☆

Spectrophotometric determination of micro-amounts of gold in pure iron. Ōhiko KAMMORI and Kazuhiko KUBOTA (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki-shi)

As the spectrophotometric method for the determination of microamounts of gold in pure iron by using Rhodamine B was remarkably interfered with iron, the separation of iron by organic solvent extraction was studied as follows.

One tenth gram of sample is dissolved in aqua regia and the gold is extracted with ethyl ether from hydrochloric acid (1 : 6) solution. After the ether is removed by heating, the solution is added with 2.5 ml of hydrochloric acid (1 : 1), 2.5 ml of water, 5 ml of saturated ammonium chloride solution, and 5 ml of Rhodamine B solution (0.04%).

The gold-Rhodamine B complex was extracted with 5 ml of isopropyl ether by shaking for about one minute and the absorbance at 555 m μ is measured against isopropyl ether.

Five folds of Al, As, B, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W and Zn do not interfere. From 0.1 to 50 ppm of gold in pure iron was determined within about one and a half hours.

(Received Aug. 20, 1965)

吸光光度法による純鉄中の 極微量コバルト定量*

神森 大彦, 窪田 和彦**

1 緒 言

純鉄中の極微量コバルト定量のため、 α -ニトロソ- β -ナフトール吸光光度法¹⁾の感度向上を検討した。その結果鉄共存の影響が認められたので、新たにメチルイソブチルケトンによる鉄の除去操作を加え、0.02~2 μ g のコバルトを約1時間で精度よく定量できたので報告する。

2 実験および結果

2.1 試薬および装置

β -ニトロソ- α -ナフトール溶液 (0.04%) : β -ニトロソ- α -ナフトール 0.04 g を 1N 水酸化ナトリウム溶液 8 滴および水 1 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめた。

酢酸ブチル酢酸エチル混合液 : 等容混合した。

標準コバルト溶液 (0.20 μ g Co/ml) : コバルト (99.9%)

* 純鉄中の極微量不純物分析法の研究 (第8報)

** 八幡製鉄株式会社東京研究所: 川崎市井田

を塩酸、水、アセトンの順序で洗い、乾燥後 0.100 g を塩酸 20 ml に溶解し、水で 1000 ml にうすめて原液を調製し、必要量だけ原液を水で正しく 500 倍にうすめて標準溶液とした。

過塩素酸鉄溶液 (10 mg Fe/ml) : 電解鉄 (98.0%) 1 g を塩酸と硝酸で分解し、硝酸除去後 8N 塩酸酸性とし、等容のメチルイソブチルケトンを加えて十分振り混ぜて鉄を抽出し、水で逆抽出したのち過塩素酸 10 ml を加え、加熱蒸発して濃厚白煙を約 10 分間発生させ、冷却後水で 100 ml にうすめた。この方法でコバルトを完全に塩酸層に残して大部分の鉄を抽出分離できることを、放射性同位元素を使った別の実験で確かめてある²⁾。

そのほかの試薬はすべて特級または特級相当品を使用した。

光度計は、平間理研製微量用光電光度計、フィルター 430 m μ , 吸収セル 50 mm $\times$ 0.5 ml を用いた。

2.2 β -ニトロソ- α -ナフトール吸光光度法操作

JIS 法³⁾で鉄鋼中の 0.1% 未満のコバルト定量に用いている β -ニトロソ- α -ナフトール吸光光度法の操作のあらましは次のとおりである。

試料を王水で分解、過塩素酸 15 ml を加え白煙処理後水で 100 ml にうすめ、コバルトが 25 μ g 以下となるよう分液して分液ロートに入れ水で 20 ml にうすめ、クエン酸 (50%) 2 ml を加えアンモニア水で中和し水で 30 ml とし、 β -ニトロソ- α -ナフトール溶液 5 ml を加え 2 分間以上放置後、酢酸ブチル酢酸エチル混合液 20 ml を加え 30 秒間振り混ぜ、静置して下層は捨て有機層を塩酸 (1+10) と水酸化ナトリウム溶液 (4%) で洗ったのち、乾燥口紙でろ過し波長 430 m μ 付近の吸光度をはかる。

2.3 感度向上の検討

2.3.1 過塩素酸量 感度を上げるため酢酸ブチル酢酸エチル混合液量を JIS 法の 20 ml から 5 ml に減らし、試料溶液全量を用いるとき許容される過塩素酸量を調べた。すなわち、標準コバルト溶液 5.00 ml を分液ロートにとり、過塩素酸 (60%) 0~10 ml を加え水で 20 ml にうすめ、以下、前述の操作に準じて処理して吸光度をはかり、Table I のような結果を得た。

Table I Effect amount of perchloric acid (60%)

HClO ₄ (60%)(ml)	0.0	1.0	3.0	5.0	10.0
Absorbance	0.698	0.700	0.701	0.693	—

Table I の実験の結果、過塩素酸 10 ml のときは塩が析出して操作困難となったので 5 ml を使うことにした。

2.3.2 鉄共存量 鉄共存の影響を調べるため、標準コバルト溶液 2.00 ml に過塩素酸鉄溶液 0~20 ml を加え、過塩素酸量が 5 ml となるように不足分を加え水で 20 ml にうすめ、以下、前述の操作に準じて処理して吸光度をはかり、Table II のような結果を得た。

Table II の実験の結果、鉄 10mg までの共存はよいが、多量の鉄は正誤差を与える原因となることがわかった。そこで、過塩素酸鉄溶液調製のとき用いたメチルイソブチルケトンによる鉄分離法を採用することにした。

Table II Effect of iron (Co : 0.40 μ g)

Iron added (mg)	0	10	50	100	150	200
Absorbance	0.291	0.293	0.326	0.335	0.378	0.386

2.4 純鉄中の極微量コバルト定量

2.4.1 定量操作 以上までの実験の結果、純鉄中の極微量コバルト定量法の操作を次のように決めた。

試料 0.100 g をビーカー (容量 50 ml) にとり、塩酸 5 ml、硝酸 1 ml を加えて分解、加熱煮沸して硝酸を除去し、冷却後塩酸 (10+6) 20 ml を用いて分液ロート (容量 100 ml) に洗い移し、メチルイソブチルケトン 20 ml を加え、約 1 分間激しく振り混ぜ、静置して分離した下層を元のビーカーに移す。加熱し数分間煮沸後過塩素酸 5 ml を加え、引きつづき加熱蒸発して濃厚白煙を 2~3 分間発生させてから放冷する。溶液を分液ロート (容量 100 ml) に移し水で液量を約 20 ml とし、以下、前記 2.2 の操作に続けて処理し吸光度をはかる。

2.4.2 検量線 標準コバルト溶液 0~10.0 ml および過塩素酸 5 ml を分液ロート (容量 100 ml) にとり、水で液量を約 20 ml とし、以下前記操作につづけて処理して吸光度をはかり Fig. 1 のような検量線を得た。次に標準コバルト溶液 0~10.0 ml および過塩素酸鉄溶液 10 ml をビーカー (容量 50 ml) にとり、前述の定量操作に準じて処理して吸光度をはかり、まったく Fig. 1 と一致した検量線を得た。この二つの実験から本法でコバルトはまったくメチルイソブチルケトン層にははいらないこと、したがって、検量線の作成には鉄の共存の必要はなくメチルイソブチルケトンによる抽出操作を省いてよいことがわかった。

2.4.3 共存元素の影響 酢酸ブチル 酢酸エチル 抽出時にニッケル 5 mg、クロム (3価) 10 mg、バナジウム 1 mg、モリブデン 5 mg、銅 0.25 mg、マンガン 2 mg までの共存は本法の妨害とならないといわれている。そこで、新たに Table III に示した 15 元素の影響を調

Fig. 1 Calibration curve

Filter : 430 m μ Cell : 50 mm

Table III Effect of diverse ions (Co : 10 μ g)

Elements	Added (μ g)	Absorbance	Co found (μ g)
Al	10	0.540	1.0
As	10	0.547	1.0
B	10	0.540	1.0
Ca	10	0.540	1.0
Ce	10	0.533	1.0
Mg	10	0.540	1.0
Nb	10	0.540	1.0
P	10	0.548	1.0
Pb	10	0.530	0.9
Si	10	0.520	0.9
Sn	10	0.537	1.0
Ta	10	0.520	0.9
Ti	10	0.530	0.9
W	10	0.520	0.9
Zn	10	0.530	0.9

べるため、標準コバルト溶液 5.00 ml に各元素 10 μ g ずつおよび過塩素酸 5 ml を加え、以下、前記の操作に従って処理して吸光度をはかり、Fig. 1 の検量線を用いてコバルトを定量し、Table III のようにいずれの元素の妨害もない結果を得た。なお、各元素溶液の調製法は前報³⁾で報告したので省く。

2.4.4 定量結果 英国標準試料 BCS 149/1 純鉄 (標準値 Co : 0.009%) 中のコバルトを前記の定量操作および Fig. 1 の検量線を用いて定量し、Table IV のように再現性のよい結果を得た。所要時間は約 1 時間であった。

Table IV Analytical results

Sample taken(g)	Aliquot (ml)	Absorbance	Co found(%)
0.100	10 from 100	0.476	0.0087
0.100	"	0.490	0.0090
0.100	"	0.478	0.0088

文 献

- 1) JIS G 1222 (1963).
- 2) 未発表.
- 3) 神森大彦, 窪田和彦: 本誌投稿中.

☆

Spectrophotometric determination of microamounts of cobalt in pure iron. Ōhiko KAMMORI and Kazuhiko KUBOTA (Tokyo Research Institute, Yawata Iron & Steel Co., Ltd., Kawasaki-shi)

An extraction procedure was introduced in order to eliminate the disturbance of iron in the photometric determination of microamounts of cobalt (0~10 μ g) in pure iron using β -nitroso- α -naphthol.

One tenth gram of sample is dissolved in aqua regia, and the iron is extracted with methylisobutylketone from hydrochloric acid (10:6) solution. The water layer is separated, and heated to white fumes after adding 5 ml of perchloric acid. Twenty ml of water, 2 ml of citric acid solution (50%), and 3 drops of bromthymol-blue alcohol solution (0.1%) are added, and ammonia water is added dropwise until the color of the solution becomes green. After 5 ml of β -nitroso- α -naphthol solution (0.04%) is added, the solution is shaken with 5.00 ml of a mixture of ethyl acetate and buthyl acetate (1:1) for about one minute. After the lower layer is rejected, the organic layer is washed with 5 ml of hydrochloric acid (1:10), and 5 ml of sodium hydroxide solution (4%), alternately, until the aqua layer is no longer colored. Cobalt is determined by measuring the absorbance of the organic layer at 430 m μ against a blank solution.

Ten micrograms of each element of Al, As, B, Ca, Ce, Mg, Nb, P, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, W, and Zn do not interfere.

(Received Aug. 20, 1965)

ジアルデヒドデンプン中の カルボニル基の水素化ホウ 素ナトリウム法による定量

渡野辺 哲朗, 渋谷 盛興*

ジアルデヒドデンプン (DAS) 中のカルボニル基の定量法としては, Wise ら¹⁾ の比色法, Gladding ら²⁾ のヒドロキシルアミン法, Hofreiter ら³⁾ のアルカリ消費法, Rankin ら⁴⁾ の水素化ホウ素ナトリウム法などが知られている. 著者の一人もさきに Wise らの比色法の改良法を報告⁵⁾ した. これらの中で水素化ホウ素ナトリウム溶液によって還元し, 水素の消費量からカルボニル基含有量を求める方法で, 反応が量論的にも明確であるから, 比色法などの標準として最も適したものと考えられる. Rankin らの方法に従い, 溶解性の異なる DAS について定量を試みたが, 原報の反応条件 (pH=9) では試料によっては, 定量的な還元が行なわれなかった. そこで, 著者らは試料の反応液に対する溶解性を考慮に入れて, 最適の pH 範囲を求め, 再現性のよい結果を得た.

1 試薬および装置

DAS 試料: 市販のバレイショデンプン, およびトウモロコシデンプンを原料として, 過ヨウ素酸溶液を用い調製したものである.

水素化ホウ素ナトリウム溶液: 水素化ホウ素ナトリウム (Metal Hydride 社製) 1g を 0.1N 水酸化ナトリウム (試薬特級) 溶液 100 ml に溶かす.

ホウ酸溶液: 試薬特級 ホウ酸 1g を水 (イオン交換水, 以下同様) に溶かし 100 ml とする.

試料の水分は Kett 赤外線水分計 F-1B 型で測定した.

水素化ホウ素ナトリウム溶液による還元装置は Fig. 1 に示したものをを用いた. これは Rankin らの装置を参考に製作したもので, 次のところに改良を加えた. (1) ガスビュレットおよび還元フラスコの外側には恒温水を循環し, 非空調室内でも安定に使用可能とした. (2) 恒温水に浸っていない気相部全容積を極力小さくした. (3) 滴下ローターの毛管部に標線を入れて滴下液量を厳密に規制した.

この還元装置 2 組を木箱にセットして (Fig. 2) DAS を加えたものと, 加えないブランク実験とを同時に行なった. 水準管の液体は水素飽和水を用いた.

* 日本カーリット株式会社研究所: 群馬県渋川市半田