吸光度法による鉄鋼中微量テルルの定量

川村 和郎，伊藤 英明，田辺 富夫*

(1969 年 12 月 28 日受理)

吸光度法による鉄鋼中の微量テルルの定量法について検討した。すなわち塩酸酸性溶液中からテルルを MIBK 抽出して共存元素から分離し、ビスムチオール II との発色錯体をクロロホルムに抽出して吸光度定量する方法を確立した。このテルル (IV)-ビスムチオール II 錯体は発色後 24 時間以上は安定であり、330 m μ におけるモル吸光係数は 3.5×10^4 であった。この方法で鉄鋼試料を分析し、 $5 \times 10^{-4}\%$ のテルルについても良好な結果を得た。

1 緒 言

鉄鋼中の微量テルルの定量法としては光電比濁法¹⁾、MIBK 抽出分離-チオ尿素法²⁾などが報告されているが、共存元素あるいは定量下限に問題が残されているようである。そこで著者らはメチルイソブチルケトン（以下 MIBK と略記）抽出分離 ビスムチオール II（以下 BT-II と略記）吸光度法による定量法を検討して、共存元素の影響をほとんど受けずに数 ppm 程度までのテルルを精度よく定量できる方法を確立した。本法によれば数 ppm 程度のテルルの定量についても試料のはかりとり量は 0.5 g 以下でじゅうぶんであり、また試料分解後分液操作を行なうことによりかなり高含有量のテルルも精度よく定量することができた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

BT-II 溶液 (0.3%)：同仁薬化学製 BT-II 0.3 g を水に溶解して 100 ml とした。この溶液は使用のつど調製した。

標準テルル溶液 (10 μ g/ml)：関東化学製金属テルル（純度 99.99%）100 mg を硝酸 10 ml で加熱分解し、冷却後硫酸 (1+1) 50 ml を加えてから水で正確に 500 ml に希釈して原液とした。これより正確に 25 ml を分取し、硫酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱、白煙処理して硝酸を除去し、冷却後硫酸 (1+1) 50 ml を加えてから水で正確に 500 ml とした。

洗浄溶液 (pH 7.5)：0.05M のホウ酸ナトリウム溶液 640 ml に EDTA 10 g を溶解し、これに 0.10M のリン酸二水素カリウム溶液 360 ml を加えてよく混合した。

2.2 装 置

光度計は日立分光光度計 EPU-2 型 (セル 10 mm) を用いた。

分液漏斗はあらかじめ 20 ml のところに標線をつけた 50 ml スキープ型のものを用いた。

3 分析方法

3.1 テルル含有量 0.005% 以上の試料

試料を 100 ml のビーカーにはかりとり、硫酸 (1+3) 20 ml と過酸化水素水 (15%) 15 ml を加えて静かに加熱分解する。さらに煮沸して過剰の過酸化水素を追い出してから冷却後メスフラスコに洗い移して水で 100 ml とする。これより正確に 10 ml を分液漏斗にとり、過マンガン酸カリウム溶液 (1%) 1 ml を加えて 5 分間放置する。塩酸 10 ml を加えて少し水冷後 MIBK 20 ml を加えて約 1 分間振とうする。静置後有機層を水流ポンプにつないだガラス毛細管で吸い上げる。新たに MIBK 10 ml を加えて抽出をくりかえす（第 1 段階の MIBK 抽出）。水層を 100 ml のビーカーに洗い移して 10 分間煮沸する。水冷後少量の塩酸 (1+1) を用いて分液漏斗に洗い移し、MIBK 10 ml を加えて 1 分間振とうする（第 2 段階の MIBK 抽出）。水層は捨て、有機層に塩酸 (3+2) 約 10 ml を加えて有機層を洗浄し、酸層を捨てる。分液漏斗に水 10 ml を加えて 1 分間振とうしてテルルを水層に逆抽出し、水 5 ml を用いて逆抽出をくりかえし、ビーカーに集める。塩酸 5 ml を加えて煮沸し、混入した MIBK を揮散除去する。水冷後ピロリン酸ナトリウム 1 g を加えてから水で分液漏斗に洗い移し、水で全容を約 20 ml とする。BT-II 溶液 0.5 ml を加えて約 1 分間放置後クロロホルムを正確に 10 ml 加

* 富士製鉄株式会社中央研究所：神奈川県相模原市淵野辺 5 丁目

えて1分間振とうする。有機層を別の分液漏斗に移し洗浄溶液 20 ml を加えて約1分間振とうする。有機層を乾燥した濾紙 (No. 5A) で濾過してこの一部を光度計のセルにとり、クロロホルムを対照液として 330 m μ における吸光度を測定する。

3.2 テルル含有量 0.005% 以下の試料

3.1 は試料を分解後その一定量を分取して操作する方法であるため定量下限は 0.005% 程度となる。さらに微量のテルルを定量するためにはこの分取操作を行わずに操作する必要がある。この場合は以下に行なう。

試料 (0.5 g 以下) を 50 ml ビーカーにはかりとり、硫酸 (1+2) 5 ml および過酸化水素水 (15%) 10 ml を加えて静かに加熱分解する。さらに煮沸して過剰の過酸化水素を揮散除去してから水冷する。水で全容を 10 ml とし、過マンガン酸カリウム溶液 (1%) 1 ml を加えて5分間放置する。塩酸 (1+1) 少量を用いて分液漏斗に洗い移し、塩酸 10 ml を加える。以下 3.1 に従ってテルルを定量するが、第1段階の MIBK 抽出は 30 ml の MIBK を用いて2回くりかえす。

4 実験結果

4.1 発色条件

4.1.1 吸収スペクトル テルル 20 μ g を分液漏斗にとり、塩酸 (1+3) で全容を約 20 ml としてから BT-II 溶液 0.5 ml を加え、クロロホルム 10.0 ml で抽出し、有機層を洗浄溶液 20 ml で洗浄後、各波長における吸光度を測定した結果を Fig. 1 に示す。なお、Fig. 1 の曲線 II はテルル 0 μ g について洗浄溶液による洗浄を省略したもので BT-II の吸収曲線を示す。この結果から測定波長を 330 m μ とした。

4.1.2 発色時の塩酸濃度と BT-II の添加量 テルル 10 μ g について塩酸濃度と吸光度との関係を Fig. 2 に、また BT-II の添加量と吸光度との関係を Fig. 3 に示す。

4.1.3 検量線 Fig. 2 および Fig. 3 の結果から、発色条件を 3N 塩酸酸性溶液とし、また BT-II の添加量を 0.5 ml として検量線を作成した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の結果から、本法でのモル吸光係数は 3.5×10^4 であることがわかった。また呈色体の吸光度は 24 時間後も一定であった。

4.1.4 妨害元素 BT-II は多くの元素と有色の沈殿をつくることが知られているが³⁾、これら沈殿のすべてがクロロホルムに抽出されるのではなく、検討し

Fig. 1 Absorption spectrum

I: Te 20 μ g, the extracted CHCl_3 layer washed by the cleaning solution (pH 7.5); II: Te 0 μ g, the extracted CHCl_3 layer unwashed; III: Te 0 μ g, the extracted CHCl_3 layer washed as above

Fig. 2 Effect of HCl concentration

Fig. 3 Effect of Bismuthiol-II

た範囲では Table I に示すものが抽出されて妨害となった。特に銅、セレン、バナジウムが著しい妨害となることがわかる。

4.2 MIBK 抽出法によるテルルの分離

塩酸酸性でのテルル (VI) とテルル (IV) の MIBK

Fig. 4 Calibration curve
330 m μ , 10 mm cell

Table I Influence of other elements reacting with Bismuthiol-II

Te taken (μg)	Ions (as)	Added (μg)	Te found (μg)	Deviation (μg)
10	Cu(II) (chloride)	1	10.0	0
		2	10.0	0
		3	10.5	0.5
		5	12.0	2.0
		10	14.2	4.2
	Se(IV) (SeO_2)	5	20.0	10.0
	Fe(III) (sulfate)	100	17.7	7.7
	V(V) (vanadate)	5	>60	>50
	As(III) (As_2O_3)	50	12.0	2.0

に対する抽出率の差を利用して共存元素から分離する方法を検討した。

4.2.1 抽出時の塩酸濃度 テルル 10 μg について MIBK 抽出時の塩酸濃度と抽出率との関係を調べた。結果を Fig. 5 に示す。なお、テルル (IV) については標準溶液をそのまま用いて抽出を行ない、水で逆抽出してからテルルを定量した。またテルル (VI) はテルル (IV) のものと同じ標準溶液を用いて 2N の硫酸酸性溶液中で過マンガン酸カリウム溶液によって酸化したのち抽出を行ない、水で逆抽出してテルルを定量した。

Fig. 5 の結果から、テルル (IV) は 5~8N 塩酸酸性溶液中で完全に抽出されるが、テルル (VI) はまったく抽出されないことを確認した。

4.2.2 テルルの酸化 過マンガン酸カリウム溶液によるテルル (IV) の酸化に及ぼす硫酸濃度および時間の

Fig. 5 Relationship between HCl normality and extractability of tellurium by MIBK
I: Te⁴⁺; II: Te⁶⁺

影響を調べた。過マンガン酸カリウム溶液 (1%) 1 ml を加えて 15 分間放置したものについての硫酸濃度と吸光度との関係を Fig. 6 に示す。また、Fig. 6 の結果から硫酸濃度を 2N として酸化時間と吸光度との関係を調

Fig. 6 Effect of H₂SO₄ concentration

Fig. 7 Effect of oxidation time
—○— Shaking; —●— Standing

べた結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 からテルル (IV) のテルル (VI) への酸化は静置したときは 5 分, また振とうすれば 1 分でじゅうぶんなされていることがわかる。

4.2.3 テルルの還元 テルル (VI) を塩酸 (1+1) 酸性で煮沸によってテルル (IV) に還元する場合の煮沸時間と吸光度との関係を調べた。結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 Effect of boiling time

なお, テルル (VI) は冷塩酸 (1+1) 酸性では 90 分後でもテルル (VI) の状態を保ち, また, 2N 硫酸酸性で 10 分間煮沸してもテルル (VI) の状態を保ち安定していることを確認した。以上の結果からテルル (VI) からテルル (IV) への還元は単に煮沸によって起こるのではなく, 熱塩酸が影響するということが, および還元には 5 分以上を要すること, さらに, 15 分間の煮沸によってもテルル (IV) はなんら揮散していないことがわかった。

4.3 共存元素の除去

4.3.1 鉄の付随量とマスキング 3.1 の分析法における MIBK 抽出操作でどの程度の鉄 (III) が付随するかを調べた。結果を Table II に示す。

Table II Iron remaining after MIBK extraction

Fe taken (mg)	Fe remaining (μg)	
	MIBK 20 ml	MIBK 20 ml + 10 ml
25	50	15
50	110	25
100	510	45

Table II の結果から鉄は少量ながら付随することがわかったので, ピロリン酸ナトリウムでマスキングすることとした。なお, ピロリン酸ナトリウム 1 g の使用量で鉄 (III) は 1 mg までマスキングできることが検討

の結果わかった。

4.3.2 銅の付随量と除去 3.1 の分析法に従った場合, 第 2 段階の MIBK 抽出後の逆抽出した水層にどの程度銅が付随するかを調べるために, 鉄 50 mg に種々量の銅を添加して検討した。Fig. 9 に第 2 段階の MIBK 抽出後の有機層を塩酸で洗浄して付随してきた銅を除去したときの洗浄効果を示す。Fig. 9 から MIBK とエマルジョンを起こさない濃度の塩酸 (3+2) で 2 回有機層を洗浄することにより, 試料溶液中に銅が 5 mg 共存していても 3.1 の分析法では妨害とならないことがわかった。

Fig. 9 Effect of HCl washing

① Washing by HCl (1+1) 10 ml; ② Washing by HCl (3+2) 10 ml with shaking; ③ Washing by HCl (3+2) 10 ml with shaking, and more with 10 ml

4.3.3 その他の元素の影響 3.1 の分析法に従った場合の種々元素のから試験値への影響を調べた結果を Table III に示す。なお, 添加元素は過マンガン酸カリウムによる酸化の前に分液漏斗に加えた。

Table III の結果から, 本法によればかなりの高合金鋼にも適用しうることがわかった。

4.4 試料の分解

純鉄およびテルル含有鋼 (テルル 0.11%) を用いて分解酸として, 硫酸 (分解後過酸化水素水で鉄などを酸化した), 硫酸-硝酸, 硫酸-過酸化水素水の 3 方法を検討した。なお, いずれの場合も過マンガン酸カリウム溶液によるテルルの酸化時の硫酸濃度が 2N となるようにした。結果を Table IV に示す。

Table IV の結果から, 試料の分解には適当な酸化剤

Table III Effect of MIBK extraction

Ion (as)	Added (mg)	Absorbance	As Te (μg)
(blank)		0.037	0
Mn(II) (sulfate)	15	0.036	0
Cu(II) (sulfate)	4	0.036	0
Ni(II) (nitrate)	5	0.036	0
Cr(III) (sulfate)	4	0.036	0
Mo(VI) (molybdate)	5	0.041	+0.1
Ti(IV) (sulfate)	2	0.036	0
Zr(IV) (sulfate)	1	0.036	0
Nb(V) (niobate)	0.5	0.039	+0.1
Co(II) (sulfate)	1	0.041	+0.1
Al(III) (chloride)	2	0.043	+0.2
Sn(II) (chloride)	1	0.034	-0.1
V(V) (vanadate)	2	0.039	+0.1
Cd(II) (sulfate)	1	0.041	+0.1
Sb(III) (chloride)	1	0.039	+0.1
Zn(II) (sulfate)	1	0.039	+0.1
Se(IV) (SeO_2)	0.5	0.035	-0.1
As(III) (As_2O_3)	2	0.042	+0.1

Table IV Effect of decomposed media

	Absorbance	
	Pure iron (Te 0 μg)	Te-containing steel (Te 27 μg)
(from calibration curve)	0.037	0.750
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	0.037	0.750
H_2SO_4	0.037	0.718
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (0.6 ml)	0.040	0.730
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1.2 ml)	0.048	0.750
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (2.5 ml)	0.050	0.753
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (5.0 ml)	0.065	0.770

の共存が必要であること、および酸化剤として硝酸を用いた場合は高値の原因となることがわかった。これらから試料分解後溶液中に残留した過剰分を煮沸によって追い出しうる過酸化水素水の使用が適当であることがわかった。なお、硝酸を用いた場合には第1段階の MIBK 抽出後の水層を煮沸したとき、混入してきた MIBK と硝酸が作用して $330\text{ m}\mu$ に吸収をもつようなものが生成されるためと思われる。

5 分 析 例

本法で分析した結果を Table V に示す。なお、適当なテルル標準試料を入手できなかったので関西鉄鋼標準試料 GK-15 に種々元素およびテルルを添加して定量した。

6 結 言

鉄鋼中の微量テルルを吸光光度法により定量するための諸条件を検討し、以下のような結果を得た。

(1) テルル (IV)-BT-II 錯体は $330\text{ m}\mu$ に最大吸

Table V Analytical results

Sample taken (g)	Te added (%)	Te found (%)	Note
0.5	0.0005	0.0006 0.0005	The chemical composition of the composite sample
	0.0010	0.0010 0.0010	
	0.0020	0.0019 0.0020	
	0.0060	0.0059 0.0061	
1.0†	0.010	0.010 0.011	C 0.58 Si 0.27 Mn 0.72 P 0.014 S 0.014 Cu 0.50 Ni 3.79
0.5†	0.030	0.031 0.030	Cr 3.00 V 0.151 Mo 1.37 Co 0.06
0.2†	0.075	0.076 0.077	As 0.418 Sn 0.011 Ti 0.50 Se 0.20
	0.150	0.151 0.152	

† Aliquot 10 ml/100 ml

収を示し、24 時間以上安定な錯体が得られる。この錯体のモル吸光係数は 3.5×10^4 であった。

(2) 6N の塩酸酸性溶液からのテルルの MIBK 抽出はテルルが 6 価の場合はまったく抽出されなかったが、4 価のテルルは完全に抽出された。

(3) 6 価のテルルは 2N 硫酸酸性で加熱しても 4 価に還元されず、また冷塩酸 (1+1) 酸性でも 90 分間放置後も 6 価の状態を保っていた。しかし塩酸 (1+1) 酸性で 5 分以上煮沸すると完全に 4 価に還元されたが、15 分間の煮沸でもテルルの揮散は認められなかった。

(4) 塩酸酸性溶液中から MIBK 抽出すれば妨害元素はほとんど完全に除去される。しかし銅含有量の多いときは、テルルを抽出した MIBK 層を塩酸で洗浄する必要がある。

(5) 試料の分解は硫酸-過酸化水素水によるのが最もよい。また過マンガン酸カリウムでテルル (IV) を酸化するときの硫酸濃度は 2N がよかった。

(6) 本法によれば $5 \times 10^{-4}\%$ のテルルも精度よく定量することができる。

(昭和 44 年 10 月、本会第 18 年会において講演)

文 献

- 1) 前川静弥, 加藤清敏, 佐々木明: 本誌, **18**, 1334 (1969).
- 2) 林謙次郎, 緒方敏夫: 同上, **15**, 1120 (1966).
- 3) S. Hikime, H. Yoshida: *Talanta*, **13**, 185 (1966).

☆

Spectrophotometric determination of small amount of tellurium in iron and steel. Kazuo KAWAMURA, Hideaki ITO and Tomio TANABE (Fuji Iron & Steel Co., Ltd., Central Research Laboratories,

Fuchinobe, Sagami-hara-shi, Kanagawa-ken)

A spectrophotometric method for quantitative micro-analysis of tellurium in steel was established.

Utilizing the difference in extractability of Te(VI) and Te(IV) with MIBK in hydrochloric acid solution, tellurium was separated from the other elements. The Te-Bismuthiol-II complex was then extracted into

CHCl_3 after color-development with Bismuthiol-II.

This complex was stable at least 24 hrs. after color-development, and its molar extinction coefficient at $330 \text{ m}\mu$ was 3.5×10^4 .

The analysis of steel samples by this method gave satisfactory results for as low as $5 \times 10^{-4}\%$ of tellurium.

(Received Dec. 28, 1969)

A. J. Bard 編

“Electroanalytical Chemistry—A Series of Advances” Vol. 3

152 mm×228 mm 311p. (\$15.75) Marcel Dekker, Inc., New York (1969)

本書は A. J. Bard 編集になる電気分析化学シリーズの第3巻である。本シリーズは第1巻を1967年、第2巻を1968年に発刊し、この分野の現在第一線で活躍している若手研究者の手による総説を集め、好評なシリーズの書であった。

第3巻の本書の内容は4編より成り、各編それぞれ1ないし2名の別々の著者によっている。第1編は反応速度論への電流規正クロメトリーの応用 (by J. Janata, H. B. Mark, Jr.) で溶液内均一反応の反応速度のアナログ的解析とアナログシミュレーションの装置化について述べられているが、特に本方法により複雑な機構を持つ反応をも正確に解析できることを強調している。本編をじゅうぶん理解するには演算増幅器の初歩は必要と思われるが、じゅうぶんわかりやすく書かれている。

第2編は電気化学測定分野で用いられる非水溶媒 (by C. K. Mann) について、現在文献に見られる35種の溶媒を9種類に分類し、そのおのおのについて、物理的および化学的性質、その溶媒に対して用いる支持電解質と参照電極、用いる電圧範囲および溶媒の精製法について述べられている。近年、非水溶媒中における電極反応を研究しようとする研究者が急増しているが、これらの人々にとって本編はたいへん便利であろう。

第3編は電気二重層の構造の研究に対する放射性トレーサー法の利用 (by N. A. Balashova, V. E. Kazarinov) について述べられている。電気二重層の構造についての定量的な理論は、現在、ほとんどすべて水銀電極における実験データに基づいて行なわれているが、これは水銀電極においてのみ、電気毛管曲線および微分容量の測定

が割合容易であり、かつそれらより電気二重層の構造について定量的な知見が得られることによると思われる。電気二重層の構造の研究の発展のためには他の固体金属における知見を得ることが重要であるが、放射性トレーサー法は非常に有効に固体金属電極に適用できることを、特に白金金属に対する結果を例にとり、論ぜられている。

第4編はデジタル・シミュレーション法 (by S. W. Feldberg) の例で、電極における拡散過程を含む反応速度論を解く一般的方法について書かれている。ポーログラフィーおよび各種ポルタンメトリーの理論においては種々の反応機構に応じた拡散の微分方程式を解くことが問題となり、従来、その数学的困難さのゆえに複雑な反応機構は取り扱えないうらみがあったが、近年の電子計算機のすばらしい発展により、それがだれにでも可能になりつつある。本編は、静止電極、水銀滴下電極、回転円板電極の場合をとり、各種の反応機構(2次反応も含む)に対して、どのようなプログラムを組めばよいか例を示しながら書かれている。なお、本編をじゅうぶん理解するには電子計算機のプログラミングの初歩の知識が必要であろう。

以上、本書の内容について簡単な紹介をしたが、この種の本はわが国の書物にはまだ見られないものであり、本書に述べられた新しい手法は今後の電気化学分析法および測定法にとって重要なものと思われるから、この分野に興味のある研究者に一読をおすすめしたい。

(松田博明)