を得た。

(1) 液体の β -ジケトン (acac, tfa, hfa, fta) だけの場合よりも混合溶媒にしたほうが一般に溶解速度が数倍ないし 10 数倍大きくなる。

(2) しかし, 溶媒の組み合わせによっては, 溶解性にはっきりした選択性, 特異性が認められる。

(3) hfa のメタノール溶液が最もよく金属を溶解し, そのときに発熱する。

(4) 一般的にみて, β -ジケトンのなかでは acac, fta, hfa がよく, 有機溶媒としては MIBK, メタノールが効果的である。

(5) 四塩化炭素を用いると沈殿を生ずる場合がある。

(6) 溶解性のわるい金属コバルトでも acac-メタノール溶液中に放置すると, はじめ淡桃色となり, しだいに淡緑色に変色していく現象が容易に観察される。

終わりに, 本研究において有益なご助言を与えられた八幡製鉄株式会社東京研究所荒川基一博士ならびに実験に協力された児玉佳男君に厚く感謝する。

(昭和 40 年 11 月 22 日, 本会
第 14 年会において一部講演)

文 献

- 1) 神森大彦, 佐藤公隆, 滝本憲一, 荒川基一: 本誌, **15**, 561 (1966).
- 2) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一: 日本分析化学会第 14 年会講演要旨, p. 18 (1965).
- 3) 山川浩司: 化学の領域, **16**, 905 (1962).

4) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein: "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", p. 435 (1959), (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York).

5) 佐藤公隆, 児玉佳男, 荒川基一: 日化, **87**, 821 (1966).

☆

Solvency of iron, manganese and cobalt in mixed organic solvent involving β -diketone.

Ohiko KAMMORI, Naoharu YAMAGUCHI and Kimitaka SATO (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki)

In a series of studies on direct dissolution of metals in organic solvents, the solvency of iron, manganese and cobalt in a mixed organic solvent involving β -diketone was investigated. The choice of manganese and cobalt stood on the fact that ions of those metals generally have same valency electrons as iron ion, and that the solvency of manganese is greater than that of iron or cobalt which hardly dissolves in acetylacetone. Among β -diketones were selected acetylacetone, trifluoroacetylacetone, hexafluoroacetylacetone, 2-furoyltrifluoroacetone, 2-thenoyltrifluoroacetone and benzoyltrifluoroacetone and these were also mixed with organic solvents readily enolizing β -diketones such as methylisobutylketone, methanol, carbon tetrachloride, benzene, acetic acid, etc.

As a result, it was found that dissolution rate was greater in the mixed solvents (β -diketone and methanol, β -diketone and methylisobutylketone) than in single β -diketones. The rate was very rapid especially in the mixture of hexafluoroacetylacetone and methanol. The selectivity in the dissolution of metals in mixed solvents was also studied.

(Received Mar. 10, 1966)

フェライト中のマグネシウム, マンガン, 亜鉛の定量

千秋 英一, 富田 好文, 江沢 正義*

フェライト中のマグネシウム, マンガンおよび亜鉛を定量するため, EDTA による定量法を検討した。確立した方法は次のとおりである。0.5 g の試料を 6*N* 塩酸 40 ml に溶解し, 純水で 100 ml に希釈する。このうちから 20 ml 分取し, 酸濃度を 6~7*N* に調節するために濃塩酸 20 ml を加える。鉄は濃硝酸 5 ml を加えて鉄 (II) を鉄 (III) に酸化したのち, メチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出する。マンガンおよび亜鉛は錯体を生成させるために, pH 6.5~8.5 で 4% ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) 溶液 25 ml を加え, トリクロルエチレン 60 ml で抽出分離する。水層中のマグネシウムは pH 9.0~9.5 で 0.01*M* EDTA 溶液で滴定し, メチルアルコール 50 ml と混ぜた有機層中の錯体は 10% 水酸化ナトリウム溶液で逆抽出したのち, マンガンおよび亜鉛をそれぞれ pH 9.0~9.5 において 0.01*M* EDTA 溶液で滴定する。分析所要時間は約 30 分である。

* 株式会社日立製作所茂原工場: 千葉県茂原市早野

1 緒 言

いわゆるマンガン-マグネシウム系 フェライトの主成分(鉄, マグネシウム, マンガン, 亜鉛)の定量法として, 亜鉛についてはイオン交換分離-EDTA 滴定法¹⁾, ポーログラフ法および錯滴定法²⁾が, マンガンについては JIS によるビスマス酸ナトリウム酸化-硫酸鉄(II)アンモニウム還元滴定法³⁾および錯滴定法など種々の方法が用いられており, なおこのほかに鉄, マンガンおよび亜鉛はけい光 X 線による定量も試みられているが, けい光 X 線法を除いてはいずれも分離定量, 酸化還元などの操作に長時間を要する. 迅速分離法として溶媒抽出法が考えられるが, 前記 4 元素を主成分とするフェライトに応用した例はまだない. 著者らはマグネシウム, マンガンおよび亜鉛の分別定量にあたり, 溶媒抽出分離法を併用した EDTA 滴定について基礎的条件の検討を行なった. この結果, 鉄は〔共存する鉄(II)はあらかじめ硝酸を加えて酸化しておく〕MIBK で抽出分離でき, さらにマンガンおよび亜鉛は DDTc 錯体としてマグネシウムと分離することができた.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

マグネシウム標準溶液 (1 mg/ml): 金属マグネシウム (平野 K.K. 製 99.9% 以上) 0.5013 g を塩酸 (1+1) 30 ml で溶解し, 純水で 500 ml に希釈する.

鉄標準溶液 (12 mg/ml): 電解鉄 (平野 K.K. 製 99.9% 以上) 3.0025 g に塩酸 (1+1) 50 ml と 30% 過酸化水素水 20 ml を加えて加熱溶解し, 冷却後純水で 250 ml に希釈する.

鉄(II)標準溶液 (1 mg/ml): 硫酸鉄(II)アンモニウム (関東化学製特級) 7.0199 g に純水 200 ml と硫酸 (1+15) 10 ml を加えて溶解し, 純水で 1000 ml に希釈する.

マンガン標準溶液 (1 mg/ml): 電解マンガン (平野 K.K. 製 99.9% 以上) 0.5011 g に塩酸 (1+1) 30 ml と 30% 過酸化水素水 20 ml を加えて加熱溶解し, 冷却後純水で 500 ml に希釈する.

亜鉛標準溶液 (1 mg/ml): 金属亜鉛 (横沢化学製 99.9%) 0.5007 g に塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し, 純水で 500 ml に希釈する.

0.01M EDTA 溶液: ドータイト EDTA-2Na 塩 (2 水塩, 同仁薬化学製) 3.7231⁴⁾ g を純水に溶解後 1000 ml に希釈する.

シアン化カリウム溶液: 関東化学製特級シアン化カリウム 20 g を純水に溶解し, 100 ml に希釈する.

アスコルビン酸: 武田薬品製医療用.

MIBK, メチルアルコール, トリクロロエチレン, 塩酸, 硝酸, ピロ硫酸カリウムおよび過酸化水素水: 関東化学製特級品.

2.2 装 置

日立 EHM-2 型 pH メーター.

3 定 量 法

3.1 試料の溶解法

粉碎試料 0.5~1 g を 300 ml コニカルビーカーに入れ, 塩酸 (1+1) 40 ml を加えて加熱溶解する. 不溶性成分はろ過し, ろ紙とともに白金ルツボに入れ, 灰化後ピロ硫酸カリウム 0.1 g を加えて融解し, 冷却後温水中で溶出したのち, 先の塩酸溶解液とあわせて純水で 100 ml に希釈し定容とした.

3.2 分析操作

3.2.1 マグネシウムの定量 3.1 の試料溶液 (100 ml) から 20 ml を分取し, 分液漏斗に入れ, 塩酸 20 ml と硝酸 2~5 ml を加えたのち, MIBK を 20 ml 加え 1 分間振り混ぜて鉄を抽出除去する. 水層を 300 ml ビーカーに移し, 過塩素酸 10 ml を加えて加熱濃縮し, 過塩素酸の白煙が生じてから 1~2 分間加熱する. 冷却後, 20% 塩化アンモニウム溶液 20 ml を加え, 10% 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 6.5~8.5 に調節する. これを分液漏斗に移し, 4% DDTc 溶液 25 ml を加えて振り混ぜたのち, 抽出溶媒としてトリクロロエチレン 20 ml を加えて 1 分間振り混ぜ, マンガンおよび亜鉛の DDTc 錯体を抽出分離する (この操作を 3 回行ない, 抽出層は別の分液漏斗に移す). 水層をビーカーに移し, アンモニア水 (1+1) 10 ml を加えてアルカリ性としたのち, アスコルビン酸 0.1 g と EBT 指示薬 2~3 滴加えたのち, 0.01M EDTA 溶液で滴定する.

3.2.2 マンガンおよび亜鉛の定量 3.2.1 のトリクロロエチレン抽出層にメチルアルコール 50 ml を加えて振り混ぜて均一相としたのち, 10% 水酸化ナトリウム溶液 25 ml を加えて振り混ぜ, マンガンおよび亜鉛の錯体を逆抽出する. 逆抽出液に塩酸 (1+1) 40 ml を加えて錯体を分解する. これに 20% 塩化アンモニウム溶液 20 ml とアスコルビン酸 0.1 g を加えてかき混ぜたのち, アンモニア水 (1+1) を加えて中和後さらに 10 ml 過剰に加える. 10% シアン化カリウム溶液 20 ml を加えて亜鉛をマスクングし, EBT 指示薬を用いて 0.01M EDTA 溶液で滴定する. マンガンを滴定したのち, ホルマリン (1+9) 溶液を加えて亜鉛-シアン錯体をデマスクし, 0.01M EDTA で滴定する.

4 実験結果

4.1 鉄の抽出

イオン会合錯体である塩化鉄(III)は 6~7N の塩酸

酸性でエーテル⁵⁾または MIBK に抽出される。しかし、フェライトに应用する場合、約 1% 以下の鉄 (II) が共存するので、これを鉄 (III) に酸化する必要があるが、酸化剤 (たとえば硝酸) の存在におけるフェライト中の鉄 (III) の抽出に関する報告はまだない。著者らは硝酸を用いて鉄 (II) を酸化し、硝酸共存における塩酸濃度と鉄 (III) の抽出率との関係につき実験的に検討を加えた。鉄 (III) 標準溶液 10 ml および鉄 (II) 標準溶液 10 ml の混合溶液にマンガン、亜鉛およびマグネシウムの標準溶液おのの 20 ml を加えて、3・2 の定量操作に従って鉄 (III) 抽出分離の実験を行なった結果を Fig. 1 に示す。この結果から、試料中の鉄 (II) は完全に酸化され、硝酸 5 ml の場合、塩酸 6~7 N の濃度範囲において 99.9% の鉄が抽出されることがわかる。また硝酸 10 ml 以上加えると、鉄 (III) は約 2% 程度抽出されずに残る。したがって、以後の実験では硝酸の添加量を 5 ml とした。

Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on the extraction percentage in the presence of nitric acid

—△— HNO₃ 5 ml —○— HNO₃ 10 ml
 Fe³⁺: 120 mg, Fe²⁺: 10 mg, Mn²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺: 20 mg
 Aqueous phase: 60 ml, Organic phase: 30 ml

4.2 塩化アンモニウム溶液添加量の影響

鉄分離後の上記水層からマンガンおよび亜鉛を DDT C 錯体として抽出分離するため、塩化アンモニウム溶液を緩衝剤として、水酸化ナトリウム溶液で pH の調節を行なった。すなわち、鉄 (III) 標準溶液 10 ml にマグ

ネシウム、マンガンおよび亜鉛の標準溶液をおのの 20 ml 加えて 3・2 の定量操作に従い、塩化アンモニウム溶液の添加量とマンガンの抽出率の関係につき実験し、Fig. 2 の結果を得た。この結果から 20% 塩化アンモニウム溶液を 10 ml 以上加えるとマンガンの水酸化物ができず、マンガンおよび亜鉛が完全に分離されることがわかる。したがって、以後の実験では 20% 塩化アンモニウム溶液 20 ml を加えることとした。

Fig. 2 Effect of ammonium chloride solution on the extraction percentage

—△— 20% NH₄Cl soln. —○— 10% NH₄Cl soln.
 Mn²⁺: 20 mg, pH: 6.5~8.5
 Aqueous phase: 60 ml, Organic phase: 60 ml

4.3 pH 調節試薬

マンガン標準溶液 20 ml をアンモニア水および水酸化ナトリウム溶液を用いて pH の調節を行ない、3・2 の定量操作に従って実験した結果を Fig. 3 に示す。この結果から、アンモニア水ではマンガンの抽出率が低いので、以後の実験では水酸化ナトリウム溶液を用いる。

4.4 抽出 pH

マグネシウム、マンガン、亜鉛からマンガンおよび亜鉛の分離には DDTC 錯体抽出法を用いた。Bode⁸⁾⁹⁾によれば、100 μg 以下のマンガンおよび亜鉛の DDTC 錯体はおのの 5.8~9.5 および 4.0~11.0 の pH 範囲内で 100% 抽出される。著者らはおのの 10 mg 以上共存するマンガンおよび亜鉛の共通抽出 pH 範囲を調べるため、Bode の実験の追試を行なった。鉄 (III) 標準

Fig. 3 Effect of NaOH soln. and aq. NH₄OH on the extraction percentage

—○— NaOH soln. —△— aq. NH₄OH
Mn²⁺: 20 mg, Aqueous phase: 60 ml,
Organic phase: 60 ml

Fig. 4 Extraction percentage of DDTc complexes at various pH's

Aqueous phase: 60 ml, Organic phase: 60 ml

溶液 10 ml にマグネシウム、マンガン、亜鉛の標準溶液のおの 20 ml を加えて、3.2 の定量操作に従い、マンガンおよび亜鉛を定量し Fig. 4 の結果を得た。この結果から、マンガンは pH 6.0~9.0 で 99.9%, 亜鉛は pH 5.0~11.0 で 99.9% 抽出され、Bode の結果より

抽出 pH 範囲が狭いことを確かめた。これはマンガンおよび亜鉛の含有量が多いためと思われる。したがって、以後の実験では pH 6.5~8.5 の範囲内で操作を行なうこととした。

4.5 DDTc の添加量と抽出溶媒

マグネシウム、マンガンおよび亜鉛の標準溶液のおの 20 ml の混合溶液を pH 6.5~8.5 に調節し、DDTC 溶液の濃度および添加量を変えて、3.2 の定量操作に従い実験し、Fig. 5 の結果を得た。この結果から、DDTC の高濃度溶液を用いると、少量で抽出可能となることがわかる。したがって、以後の実験では 4% DDTc 溶液を用い、その添加量は 25 ml とした。錯体の抽出溶媒として著者らは応用例の少ないトリクロルエチレンを用いて実験した結果、20 ml ずつで 3 回行なえば完全に抽出することができた。

Fig. 5 Effect of DDTc concentration on the extraction percentage

—△— 6% DDTc soln. —×— 4% DDTc soln.
—○— 2% DDTc soln.
Mg²⁺: 20 mg, Mn²⁺: 20 mg, Zn²⁺: 20 mg,
pH: 8.0±0.2
Aqueous phase: 60 ml, Organic phase: 60 ml

4.6 逆抽出剤

トリクロルエチレン層に抽出されたマンガンおよび亜鉛の DDTc 錯体の逆抽出剤としては、酸またはアルカリ溶液が考えられるので、両者を用いて実験した結果、50% 以下の低い逆抽出率であった。このためトリクロルエチレンに親水性の有機溶媒を加えて均一相としたの

ち, アルカリ溶液を加えて逆抽出方法を試みた. すなわち, マンガンおよび亜鉛の標準溶液のおの 20 ml の混合溶液に塩化アンモニウム溶液を加え, 水酸化ナトリウム溶液で pH を 6.5~8.5 に調節し, トリクロルエチレン 60 ml で抽出したのち, 有機相にメチルアルコールを加えて 3・2 の定量操作に従って実験し, Table I の結果を得た. この結果から, メチルアルコールの添加量が少なく逆抽出率が低い値を示すことがわかる. しかし, トリクロルエチレン 3 容に対しメチルアルコールの量を 2 容以上添加するとほぼ 100% 逆抽出されるので, 以後の実験ではメチルアルコール 50 ml を加えて行なうこととした (エチルアルコールおよびアセトンも同様な効果を示す). 一方, マンガンおよび亜鉛の標準溶液のおの 20 ml の混合溶液につき水酸化ナトリウム溶液, 炭酸ナトリウム溶液およびアンモニア水を用いて, 3・2 の定量操作に従い逆抽出した結果を Fig. 6 に示す. この結果から, 10% 水酸化ナトリウム溶液を 10 ml 以上加えることにより, 完全に逆抽出できることがわかる. マグネシウム, マンガンおよび亜鉛の分析結果を Table II に示す. すなわち, 鉄 (III) 標準溶液 10 ml にマグネシウム, マンガンおよび亜鉛の標準溶液のおの 20 ml を加えて混合溶液とし, 3・2 の定量操作に従い, 前記元素の定量を行ない, それぞれの回収率の値を示したものである. この結果から, くりかえし分析精度は (3 被検元素について) $\pm 2\%$ 以内となることがわかる.

Table I Effects of methyl alcohol on the back-extraction of manganese and zinc DDTc complexes

No.	CH ₃ OH added (ml)	Mn found (%)	Zn found (%)
1	10	35	37
2	20	60	61
3	30	95.7	95.8
4	40	99.9 ₃	99.9 ₁
5	50	99.9 ₁	99.9 ₂

pH: 8.0, Trichloroethylene: 60 ml, 20 mg Mn²⁺ and Zn²⁺ were added to 20 mg Mn²⁺.

Table II Analytical results of the synthetic sample

No.	Mg (%)	Mn (%)	Zn (%)
1	101	99.2	100.5
2	99.5	98.3	99.5
3	98.7	99.9	99.0
4	100.7	101.3	99.1
5	99.9	99.1	98.9
$\bar{x}$	99.9 ₈	99.5 ₆	99.4
min.~max.	98.7~101	98.3~101.3	98.9~100.5

Fig. 6 Back-extraction percentage of DDTc complex at various alkaline solution

—○— 10% NaOH soln. —△— 10% Na₂CO₃ soln.
—×— aq. NH₄OH(1+1)
Mg²⁺: 20 mg, Mn²⁺: 20 mg, Zn²⁺: 20 mg

4・6 共存元素の影響

フェライト中の共存元素としては主成分の鉄, マグネシウム, マンガン, 亜鉛のほかには微量不純物としてニッケル, カドミウム, カルシウム, カリウム, ナトリウムなどがあるが, 主成分の鉄は MIBK で抽出分離するためその妨害を考える必要がない. また, そのほかの不純物はマグネシウム, マンガン, 亜鉛の EDTA 滴定において妨害となるが, いずれも含有量は本試料の場合, 0.01% 以下であるためその影響は本法による被検元素のくりかえし分析誤差範囲内となる. またマンガンおよび亜鉛の定量には, 液をアルカリ性とし, 20% シアン化カリウム溶液を加えて亜鉛をマスキングしてマンガンを滴定したのち, ホルマリンで亜鉛-シアン錯体をデマスク⁴⁾し滴定すればよい.

6 結 語

フェライト中のマグネシウム, マンガン, 亜鉛の分別定量法 (EDTA 滴定法) を検討し, 次の結果を得た.

(1) フェライト試料を塩酸に溶解し, 鉄 (II) を規定量の硝酸で酸化すれば鉄 (III) は 6~7N の塩酸酸性で MIBK により抽出分離されるので, マグネシウムの定量の妨害とならない.

(2) マンガンは塩化アンモニウムの存在で, 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を 6.5~8.5 の範囲内で

DDTC 錯体として抽出できる。

(3) マンガンおよび亜鉛の DDTC 錯体はトリクロルエチレンで抽出される。また、この層からの逆抽出は 2/3 容以上のメチルアルコールの存在で水酸化ナトリウム溶液を加えることにより可能となる (エチルアルコールおよびアセトンも同様な効果を示す)。

(4) マンガンおよび亜鉛の相互の干渉および不純物含量の妨害は本分析法の誤差範囲内 ($\pm 2\%$) にはいるため管理分析に応用できる。

終わりに臨み、本研究に対しご指導ご援助を賜った当工場今村好信工場長に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 高橋 一, 小島 鉄 : 東芝レビュー, **18**, 676 (1964).
- 2) 北川 公, 相本吉人 : 金属誌, **22**, 389 (1958).
- 3) JIS G 1213.
- 4) 上野景平 : “キレート滴定”, p. 115 (1958), (南江堂).
- 5) 田中元治, 金森 悟訳 : “溶媒抽出分析法”, p. 58 (1959), (丸善).
- 6) 田島信雄, 黒部森司 : 本誌, **10**, 529 (1961).
- 7) 森本市郎, 田中 征 : 同上, **11**, 861 (1962).
- 8) H. Bode : *Z. anal. Chem.*, **143**, 190 (1954).

- 9) H. Bode : *ibid.*, **144**, 168 (1955).

☆

Determination of magnesium, manganese and zinc in ferrite. Eiichi CHIAKI, Yoshifumi TOMITA and Masayoshi Ezawa (Mobara Works, Hitachi Ltd., Mobara-city, Chiba-pref.)

A successive titration method with EDTA was applied to the determination of magnesium, manganese and zinc in ferrite. The established procedure is as follows. In 40 ml of 6 N hydrochloric acid is dissolved 0.5 g of the sample, and the solution is diluted to 100 ml with water. To a 20 ml portion of the sample solution is added 20 ml of conc. hydrochloric acid to make the acid concentration 6~7 N. Iron is extracted quantitatively with MIBK after oxidizing Fe^{2+} to Fe^{3+} with 5 ml of conc. nitric acid. To the separated aqueous phase is added 25 ml of 4% sodium diethyldithiocarbamate to form manganese and zinc complex which are extracted with 60 ml of trichloroethylene at pH 6.5~8.5. Magnesium in aqueous phase is titrated with 0.01 M EDTA solution at pH 9.0~9.5, and the complexes in organic phase mixed with 50 ml of methyl alcohol are back-extracted with 10% sodium hydroxide. Manganese and zinc are then titrated with 0.01 M EDTA solution at pH 9.0~9.5. The whole procedure can be carried out within 30 minutes.

(Received Mar. 16, 1966)

真空加熱法による自動水素分析装置の試作

星 野 昭 , 高橋 正雄*

真空加熱法は高真空中で試料を黒鉛るつぼ中で加熱し、水素を水素ガスとして抽出する方法である。この場合抽出ガスの大部分が水素であり、抽出ガスの全量を水素として測定することができる。この特徴をいかして自動水素分析装置を試作した。

この装置は自動試料投入装置、二方および三方ガラス製電磁弁、水銀拡散ポンプ、デカトロンスケラーで表示できるマクラウドゲージ、ホトランジスターで制御したテブラーポンプなどの主要部品から構成されている。

金属ウランを用いて本装置により水素を定量したところ、2.0 ppm 程度の水素が標準偏差 ± 0.3 ppm で定量できた。この結果は NRC 真空ガス分析装置で得られた結果とよい一致を示した。

ガス抽出時間および排気時間をおおの 5 分間としたときの 1 試料の分析所要時間は 15 分であった。

1 ま え が き

真空加熱法による金属中の水素の定量は真空融解法と比較して抽出温度が低いので、から試験値が低く、getter

* 日本原子力研究所 : 茨城県那珂郡東海村

effect によるガス吸着が起こらない。さらに金属浴の必要がなく、試料が融解しないので黒鉛ルツボはくりかえして使用できるなどいくつかの利点がある。

また真空加熱法は抽出気体の大部分が水素であり、酸素や窒素は抽出されないという大きな特徴がある。これ