The sample was dissolved in concentrated nitric acid and diluted with water. The fluorescent X-ray intensity ratios of elements in the solution were measured, with the correction for interelement effects by equations composed of linear functions, and the

three elements in the sample were determined referring to calibration curves. The relative error for synthetic solutions was about 1%, and the time required for an analysis of practical samples was about 100 min.

(Received Feb. 7, 1968)

磁鉄鉱，チタン鉄鉱，クロム鉄鉱および火成岩中の バナジウムの吸光光度定量

岩崎 岩次，小沢 竹二郎*，吉田 征子**

N-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン (BPHA) によるバナジウムの吸光光度定量は従来の種々の方法に比較して感度もよく，非常に精度がよい。この方法を応用して磁鉄鉱，チタン鉄鉱，クロム鉄鉱および火成岩中のバナジウムの定量法を検討し，満足すべき結果を得た。

磁鉄鉱，チタン鉄鉱および普通の火成岩については，試料を硫酸-フッ化水素酸で分解した溶液から塩酸酸性でバナジウム (V) と BPHA の錯体をクロロホルムで抽出し，吸光度を測定する。本法によれば試料の分解はほとんど完全であるし，時間も非常に短縮できた。

クロム鉄鉱およびそれを多量に含む火成岩については上記の硫酸-フッ化水素酸では分解困難なので，アルミナろ過を用いて，過酸化ナトリウムで融解して定量する。

チタン，クロム (VI) はいくらか妨害するが，おのおのフッ化ナトリウム溶液，硫酸第一鉄溶液により完全にマスキングできた。

1 緒 言

磁鉄鉱および岩石中のバナジウムの吸光光度定量に用いられている方法には Sandell のリンタンゲステン酸法¹⁾，ジフェニルアミン法²⁾，ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム法³⁾などがある。従来，岩石の分析に一般に用いられてきた Sandell の方法¹⁾は試料を炭酸ナトリウム融解したのち，融成物を水で浸出して母液をリンバナドタンゲステン酸の呈色により定量するのであるが，この方法によると浸出後の残留物中に磁鉄鉱では 10% 以上，岩石 (玄武岩) でも 5% 前後のバナジウムが残存する。また融解，および融成物の浸出にかなりの時間を必要とし，バナジウムの迅速定量に対してじゅうぶん満足であるとはいえない。そのうえ，リンタンゲステン酸法は感度が低く，クロムやモリブデンが存在するときにはオキシソルクロホルムで抽出して分離するな

ど操作が煩雑である。最近鉄鋼中のバナジウムの定量などに使用されている *N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン (以後 BPHA と略記) による吸光光度定量法^{4)~7)}がきわめて精度がよく，選択性にすぐれ，感度が高いことに着目し，各種試料の分解法と平行してその基礎的定量条件の検討を行なった。その結果，分析時間の短縮，操作の簡易化，チタン，クロム (VI) の妨害の除去などほぼ満足する結果を得たのでここに報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

吸光度測定には日立自記分光光度計 ESP-2U 型および平面式光電光度計 IIB 型を使用し，光路長 1cm のガラスセルを用いた。振り混ぜ機はイワキ製の KM 式万能シェーカーを使用した。

2.2 試 薬

バナジウム標準溶液 (1 mg V/ml) : 特級五酸化バナジウム 1.7890 g を 6*N* 水酸化ナトリウム溶液 10 ml に溶解し，蒸留水でうすめて 1 l とした。なお，この標準溶液は液体亜鉛アマルガム還元法を用いて，0.1*N* 過マ

* 東京工業大学理学部化学科：東京都目黒区大岡山 2 丁目

** 東邦大学理学部化学科：千葉県習志野市大久保 4 丁目

ンガン酸カリウム標準溶液で標定した結果, 1 mg V/ml ($f=1.000$) であった. 実際にはこれを適当な濃度にうすめて使用した.

BPHA-クロロホルム溶液 (0.067%) : ドータイト試薬 BPHA 0.2 g を特級クロロホルム 300 ml に溶解して用いた.

その他の試薬類: すべて特級品または精製したものを使用し, 水は蒸留水を用いた.

3 実験結果と考察

3.1 定量操作

3.1.1 磁鉄鉱, チタン鉄鉱および普通の火成岩に対する操作 細粉にした試料 0.05~0.2 g を白金るつぼにとり, 少量の水で完全にぬらす. これに硫酸 (1+1) 2 ml とフッ化水素酸 (45%) 1 ml, 濃硝酸 1~2 滴を加えて砂ざら上で熱する. とくどき白金へらでかき混ぜて, 硫酸の白煙が生ずるまで続ける. 冷却後, 水を加えて加熱溶解して, 分液漏斗 (100 ml) に移し液量を約 10 ml にする. これに 2% フッ化ナトリウム溶液 3 ml を加え (チタン鉄鉱の場合 5 ml), 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を着色するまで滴加して, 1~2 分間静置する. 塩酸 (12N) 12 ml を加えたのち水で全量 30 ml とし (酸濃度はほぼ 6N となる), ただちに BPHA-クロロホルム溶液 (0.067%) 15 ml を正確に加えて, 30 秒間振り混ぜ, クロロホルム層を No. 5A (東洋汙紙) 7 cm の汙紙で汙過して, セルにとり, 水を対照として 532 m μ のフィルターを用いて吸光度を測定する. なお, 試料中のバナジウム含有量が比較的多い場合は分解して得られた試料溶液を一定量にうすめてから分取する.

3.1.2 クロム鉄鉱およびそれを多量に含む火成岩に対する操作 細粉にした試料約 0.2 g をアルミなるつぼにとり, 過酸化ナトリウム 2 g でおおい, はじめ弱い炎でしばらく熱したのち, 強い炎にして過酸化ナトリウムが完全に融解してから約 10 分間熱し続ける. 冷却したのち, るつぼごとビーカー (200 ml) に入れて水を加え, 時計ざらでおおいながら融成物を溶解し, 硫酸 (12 N) 7 ml を加えて酸性にする. 硫酸第一鉄溶液 (Fe^{2+} 50 mg/ml, 1N 硫酸) をクロム (VI) のだいたい色が消失したのちやや過剰に加え, しばらく砂ざら上で熱し, 液量が 10 ml 程度になったら, 濃硝酸を滴加して, 過剰の鉄 (II) を酸化し, さらにしばらく熱し続けて亜硝酸などを分解する. これを白金ざらに移し, フッ化水素酸 (45%) 1 ml を加えて砂ざら上で硫酸の白煙が生ずるまで熱してシリカを除く. シリカがほとんど混入していないクロム鉄鉱の場合, 白金ざらに移しての処理は不要である. 冷却したのち分液漏斗に入れ, 液量は 20

ml 程度におさえる. 2% フッ化ナトリウム溶液 3 ml を加え, 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を着色するまで滴加して, 1~2 分間静置する. 塩酸 22 ml を加えたのち水で全量 50 ml とし, 以後 BPHA-クロロホルム溶液を加えるところからは 3.1.1 の場合と同様に操作する. バナジウム含有量の比較的多いものについては分解液を一定量にうすめてから分取して行なう.

3.2 検量線

試料中にクロム鉄鉱が存在するかなにかにより, 試料の分解法が異なるため検量線もそれに伴って二通り必要である.

3.2.1 磁鉄鉱, チタン鉄鉱および普通の火成岩の場合 バナジウム標準溶液 (V 0~10 ppm) の 10 ml をおのおの分液漏斗 (100 ml) にとり, 硫酸 (12N) 3 ml, 2% フッ化ナトリウム溶液 3 ml を加えてから, 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を着色するまで滴加し, 1~2 分間静置する.

以下, 3.1.1 の操作と同様にして吸光度を測定する. 得られた検量線を Fig. 1 に示す.

3.2.2 クロム鉄鉱およびそれを多量に含む火成岩の場合 クロム鉄鉱中のクロムの量に合わせた検量線の作成について述べる. クロムの量が比較的小さい火成岩については 3.2.1 の検量線を使用してさしつかえない.

100 ml のビーカーにクロム (VI) 100 mg (重クロム酸カリウム溶液として) をとり, 硫酸 (12N) 2 ml, 硫酸ナトリウム 3.6 g を加えてから, 硫酸第一鉄溶液 (Fe^{2+} 50 mg/ml) 15 ml を加える.

砂ざら上で熱し, 液量が 10 ml ぐらいになったら濃硝酸を飛ばうしなくなるまで滴加し, さらにしばらく熱し続けて亜硝酸などを分解する. 冷却後, 分液漏斗 (100 ml) に移して, バナジウム標準溶液 (V 0~10 ppm) の 10 ml をおのおのに加える. 2% フッ化ナトリウム溶液 3 ml を加え, 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を着色するまで滴加して 1~2 分間静置する. 以下 3.1.2 の操作と同様にして吸光度を測定する. 検量線は Fig. 1 に示す.

3.3 定量条件の検討

3.3.1 試料の分解 磁鉄鉱, チタン鉄鉱および普通の火成岩については, 硫酸-フッ化水素酸分解, 過塩素酸-フッ化水素酸分解, ピロ硫酸カリウム融解のいずれの方法で得られた試料溶液を用いても定量可能であることがわかった. 従来 Sandell の定量法で用いられている炭酸ナトリウム融解で得られた汙液のみを分析した場

Fig. 1 Calibration curve

○ V(x μg); × V(x μg)+Cr(100 mg)+Fe(750 mg)+
Na₂SO₄(3.6 g)

合には他の分解法に比較して低い値が得られた。そこで残留物をフッ化水素酸処理してシリカを除去し、本法によりバナジウムを定量した結果、数パーセントのバナジウムが残留していることが判明した (Table I)。

Table I Vanadium in filtrate and residue

Magnetite (Fuse, Chiba pref.)		Ōshima basalt (1951 lava)	
Filtrate	Residue	Filtrate	Residue
0.32	0.05	0.058	0.003
0.33	0.04	0.058	0.003
0.32	0.05	0.056	0.004
0.33	0.04	0.057	0.003

V : %

著者らは比較的短時間で、しかも分解の容易な硫酸-フッ化水素酸分解法を用いることにした。分解後に鉄(II)イオンが残存していると過マンガン酸カリウム溶液を多量に消費し、発色にふつごうとなるため、試料分解の際に濃硝酸 1~2 滴を加え鉄(II)を酸化することにした。

クロム鉄鉱、およびそれを多量に含む火成岩については、過酸化ナトリウムで融解する。使用するつぼはニッケル、ジルコニア、アルミナを試みた結果、扱いやすい点ではニッケルが最もよいのであるが、溶け出して

るニッケルイオンがかなり多くて妨害するため使用できない。ジルコニアも割合にもろくて使いにくい。結局、アルミナをつぼを用いて満足する結果が得られた。

過酸化ナトリウムの量は試料 0.2 g に対して 2 g は必要である。

3.3.2 発色および抽出条件の検討 塩酸濃度は Ryan⁴⁾ によれば 5~9N が適当といわれているが、本実験においては 3~7N で一定の吸光度が得られた。ここでは 6N を使用した。なお酸濃度 6N において硫酸あるいは過塩素酸は塩酸と同量程度存在してもまったく影響しない。経時変化については抽出分離後 90 分間経過しても吸光度は変化しない。バナジウム 50 μg について塩酸濃度 6N に保ったまま水層量を 5~60 ml に変化してみたが、水層の量に関係なく一定の吸光度が得られ、これは他の報告⁷⁾と同様の結果であった。抽出回数については濃度の比較的高いものと低いものについて一度抽出を終わったものをふたたび BPHA-クロロホルム溶液 15 ml を加えて抽出を行なったところ、バナジウムは全然残存していなかった。結局、バナジウムの濃度に関係なく抽出は BPHA-クロロホルム溶液 15 ml, 30 秒間振り混ぜ 1 回で完全である。

セルの中へ発色したクロロホルム層を入れるときに水が混入するのを防ぐために濾紙を通すのであるが⁷⁾、形成された錯体が濾紙に吸着されるかいないか検討を行なった。すなわち発色したクロロホルム層をかいた No. 5 A (東洋濾紙) 7cm の濾紙で濾過したものと、遠心分離したものとが、種々のバナジウムの濃度において同じ吸光度を示した。それで操作上、簡単な濾紙を使用することにした。

3.3.3 共存物質の影響とその対策 磁鉄鉱、チタン鉄鉱、クロム鉄鉱、火成岩の中に普通存在しているとされる成分とその量を考慮して共存物質の影響を調べた結果を Table II に示す。

バナジウム 50 μg に対して存在すると思われる最大量を一応のめやすにして検討した。操作はバナジウム 50 μg を分液漏斗にとり、共存物質の一定量を加え、硫酸 (12N) 3 ml を加えて、0.1N 過マンガン酸カリウム溶液を着色するまで滴加し、あとは 3.1.1 の操作に従って吸光度を測定する。妨害する物質はチタン、クロム(VI)、シリカ、マンガンであった。次にこれらの妨害物質のマスキングの方法について検討した結果を述べる。チタンに関しては、チタンがフッ素と非常に安定な錯体を形成することに着目して、フッ化ナトリウムを加えてみたところ、著しい効果が得られた。バナジウム 50 μg に対してチタンが 5 mg 以下の比率で含まれてい

Table II Effect of co-existing substance

Substance	Added as	Amount added (mg)	Absorbance
None			0.342
Fe ³⁺	(NH ₄) ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	1000	0.349
"	"	500	0.339
Ti ⁴⁺	Ti(SO ₄) ₂	2.0	0.356
"	"	0.5	0.336
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.05	0.350
"	"	0.02	0.339
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·4H ₂ O	5	0.355
"	"	3	0.345
Al ³⁺	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	50	0.346
"	"	40	0.342
Mg ²⁺	MgCl ₂	8	0.342
Ca ²⁺	CaCl ₂	20	0.340
Ni ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0.1	0.343
Mo ²⁺	(NH ₄) ₂ MoO ₄	4	0.334
SiO ₂	SiO ₂ fused with Na ₂ CO ₃	15	0.334
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	6.2	0.343

V: 50 μ g

る試料(磁鉄鉱, クロム鉄鉱, ほとんどの火成岩があたりはまる)については, 2% フッ化ナトリウム溶液 3 ml を添加すればじゅうぶんである。また, 50 mg 前後の比率でチタンを含む試料(チタン鉄鉱)でも 2% フッ化ナトリウム溶液 5 ml を添加すれば完全にマスキングされることがわかった (Fig. 2)。

Fig. 2 Masking of titanium with sodium fluoride

○ Ti 70 mg; × Ti 2 mg; I: V 50 μ g; II: V 0 μ g

クロム (VI) のマスキングについてはクロム (III) が妨害しないので鉄 (II) イオンを加えてクロム (VI) をクロム (III) に還元する⁴⁾。このとき一部還元されると考えられるバナジウムは 0.1N 過マンガン酸カリウム溶液の添加によりふたたび 5 価に酸化される。このときクロム (III) は酸化されない。

バナジウム 50 μ g に対してクロム (VI) が 200 μ g 在

存していても鉄 (II) 1 mg を添加すれば完全にマスキングされる。しかし磁鉄鉱, チタン鉄鉱, 普通の火成岩のように試料を硫酸-フッ化水素酸分解する場合は分解液中に鉄 (II) が存在しているので, 新たに鉄 (II) を添加する必要はない。クロム鉄鉱およびそれを多量に含む試料については多少事情が異なってくるので別に述べる。すなわち, 主成分としてはいてくるクロムは過酸化ナトリウム融解によりすべて 6 価となる。これが完全に 3 価になるまで鉄 (II) を加え, 過剰の鉄 (II) を濃硝酸で酸化しなければならない。

クロム鉄鉱試料 200 mg をとるとクロムは約 100 mg 存在し, これに対して鉄 (II) は計算量では約 400 mg, 実際には 700 mg ぐらい加えるので水層の塩濃度が非常に高くなり, 吸光度が高くなる。したがって再現性, 加成性のある結果を得るために 3・2・2 のように検量線を作成することにした。

シリカは多量に存在すると, 酸性で振り混ぜたときにゲル状となり, 抽出に際して水層とクロホルム層の分離を困難にするが, 実際には試料を硫酸-フッ化水素酸分解して, 硫酸の白煙を生ずるまで熱するので問題はない。

マンガンに関してはバナジウム 50 μ g に対して 3 mg 程度まで存在しても妨害しないので普通の磁鉄鉱, チタン鉄鉱, クロム鉄鉱, 火成岩 (いずれも MnO 1% 以下) では問題ない。しかし, マンガンチタン鉄鉱などのようにマンガンが多量 (MnO 10% 前後) に含む特殊なものについてはさらに検討する必要がある。

3・4 くりかえし実験

本法によるバナジウムの定量法の精度を知るために各種試料のくりかえし実験を行ない, 得られた結果を Table III に示す。分析精度は標準偏差 (%) で, 大き

Table III Precision of analysis

No.	Magnetite (Fuse, Chiba pref.)	Ilmenite (Malayan)	Chromite (Hirose mine, Tottori pref.)	Rock (Ōshima basalt, 1951 lava)
1	0.38	0.025	0.041	0.059
2	0.39	0.025	0.039	0.058
3	0.38	0.025	0.040	0.058
4	0.38	0.025	0.040	0.060
5	0.39	0.023	0.039	0.060
6	0.38	0.025	0.040	0.059
Mean value	0.38 ₃	0.024 ₆	0.039 ₈	0.059 ₀
Standard deviation	0.0016	0.00082	0.00075	0.00045
Coefficient of variation	0.42	3.3	1.9	0.76

いものでも 3% 程度なので実用的にはじゅうぶん満足しうるものである。

3.5 添加実験

くりかえし実験で用いた各種試料に既知量のバナジウムを添加して定量し、加成性を調べた (Table IV)。

バナジウム添加量は 50 μg である。Table IV 中の計算値はくりかえし実験で求めた平均値から出した値で、これと定量値はかなりよく一致している。

Table IV Additive test

Sample (g)	V (μg)		
	Calculated	Found	Difference
(A) {	0.0774	346	345
	0.0904	396	397
	0.0994	431	434
	0.1043	450	455
(B) {	0.0533	63.1	62.8
	0.0569	64.0	63.8
	0.0789	69.4	67.8
	0.1181	79.1	77.4
(C) {	0.1013	90.3	88.7
	0.1014	90.4	89.8
	0.1045	91.6	88.6
	0.1221	98.6	97.9
(D) {	0.0536	82	80
	0.2255	183	186
	0.2485	197	198
	0.2756	213	217

(A) Magnetite (Fuse, Chiba pref.); (B) Ilmenite (Malayan);
(C) Chromite (Hirose mine, Tottori pref.); (D) Rock (Ōshima basalt, 1951 lava); Sample+V: 50 μg

4 結 言

N-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンによる磁鉄鉱, チタン鉄鉱, クロム鉄鉱および火成岩中のバナジウムの吸光光度定量法を確立した。試料の分解については, 磁鉄鉱, チタン鉄鉱, 普通の火成岩は最も操作が簡単で, しかも短時間で分解の完了する硫酸-フッ化水素酸を用いることにし, クロム鉄鉱およびそれを多量に含む火成岩に対してはアルミナをつぼを用いて, 過酸化ナトリウムで融解することにした。発色に際して妨害となるのはチタン, クロム (VI) で, 前者はフッ化ナトリウムで, 後者は硫酸第一鉄で完全にマスキングできるので, 途中で分離するなどの煩わしさはまったくなく, 操作の簡易な点特徴である。

(昭和 40 年 11 月, 日本分析化学
会第 14 年会において一部講演)

文 献

- 1) E. B. Sandell: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 336 (1936).
- 2) 後藤秀弘, 柿田八千代, 鈴木 進: “金属材料の光度定量法”, p. 80 (1956), (丸善).
- 3) 平野四蔵, 深沢 力: 本誌, **4**, 616 (1955).
平野四蔵, 深沢 力: 同上, **5**, 336 (1956).
- 4) D. E. Ryan: *Analyst*, **85**, 569 (1960).
- 5) U. Priyadarshini, S. G. Tandon: *Anal. Chem.*, **33**, 435 (1961).
- 6) 後藤秀弘, 柿田八千代: 本誌, **10**, 904 (1961).
- 7) JIS G 1221 (1963).

☆

Photometric determination of vanadium in magnetite, ilmenite, chromite and igneous rocks.

Iwaji IWASAKI, Takejiro OZAWA* and Seiko YOSHIDA**
(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo;
**Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Okubo, Narashino-shi, Chiba-ken)

A photometric method for the determination of vanadium with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (BPHA) in magnetite, ilmenite, chromite and igneous rocks was investigated.

Magnetite, ilmenite and ordinary igneous rocks are treated with hydrofluoric-sulfuric acid in a platinum crucible. The contents are evaporated until sulfuric acid fume evolves, and then dissolved in hot water. Since chromite is not decomposed with above treatment, chromite and chromite-rich igneous rocks are fused with sodium peroxide in an alumina crucible, and dissolved in sulfuric acid. The chromate formed is reduced by the addition of ferrous sulfate solution, and the excess of ferrous sulfate is oxidized by concentrated nitric acid. Silica is then eliminated with hydrofluoric acid.

Sample solution thus obtained is transferred into a separatory funnel. To it are added 2% sodium fluoride solution for masking titanium ion and 0.1*N* potassium permanganate for oxidizing vanadium. Immediately after the adjustment of the acidity of the sample solution to 6*N* by hydrochloric acid, 15 ml of BPHA-chloroform solution (0.067%) is added, and the funnel is shaken for 30 seconds. Chloroform layer separated is filtered through a filter paper, and the absorbancy of the filtrate is measured with a 532 μm filter.

The proposed method is rapid and accurate as compared with the Sandell's method.

(Received Feb. 14, 1968)

☆

☆