- 11) 曾根興三, 田中元治共訳: “定性分析化学”, II, p. 303 (1958), (共立出版).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of ammonia by thymol-chloramine T method; Application for steel analysis. Hidehiro GOTO, Yachiyo KAKITA and Ikuo ATSUYA (Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

The method for the spectrophotometric determination of ammonia by extracting the blue-colored indothymol with amyl alcohol, which is produced on the reaction of ammonia with thymol and chloramine T in an alkaline medium, has

been investigated.

Fundamental properties such as the absorption characteristics, the amount of reagents to be added and the effect of heating time have been investigated and the optimum condition for the determination was decided.

The effect of diverse elements, especially of copper, cobalt and nickel has been investigated, and their allowable limit in the analysis of a steel has been given. The separation of ammonia from metals was also studied. The results of analysis of carbon steel, chromium steel and manganese steel were satisfactory, being comparable with those obtained by the JIS method.

(Received Mar. 25, 1963)

チオシアン酸による鉱石中のモリブデンの光度定量

西 田 宏*

チオシアン酸によるモリブデンの発色は不安定で、高品位のモリブデン鉱石中のモリブデンの定量には適さない。しかし、モリブデンを含む溶液に硫酸 10 ml を加え、硫酸白煙が発生しはじめるまで加熱したのち約 60 ml にうすめ、過塩素酸 2 ml、鉄(III) 2 mg、チオシアン酸アンモニウム溶液(10%) 10 ml、塩化第一スズ溶液(10%) 0.5 ml を加えて 100 ml にうすめ、モリブデンを発色させると全く発色が安定した。これを利用して 1.9~2.7 mg のモリブデンを示差法によって光度定量し、正確な結果を得た。この方法をモリブデン鉱石中のモリブデンの定量に応用して好結果を得た。簡便かつ迅速な方法である。

1 緒 言

鉱石中のモリブデンの定量は、モリブデン酸鉛法、過マンガン酸カリウム滴定法が正確で主として行なわれ、そのほか EDTA 滴定法²⁾、いろいろの酸化滴定法などが考えられるが、滴定の終点判別に熟練を要し、また、いろいろの共存元素が影響するので分離操作に長時間かかる³⁾。そこで、共存元素の影響の少ないチオシアン酸法の利用が考えられるが、チオシアン酸モリブデンの発色が不安定で退色する欠点があり³⁾、高品位鉱石への利用には不適当である。しかし、前報⁴⁾で塩化第一スズ溶液の添加量を従来法³⁾より少なくすると発色が安定することを述べたが、この方法でもモリブデンが 0.6 mg 以上では発色が不安定であり、また発色に長時間かかる欠点がある。そこで、前報の方法で過塩素酸および鉄(III)を加えると、発色がすみやかになり、全く安定すること

を見だし、示差法によりモリブデンの定量を試み好結果を得た。

2 試薬および装置

モリブデン標準液: モリブデン酸アンモニウム 1.8 g、水酸化ナトリウム 0.5 g を水にとかし 1 l にうすめた。モリブデン酸鉛法で濃度をきめた (Mo^{6+} 1.333 mg/ml)。

塩化第一スズ溶液(10%): 塩化第一スズ 10 g を (1:4) 塩酸にとかし 100 ml とする。

チオシアン酸アンモニウム溶液: 10%水溶液。

鉄溶液: 硫酸第二鉄アンモニウムを (1:15) 硫酸にとかした (Fe^{3+} 1.0 mg/ml)。

銅溶液: 硫酸銅水溶液 (Cu^{2+} 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

0.8% 重クロム酸カリウム溶液: 重クロム酸カリウム 4.0000 g を水にとかし 500 ml とした。

硫酸、塩酸および過塩素酸は特級を用いた。

装置は AKA 光電管比色計, S 47 ロ光板, 1 cm 液そうを用いた。

* 岩手県工業指導所: 盛岡市内丸

3 分析操作

試料 0.2 g を正確にビーカーにはかりとり、硝酸 10 ml を加え加熱して分解し、塩酸 5 ml を加え加熱を続け完全に分解したのち、(1:1) 硫酸 5 ml を加え加熱して硫酸白煙を十分発生させる。放冷後水 10~20 ml を加え加温して塩類を溶解し、室温まで冷却して 200~500 ml メスフラスコに口過し、硫酸 (2:100) で十分洗浄したのち標線までうすめ十分振り混ぜる。これよりモリブデンが 1.9~2.7 mg になるように、100 ml ビーカーに分取し、硫酸 10 ml を加え、硫酸白煙が発生し始めるまで加熱したのち、水 20 ml を加え室温まで水冷する。

これを 100 ml メスフラスコに移し水で 60~70 ml にうすめる。これに過塩素酸 2 ml、鉄溶液 2 ml、チオシアン酸アンモニウム溶液 10 ml を加え振り混ぜたのち、塩化第一スズ溶液 0.50 ml を加え水で標線までうすめ十分振り混ぜる。ただちに溶液の一部を液そうにとり、S 47 における吸光度を測定し、検量線よりモリブデン量をきめる。対照液は 0.8% 重クロム酸カリウム溶液、またはモリブデン 1.867 mg を同じ操作で発色させた溶液を用いる。

また、モリブデンが 5% 以下のときは、モリブデンが 0.7 mg 以下になるように試料溶液をとり、同様に発色させ吸光度を測定する。対照液は水を用いる。

4 検量線

3 の操作によつて得た検量線を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Calibration curve for molybdenum (17°C)

Reference soln.

a : Water

b : Mo^{5+} 1.868 mg or 0.8% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ soln.

ここで対照液として用いた 1.868 mg $\text{Mo}/100 \text{ ml}$ の溶液および 0.8% 重クロム酸カリウム溶液の吸光度は 1.521 である。示差法によるときは対照モリブデン濃度の高いほど精度がよくなるが³⁾、用いた光度計の性能から 1.5 付近の吸光度の対照液を用いた。

5 分析操作の検討

5.1 過塩素酸および鉄の影響

前報⁴⁾でモリブデンが 0.6 mg/100 ml 以下のときの発色が完全で安定な条件を述べた。しかし、モリブデンが 0.6 mg 以上になると、発色が不安定となり完全に発色しなくなる。また、発色に時間がかかる欠点がある。過塩素酸は発色を安定にし、鉄 (III) は発色をはやめることが知られているので⁵⁾、過塩素酸および鉄 (III) の影響を調べた。すなわち、モリブデン標準液 (Mo^{6+} 2.667 mg) をとり、以下、3 の操作にしたがって過塩素酸および鉄 (III) の影響を調べた (Table I)。

Table I Effects of additions of perchloric acid and iron (III)

HClO_4 added (ml)	Fe^{3+} added (mg)	Absorbance	
		10 min	1 hr
0	0	0.480	0.460
0	2.0	0.631	0.590
2	0	0.390	0.630†
2	2.0	0.631	0.631

† Time of standing : 1.5 hr, SnCl_2 soln. added : 0.50 ml
Reference soln. : 0.8% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ soln. (17°C)

Table I のように過塩素酸は発色を安定にし、鉄 (III) は発色をはやめる。過塩素酸は 2~3 ml の間で吸光度が一定であった。2 ml 加えることにした。また、鉄 (III) の量の影響を Table II に示した。鉄は 2 mg 加えることにした。

Table II Effects of amounts of ferric ion

Fe^{3+} added (mg)	Absorbance		
	5 min	1 hr	3 hr
1.0	0.469	0.521	0.602
2.0	0.631	0.631	0.631
5.0	0.632	0.631	0.631

Mo^{6+} : 2.667 mg, Reference soln. : 0.8% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ soln. or 1.868 mg Mo^{5+} soln. (thiocyanate) (17°C)

Table II のようにモリブデンの還元、発色は鉄 (III) を加えるといちじるしくはやくなるが、また、同時に鉄の還元もモリブデンの量がますますにしたいはやくなる。

また、銅も鉄およびモリブデンの還元をはやめる⁶⁾。その様子を Table III に示した。ただし、3 の操作によってつくった溶液の吸光度が一定となるまでの時間をはかり、鉄 (III) の還元に要した時間とした。

Table III Effects of molybdenum and copper on the reduction of iron (III) thiocyanate (17°C)

Mo ⁶⁺ present (mg)	Cu ²⁺ present (μg)	Time required for reduction of Fe ³⁺ (min)
2.667	0	<1
0.2667	0	69
0.027	0	195
0.027	50	50
0.027	100	25
0.2172	40	11
0.2667	100	3
0	500	320
0	50	450

Fe³⁺ added: 2.0mg, H₂SO₄:10ml, HClO₄:2ml, SnCl₂ soln.: 0.50ml

モリブデン、鉄および銅は結合して複雑なチオシアン酸錯塩を生成しているものと推定され、相互に作用して、還元をはやめていることは興味深い。

また、1.9~2.7 mg モリブデンのとき鉄の還元ははやいが、0.6~0.01 mg モリブデンのときは Table III に示したように長時間要する。しかし、100 μg の銅を共存させると 1~30 分で鉄が還元され、モリブデンを発色させることができた。したがって、0.7 mg 以下のモリブデンを定量する際に銅を加えることにした。このようにすると前報の方法より迅速にモリブデンを定量することができる。

Fig. 2 Effects of amounts of stannous chloride solution

Curve No. 1 2 3 4 5
 SnCl₂ soln. } 2.5 2.0 1.5 1.0 0.75~0.20
 added (ml)
 Mo⁶⁺:2.667 mg, Reference soln.: 0.8% K₂Cr₂O₇ soln. (17°C)

5.2 塩化第一スズ溶液の量の影響

3 の操作において塩化第一スズ溶液の量を変え、その影響を調べた (Fig. 2)。

塩化第一スズ溶液 0.20~0.75 ml を加えたとき、吸光度は約 3 時間一定であった。前報⁴⁾よりも塩化第一スズ溶液を多量添加できるのは、過塩素酸の添加によって発色の安定度が増加したためと考えられる。塩化第一スズ溶液は 0.50 ml 加えることにした。

5.3 硫酸の影響

3 の操作において硫酸の量の影響を調べた (Table IV)。

Table IV Effects of amounts of sulfuric acid

H ₂ SO ₄ added (ml)	6	8	9	11	12	14
Absorbance	0.580	0.631	0.631	0.631	0.611	0.590

Mo⁶⁺:2.667mg, SnCl₂ soln.:0.50ml, Standing time: 30 min, Reference soln.: 0.8% K₂Cr₂O₇ soln. (17°C)

Table IV より硫酸は 10 ml 加えることにした。また硫酸を加えたのち加熱するのは、モリブデンが 0.6 mg 以上のときにおこる結果のバラツキをなくするためである。

たとえば、モリブデン 2.667 mg (調製後約 3 箇月経過した標準液) をとり、水で 30 ml にうすめ、硫酸 10 ml を加え、以下 3 の操作にしたがって発色させたとき、吸光度は 0.160, 0.390, 0.310, 0.165, 0.164 とばらつき、発色は不完全であった。また、新しくつくったモリブデン酸アンモニウム溶液を用いても吸光度がばらつき、また 1.6~2.5% 低値をあたえた。しかし、いずれも硫酸白煙が発生しはじめるまで加熱したのち発色させると、吸光度が 0.631 と一定であった。このことは Crouthamel ら⁶⁾も指摘しているように、モリブデン酸が一部ポリマーを生成したためと推察される。したがって、試料溶液に硫酸を加えたのち加熱する操作を行なう必要がある。白煙が出はじめるまで濃縮すると十分であった。

5.4 温度の影響

3 の操作において温度の影響を調べた (Fig. 3)。

対照液として重クロム酸カリウム溶液よりも、チオシアン酸モリブデン溶液を用いたほうが温度の影響が少ない。検量線作成のときと異なった温度で測定する場合、測定した吸光度を補正する必要がある。

Fig. 3 Effects of temperature on the absorbance

Mo⁶⁺: 2.187 mg, Time of standing: 30 min,
Reference soln.: 1; 0.8% K₂Cr₂O₇ soln., 2; 1.868 mg Mo⁵⁺ (thiocyanate) soln.

Table V Allowable limits of diverse ions in the determination of molybdenum (Mo⁶⁺: 2.667 mg)

Ion	Source	Amount (mg)
W ⁶⁺	Na ₂ WO ₄	4
Cr ³⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃	4
Ni ²⁺	NiSO ₄	10
Co ²⁺	CoSO ₄	4
V ⁵⁺	NH ₄ VO ₃	0.5
As ³⁺	As ₂ O ₃	8
P ⁵⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	5
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃	20
Cu ²⁺	CuSO ₄	0.6

Table VI Determination of molybdenum in molybdenite ores by the proposed method

No.	Mo present† (%)	Sample taken (g)	Absorbance	Mo found (mg)	Mo (%)
1-1	54.70	0.2000×10/500	0.268	2.186	54.65
1-2	"	"	0.267††	2.183	54.62
1-3	"	"	0.268	2.186	54.65
1-4	"	"	0.271	2.190	54.75
1-5	"	"	0.270	2.189	54.72
			average		54.68
2-1	13.25	0.2000×20/200	0.615	2.645	13.24
2-2	"	"	0.614††	2.644	13.22
3-1	0.70	0.3000×25/100	0.503	0.525	0.700
3-2	"	"	0.504	0.526	0.701
4-1	0.12	2.0000×25/100	0.605	0.628	0.126
4-2	"	"	0.605	0.628	0.126

† Determined by JIS method¹⁾.

†† W⁶⁺ 3.5mg, Cr³⁺ 5mg, As³⁺ 7mg, P⁵⁺ 3mg, Cu²⁺ 6mg and Fe³⁺ 2mg were added to samples.

5.5 共存元素の影響

Table V にまとめて示した。誤差の限度は吸光度として±0.002とし、共存元素の許容量を示した。

そのほか、鉬石中に共存する鉛、カドミウム、亜鉛、マンガン、チタン、スズ、アンチモン、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムは影響しなかった。鉛、タングステン酸として沈殿するのでろ過すれば影響がない。普通のモリブデン鉬石は、他元素との分離を行わずに、3の分析操作によりモリブデンを正確に定量することができる。

5.6 分析例

本方法による分析例を Table VI に示した。

30～60分で1個の試料を分析することができる。

文 献

- 1) JIS M 8131 (1953) 鉬石中のモリブデン分析方法。
- 2) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 石井雅夫: 本誌, 11, 748 (1962)。
- 3) JIS G 1218 (1954), (1958), 鋼および鉄のモリブデン分析方法, 吸光光度法。
- 4) 西田 宏: 本誌, 12, 397 (1963)。
- 5) 重松恒信: 比色分析法 I, 分析化学講座 I-B, p. 70 (1956), (共立出版)。
- 6) C. E. Crouthamel, C. E. Johnson: *Anal. Chem.*, 26, 1284 (1954)。

☆

Photometric determination of molybdenum in ores with thiocyanate. Hiroshi NISHIDA (Research Institute of Industry, Iwate Prefecture, Morioka)

Conditions for development of a stable coloration in the reaction of molybdenum with thiocyanate have been determined to obtain a rapid and accurate method for the determination of molybdenum in ores by the differential method. The sample is decomposed in nitric-, hydrochloric- and sulfuric acid, heated up to fuming, diluted with water and filtered.

The filtrate is made up to a definite volume by water. An aliquot containing 1.9～2.7 mg of molybdenum is taken, 10ml sulfuric acid added, heated up to white fumes and diluted to 60ml with water. This is treated with 2ml perchloric acid, 2 mg iron (III), 10ml of 10% ammonium thiocyanate and 0.5ml of 10% stannous chloride, and is made up to 100ml. The light absorbance of the solution is measured at once through an S 47 light filter and the amount of molybdenum is calculated on the calibration curve.

(Received Jan. 28, 1963)