. W. Hawley; Anal., Chem., 28, 806 (1956)
- 5). 成田貫一; 日化, 76, 1026 (1955)
- 6). G. B. Wengert; Anal. Chem., 24, 1449 (1952)
- 7). D. E. Green; Anal. Chem., 20, 370 (1948)
- 8). D. L. Manning, J. C. White; Anal. Chem., 27, 1389 (1955)
- 9). 伊藤卓爾, 星野芳夫; 分化, 12, 587 (1963)