フェロバナジウム中のリンの 吸光光度定量

山口 信由, 長谷川 実*

(1969 年 10 月 24 日受理)

1 緒 言

フェロバナジウム中のリンの定量は JIS 法¹⁾では滴定法, 吸光光度法が制定されている。前者は沈殿生成に長時間を要し, 後者は大部分のバナジウムをアンモニア水と過酸化水素により分離しているが, しばしば分離がふじゅうぶんとなることがある。このためリンバナドモリブデン酸をメチルイソブチルケトンで抽出する方法²⁾が報告されているが, バナジウムの量が変わると同じリン量でも吸光度が変化するので精度的に難がある。

著者らは *n*-ブチルアルコールとクロロホルムの混合溶媒抽出法^{3)~5)}について検討を加えフェロバナジウムに適用したところよい結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準リン溶液 (10 mg P/ml): 特級リン酸ナトリウムを乾燥し恒量としたもの 0.3871 g を水に溶解して 1000 ml とする。この溶液を原液として使用時水で正しく 10 倍にうすめて使用する。

モリブデン酸アンモニウム溶液: 特級モリブデン酸アンモニウム 53 g を水に溶解し 500 ml とする。

混合溶媒: 特級 *n*-ブチルアルコール 1 容と特級クロロホルム 3 容を混合する。

塩化第一スズ溶液: 特級塩化第一スズ 30 g を塩酸 100 ml に溶解し水で 300 ml とする。これを原液として使用のつど水で 10 倍にうすめて使用する。

その他の試薬は特級またはこれに準じたものを使用した。

2.2 装 置

コタキ分光光度計: SP-G1 型, セル 10 mm

シェーカー: 杉山元製

3 定量方法

3.1 分析操作

試料 0.25~0.50 g を 100 ml ビーカーにはかりとり硝酸 (1+1) 5 ml と硫酸 (1+1) 7 ml を加えて加熱分

解し硫酸白煙を約 1 分間発生させる。水 40 ml を加えて加熱し可溶性塩類を溶解する。冷却後硫酸第一鉄アンモニウム結晶 2 g を加えてバナジウムを還元したのち 100 ml メスフラスコに移し水で標線までうすめる。これより正確に 20 ml を 100 ml 分液漏斗にとり, モリブデン酸アンモニウム溶液 3 ml, 混合溶媒 10 ml を加えて 1 分間振とうする。2 分間静置後溶媒相を別の分液漏斗にとり, これに塩化第一スズ溶液 20 ml を加えて 30 秒間振とうし, 静置後溶媒相を捨て, 水相の一部をセルにとり波長 700 nm 付近の吸光度をはかる。

3.2 検量線の作成

硫酸 (1+1) 7 ml を 100 ml メスフラスコにとり水でうすめる。これより 20 ml を分液漏斗に分取する。これに標準リン溶液 0~30 μ g を加える。以下 3.1 の分析操作に従って呈色させ吸光度をはかり, リン量と吸光度より検量線を求める。Fig. 1 にその 1 例を示す。なお, 塩化第一スズ溶液は 20 ml を使用した。

Fig. 1 Calibration curve

4 実験および結果

4.1 呈色条件

ヘテロポリ酸の抽出は硝酸および過塩素酸の 1~2N で行なわれている^{3)~5)}。フェロバナジウムの分解には, 硫酸が適しているため抽出時の酸も, 硫酸について調べた実験の結果は Fig. 2 に示すように 0.9~1.5N の範囲で一定の吸光度を得た。なお, 実際試料では分解時に

* 呉羽製鉄株式会社検査係: 富山市寺町

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration (P : 20 μ g)

硫酸 (1+1) 7 ml を使用すれば分取液中の濃度は約 1.2N となる。

モリブデン酸アンモニウム溶液の添加量について調べた結果、2~7 ml の範囲で一定であった。また添加後の放置時間については、添加後 10 分間まで行なったが影響は認められなかった。

抽出時の振とう時間は 30 秒でじゅうぶんであったが安全性をみて 1 分間とした。還元を用いる塩化第一スズ溶液の濃度について行なった結果を Table I に示す。

Table I Effect of stannous chloride concentration

Stannous chloride (%)	Absorbance (-log T)	Remark
0.5	0.520	Precipitated
1.0	0.470	
2.0	0.465	
3.0	0.460	Take a few minutes separate to 2 layers

Table I に示すように 0.5% では抽出後 2 分間で青色の沈殿物が析出し、3% では有機相との分離に時間を要したので 1% を用いた。なお、塩化第一スズの添加量はリン含有率の少ないものは 10 ml、多い場合は 20 ml と使い分けることにした。

4.2 硫酸第一鉄アンモニウム添加量

バナジウム 5 価の共存はリンの抽出を妨害するため硫酸第一鉄アンモニウムにより還元して行なうことにした

ので、その添加量について実験した。その結果、試料 0.5 g はかりとった場合は 2~5 g でじゅうぶんであったので 2 g を使用した。また還元後の溶液の安定性について調べたが、4 時間まで吸光度の変化がなかった。

4.3 試料の分解法

JIS では硝酸および塩酸で分解後硫酸処理を行なっている。フェロバナジウムは塩酸を使用しなくても分解できるので、塩酸を加えた場合と加えない場合について比較した結果、いずれも同じ吸光度が得られたので塩酸を添加せず硝酸と硫酸のみで分解することにした。

5 定量結果

フェロバナジウム標準試料および数種のフェロバナジウム中のリンを 3.1 の方法で定量し、JIS 法と比較した結果を Table II に示す。

Table II Comparison of JIS method with the proposed method

Sample	Sample taken (g)	P found (%)	JIS method†
No. 25	0.50	0.0085 0.0085	0.009
26	0.50	0.0118 0.0118	0.014
30	0.50	0.0184 0.0178	0.019
Fe-V (JIS 19a)††	0.25	0.0472 0.0468	0.047

† JIS 1318-1968, absorption method; †† Standard value 0.045 (%)

Table II に示すように 2 回のくりかえしがよく、JIS 法と一致した結果が得られた。また本法の所要時間は約 40 分であった。

終わりに、本稿の発表を許可された呉羽製鉄株式会社専務取締役工博平 敏雄氏に謝意を表す。

文 献

- 1) JIS G 1318 (1968).
- 2) 嶋貫 孝: 本誌, **16**, 1141 (1967).
- 3) JIS G 1326 (1960).
- 4) 神森大彦, 田口 勇, 香山武夫: 金属誌, **30**, 78 (1966).
- 5) 猪熊繁夫, 土屋武久, 磯村庄二: 本誌, **15**, 1378 (1966).

☆

Spectrophotometric determination of phosphorus in ferrovanadium. Nobuyoshi YAMAGUCHI and Minoru HASEGAWA (Kureha Seitetsu K. K., Tera-machi, Toyama-shi)

A rapid spectrophotometric determination of phosphorus in ferrovanadium using solvent mixture (*n*-butanol+chloroform) has been carried out as follows.

Take up 0.25~0.50 g of sample with nitric acid and sulfuric acid, and evaporate to fumes of sulfuric acid. After cooling add ferrous ammonium sulfate to reduce vanadium and then ammonium molybdate immediately. The phosphomolybdic acid was extracted with a solvent mixture and was reduced with stannous chloride. The absorbance of the molybdenum blue produced was measured at wavelength of around 700 nm to determine the phosphorous content. The time required was about 40 minutes.

(Received Oct. 24, 1969)

キサントヒドロールによるカルバゾールの吸光光度定量法

古沢 源久, 佐藤 義一,
山田 澄子*, 武内 次夫**

(1969 年 11 月 4 日受理)

1 緒 言

キサントヒドロールを発色試薬とするカルバゾールの吸光光度定量法については Gilbert ら¹⁾の報告がある。この定量法は溶媒として氷酢酸を使用し、塩酸を触媒として 97~100°C で正確に 15 分間加熱して発色させる方法である。キサントヒドロールによるカルバゾールの呈色は比較的不安定であり、97~100°C の加熱温度で反応を行なうと吸光度が一定値を示す時間がきわめて短い。このために誤差を伴いやすく、また定量実施上も不便である。著者らは発色条件を種々検討した結果、80°C で加熱したほうが吸光度が最大値を示す時間がはるかに長くなり、加熱条件の相違に基づく誤差を避けうることを見いだした。80°C では 45 分の加熱が必要であり、迅速定量法の見地からは劣るが、従来方法より精密でかつ操作を行ないやすい定量操作法を確立したので報告する。

2 装置および使用試薬

装置は日立分光光度計 124 型、セルは 10 mm 厚さのものを使用した。

* 山梨大学工学部工学基礎教室：甲府市武田 4 丁目

** 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町

カルバゾール：市販品を帯域溶融法により精製したものを使用した。

キサントヒドロール：市販品を 1 mg/ml 酢酸溶液として使用した。

酢酸、塩酸：いずれも市販特級品を使用した。

3 実験および結果

3.1 定量操作法

酢酸 10 ml 中にカルバゾールが約 100 μ g 含まれるように試料溶液を調製する。この溶液を 10 ml とし、これにキサントヒドロールの酢酸溶液 (1 mg/ml) を 5 ml と濃塩酸 0.5 ml を添加する。よく混合したのち、80°C で 45 分間加熱する。冷却後、酢酸で 25 ml に希釈する。から試験液を対照液として 570 m μ における吸光度を測定する。

3.2 吸収スペクトル

カルバゾール溶液を定量操作法に従って発色させ、その吸収スペクトルを測定した結果は Fig. 1 に示すようであった。570 m μ に吸収の極大を示すので、この波長を測定波長とした。

Fig. 1 Absorption spectrum

Carbazole concentration : 102 μ g per 25 ml

3.3 加熱条件の検討

Gilbert ら¹⁾の報告による定量法は、97~100°C で加熱して発色させる方法である。この加熱温度は呈色の迅速性に関しては利点があるが、吸光度が最大値に達した