

UDC 543.272.1:546.214.063
543.422.5:546.763*131

オゾン分析試薬としての塩化クロムの検討

Chromium (Ⅲ) Chloride as Reagent of Ozone Analysis

菊池 真一・鈴木、伸・小柳 宏一
Shinichi KIKUCHI, Shin SUZUKI and Koichi KOYANAGI

1. 緒 言

オゾンの微量分析法として、三価のクロム塩の酸化反応を利用する方法について検討した。本法はヨウ化カリウム法の場合よりも感度は劣るが、その反応性ならびに酸化還元電位の序列から考えて、ヨウ化カリウムあるいは鉄塩の場合に遭遇するような欠陥が排除される利点がある。実験には比較的純品の得やすい塩化クロムを使用し、吸光光度法により測定した。pHの影響、濃度の影響、試薬の経時変化など、基礎的諸因子を明確にすることを主眼として実験を行なったので、オゾンの濃度は実際の大気中に存在する場合より幾分高めてある。温度の影響は特に検討しなかったが、室温においては季節による差は認められなかった。

2. 試薬および装置

塩化クロム溶液: 特級塩化クロム $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を一定量精秤し、水あるいは KOH 溶液に溶解し、濃度 $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{M}$, pH 3.05, 13.0~14 の溶液とした。この溶液は変化しやすいため、原則として用時調製した。

オゾン発生装置: 図1のような電気集塵型オゾン発生

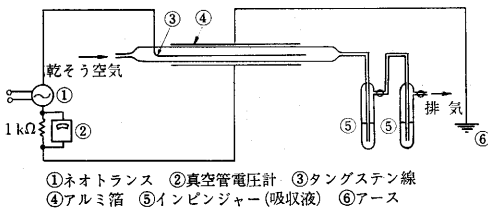


図1 オゾン発生装置

器を使用した。発生オゾンの濃度は、空気の流量 $2\text{l}/\text{m}$, コロナ電流 1mA の場合に、 $0.054\text{ vol}\%$ であった。

オゾンの捕集ならびに分析装置: CrCl_3 溶液 25ml , または 50ml を、容量約 200ml の Sheperd 型硬質ガラス管にとり(ガラスウールは充てんせず)、これに上記の条件のオゾンを一時間通したのち、その吸光度の変化を調べた。

3. 実験および結果

(1) **塩化クロム溶液の各 pH における光吸収:** 10^{-2}M の CrCl_3 水溶液および KOH 溶液について、分光光度計により可視部および近紫外部における光吸収を測定した。図2の曲線 1, 2 に示すように、水溶液 (pH 3.05) および KOH 溶液 (pH 13.0 以上) と、 $430\text{m}\mu$ と $600\text{m}\mu$

$\text{m}\mu$ 前後に吸収極大を有する吸収曲線が得られた。なお約 pH 3.5~13.0 の間では、水酸化クロムの沈殿が生じて測定は不可能であった。

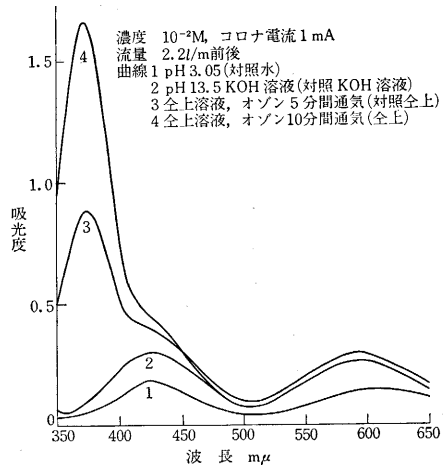


図2 塩化クロム溶液の吸収曲線の変化

(2) **オゾンと接触後の塩化クロム溶液の光吸収:** 上記のオゾン発生器により、コロナ電流 1mA , 乾そう空気の流量 $2.0\text{ l}/\text{min}$. 前後に保ち、一定濃度の CrCl_3 溶液 25ml に通過させて、(1)と同様に吸収曲線を作成した。(図2の曲線 3, 4 参照), pH 13.0 以上の KOH 溶液では、新たに $376\text{m}\mu$ 付近に大きな吸収極大が現われたが、pH 3.05 の水溶液では測定の全波長領域にわたりほとんど変化が認められなかった。なお純粋の K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液の吸収曲線と比較した結果、この $376\text{m}\mu$ における新しい吸収は、 K_2CrO_4 溶液の吸収極大波長と一致することがわかった。

(3) **塩化クロム溶液の光吸収の経時変化:** CrCl_3 水溶液 (pH 3.05) を白色とも栓びんに入れ、冷暗所に一定時間放置したのち吸収曲線を作成した。放置時間の経過につれて、溶液は緑色から紫色に変化し、その吸収極大は短波長側に移動した。1日放置後の場合、短波長側吸収極大波長付近で約 $8\text{m}\mu$, 長波長側吸収極大波長付近で約 $10\text{m}\mu$ の移動がみられた。ただしそれ以上放置しても、顕著な移動はみられなかった。

一方 KOH 溶解のアルカリ性溶液の場合には、吸収極大の位置は移動しないが吸光度が若干変化し、4~5日

研 究 速 報

放置後には沈殿の生成がみられるに至った。また、オゾン接触後のアルカリ性溶液を放置した場合は、370 mμ における吸光度は、同一日時冷暗所に保存した接触前の溶液を対照として測定すれば、2~3 日間はほとんど変化が認められないことがわかった。(ただし CrCl₃ の濃度が大きくなると、放置の間に沈殿を生じて測定不可能となることがある。)

(4) オゾンの接触時間: 前記装置にてオゾンを発生させ、一定濃度および pH の CrCl₃ 溶液 25 ml に 3~10 分(必要に応じて 30 分まで延長)通気した。その後オゾン通気前の CrCl₃ 溶液を対照にして、370 mμ にお

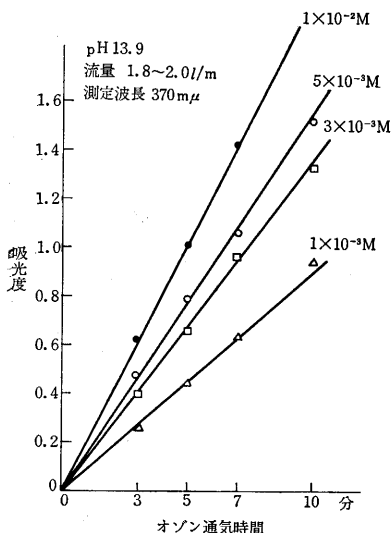


図 3 種々の濃度における通気時間の影響

ける吸光度を測定し、通気時間と吸光度の関係を調べた。その結果の一例を図3に示す。吸光度は通気時間、したがってオゾンとの反応時間とともに定量的に増大していくことがわかり、オゾンの分析に適用可能と判断された。

(5) オゾン

との反応における pH の影響: CrCl₃ を水あるいは KOH に溶解して、pH 3.05, 13.0, 13.2, 13.4, 13.5, 13.6, …… 14.0 の溶液を作り、(4) と同じ条件でオゾンを通気後、370 mμ における吸光度を測定した。pH 3.05 の場合には吸光度に変化が認められず、pH 13.0 以上ではオゾンの通気時間が同じ場合、pH の高いほど吸光度は大であった。(pH 13.7 までは吸光度は直線的に増し、それ以上の pH では増加はゆるやかであった。)

(6) オゾンとの反応における濃度の影響: pH を一定に保ち、種々の濃度の CrCl₃ 溶液に (4) と同じ条件でオゾンを通気、370 mμ における吸光度を測定した。図3に示すように、Cr の濃度が大きなるほどオゾンとよく反応し吸光度は大なる。しかし pH 13.5 以上になると、約 10⁻¹M 以上の濃度では沈殿を生じ吸光度の測定は不可能となる。したがって本実験の条件下では 0.5~1×10⁻²M 前後の濃度の場合が適当であることがわかった。

(7) オゾンと反応後の溶液の希釈の影響(省略):

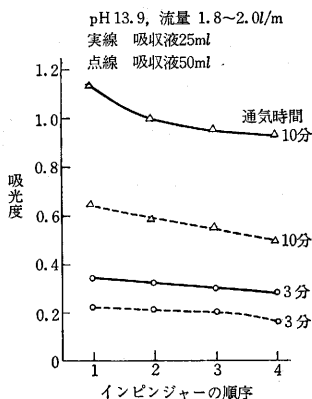


図 4 インピンジャーの順序と捕集率

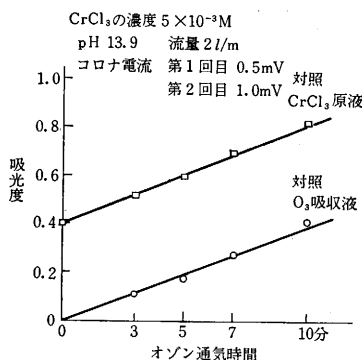


図 5 オゾンの再吸収

(8) 塩化クロム溶液のオゾン捕集率: 5×10⁻³M

pH13.9 の CrCl₃ 溶液をおのおの 25 ml とったインピンジャー 4 個を直列に連結し (4) と同じ条件でオゾンを一定時間通気したのち、370 mμ における吸光度を測定した。図4に示すように、第4のインピンジャーにおいてもかなりの吸光度を示し、CrCl₃ 溶液の反応速度はかなり緩慢であることがわかった。中性の KI 溶液を使って検討した結果、本実験の条件下で

の CrCl₃ 溶液インピンジャー 1 個のオゾン吸収率は約 10% で、Cr 濃度を増しあるいは液量を 50 ml としても吸収率はほとんど変わらなかった。

(9) オゾン通気後の再吸収: (4) の条件でオゾンを通気させた液を、密栓し 1 週間冷暗所に放置後、同一条件でふたたびオゾンを通気させた。通気時間とともに、370 mμ における吸光度は定量的に増加したが、直線のこう配は (4) の場合よりもはるかにゆるやかであった(図5参照)。

4. ま と め

1. CrCl₃ の KOH 溶液に、一定条件で発生させたオゾンを通気した場合、370 mμ 付近に新たな吸収極大が生じ、CrO₄²⁻ の生成が推測された。
2. 370 mμ における吸光度はオゾンの通気時間に比例して定量的に変わり、一応オゾンの分析に適用できると認められるが、反応速度はかなり緩慢である。
3. 実験条件としては、pH は高いほどよく、CrCl₃ の濃度は 0.5~1×10⁻²M 前後が適当である。

(1966 年 12 月 24 日受理)