トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイド分離，ピロカテコールバイオレット-アニリン吸光光度法による鉄鋼中ジルコニウム定量

梶山 緑郎，瀬沼 一彦*

(1969 年 12 月 12 日受理)

鋼中微量ジルコニウム定量法として，試料を分解後硝酸溶液 (7*N*) とし，トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイドのトルエン溶液でジルコニウムを抽出し，その有機相にピロカテコールバイオレットとアニリンを加えて吸光度を測る方法を開発した。有機溶媒による抽出と，抽出後の有機相を洗浄することにより，10%以上のタングステンが存在するとき，わずかに吸光度が減少する以外は鋼中に存在する他の元素の影響を受けることがなく，特に従来の方法では種々問題のあった含ニオブ鋼のジルコニウムも容易に定量できた。本法では 0~24 μg Zr/25 ml の範囲でベールの法則に従い，分子吸光係数 5.00×10^4 で，同じ試薬の水溶液の場合に比べて高感度であった。また類似のシクロヘキサンとピリジンをを用いる溶媒抽出法に比べて，抽出が迅速で悪臭がなく，実用性においてすぐれている。

1 緒 言

ピロカテコールバイオレット (PCV) によるジルコニウムの光度定量は Flaschka ら¹⁾以来，種々検討が行なわれてきた^{2)~5)}。特に，トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイド (TOPO) のシクロヘキサン溶液により，ジルコニウムを他元素から溶媒抽出して分離し，溶媒相中で発色定量する Young らの方法⁶⁾は共存する元素の妨害も少なく，高感度に定量することができ，きわめてすぐれた方法である。この方法はさらに Wood ら⁷⁾によって研究が行なわれ，多量のニオブをはじめ種々の合金中のジルコニウム定量に用いられるとされている。しかしこれらの方法は発色時汚臭の強いピリジンを使用しているので，著者らはこのピリジンに代わるものを種々検討した結果，アニリンを用いればよいことを見いだした。また抽出分離の溶媒としてトルエンを用いれば，ジルコニウムの抽出がより迅速に行なわれ作業性を高めることを知った。特に従来の方法⁹⁾では種々問題のある含ニオブ鋼中の微量ジルコニウム定量に用いて好結果を得た。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準ジルコニウム溶液 (20 $\mu\text{g}/\text{ml}$)：関東化学製特級

* 日本冶金工業株式会社川崎製造所：神奈川県川崎市小島町

オキシ塩化ジルコニウム・8水塩 3.53 gを硝酸 (7*N*) 1 l に溶解して標準原液とし，これをさらに硝酸 (7*N*) で 50 倍に希釈して標準溶液とする。

TOPO-トルエン溶液 (0.05*M*)：ドータイト TOPO 1.93 g を特級トルエン 100 ml に溶解する。この溶液は使用のつど調製する。

PCV 溶液 (0.1%)：東京化成製特級 PCV 0.1 g を無水エチルアルコール 100 ml に溶解する。この溶液は使用のつど調製する。

無水エチルアルコール：関東化学製特級。

アニリン：関東化学製特級。

2.2 装 置

光度計：島津ボシュロム回折格子型光電光度計スペクトロニック 20，セル 11.5 mm ϕ ，赤外光電管を使用した。

振り混ぜ機：イワキ製 TS 2 型。

3 実 験

3.1 実験操作と吸収曲線

標準ジルコニウム溶液 5 ml (Zr 100 μg) を 100 ml の分液漏斗にとり，硝酸 (7*N*) 25 ml を加える。TOPO-トルエン溶液 5 ml を正確に加え，約 6 分間激しく振り混ぜる。静置して 2 層に分離後有機相の 1 ml を乾燥した 25 ml のメスフラスコに正確に分取する。無水エチルアルコール 10 ml，PCV 溶液 3 ml，アニリン 4 ml を加え，よく振り混ぜて発色させ，さらに無水エチルアルコールを標線まで加えて振り混ぜる。約 20 分間放置し

たのち無水エチルアルコールを対照液として 630~760 $m\mu$ の吸光度を測定する。本操作により得られたジルコニウム-PCV 錯体の吸収曲線は Fig. 1 に示すとおりで、最大吸収は 655 $m\mu$ にあった。

Fig. 1 Absorption spectra of zirconium complex
—○— Zr 20 μ g/25 ml; —×— Reagent

3.2 TOPO-トルエンによるジルコニウムの抽出

3.1 の操作に準じ TOPO-トルエンによる水相からのジルコニウム抽出条件について検討を行なった。抽出は塩酸、硝酸溶液いずれから行なわれるが、本報では共存元素、特に鋼の添加元素であるモリブデン、チタンなどの影響を避けるため硝酸溶液から抽出することとした。実験の結果は溶媒としてシクロヘキサンを用いた場合とほぼ同じであり⁸⁾、硝酸濃度については 6~9N の範囲で、水相の液量については 25~75 ml の範囲で抽出率は一定となった。

抽出溶媒としてのトルエンは、従来用いられているシクロヘキサンに比べ、Fig. 2 に示すようにジルコニウムの抽出を容易にした。

また、TOPO-トルエンの量については Fig. 3 に示すように、トルエン 5 ml のとき TOPO 濃度 0.01~0.1 M の範囲で一定であった。

これらの結果からジルコニウムの抽出条件としては、約 30 ml の硝酸溶液 (7N) から、TOPO 濃度 0.05M のトルエン溶液 5 ml を用い、6 分間振り混ぜて抽出することとした。

3.3 抽出に及ぼす共存酸の影響

硝酸溶液からの抽出において、塩化物、過塩素酸塩の

Fig. 2 Shaking time
—○— TOPO-Toluene; —×— TOPO-Cyclohexane;
Zr 100 μ g in aqueous phase

Fig. 3 Optimum amount of TOPO
Toluene : 5 ml; Zr 100 μ g in aqueous phase

共存はそれぞれ 5 g まで影響なかったが、フッ化物、硫酸塩の共存は抽出の妨害となった。

フッ化物は、その一般的なマスキング剤としてホウ酸を添加しても、また抽出時間を 30 分に長くした場合にも効果はなく、わずか 10 mg の共存で吸光度は著しく低下した。

硫酸塩の妨害は Fig. 4 に示すように抽出時間を長くすることにより、3 g までの共存は影響がなかった。

また酒石酸、シュウ酸など有機酸の共存も抽出の妨害となった。

3.4 発色条件

有機相に抽出されたジルコニウムの発色に用いる

Fig. 4 Effect of sulfate

Shaking time: —○— 30 min, —×— 20 min, —●— 10 min; Zr 100 μ g in aqueous phase

PCV は 0.1% 溶液 2~5 ml の範囲で, またアニリン添加量は Fig. 5 に示すように 3~5 ml の範囲で一定となるので, 添加量は PCV 溶液 3 ml, アニリン 4 ml とした。

発色溶液をトルエンでそのまま希釈した場合, 発色の再現性がややわるかったので希釈剤としては Young³⁾の方法に従って無水エチルアルコールを用いた。その場合, アルコール中に水分が含まれると発色が妨げられるとしているので, 本報でも市販無水アルコールに水を加え, その影響について検討を行なった。その結果は Fig. 6 に示すように故意に多量の水を加えた場合には感度が低下するが, 市販の無水アルコールを用いてさしつかえなかった。

Fig. 5 Optimum amount of aniline
Zr 20 μ g/25 ml

Fig. 6 Effect of water
Zr 20 μ g/25 ml

また試薬の添加順序が発色に影響を与えるとされているが³⁾, 著者らの実験では Table I に示すように, PCV とアニリンの添加順序を逆にしても, またあらかじめ必要量の PCV とアニリンとを混合した溶液に, ジルコニウム-TOPO-トルエン溶液を加えた場合でも同じ吸光度を示した。3.1 の操作において, ジルコニウムを抽出した有機溶媒相に PCV を添加した状態では, 試薬のみを処理した溶液と同じく PCV 特有の紫青色を呈しており錯体による吸収は示さない。これにアニリンを添加すると PCV が還元されて黄色となるが, ジルコニウムを含む溶液では錯体を生じて青味がかったかっ色を呈する。前述のように試薬の添加を逆にしても, またあらかじめ PCV とアニリンとを混合した黄色溶液にジルコニウムを加えた場合にも同じ吸収を示すことから, 有機相でのジルコニウム錯体は, 単純に PCV とのみ錯体を生ずるのではなく, アニリンの存在が重要な意味を持つものと考えられる。

このようにして発色したジルコニウム錯体は, 発色後約 15 分でほぼ一定の吸光度となり, その後約 2 時間まできわめてわずかな増加の傾向を示したが, 本報では発色後約 20 分の吸光度を測定することとした。

Table I Order of addition of reagents

Order of addition	Absorbance
(Zr-TOPO) + alcohol + PCV + aniline + alcohol	0.520, 0.518
" + " + aniline + PCV + "	0.522, 0.524
alcohol + (PCV + aniline) + (Zr-TOPO) + "	0.516, 0.518

3.5 共存金属イオンの影響

PCV は鉄鋼中に含まれる多くの金属イオンと錯体をつくるが, ジルコニウムを TOPO を用いて抽出分離することにより大部分を除くことができる。ジルコニウム

の一定量にそれぞれの金属イオンを加え、3・1 の操作に従って抽出後発色させ吸光度を測定した。

その結果は Table II に示すように、一部抽出されるイオンも溶媒相を硝酸 (7N) で洗浄することによりその影響を除くことができたが、クロム (VI) に対しては洗浄効果がなく、かつ少量の存在でも著しく高値を与えるので亜硝酸ナトリウムにより還元する必要があった。

ニオブは硝酸溶液中で沈殿を生じ、これを防ぐためのフッ化水素酸、シュウ酸などの添加はジルコニウム抽出の妨害となる。Wood ら⁹⁾はニオブの沈殿が存在する状態で抽出を行ない、好結果を報告しているので、著者らもこの点についての検討を行なった。ニオブ溶液は有機酸塩の溶液が使用できないので硫酸溶液 (1+2) を用い、抽出時の硝酸溶液 (7N) の量を約 40 ml とした。

Table II Effect of other elements

Elements	Added in aqueous phase (mg)	Added as	Absorbance washing with HNO ₃ (7N)	
Zr	(20 µg/25 ml)		0.520	0.520
Fe	200	Nitrate	∞	0.520
Cr(VI)	0.5	Potassium dichromate	0.87	0.78
Cr ³⁺	100	Nitrate	0.518	—
Ni	100	"	0.520	—
Mn	10	"	0.518	—
Cu	10	"	0.522	—
Co	25	"	0.522	—
Ti	10	Perchlorate	0.518	—
V	1	Sodium vanadate	0.545	0.522
Al	10	Nitrate	0.540	0.520
Mo	25	Ammonium molybdate	0.715	0.518
W	5	Sodium tungstate	0.520	—
"	10	"	0.510	—
"	10	"	0.515†	—

† Shaking time : 30 min

Fig. 7 Effect of niobium

Shaking time : —○— 30 min, —×— 20 min; Zr 100 µg in aqueous phase

また前述のように硫酸の存在もジルコニウムの抽出を妨げるので振り混ぜ時間は 30 分とした。その結果は Fig. 7 に示すように、ニオブ 5 mg, 硫酸 1.6 ml の存在まで影響なく定量できた。

タングステンを多量に含む場合も沈殿を生ずる。沈殿共存のまま、振り混ぜ時間を長くすればやや抽出はよくなるが 10 mg の存在では低値を示した。

4 分析操作と定量結果

4.1 分析操作

4.1.1 一般の試料 試料 1 g をコニカルビーカーにはかりとり、王水 20 ml, 過塩素酸 20 ml を加えて加熱分解し、過塩素酸の白煙を生ずるまで加熱濃縮する。放冷後内容物を白金ざらに移し、フッ化水素酸 5 ml を加え、加熱して試料をじゅうぶんに分解したのち過塩素酸の白煙を生ずるまで加熱濃縮する。少量の水で白金ざらの内壁を洗い、ふたたび白煙を生ずるまで加熱してフッ化水素酸をじゅうぶんに除去する。

亜硝酸ナトリウム溶液 (2%) を加えてクロムを還元し水で 100 ml に希釈する。ジルコニウム含有率に従ってこの一部を 100 ml の分液漏斗に分取し注 1), 硝酸濃度 7N になるように硝酸を加え、液量を約 40 ml にする。

これに TOPO-トルエン溶液 5 ml を加え、約 6 分間激しく振り混ぜる。静置して 2 層に分離後下層の水相を捨て、硝酸 (7N) 25 ml を加えてふたたび数分間振り混ぜて有機相を洗浄する注 2)。静置して 2 層に分離後水相を捨て、有機相の一部を乾燥した 25 ml のメスフラスコに分取する注 1)。

無水エチルアルコール 10 ml, PCV 溶液 3 ml, アニリン 4 ml を加えて振り混ぜ、さらに無水エチルアルコールで 25 ml に希釈してよく振り混ぜる。20 分間放置したのちこの一部を吸収セルにとり、から試験液を対照液として波長 655 mµ 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からジルコニウム量を求める。

注 1) 分取量

ジルコニウム含有量 (%)	水溶液からの分取	有機相からの分取
>0.1	1/20	1/5
0.05~0.1	1/10	1/5
0.01~0.05	1/10	2/5
<0.01	1/4	2/5

注 2) ジルコニウム 0.01% 以下の試料では分取した水溶液中の鉄量が多いので再度洗浄を行なう。

4.1.2 ニオブを含む試料 試料注 3) を小型のコニカルビーカーにはかりとり、王水 10 ml を加えて加熱分解

後, 過塩素酸 10 ml を加えて白煙を発生させる. 内容物を白金ざらに移しフッ化水素酸 3 ml を加えて試料をじゅうぶんに分解し, 過塩素酸による白煙処理をくりかえしてフッ化水素酸をじゅうぶんに除去する.

亜硝酸ナトリウム溶液(2%)を加えてクロムを還元し, 硝酸(7N)で 100 ml の分液漏斗に移す. 以下 4・1・1 の操作に従って処理しジルコニウム量を求める注4).

注3) 試料のはかりとり

ジルコニウム含有量 (%)	はかりとり量 (g)
>0.01	0.1
<0.01	0.25

注4) 有機相からの分取は 4・1・1 の注1) による.

4.2 検量線

標準ジルコニウム溶液 0~6 ml (Zr 0~120 μ g) を 100 ml の分液漏斗にそれぞれ分取し, 硝酸(7N) 25 ml を加え, 以下 3・1 の実験操作に従って処理し, ジルコニウム量と吸光度との関係曲線を求めて検量線とする. 検量線の1例を Fig. 8 に示す.

Young ら⁹⁾は分子吸光係数 40,000 としているが, 著者らの実験では 5.00×10^4 であった.

Fig. 8 Calibration curve

4.3 定量結果

4・1 の分析操作に従って数種の試料中のジルコニウムを定量した結果は Table III に示すように満足する結果が得られた. 従来の方法に比べて感度もよく, またニオブ溶液を添加した試料についてもその妨害は認められなかった.

Table III Analytical results

Sample	Standard value (%)	Other methods(%)		Nb added (%)	Proposed method (%)
		Chemical	Spectro-graphic		
JSS 156-1	0.012				0.012, 0.011
JSS 161-1	0.062				0.064, 0.066
NBS 170-A	0.037				0.035, 0.036
BCS 272		0.030	0.030	0	0.031, 0.033
				2	0.033, 0.032
BCS 274		0.005	0.010	4	0.032, 0.031
					0.006, 0.007
BCS 275		0.015	0.020		0.016, 0.017
				0	0.043, 0.043
BCS 277		0.040	0.050	2	0.043, 0.043
				4	0.042, 0.043

文 献

- 1) H. Flaschka, M. Y. Farak : *Z. Anal. Chem.*, **152**, 401 (1956).
- 2) J. P. Young, J. R. French, J. C. Whit : *Anal. Chem.*, **30**, 422 (1958).
- 3) J. P. Young, J. C. Whit : *Talanta*, **1**, 265 (1958).
- 4) J. O. Hibbits, W. F. Davis, G. B. Kauffman, M. R. Menke, R. T. Williams : *U. S. Atomic Energy Comm., APEX-571*, 15pp (1960).
- 5) Y. A. Chernikhov, B. M. Dobkina, E. I. Petrova : *Zavodsk. Lab.*, **26**, 529 (1960).
- 6) 前川静弥, 米山善夫 : 本誌, **10**, 341 (1961).
- 7) 太秦康光, 林謙次郎, 伊藤三郎 : 同上, **12**, 252 (1963).
- 8) D. F. Wood, J. T. Jones : *Analyst*, **90**, 125 (1965).
- 9) JIS G 1232 (1968).

☆

Spectrophotometric determination of zirconium in iron and steel with Pyrocatechol Violet and aniline after extraction with tri-*n*-octylphosphine oxide. Rokuro KAJIYAMA and Kazuhiko SENUMA (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kojima-machi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

The sample was taken up completely with aqua regia and hydrofluoric acid and heated to fumes with perchloric acid. Chromate was reduced with sodium nitrite. The solution was made to 7N nitric acid and zirconium was extracted into 5 ml of TOPO (0.05M)-toluene. The organic layer was washed with 7N nitric acid to remove iron etc., and its aliquot containing 5~20 μ g of Zr was taken into a dried volumetric flask. Three milliliters of 0.1% PCV solution and 4 ml of aniline were added to develop color, and the mixture was diluted to the mark with anhydrous ethanol. The absorbance at 655 m μ was measured against the reagent blank by using an infrared phototube from which was calculated the amount of zirconium.

Diverse elements in steels did not interfere, except for more than 10% of W which slightly reduced the absorbancy. Especially, less than 4% of Zr in niobium

steel was readily determined, which had been difficult to be determined by the conventional method. The molar absorptivity was 5.00×10^4 , which showed higher sensitivity than the determination in an aqueous phase

by the same reagent. The proposed method was more practical than the pyridine method with cyclohexane extraction.

(Received Dec. 12, 1969)

トリス (1,10-フェナントロリン) 鉄 (II) キレート陽イオンによる クロム (VI) の溶媒抽出吸光光度定量法*

山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 木村繁和, 深水 清**

(1970 年 1 月 10 日受理)

溶媒抽出に基づくクロム (VI) の新しい吸光光度法を開発した。適量のトリス (1,10-フェナントロリン) 鉄 (II) キレート陽イオンが水相に存在するとクロム (VI) が選択的にニトロベンゼンに抽出されることを見いだした。pH 3~4 の範囲で金属キレート濃度をクロム (VI) の 50 倍過剰に保てば一定の抽出が得られた。水相中に存在していたクロム (VI) 濃度が $62.5 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 以下の範囲で、抽出相の λ_{max} ($516 \text{ m}\mu$) の吸光度とクロム濃度との間には直線性が成立した。抽出種は微酸性におけるクロム酸イオンの平衡定数から考えて $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \cdot [\text{HCrO}_4^-]_2$ と推定された。抽出相の呈色強度は 24 時間の放置でもほとんど一定であった。2.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ クロムの 11 試料についての標準偏差は、平均吸光度 0.4001 に対して 0.52% であった。多量の鉄 (III) はかなりの負誤差を与えるので、メチルイソブチルケトン-iso 酢酸アミル混合溶媒による抽出で鉄 (III) を除去する方法を検討した。

クロム (III) の酸化には過酸化水素水を用いた。純鉄をマトリックスとしたクロム (III) から得た検量線はやや低いクロムの回収率を示すが、この方法を鉄鋼中のクロムの分析に応用してよい結果を得た。

1 緒 言

微量のクロムの吸光光度定量法としてはジフェニルカルバジド法¹⁾がよく用いられており、JIS法にも採用されている。そのほかメチルバイオレット²⁾、トリフェニルスルホニウム³⁾やテトラフェニルホスホニウム⁴⁾によるクロム酸陰イオンの抽出比色法およびコバルト-EDTA と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ との複雑な呈色反応を利用するクロムの定量法⁵⁾も報告されている。著者らは赤色のトリス (1,10-フェナントロリン) 鉄 (II) キレート陽イオンが微量のクロム酸イオンをともなって水溶液中からニトロベンゼンに抽出され、かつ有機相におけるトリス (1,10-フェナントロリン) 鉄 (II) キレートの吸光度が水相のクロム酸イ

オンの濃度に比例することを見いだした。本報はこのような現象に基づくクロムの新しい抽出吸光光度定量法の基礎的条件を検討して最適の条件を確立したものである。さらにその有用性を確かめるために実試料として標準鉄鋼試料を選んで分析し、良好な結果を得た。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

(1) クロム (VI) 標準溶液：純品の重クロム酸カリウム (大阪工業技術試験所製標準試薬) を 120°C で約 1 時間乾燥後、その 0.7355 g をイオン交換水に溶かし、250 ml にうすめ、 $1.00 \times 10^{-2} M$ の溶液を調製した。実験に際してはイオン交換水でこれを正確に 100 倍にうすめてクロム (VI) 10.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ として使用した。

(2) クロム (III) 標準溶液：特級硫酸クロム (III) カリウムの 9.989 g をイオン交換水に溶かし、1 l にうすめて $1.00 \times 10^{-2} M$ のクロム (III) 溶液を調製した。その正確な濃度はキレート滴定法⁶⁾によって標定した結果、 $1.00 \times 10^{-2} M$ であり、クロム (III) 1040 $\mu\text{g}/\text{ml}$

* 金属キレート陽イオンを用いる陰イオンの溶媒抽出 (第 46 報)。前報は山本勇麓, 小林太郎, 日色和夫, 田中 孝: 衛生化学, 16, 114 (1970)

** 広島大学理学部化学教室: 広島市東千田町