N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン による微量バナジウムの吸光光度定量法

富岡 秀夫*

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンとバナジウム(V)の錯体を硫酸溶液から抽出する微量バナジウムの比色定量法を検討した。この錯体を塩酸溶液から抽出している報告があるが、著者の試験では硫酸溶液から抽出するほうが安定性がよい。抽出剤として *n*-ブタノール、イソアミルアルコール、クロロホルム、酢酸アミル、酢酸ブチル、ベンゼン、*n*-ヘキサノール、トルエン、メチルイソブチルケトン、四塩化炭素などをテストした結果、感度は塩酸溶液からの抽出よりやや劣るが、クロロホルムでの抽出が呈色の安定性、抽出操作およびその性質から一番よいことがわかった。クロロホルムだけでなく、クロロホルムとエタノールの混合液(8:2)を抽出剤に使うとかなり感度が上げられる。感度はSandellの表示法によると $0.013 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。鉄、チタン、モリブデン、タングステンは定量を妨害するが、抽出前にリン酸を加えれば、石油製品やある種の鋼の分析には支障なく使えることがわかった。

操作は次のとおりである。

5~150 μg のバナジウムを含む試料溶液に約1.5*N* となるよう硫酸を加え、また、リン酸2~5mlを加えて水で50mlとする。これに混合溶媒での0.2% N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン溶液10mlを正確に加えて2分間激しく振りまぜる。抽出層を吸収セルに移し440m μ で吸光度を測定する。

1 緒言

バナジウムの光度定量法としては過酸化水素、リンタングステン酸、チオシアン酸、ジフェニルアミン、ジフェニルアミンスルホン酸、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム、オキシシ、ヒドロキサム酸、クペロン、3,3'-ジメチルナフチジン、カテコールおよびその他の無機・有機試薬が単独あるいは有機溶媒とともに用いられ、多数の報文^{1)~4)}が発表されている。

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン(以下BPHAと略記する)は多くの元素と反応し、今日までに銅、鉄、アルミニウム、チタン、ズ、タンタル、ニオブ、トリウム、セリウム、ジルコニウム、ベリリウムおよびモリブデンなどの重量分析に、またランタン、トリウム、ウラン、鉄、チタンおよびニオブなどの溶媒抽出に用いられた。

バナジウム(V)との錯化合物はPriyadarshini⁵⁾によれば2種あるといわれるが、これらはエチルアルコール、ベンゼン、クロロホルム、エーテルおよび酢酸などの有機溶媒やアルカリに溶解し、また強酸に多少溶解する。

Shome⁶⁾はBPHAとバナジウム(V)との錯化合物

をpH 1.9~2.8で生成せしめ、これをエチルアルコールを加えて溶解し、その吸光度を測定してバナジウムを定量した。

著者はBPHAによるバナジウム定量の感度および選択性を高めるため、生成する錯体の有機溶媒による抽出分離を企て、1~4*N*の硫酸酸性溶液からクロロホルム(アルコール不含)で抽出するのがよいことを認めた⁷⁾。一方、Ryan⁸⁾およびPriyadarshiniらは、それぞれ独立にこの錯体の有機溶媒抽出法について研究し、5~9*M*および2.8~4.3*M*の塩酸酸性よりの抽出が適当であると発表した。また、Zharovskiĭ⁹⁾らも塩酸溶液から抽出した。

著者は塩酸酸性からの抽出は、再現性および錯化合物の不安定な点で、感度は低いが、安定な、硫酸酸性からの抽出について感度を高めるための実験を行ない良好な結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

バナジウム標準溶液: 特級メタバナジン酸アンモニウムの0.2296gを水で加温溶解し、放冷後1*l*とした。この溶液1mlは0.1mgのバナジウムを含み、これを正確に希釈して20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のものを調製し使用した。

BPHA溶液: 東京化成K. K.製の特級品を溶媒で0.2g/100mlの溶液として使用した。

* 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町1丁目

溶媒：エチルアルコール，クロロホルム，トルエン，*n*-ブタノールなどは特級または精製して使用した。

その他の試薬類：その他実験に用いた酸，アルカリおよび塩類は，すべて特級または精製したものを使用し，また水は蒸留水を使用した。

光電分光光度計：日立製作所製 EPU-2A 型分光光度計を使用し，液そうはガラス製で 1 cm のものを用いた。

ふりまぜ機：振幅 4.5 cm，300 往復/min のものを使用した。

分液ロート，ピペットおよびその他：分液ロートは 120 ml まで目盛を有する内容約 150 ml のスキープ形を使用し，ピペットおよびその他の器具は一般の化学分析用のものを使用した。

3 バナジウム-BPHA 錯体の抽出条件の検討

3.1 一般操作

分液ロートにバナジウム 50 μ g をとり，これに酸や共存物質などの所要量を加え，水で 50 ml とする．これに抽出剤 (0.2% BPHA 溶液) 10 ml を正確に加え，2 分間激しくふりまぜる．二相に分離後，分液ロートの脚部に東洋汙紙 No. 51A の巻いたものをさし，これを通して抽出層を吸収セルに移して 20 分後に吸光度を測定する．以下の実験ではこの操作にもとづいて抽出・比色を行なった．なお，ブランクも同様に行ない差引いた。

3.2 酸濃度の検討

硝酸，リン酸，過塩素酸，塩酸および硫酸の所要量を加え各濃度から抽出して，酸濃度と吸光度との関係を見た (Fig. 1)．点線は 60 分後の吸光度を示す．測定波長

Fig. 1 Absorbances of extracts as functions of concentration of acids

- ① Nitric acid ② Blank for nitric acid
- ③ Perchloric acid ④ Phosphoric acid
- ⑤ Hydrochloric acid ⑥ Sulfuric acid
- ⑦ Blank for ③, ④, ⑤, ⑥, ⑧
- ⑧ The extractant is a mixture of ethyl alcohol and chloroform (2:8)

は，塩酸以外の酸ではすべて 440 $m\mu$ とした。

硝酸酸性からの抽出層の色調は 1.5N までは濃い橙黄色で，それ以上ではブランクも濃い茶かつ色を呈し，吸光度の測定が困難であった。

リン酸酸性からのそれは淡茶色で 1~1.5N に最大吸収がある。

過塩素酸酸性からのそれは 1.5N ぐらいいまでは淡黄色で，それ以上になるとしだいに茶色に変化してゆく．3N で吸光度は最低を示した。

硫酸酸性からのそれは全濃度範囲にわたって橙黄色を呈し，1~4N の範囲でほぼ一定の吸光度を示す。

塩酸酸性からのそれは 0.1~0.5N ぐらいいまで橙黄色，1~1.8N ぐらいいまで赤紫色，2N 以上紫色と変化し，極大吸収波長が著しく異なるため，0.1~0.5N は 440 $m\mu$ ，1N は 490 $m\mu$ ，1.5N は 520 $m\mu$ ，2N 以上は 530 $m\mu$ で測定した結果を示す．3~4N の範囲ではほぼ一定の吸光度を示す。

3.3 吸収曲線および吸光度の経時変化

酸濃度をそれぞれ塩酸 3N，過塩素酸と硝酸は 0.5N，硫酸 1.5N およびリン酸は 1N として抽出し，抽出層の吸収曲線を描いたのが Fig. 2 である．塩酸酸性溶液からの抽出層の極大吸収波長は前記のように 2N 以上は 530 $m\mu$ であるので 3N とした．他の酸性溶液からの抽出層の極大吸収波長は 440 $m\mu$ である．またおのおのの極大吸収における経時変化は Table I のとおりで，他の波長においても同じような変化を示す。

以上 2 および 3 の実験から過塩素酸，硝酸およびリン酸酸性からの抽出は各濃度において吸光度は変わり，色

Fig. 2 Absorption curves for various acids

- ① Hydrochloric acid (3N) ② Nitric acid (0.5N)
- ③ Phosphoric acid (1N)
- ④ Perchloric acid (0.5N) ⑤ Sulfuric acid (1.5N)
- ⑥ Blank for hydrochloric acid
- ⑦ Blank for nitric acid ⑧ Blank for sulfuric, phosphoric and perchloric acid

Table I Relation between kinds of acid and absorbance

Absorbance	Hydrochloric acid		Perchloric acid		Nitric acid		Sulfuric acid		Phosphoric acid	
					Vanadium added (μg)					
	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50
After 10 min	0.002	0.442	0.002	0.220	0.011	0.292	0.002	0.176	0.001	0.211
" 60 min	0.001	0.439	0.001	0.205	0.030	0.255	0.002	0.172	0.001	0.173
" 90 min	0.001	0.437	0.001	0.201	0.040	0.249	0.002	0.171	0.001	0.160

調も不安定で、かつ経時変化も大きいので、不適当である。

塩酸酸性からの抽出は、色調の変化はあるが2N以上では紫色の安定した色調を呈し吸光度も他の酸より大きく、3~4Nの濃度範囲ではほぼ一定の値を示し、経時変化も少ない。しかし3N溶液で、 Fe^{3+} : 1 mg, Ti^{4+} : 0.5 mg, WO_4^{2-} : 1 mg, MoO_4^{2-} : 1 mg, リン酸: 5 ml, 硫酸ナトリウム: 5 g, 塩化アンモニウム: 1 g, 硫酸アンモニウム: 5 g および硝酸アンモニウム: 0.5 g が共存すると、吸光度はそれぞれ -0.040, +0.002, +0.007, -0.025, -0.023, +0.008, -0.010, -0.020, -0.018 と増減し、Table VIと比較して必ずしもよいとはいえない。また、同じ日に、同じように操作して吸光度は0.392, 0.409, 0.445, 0.457 および 0.462 と相当のバラツキを生じた。

塩酸溶液中においてバナジウム(V)はバナジウム(IV)に相当速く還元されると思われるので、塩酸酸性からの抽出は、Ryan も指摘しているように、塩酸を添加してからは試薬添加、抽出、分離をできるだけすみやかに、一定にする必要があることは明白であり、また、クロロホルム中のアルコールはぜひとも除くようつとめなければならない。著者の実験での濃度と吸光度との関係はほぼ Priyadarshini らの報告と同じ傾向を示したが、いづれにしても、塩酸酸性からの抽出に対しては相当の注意をして抽出操作を行わないとその結果は思わしくない。

それゆえ、塩酸酸性より感度はおちるが、1~4Nの濃度範囲で一定の吸光度を示す硫酸酸性からの抽出法につき検討し、以後の実験は約1.5N硫酸酸性で行なった。

3.4 抽出溶媒と吸収曲線

抽出溶媒として *n*-ブタノール、イソアミルアルコール、クロロホルム、酢酸アミル、酢酸ブチル、ベンゼン、*n*-ヘキサノール、トルエン、メチルイソブチルケトンおよび四塩化炭素の各0.2% BPHA 溶液を用いて抽出したときの吸収曲線は Fig. 3 のとおりで、極大吸収は、すべて 440 m μ にある。極大波長における経時変化は

Fig. 3 Absorption curves for various extractants

- ① *n*-Butyl alcohol
- ② *iso*-Amyl alcohol
- ③ Chloroform
- ④ Amyl acetate
- ⑤ Butyl acetate
- ⑥ Benzene
- ⑦ *n*-Hexyl alcohol and toluene
- ⑧ Methyl isobutyl ketone and carbon tetrachloride
- ⑨ Ethyl alcohol and chloroform (2:8)
- ⑩ Blank

Table II のとおりである。

トルエンとベンゼンでの抽出層の色調は淡桃色で、四塩化炭素のそれは淡黄色で見る間に退色していった。その他はすべて橙黄色を呈したが、酢酸アミル以下の溶媒での抽出層は吸光度あるいは経時変化の点で不適当である。なお、この酸性ではエチルエーテルには抽出されなかった。

クロロホルム、イソアミルアルコール、*n*-ブタノールの順に吸光度は増大するが、イソアミルアルコールと*n*-ブタノールの水に対する溶解度およびこれらでの抽出層の経時変化はクロロホルムに比較して大きく、また、ふりまぜ後の水層との分離も比重の大きいクロロホルムでの抽出層は下層となりかつ、一番容易にそして速く二相に分かれる。それゆえ、抽出溶媒としては抽出操作およびその性質からクロロホルムが適しており、吸光度の測定には 440 m μ を使用する。

3.5 バナジウム量と吸光度との関係

バナジウム量と吸光度との関係は Fig. 4 のとおりで

Table II Relation between kinds of solvent and absorbance (at 440 m μ)

Absorbance	Solvent																			
	①		②		③		④		⑤		⑥		⑦		⑧		⑨		⑩	
	Vanadium added (μg)																			
	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50
After 10 min	0.004	0.489	0.007	0.365	0.002	0.176	0.004	0.115	0.001	0.074	0.003	0.051	0.005	0.025	0.003	0.025	0.007	0.016	0.002	0.016
" 60 min	0.008	0.429	0.006	0.352	0.002	0.172	0.003	0.095	0.002	0.068	0.001	0.030	0.004	0.024	0.003	0.024	0.007	0.019	0.003	0.005
" 90 min	0.011	0.411	0.001	0.351	0.002	0.171	0.003	0.090	0.001	0.062	0.001	0.021	0.004	0.023	0.004	0.023	0.008	0.020	0.002	0.003
① : <i>n</i> -Butyl alcohol ② : <i>iso</i> -Amyl alcohol ③ : Chloroform ④ : Amyl acetate ⑤ : Butyl acetate ⑥ : Benzene ⑦ : <i>n</i> -Hexyl alcohol ⑧ : Toluene ⑨ : Methyl isobutyl keton ⑩ : Carbon tetrachloride																				

Table III Relation between the amounts of vanadium and absorbance

Absorbance	Vanadium added (μ g)						
	0	10	30	50	70	90	100
Initial extraction	0.002	0.035	0.105	0.172	0.244	0.313	0.330
By 2nd extraction	—	0.002	0.007	0.015	0.022	0.026	0.050

Table IV Relation between absorbance and the amounts of ethyl alcohol added

Absorbance		Ethyl alcohol added (ml)						
		0	0.5	1	1.5	2	3	4
Initial extraction	after 10 min	0.176	0.348	0.376	0.386	0.393	0.394	0.394
"	60 min	0.172	0.341	0.371	0.381	0.388	0.389	0.385
"	90 min	0.171	0.339	0.364	0.377	0.385	0.381	0.380
By 2nd extraction		0.015	0.005	0.003	0.002	← 0.001 以下 →		

90 μ g まで原点を通る直線となるが, 100 μ g で多少低値を示した. 分液ロート中のクロロホルム層を捨て, 更に抽出剤 10 ml で抽出し, 抽出層の吸光度を測定した結果は Table III のとおりであり, また, 3 回目の抽出層は吸収を示さなかった.

Table III および Fig. 4 から計算すると 1 回の抽出での抽出率は約 93% であったが, 再現性はわるくはなかった.

3.6 抽出におよぼすエチルアルコールの影響

上記のように硫酸酸性溶液からのクロロホルムによる抽出は, 吸光度の酸濃度依存性および経時変化が少ない点で分析に使いやすいと考えられるが, 塩酸酸性溶液からの抽出に比べて感度が劣るうらみがある. そこで更に抽出溶媒を検討した結果, エチルアルコールの共存が抽出層の吸光度を高めることを見いだした.

3.6.1 エチルアルコール添加量の影響

エチルアルコールの種々量を溶液に加え, 抽出におよぼす影響および再抽出の結果を Table IV に示す.

アルコールを添加した溶液からの抽出は, 添加しない

Fig. 4 Relation between absorbance and the amount of vanadium in the aqueous solution

ものからの抽出より抽出層の吸光度は増加するが, 3 ml 以上では抽出直後の吸光度は 2 ml と同じく一定であるが, 経時変化がやや大きい.

3.6.2 混合溶媒による抽出 アルコールを溶液に添加するよりも、アルコールとクロロホルムとの適当な割合による混合溶媒での 0.2% BPHA 溶液をつくり、これを抽出剤としたほうが抽出操作も便利になるのでこれにつき検討した。結果は Table V のとおりで、抽出層の色調は 3.6.1 と同様、橙黄色であり、またアルコール 6 以上の混合比の場合、クロロホルムが 5 ml 以下とならないようおのおの 11, 12, 13, 15 ml を加えて抽出した。なお、再抽出も行なった。

混合溶媒での抽出はアルコールが水層に移ってしまうので、アルコールの添加量とともに抽出層の吸光度は当然増加するが、アルコール 5, クロロホルム 5 の割合での抽出層の吸光度を頂点として、それ以上アルコールを増加しても吸光度にほとんど変化なく経時変化が大きくなる。

3.6.3 共存物質の影響 アルコールとクロロホルムの混合比と共存物質の影響との関係は Table VI のとおりである。Table VI 中の吸光度は共存物質を添加しないときの値と比較してその増減を示した。

以上、1.2.3 の実験よりアルコールの存在はクロロホルム単独での抽出よりも、その抽出効果を高め、1 回の抽出操作で約 99.8% 以上の抽出率を示し、また、溶液

にアルコールを加えるよりもアルコールとクロロホルムとの混合溶媒のほうが操作しやすく、その割合はアルコール 2, クロロホルム 8 のものが経時変化および共存物質の影響が他のものより少なく適当であると考えられた。

3.7 エチルアルコール 2, クロロホルム 8 の割合の混合溶媒による 0.2% BPHA 溶液での抽出

3.7.1 酸濃度の検討 硫酸の濃度と吸光度との関係は Fig. 1 ⑧ に示す。クロロホルム単独での抽出と同じような傾向を示しており、1~4N の濃度範囲で一定の吸光度を示し、全濃度範囲で橙黄色の安定した色調を呈する。以後の実験は今までと同様、約 1.5N 硫酸酸性で行なった。

3.7.2 吸収曲線 吸収曲線は Fig. 3 ⑨ に示した。他の溶媒での吸収曲線と同じような形をとり、極大吸収波長はやはり 440 m μ にある。

3.7.3 検量線 バナジウム 0~150 μ g の間では、バナジウム量と吸光度との関係は Fig. 5 のように原点を通る直線となる。

3.7.4 共存物質の影響 他イオンおよび塩類の添加量の影響は Table VII のとおりである。

Table V Relation between absorbance and the mixing ratio of chloroform and ethyl alcohol

Absorbance		Ethyl alcohol											
		0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6	7	8
		Chloroform											
		10	9.5	9	8.5	8	7.5	7	6	5	5	5	5
Initial extraction	after 10 min	0.176	0.347	0.403	0.446	0.482	0.528	0.565	0.658	0.782	0.781	0.783	0.778
	" 60 min	0.172	0.338	0.395	0.439	0.478	0.514	0.550	0.641	0.745	0.741	0.744	0.740
	" 90 min	0.171	0.337	0.394	0.438	0.476	0.511	0.543	0.638	0.729	0.730	0.728	0.726
By 2nd extraction		0.015	0.005	0.003	0.001	← 0.001 以下 →							

Table VI Relation between the mixing ratio of solvents and the effect of co-existing ions or compounds

Co-existing elements or salts		Ethyl alcohol							
		0	1	1.5	2	2.5	3	4	5
		Chloroform							
		10	9	8.5	8	7.5	7	6	5
—		0.172	0.395	0.440	0.480	0.520	0.560	0.650	0.770
Fe ³⁺	1 mg	+0.015	+0.020	+0.037	+0.038	+0.040	+0.060	+0.035	+0.146
Ti ⁴⁺	0.5"	-0.011	-0.009	+0.005	+0.003	+0.010	+0.007	+0.001	+0.030
WO ₄ ²⁻	1 "	-0.034	-0.083	-0.045	-0.007	-0.005	-0.143	-0.150	-0.149
MoO ₄ ²⁻	1 "	-0.001	+0.001	+0.005	+0.004	+0.008	+0.002	+0.001	+0.004
H ₃ PO ₄	5 ml	-0.031	+0.004	+0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.003	+0.007
Na ₂ SO ₄	5 g	+0.033	-0.005	-0.015	-0.007	-0.019	-0.015	-0.029	-0.059
(NH ₄) ₂ SO ₄	5 "	+0.043	-0.007	-0.017	-0.008	-0.029	-0.010	-0.001	+0.018
NH ₄ Cl	1 "	+0.023	+0.001	+0.010	-0.005	-0.010	+0.005	-0.004	-0.039
NH ₄ NO ₃	0.5"	+0.113	+0.010	+0.025	+0.005	+0.001	+0.018	+0.015	+0.019

Table VII Effect of co-existence of foreign ions or compounds

Elements or salts	Added as	Added (mg)	Absorbance	Elements or salts	Added as	Added (mg)	Absorbance
—	—	—	0.480	Cd ²⁺	Cd : HCl solution	200	0.481
Ag ⁺	AgNO ₃	500	0.477	Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	70	0.485
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	30	0.482	Sb ³⁺	Sb ₂ (SO ₄) ₃	10	0.472
Hg ²⁺	HgCl ₂	700	0.478	Sn ²⁺	SnCl ₂	0.05	0.478
Cu ²⁺	CuSO ₄	40	0.479	Sn ⁴⁺	SnCl ₄	4	0.487
Pd ²⁺	PdCl ₂	3	0.477	UO ₂ ²⁺	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	10	0.472
Pt ⁴⁺	Pt : aqua regia	65	0.483	As ³⁺	As ₂ O ₃	1	0.474
Fe ²⁺	FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	0.05	0.045	As ⁵⁺	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	10	0.474
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	0.3	0.488	Ge ⁴⁺	GeO ₂	500	0.472
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100	0.476	Si ⁴⁺	Na ₂ SiO ₃	350	0.481
Ni ²⁺	NiSO ₄ ·6H ₂ O	200	0.477	Mg ²⁺	MgSO ₄ ·7H ₂ O	10	0.473
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·4H ₂ O	700	0.479	Ca ²⁺	CaCO ₃	100	0.473
Mn ⁷⁺	KMnO ₄	0.1	0.484	WO ₄ ²⁻	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	1	0.484
Zn ²⁺	Zn : HCl solution	75	0.475	MoO ₄ ²⁻	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	1	0.473
Al ³⁺	K ₂ SO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ·24H ₂ O	100	0.476	citric acid		5	0.473
Cr ³⁺	CrK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	200	0.484	tartaric acid		20	0.479
Cr ⁷⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	7	0.484	(NH ₄) ₂ SO ₄		7000	0.473
Ce ⁴⁺	Ce(SO ₄) ₂	0.2	0.487	NH ₄ Cl		1000	0.472
Ti ⁴⁺	K ₂ TiF ₆	0.5	0.483	NH ₄ NO ₃		500	0.485
Th ⁴⁺	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	100	0.486	Na ₂ SO ₄		5000	0.473
Zr ⁴⁺	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	15	0.486	NaCl		1500	0.472
NaNO ₃		100	0.485	NH ₄ SCN		0.5	0.487
K ₂ SO ₄		5000	0.476	ammonium citrate		10	0.471
KCl		2000	0.472	ammonium tartrate		20	0.472
KNO ₃		500	0.487	ammonium oxalate		50	0.477
KCN		50	0.471	Urea		6000	0.477
NaF		50	0.471	H ₃ PO ₄		5 ml	0.478
KClO ₃		500	0.489	HClO ₄ (70%)		2 ml	0.485
KSCN		0.1	0.488	acetic acid		0.5 ml	0.485

Fig. 5 Calibration curve

The absorbance as a function of the amount of vanadium in the aqueous solution

共存イオンおよび塩類の影響は以上のとおりであるが、添加量はこの Table VII 以上で影響がないものと多少悪影響を及ぼすものがある。大体この Table VII の範囲に押えるのが適当である。なお、Fe³⁺とTi⁴⁺の妨害は Table VIII のようにリン酸の添加によって除去できる。

Table VIII Effect of the addition of phosphoric acid

Fe ³⁺ (mg)	—	10	100	300	—	—	10	200	5
Ti ⁴⁺ (mg)	—	—	—	—	10	100	10	5	50
H ₃ PO ₄ (ml)	—	2	3.5	5	2	5	2	5	5
Absorbance	0.480	0.481	0.485	0.489	0.475	0.471	0.470	0.469	0.483

Vanadium : 50 μg

4 バナジウムの吸光光度定量法

以上の各実験より、バナジウムの BPHA による吸光光度定量法を次のように行なうことができる。

試料を硫酸、硝酸その他適当な方法で分解し、白煙まで蒸発濃縮する。これを水で希釈し、もし不溶解物があ

れば口過する。ロ液をブロムクレゾールパープル水酸化ナトリウム溶液 1～2 滴を指示薬としてアンモニア水で中和する（タングステンが Table VII に示す量以下である時は“白煙まで……中和する”の操作は省いてよい）。

硫酸 (1+1) 1 ml およびリン酸 1～2 ml を加え、過マンガン酸カリウム溶液 (1%) を滴加してバナジウムを酸化し、残存する赤紫色は尿素溶液 (20%) 3～5 ml を加えてから、亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) の 2～3 滴で分解する（必要があればメスフラスコに移し一定量とする）。

これを（また分液して）分液ロートに移し入れ 1.5N 前後の硫酸酸性溶液になるように、先に加えた量を差引いて硫酸を加え、リン酸も Table VIII を参考にして添加量が 2～5 ml になるように加えて、水で 50 ml とする。これに 0.2% BPHA 混合溶媒（エチルアルコール 2，クロロホルム 8）溶液 10 ml を正確に加え 3:1 のようにして抽出する。抽出層の吸光度を 440 mμ で測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてバナジウムの量をもとめる。

リン酸の添加量は単に、用いる試薬類からの鉄，チタンを考慮するだけでよい場合は 1 ml で十分である。また、全操作を通じてブランクを行なう。

なお、検量線は 3・7・3 のようにして作成するが、試料溶液に含まれているリン酸が 5 ml 以下であれば、検量線作成時にはリン酸を加える必要はない。

5 実際の試料への適用

本法を用いて原油・重油および鉄鋼標準試料中でバナジウムを定量した。原油・重油^{10)～22)} および鉄鋼^{23)～32)}

中のバナジウムの吸光光度定量法については多くの報文があるが、原油・重油中のバナジウムは本法とリンタングステン酸法 (ASTM 法³³⁾)、また鉄鋼中のバナジウムは本法とジフェニルアミン法 (JIS 法³⁴⁾) とで定量した。

5.1 原油・重油中のバナジウムの定量

試料の処理法について、いろいろ検討されているが、ここでは試料 1～10 g をはかりとり、ASTM 法に従った分解法すなわち試料を硫酸とともに灰化する方法（乾式法）とケルダールフラスコまたは類似の分解装置で硫酸、過塩素酸および硝酸などを用いて加熱分解する方法（湿式法）との二つで試料を分解した。乾式法および湿式法で分解した試料は 4 のように処理し、そしてバナジウムを定量した（リン酸添加量は 1 ml）。この結果は Table IX のとおりである。なお、試料はよく混合して（粘稠なものは少し暖めてから）採取した。また湿式法では硫酸：過塩素酸：硝酸は 1：1：5 位の割合で使用し、硝酸は適宜追加した。1 g の試料を約 2 時間で分解できた。

5.2 鉄鋼中のバナジウムの定量

試料を硫酸 (1+3) 10～20 ml と過酸化水素 (15%) 5～10 ml とで加熱分解し、4 のように処理してバナジウムを定量した。一方、JIS 法に従ってジフェニルアミンでバナジウムを定量した。それらの結果は Table X のとおりである。

6 考 察

BPHA は非常に安定な試薬であって、溶媒に溶かした溶液も数カ月間使用できる。バナジウムは 1～4N の硫酸酸性溶液から安定した色調で抽出され、また他の方

Table IX Analyses of crude oils and fuel oils

Sample	Method of decomposition	Sample taken (g)	Aliquot ^{c)} (ml)	Absorbance	V in aliquot (μg)	V found (ppm)	Phosphotungstic acid method (ASTM method) (ppm)
Fuel oil (B) (Maruzen Sekiyu)	{ A ^{a)}	5.00	10	0.348	36	36	40 ^{d)}
	{ B ^{b)}	1.00	—	0.356	—	37	
Fuel oil (C) (Maruzen Sekiyu)	{ A	1.00	—	0.643	—	67	68 ^{e)}
	{ B	1.00	—	0.672	—	70	
Kurokawa crude oil (Nihon Sekiyu)	{ A	5.00	20	0.499	52	26	26 ^{f)}
	{ B	1.00	—	0.289	—	30	
Yatuhashi crude oil (Nihon Sekiyu)	{ A	5.00	—	0.289	—	6	68 ^{g)}
	{ B	2.00	—	0.115	—	6	
Arabia crude oil (Nihon Sekiyu)	{ A	5.00	20	0.597	62	31	28 ^{h)}
	{ B	1.00	—	0.328	—	34	
Safaniya crude oil (Nihon Sekiyu)	{ A	5.00	10	0.539	56	56	53 ⁱ⁾
	{ B	1.00	—	0.549	—	57	

a) Dry decomposition b) Wet decomposition c) Made up to 50 ml in a volumetric flask after the sample was decomposed. d), g) 10.00 g of sample were used for analysis e) 2.00 g of sample were used for analysis
f), h), i) 5.00 g of sample were used for analysis

Table X Analyses of iron and steels

Sample	Sample taken (g)	Aliquot ^{a)} (ml)	Absorbance	V in aliquot (μg)	V found (%)	JIS method (diphenylamine) (%)	Standard value (%)
Japan standard steel sample No. 9	{ 0.200 " }	{ 2.5 5 }	{ 0.608 1.210 }	{ 63.0 125.0 }	{ 0.630 0.625 }	{ 0.669 0.655 }	0.64
Japan standard steel sample No. 13	{ 0.500 " }	{ 20 10 }	{ 1.230 0.510 }	{ 128.9 53.0 }	{ 0.064 0.053 }	{ 0.027 0.028 }	0.03
NBS 170A Basic open-hearth steel	{ 0.500 " }	{ 15 35 }	{ 0.192 0.415 }	{ 18.9 43.0 }	{ 0.012 0.012 }	0.005 ^{b)}	0.009
NBS 4i Cast iron	{ 0.500 " }	{ 20 10 }	{ 0.254 0.125 }	{ 26.5 13.0 }	{ 0.013 0.013 }	0.013 ^{c)}	0.013
NBS 123B Nb-Ta stabilized stainless steel	{ 0.200 " }	{ 10 10 }	{ 0.208 0.204 }	{ 21.2 20.8 }	{ 0.053 0.052 }	0.055 ^{d)}	0.05

a) Made up to 50ml in a volumetric flask after the sample was decomposed. b) 0.500 g of sample was used for analysis.
c) 0.290 g of sample was used for analysis. d) 0.200 g of sample was used for analysis.

法に比べて妨害元素が少なく、用いる器具や試薬の多少の汚染はそれほど気にする必要もなく、かつ操作が容易である。

Sandell の方法によってもとめた感度は $0.013 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、他の定量法¹⁾と比較してわるくはなく、オキシソ法と大差ない。

1 回の抽出操作で 99.8% 以上の抽出率を示し、再現性も良好で $5\sim 150 \mu\text{g}$ のバナジウムを $\pm 2\%$ 以内の誤差で定量することができる。

本法を用いて原油・重油および鉄鋼中のバナジウムを定量し、Table IX, X のように満足すべき結果が得られたが、本法は広く有機物あるいは無機物中のバナジウムの定量に応用できると考える。

(昭和37年4月、日本化学会第15年会で一部発表)

文 献

- 1) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 923 (1959).
- 2) F. D. Snell, C. T. Snell: "Colorimetric Methods of Analysis", 3rd Ed., Vol. II, p. 450 (1949), Vol. II A, p. 340 (1959).
- 3) 分析化学進歩総説, 831 (1957); 47 (1958); 841 (1959); 58R (1960); 4R (1961).
- 4) 武内次夫, 鈴木正己: 本誌, 9, 901, 965 (1960).
- 5) U. Priyadarshini, S. G. Tandon: *Anal. Chem.*, 33, 435 (1961).
- 6) S. C. Shome: *Analyst*, 75, 27 (1950).
- 7) 青木文雄, 富岡秀夫: 日本化学会第14年会 (1961).
- 8) D. E. Ryan: *Analyst*, 85, 569 (1960).
- 9) F. G. Zharovskii, A. T. Pilipenko: *Ukr. Khim. Zhur.*, 25, 230 (1959); *Chem. Abstr.*, 17771 (1959).
- 10) F. M. Wrightson: *Anal. Chem.*, 21, 1543 (1949).
- 11) J. H. Karchmer, E. L. Gunn: *ibid.*, 24, 1733 (1952).
- 12) G. V. Dyroff, P. Skiba: *ibid.*, 26, 1774 (1954).
- 13) J. E. Barney: *ibid.*, 27, 1283 (1955).

- 14) J. E. Barney, G. P. Haight: *ibid.*, 1285 (1955).
- 15) L. W. Gamble, W. H. Jones: *ibid.*, 1456 (1955).
- 16) J. E. McEvoy, T. H. Milliken, A. L. Juliard: *ibid.*, 1869 (1955).
- 17) R. J. Nadalin, W. B. Brozda: *ibid.*, 32, 1141 (1960).
- 18) F. H. Hulcher: *ibid.*, 32, 1183 (1960).
- 19) J. S. Forrester, J. L. Jones: *ibid.*, 32, 1443 (1960).
- 20) D. A. Skinner: *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1159 (1952).
- 21) C. G. Dodd, J. M. Moore, M. O. Denekas: *ibid.*, 44, 2585 (1952).
- 22) G. E. Janauer, J. Korkisch: *Z. anal. Chem.*, 179, 241 (1961).
- 23) R. M. Sherwood, F. W. Chapman: *Anal. Chem.*, 27, 88 (1955).
- 24) 池上卓穂, 神森大彦: 本誌, 1, 73 (1952).
- 25) 平野四蔵, 深沢 力: 同上, 4, 616 (1955).
- 26) 深沢 力, 平野四蔵: 同上, 5, 336 (1956).
- 27) 深沢 力, 高林良和, 平野四蔵: 同上, 8, 292 (1959).
- 28) P. H. Scholes: *Analyst*, 82, 525 (1957).
- 29) C. G. Nestler, M. Nobis: *Z. anal. Chem.*, 167, 81 (1959).
- 30) 若松茂雄: 本誌, 6, 273 (1957).
- 31) 北川 公, 柴田則夫: 日本金属学会誌, 22, 580 (1958).
- 32) 後藤秀弘, 柿田八千代: 本誌, 10, 904 (1961).
- 33) ASTM D 1548-59 T.
- 34) JIS G 1221-1958.

☆

Extraction-absorptiometric determination of vanadium with N-benzoylphenylhydroxylamine.
Hideo TOMIOKA (Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo, Shibuya-ku, Tokyo)

An absorptiometric method for the determination of minute amounts of vanadium by the solvent extraction of N-benzoylphenylhydroxylamine-vanadium complex from sulfuric acid media is studied.

Though the extraction of the complex compound

from hydrochloric acid media had been reported to be successful, experiments have indicated that the extraction from sulfuric acid media is better in respect to the stability of the colored system.

Several extracting agents such as *n*-butyl alcohol, *iso*-amylalcohol, chloroform, amyl acetate, butyl acetate, benzene, *n*-hexyl alcohol, toluene, methyl isobutyl ketone and carbon tetrachloride have been tested, among which chloroform has proved most favorable though the sensitivity is somewhat lower in comparison to the extraction from hydrochloric acid media.

Considerable increase in sensitivity can be obtained when a mixture of ethyl alcohol and chloroform (2 : 8) is used as the extractant, instead of chloroform alone. The sensitivity is

about $0.013 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ in Sandell's expression.

Iron, titanium, molybdenum and tungsten interfere with the determination of vanadium by this method but it has been found to be applicable to the analysis of petroleum products and some of steels without difficulties when phosphoric acid is added prior to the extraction.

The outline of the method is as follows :

To a sample solution, which contains 5 to 150 μg of vanadium(V) and is about 1.5*N* in sulfuric acid, add 2 to 5 ml of phosphoric acid and water to bring the volume to 50 ml. Extract with 10 ml of 0.2% *N*-benzoylphenylhydroxylamine in the mixed solvent. Measure the absorbance of the extract at 440 m μ .

(Received Dec. 17, 1962)

鉄のチオシアン酸発色，酢酸エチル抽出による定量法の検討

大 倉 与 三 郎*

硝酸酸性溶液中でチオシアン酸第二鉄を発色させ，これを酢酸エチルで抽出してから，酢酸エチル相中の鉄およびチオシアン酸の両成分を定量し，同相中での両成分の見かけのモル比を求め，これより種種の方法で両成分の真のモル比を求めた。また，抽出前後における水溶液および酢酸エチル両相の pH も測定した。その結果，この錯体は抽出後も水溶液中におけると同様， $\text{Fe}(\text{SCN})_n$ (n は 3 およびその前後の整数) という組成をなし，また，必ずしも中性であるとはかぎらないことがわかった。

1 緒 言

少量の鉄の吸光光度定量法として古くから知られているチオシアン酸第二鉄の呈色は， Fe SCN^{2+} ¹⁾⁴⁾⁶⁾ その他いろいろの形をとり，一般に $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ であるとされているが，必ずしもこのような単純な形のみとはかぎらぬように^{1)5)9)~12)}，実際定量に際しては，Fe に対して少なくとも数十倍当量の SCN^- の存在が必要で，この点では他の多くの元素の場合に，呈色錯塩の組成に近いモル比の発色試薬の存在で十分であるのと比べると著しい違いがある。のみならず同一濃度の鉄に対しても，呈色は，酸の種類や濃度，チオシアン酸の濃度などの影響を受けやすく，発色条件を厳密に規定する必要がある。

また，この水溶液中での呈色錯塩を，エーテル³⁾，エーテルとイソアミルアルコールの混合溶媒²⁾，またはブチルホスフェート⁷⁾などに抽出することも試みられてい

る。最近では他の元素の定量の際の，妨害元素としての鉄の除去にも用いられている⁷⁾⁸⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。これらの文献でみても，チオシアン酸第二鉄については，水溶液中では，組成，その他の挙動についてかなり詳細に論じられているにもかかわらず，溶媒に抽出された状態ではあまり知られていない。

著者はこの呈色錯塩を酢酸エチルに抽出したものについて種々検討し，溶媒中でも $\text{SCN} : \text{Fe}$ は見かけ上は数十であるが，真のモル比は水溶液中におけると同様であることを確かめたので，ここに報告する。

2 実験の部

ここではチオシアン酸第二鉄を発色させる原水溶液の酸性は硝酸によることとした。これは塩酸の場合鉄を 3 価に保つのに別に酸化剤を要し，しかも過酸化水素や過塩素酸を酸化剤として用いることは好ましくないとされ²⁾，また硫酸，過塩素酸，塩酸および他のハロゲンなどは，鉄と安定な錯塩を形成して定量的な呈色を妨害す

* 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所：釜石市鈴子町