MIBK を用いる鉄鋼中のテルルの分離

林 謙次郎，緒方 敏夫*

鉄鋼中のテルルをメチルイソブチルケトン (MIBK) を抽出溶媒に用いて他成分から分離した。試料を硝酸に溶解，硫酸濃度 2N にし，過マンガン酸カリウムでテルルを 6 価に酸化し，6N 塩酸酸性溶液から MIBK で鉄，その他抽出される金属元素を分離する。水溶液相を加熱，テルル (VI) をテルル (IV) に還元後 MIBK でテルルを抽出し，蒸留水でふたたび水相中に逆抽出して定量した。定量はチオ尿素吸光光度法で行ない，テルルを沈殿分離する学振法で定量した値と比較した結果，本法でも同等もしくはそれ以上正確な値が得られた。本法によると逆抽出も含め 4 回の抽出操作で他成分もじゅうぶん分離され，鉄鋼中のテルルを正確に求めることができた。

1 緒 言

鉄鋼中のテルルは，テルルのみを他成分から分離するのに定量するのであるが，従来からの分離法は，試料溶解後テルルを元素状に還元して沈殿分離する方法である。しかし，この方法では沈殿を分別する際に実験誤差が生じやすく，またその量が小になるにしたがって誤差も大きくなりがちである。東洋汙紙 No. 5c を用いて分別しても定量的なテルルの分離ができない場合もあった。そこで溶媒抽出法による分離を検討した。テルル (IV) と鉄 (III) とを，それらの抽出率にかなりの差を持つ酢酸ブチルを抽出溶媒に用いて分離する方法をさきに報告したが¹⁾，この方法では操作のうえでかなり繁雑であった。そこで次の点を考慮し，MIBK を用いる分離法を検討した。

(1) MIBK による 塩酸酸性溶液からの鉄の抽出率は非常に高く，また抽出される金属種は多くしかもその抽出率が高い。(2) テルル (IV) は抽出されるがテルル (VI) は抽出されない。(3) 水溶液相の塩酸酸性度によりテルル (VI) が抽出されなくなり，有機相中のテルルの水相への逆抽出が容易に行なえる。(1) と (2) から，試料中のテルルを酸化剤を用いてテルル (VI) の状態まで酸化すれば，鉄など MIBK に抽出される諸金属元素と分離でき，また 塩酸溶液相中のテルル (VI) を加熱してテルル (IV) に還元し，適当な 塩酸濃度を選べば MIBK に抽出されない金属元素とも分離できる可能性がある。さらに (3) の条件を利用してテルルを蒸留水で逆抽出すれば，テルル以外のイオンの種類や量を規制でき，比色定量に適した溶液を調製することができる。

2 試薬および装置

試薬：試薬はすべて特級品を使用した。

テルル標準貯蔵溶液：金属テルルを硝酸に加熱溶解後，水浴上で蒸発乾固する。濃塩酸を加えてふたたび蒸発乾固する。この塩酸処理操作を 3 回くりかえしたのち残留物を希塩酸で溶解した。濃度は重量法で決定した (19.06 mg/ml)。そのほか，4N 硫酸溶液，0.2N 過マンガン酸カリウム溶液，10% チオ尿素溶液を使用した。

装置：DU 型ベックマン分光光度計，1cm シリカセル。

3 試料の溶解

鉄鋼試料には Table I のように，鉄以外の各成分が 2% 以下の含有率を持つ 6 種類の試料を使用した。鉄鋼中では微量テルルは FeTe として存在しており，酸で溶解する際， H_2Te となって揮散する可能性がある。しかし硫酸，塩酸でこの点を検討した結果では，ほとんど揮散しないことが確かめられている。本実験ではさらに確実に期するため酸化力の強い硝酸で溶解した。実験上の便利さから試料 10g を濃硝酸 80ml に溶解，沈殿物

Table I Components in steel samples (%)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo
1	0.12	0.40	1.05	0.012	0.011	1.23	0.48	0.20	0.32
2	0.40	0.40	0.83	0.010	0.008	2.11	0.99	0.13	0.38
3	0.16	0.24	0.51	0.016	0.034	0.14	0.04	0.20	0.04
4	0.14	0.31	0.71	0.016	0.027	0.14	0.05	0.20	0.03
5	0.14	0.41	1.02	0.013	0.011	1.22	0.48	0.19	0.33
6	0.15	0.33	0.74	0.017	0.030	0.15	0.06	0.20	0.04

Preparation of sample soln.: Ten grams of steel sample were dissolved with 80 ml of nitric acid (sp. gr. 1.38) and diluted to 200 ml with water.

* 北海道大学理学部化学科：札幌市北 10 条西 8 丁目

を汙別したのち正確に 200 ml に蒸留水で希釈し試料溶液とした。1 回の供試液量は 10 ml とした。

4 定量方法の検討

テルルの定量法は多数あるが, 使用する供試液量の点から光度定量法を選び, さらに光度定量法のなかでは, 他法に比べ再現性がよかったことからチオ尿素による定量法を採用した。この定量法では, 最終溶液中のチオ尿素が 8.5%, 硝酸が 6% になるようにするのが発色の最適条件とされている³⁾。しかし, この方法に従う場合は 17% のチオ尿素溶液を調製する必要がある, この濃度では液温が下がると一部晶出してくる。そのため使用のつど晶出チオ尿素を溶かすという不便さがある。そこで 10% チオ尿素溶液を用い, 定量時の最終濃度として 5%, また硝酸濃度を 3% になるように変更して再検討した。その結果, この条件でも前述の条件での結果と同様に良好な再現性が得られたのでこれを定量条件とした。全量を 50 ml とし, 測定波長 350 m μ で 10 分以内に測定する。この定量法の欠点として, チオ尿素溶液調製ごとに定量値が異なると報告されているので, 同量を精確にひょう取し, 調製した 5 個の 10% チオ尿素溶液をつくり, 同一濃度のテルル溶液 10 ml について同一の定量操作を行なったときの測定値の変化を調べた。

Table II に示すとおりテルルの同量に対し, 0.003~0.007 の吸光度差を示した。この原因については明らかになっていないが, チオ尿素溶液を調製する際にチオ尿素を加熱溶解すると, 硫化物臭があることからチオ尿素が一部分解し, 分解量の相違が定量値に影響するものと考えられる。用いた 5 個のチオ尿素溶液をつくったときには, 温水中に容器を浸し加温溶解した。しかし, 測定値が変化することは, チオ尿素の分解が温度に著しく影響されることが推察される。一方, 同一のチオ尿素溶液についての測定値は吸光度として 0.001 程度の差しか現われなかった。したがってこの定量法で正確な値を得るためには, チオ尿素溶液調製ごとに検量線を作成するか, はじめに調製液を多量につくり, 同一の検量線をその実験を通し使用できるようにする必要がある。Fig. 1 に同一のチオ尿素溶液を用いて求めた検量線を示す。(a)

Table II Effect of thiourea solution

Thiourea Soln. No.	1	2	3	4	5
Absorbancy	0.173	0.168	0.171	0.177	0.175

Thiourea solutions were prepared in the same concentration by using chemical balance.

Fig. 1 Calibration curve (at 350 m μ , light path 10mm)

a : Without extraction
b : By the recommended procedure

はテルル標準液をそのまま用いて測定したもの, (b) は Table III と同様の抽出過程を経て求めたものを示す。両者の差はほとんどないが, 本実験中では (b) の検量線でテルルを求めた。(a), (b) の対照液にはともに (a) のブランクを用いた。

5 実験および結果

5.1 酸化剤の選択

MIBK で抽出する場合には, 6N 塩酸酸性溶液から抽出するところから, 塩酸酸性溶液中でテルルの酸化が可能な酸化剤として重クロム酸カリウムを用いた実験があるが³⁾, 所期の目的は達せられていない。この原因を明らかにするために, MIBK を展開剤とした薄層クロマトグラフ法を用いて⁴⁾, テルルの酸化状態を調べた。すなわち, 0.1F テルルと 0.3F 重クロム酸カリウムの各 6N 塩酸溶液を同量混合し, 一定時間放置したものを試料として展開, テルル (IV) のテルル (VI) への酸化の度合を放置時間を変えて調べた。この結果, 完全に酸化が行なわれるためには室温で 20 時間以上放置する必要がある。そこで, 2N 硫酸酸性中での過マンガン酸カリウムによるテルルの酸化法を同様の方法で検討したところ, 短時間に容易に定量的酸化が可能であることを確かめることができた。

5.2 MIBK を用いるテルルの単離

鉄その他からのテルルの分離操作を Table III に示

す。試料溶液 10 ml (Fe として 0.5 g 含有) をビーカーにとり、4*N* 硫酸溶液 12 ml, 0.2*N* 過マンガン酸カリウム溶液 2 ml を加え 15 分間放置したのち、濃塩酸 24 ml を加えて 6*N* 塩酸酸性にする。分液漏斗に移し、MIBK 20 ml を加えてよく振る。上層の有機相を水流ポンプにつないだガラス毛細管で吸い上げる。水溶液相を吸い上げないように注意する。新たに 20 ml の MIBK で同様の抽出操作をし、以後 10 ml ずつ 2 回計 4 回の抽出を行なう (第一段階の抽出)。今回の試料中の成分では、Fe³⁺, Mo⁶⁺, Cr⁶⁺ がこの段階で分離される。下層の水溶液相をビーカーに受け、約 10 分間加熱沸騰させ、MIBK 10 ml でふたたび抽出を行ない、テルル(IV)を有機相に抽出する (第二段階の抽出)。Ni²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ はこの段階で水溶液相に残りテルルから分離される。水溶液相を流し、10 ml の 6*N* 塩酸で有機相を洗浄する。両相分離後、10 ml の蒸留水で二度逆抽出を行ない、テルルを有機相から水相中に移す。これを 50 ml メスフラスコに受け、濃硝酸 3 ml, 10% チオ尿素溶液 25 ml を加えたのち、水で全量 50 ml にして吸光度測定にかける。

Table III System of the analysis

† Each sample contains minute components as shown in Table I.
†† This is the total volume of MIBK used for the four extractions.

5.3 テルル酸化に要する過マンガン酸溶液量

Table I No. 6 の試料を用いて、テルル酸化に必要な

過マンガン酸カリウム必要量を検討した。もしテルル(IV)が

の反応でテルル(VI)に酸化されるとすれば、約 400 μg 量のテルルに対し、0.2*N* 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml でじゅうぶんである。Fig. 2 に実験結果を示す。第一段階の抽出は 4 回行なった。2 ml 以上ではほとんど一定値となる。0.5~1 ml でもこの値をとることがあるが再現性がないため、2 ml 以上が適量である。過剰の Mn⁷⁺ は塩酸酸性溶液中で Mn²⁺ になり、テルルと容易に分離されるので過マンガン酸カリウム溶液を多少過剰に使用してもさしつかえない。本実験では 2 ml を用いた。

Fig. 2 Effect of the amount of oxidant

Ten ml of solution of sample No. 6 was taken.

5.4 鉄とテルルの分離に必要な抽出回数

MIBK は鉄をよく抽出するが、試料中の鉄含量が多いので、じゅうぶんな鉄の分離をするために第一段階での鉄の抽出回数が問題となる。抽出に使用する MIBK 量は 1 回目および 2 回目は 20 ml とし 3 回目以後は 10 ml とした。鉄の抽出分離の程度を調べるために、一つの試料について 7 回の MIBK 抽出をくりかえし、そのときの有機相を一部取り出し、鉄の有無をチオシアン酸カリウム溶液を用いて確かめた。その結果、6 回の抽出でも鉄は完全には除かれなかったことがわかった。回数を多くすると水相の酸濃度が低下し抽出率が減少することを考慮し、酸濃度を調節しながら 4 回抽出を行なったが、定性的には酸濃度を調節しない場合と大差はなかった。しかし、Fig. 3 に示したようにチオ尿素による定量法では、2 回以上の抽出操作で一定値が得られることがわかった。ただし、Fig. 3 での抽出回数 1 回で求めた値は MIBK を 50 ml 用いたものである。

Fig. 3 Effect of extraction times on separation of Te from iron

5.5 妨害イオンの影響

一般の鉄鋼試料に含まれ、かつチオ尿素による定量法において妨害する元素には、鉛、銅、カドミウム、鉄、ニッケル、コバルト、クロム、スズがあり、チオ尿素と沈殿反応を生じたり、またそれ自体着色するので除去する必要がある。ビスマス、アンチモン、セレンも妨害する⁶⁾⁷⁾。セレンとテルルの分離はすでに報告した⁹⁾ように抽出過程で分離が可能である。MIBK の抽出能から上記元素のうち鉄、アンチモン、スズはおのおの 3 価、5 価、4 価にすると MIBK に抽出されるため、第一段階の抽出操作で分離され、またビスマスを含めた他元素は抽出されないために第二段階の抽出で水相に残りテルルから分離できる。クロムは 6 価で一部抽出されるが、テルル (VI) をテルル (IV) に還元する加熱操作でテルル (III) に還元され第二段階の抽出で分離できる。5.6 応用例に用いた試料では、モリブデン、マンガンも含まれているが両抽出段階で除かれた。

5.6 応用例

Table I に示した成分を持つ 6 種類の試料について本法によるテルルの定量を行なった。Table IV はこれら試料中のテルル含量を示す。column I は熟練者を擁する企業体が、学振法⁵⁾に従って得た結果であり、column II は本法による値である。この分離法が満足すべき結果を与えるかどうかを確かめるために、次の二つの実験を試みた。その一つはテルルを含まない No. 1 の試料を用いて上記と同様の実験操作によるから試験を行なった結果、テルル含量は 0.000% を示した。次に既知量のテルルを含む水溶液に 0.5 g の純鉄を加えて同様の試

Table IV Comparative analysis on determination of tellurium in steel

Sample No.	I		II	
	%	μg	%	μg
1	0.000	0	0.000	0
2	0.016	79	0.021	10 ₈
3	0.018	90	0.020	10 ₂
4	0.036	18 ₀	0.038	192
5	0.040	21 ₂	0.045	237
6	0.074	36 ₉	0.078	391

Value in μg unit shows the amount of tellurium in 10 ml of sample solution.

Column I: By the conventional method⁵⁾ with reducing agent.

Column II: By the recommended method.

料溶解、分離操作を行なってテルルを定量した。結果は添加量と一致した (添加量 191 μg, 測定量 190 μg)。以上の結果では、本分離法によるテルル定量値は、正確にテルル含量を示すことがわかった。本法による column II の値は、還元沈殿分離法による column I の値に比べやや高い値を示す。また、テルルを沈殿分離してチオ尿素定量法で求めた結果が column I と同じ値を示しているため、I と II の値の相違は分離法に基因するものと考えられる。

終わりに、テルル含試料を調製していただいた日本製鋼所ならびに種々便宜を計っていただいた前川静弥氏に感謝いたします。

(昭和41年4月、日本化学会第19年会において発表)

文 献

- 1) Y. Uzumasa, K. Hayashi, S. Ito: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 301 (1963).
- 2) 太田一男: 金属誌, **23**, 581 (1959).
- 3) 太秦康光, 碁目清一郎, 林 謙次郎, 吉田仁志: 本誌, **11**, 78 (1962).
- 4) 林 謙次郎, 緒方敏夫: 本誌, **14**, 1146 (1965).
- 5) 日本学術振興会編: “鉄鋼迅速分析法”, p. 247 (1956), (丸善).
- 6) F. D. Snell, C. T. Snell: “Colorimetric method of analysis”, 3rd Ed., Vol 2, p. 165 (1961), (D. Van Nostrand Company Inc.).
- 7) D. F. Boltz: “Colorimetric determination of nonmetals”, p. 333 (1958), (Interscience Pub. Inc.).
- 8) 伊藤三郎, 林 謙次郎, 太秦康光: 本誌, **12**, 257 (1963).
- 9) 後藤秀弘: 化工, **18**, 1167 (1965).

☆

The separation of tellurium from iron and steel by solvent extraction with MIBK. Kenjiro HAYASHI and Toshio OGATA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo)

A procedure for determining tellurium in iron or steel was developed by finding the optimum condi-

tions for the oxidation of tetravalent tellurium to the hexavalent state. It was confirmed by the thin-layer chromatography that the permanganate is the most suitable oxidizing agent for the oxidation of tetravalent tellurium in sulfuric acid.

Iron (III) in large amount, molybdenum (VI), and chromium (VI) were separated from tellurium (VI) by an extraction with methyl isobutyl ketone (MIBK) from 6 *N* hydrochloric acid solution.

Hexavalent tellurium remaining in the aqueous phase is reduced by heating and then tetravalent tellurium is extracted with MIBK for separation from

copper (II), nickel (II), and manganese (II). The tellurium extracted into the organic layer is transferred back to the aqueous layer by treating the latter twice with 10 ml of distilled water, and tellurium in the aqueous layer is determined colorimetrically by thiourea method.

Analytical data obtained by the recommended method (Table III) are more accurate than those by the conventional separation method by the precipitation with reducing agent (Table IV).

(Received June 10, 1966)

マンガン(II)-カルシクロム錯体およびマンガンの 吸光光度定量への応用*

石井 一，永長 久彦**

マンガン(II)がカルシクロムと錯体を生成することを見だし、この錯体生成を利用して微量のマンガンを吸光光度定量するための基礎的な条件を検討し、マンガンの新しい定量方法を提案した。マンガン(II)-カルシクロム錯体は大略 pH 8~12 (最適 pH 値: 10.5) で生成し、その組成は 1:1 で、525 m μ 付近に吸収極大を、308 m μ 付近に肩を有する。マンガン(II)濃度と吸光度との間には直線性が認められ、590 m μ で測定したときのモル吸光係数は約 15,000、感度は $3.7 \times 10^{-3} \mu\text{g Mn/cm}^2$ { $\log(I_0/I)=0.001$ } であった。カルシウム、マグネシウム、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、バナジウムなどはマンガンの定量を妨害する。

1 緒 言

著者らはさきに、カルシクロムと各種金属イオンとの反応について系統的な検討を行ない、カルシクロムが銅(I および II)、鉄(II および III)、アルミニウム、チタン(IV) およびマグネシウムと反応して錯体を生成することを見だし、これらの錯体生成反応を利用してそれぞれ微量の銅¹⁾²⁾、鉄³⁾⁴⁾、アルミニウム⁵⁾、チタン⁶⁾、およびマグネシウム⁷⁾の吸光光度定量が可能なことを明らかにし、既報^{1)~7)}に報告した。その後、カルシクロムと各種金属イオンとの反応性について検討を重ねた結果、マンガン(II)もカルシクロムと錯体を生成することがわかったので、錯体の生成条件、組成など基礎的な

事からについて検討するとともに、この錯体生成を利用して微量のマンガンの吸光光度定量の可能性について検討したので、以下に報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

本実験で使用した装置は既報¹⁾に述べたものと同じである。

2.2 試 薬

(1) マンガン(II)標準溶液 ($2.0 \times 10^{-4}M$): 硫酸マンガンを水に溶かしてマンガンの $2.0 \times 10^{-2}M$ 溶液を調製し、これを原液とした。この原液には加水分解を防ぐため少量の硫酸を加えておき、また原液のマンガン含有量は EDTA 滴定法によりチェックした。原液を水で 100 倍にうすめてマンガンの $2.0 \times 10^{-4}M$ 溶液を調製した。

(2) カルシクロム溶液 ($2.0 \times 10^{-4}M$): 既報¹⁾と同様にして調製した。

(3) 緩衝溶液: 0.1M グリシン溶液 (0.1M の塩化

* 吸光光度試薬としてのカルシクロムに関する研究 (第7報)。第6報は H. Ishii, H. Einaga: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中

** 小野田セメント株式会社中央研究所: 東京都江東区 深川豊洲 1