オキシンの抽出光度法によるニッケル基・鉄基耐熱合金中のアルミニウムの定量

橋谷 博， 安達 武雄*

(1974 年 6 月 4 日受理)

オキシンの用いて金属元素を抽出光度定量する際、シュウ酸塩が存在すると幾つかの元素は酸性側での抽出が妨げられる。アルミニウムをはじめ 12 元素につきシュウ酸塩存在下における抽出 pH 範囲を検討し、影響の程度の差を利用して鉄基、ニッケル基耐熱合金中の (0.1~2) % のアルミニウムの定量方法を確立した。シュウ酸 0.25 g 存在下 pH 5.6~5.8 で鉄、ニッケルなどをオキシンの錯体として抽出分離し、水相のアルミニウムを pH 9~10 で同様に抽出し光度定量する。各種の耐熱合金試料を分析しほぼ満足すべき結果を得た。

この方法は、オキシンの抽出光度法によるアルミニウムの定量において、選択性を高める手法の一つとして他にも応用できると考える。

1 緒 言

オキシンの抽出光度法によるアルミニウムの定量ではシアンによる銅、ニッケルのマスキング¹⁾、2-メチルオキシ¹⁾、クペロン¹⁾などによる妨害元素の抽出除去など選択性を高める種々の方法が採られている。Eberle ら²⁾は、オキシンの抽出光度法によるベリリウム中のアルミニウムの定量において、シュウ酸塩存在下で他元素のオキシンの錯体を抽出した後 pH を上げてアルミニウムの錯体を抽出した。

著者らはシュウ酸塩存在下種々の元素の抽出条件を基礎的に検討し、多目的高温ガス炉の耐熱合金分析用試作標準試料の分析に応用し満足すべき結果を得た。確立した方法は、JIS の水銀陰極電解・クペロン抽出分離 EDTA 滴定法³⁾と比べ操作は簡単で迅速であり、この手法は他にも応用できると考える。

2 試薬及び装置

標準アルミニウム溶液：金属アルミニウム 0.100 g を塩酸 (1+1) 10 ml に溶かし、水で正しく 1 l にしたものを原液とし、水で適宜希釈して用いた。

クペロン溶液 (8%)：クペロン 80 g を硫酸ヒドロキシルアミン 5 g とともに 10°C 以下の水 1 l に溶かし、冷蔵庫に保存した。使用日ごとに調製した。

クペロン洗浄液：クペロン溶液 (8%) 25 ml に塩酸 (1+19) 975 ml を加えて調製した。

オキシンの溶液 (1%, 2.5%)：オキシンの 1 g につき 2 ml

の割合の水酢酸に加熱溶解した後水でうすめた。

ヒドロキシルアミン洗浄液 (1%)：塩酸ヒドロキシルアミン 10 g を水 800 ml に溶かし、2M 酢酸アンモニウム溶液 50 ml を加え、塩酸 (1+3) で pH を 5.0~5.2 に調節後 1 l とした。使用に先立ち少量のクロロホルムと振り混ぜてこれを飽和し、ぬれた濾紙で濾過して用いた。

分光光度計：島津 QV 50 型、10mm ガラスセル。

pH メーター：日立-堀場 M5 型、ガラス電極。

振り混ぜ機：イワキ KM 型。

3 分析操作

試料 0.1 g を混酸 (硝酸 1+塩酸 1+水 1) 10 ml に加熱溶解し、硫酸 (1+1) 10 ml を加えて引き続き加熱し、白煙を発生させて硝酸を追いつく。冷却後塩酸 (1+1) 5 ml で塩を溶かし、水で正しく 200 ml とする。

この溶液からアルミニウム (10~100) μ g を分取し、水で約 50 ml とする。シュウ酸溶液 (5%) 5 ml 及びオキシンの溶液 (2.5%) 5 ml を加え、pH メーターを用い、アンモニア水 (1+2) と 2M 酢酸アンモニウム溶液で pH を 5.6~5.8 に調節する。分液漏斗 (200 ml) に移し入れて 100 ml とし、クロロホルム 10 ml と 1 分間振り混ぜて金属オキシンの錯体を抽出し、有機相を捨てる。更に 1% オキシンのクロロホルム溶液 10 ml ずつを用い、有機相が着色しなくなるまで同様に抽出を繰り返す (3 回程度)。最後にクロロホルム 10 ml で振り混ぜて洗浄する。

オキシンの溶液 (1%) 3 ml を加え、アンモニア水 (1+

* 日本原子力研究所東海研究所：茨城県那珂郡東海村

2) で pH を 9~10 に調節し (チモールブルー試験紙), 1M シアン化カリウム溶液 1 ml を加える. クロロホルム 20.0 ml と 1 分間振り混ぜてアルミニウム・オキシン錯体を抽出し, 有機相は別の分液漏斗 (100 ml) を用い, ヒドロキシルアミン洗浄液 50 ml と 10 分間振り混ぜる. 有機相を無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた小形びんに取り, 空試験液を対照にして 390 nm の吸光度を測定する.

検量線の作成: アルミニウム (0~100) μg を含む各種液量を段階的に分液漏斗にとり, 1% オキシン溶液, 2M 酢酸アンモニウム溶液各 3 ml を加え, クロロホルム 20.0 ml で本文同様にしてオキシン錯体を抽出し, 吸光度を測定する.

チタン, ニオブをそれぞれ 0.5% 以上含む試料では, 塩酸 (1+1) で塩を溶かした後次のようにしてこれらを除く: 水で 50 ml とし, 10°C 以下に冷却後クペロン溶液 5 ml を加え 15 分間放置する. 生じた沈殿を 5 種 B 濾紙で濾別し, クペロン洗浄液 5 ml ずつで数回洗浄する. 濾液・洗液に硝酸 20 ml, 過塩素酸 5 ml を加え, 加熱してクペロンを分解し, 更に加熱を続けて硫酸白煙を発生させる. 冷却後塩酸 (1+1) 5 ml で塩を溶かし, 以下前述のとおり操作する.

4 検討及び考察

4.1 金属オキシン錯体抽出に及ぼすシュウ酸の影響

Table 1 に, シュウ酸が存在する場合としない場合との金属オキシン錯体の定量的に抽出される pH 範囲を比較して示した. オキシン量が多くなると pH 範囲は若干酸性側に拡大されるが, 存在しない場合の 4 倍強のオキ

シンを用いているにもかかわらず, シュウ酸 0.25 g が存在すると (本法の他金属抽出除去条件) ほとんどの金属は酸性側での抽出が妨げられる. クロムは常温では pH 8 付近でわずかに抽出されるにすぎない. モリブデンとマンガンはシュウ酸の影響を受けない.

4.2 耐熱合金主成分元素の抽出分離

シュウ酸塩存在下, アルミニウム, 鉄, ニッケル, クロムをオキシン錯体として抽出する場合の pH と吸光度との関係を Fig. 1 に示す. pH 5.9 以下ではアルミニウムは全く抽出されず, 一方 pH 5.6~5.8 で鉄は約 90%, ニッケルは約 80% が抽出される. 従ってシュウ酸存在下 pH 5.6~5.8 で抽出を繰り返せば mg 量の鉄, ニッケルを抽出除去することは容易である. 抽出が不十分で若干残っていたとしても, アルミニウムを抽出光度定量する際, ニッケルはシアニオンでマスクできるし, 鉄は 470 nm の吸光度からその寄与を差し引き補正することができる⁷⁾. クロムはアルミニウムとともに

Fig. 1 Effect of pH on extraction of metal oxalates in presence of oxalate

5% oxalic acid 5 ml, 2.5% oxine 5 ml; —●— 50 μg Fe, at 470 nm; —×— 46 μg Ni, at 380 nm; —○— 15 μg Al, at 390 nm; —□— 32 μg Cr, at 420 nm

Table 2 Determination of Al in presence of Fe, Ni and Cr

Present	Al found† (μg)
Fe, Ni, Cr 1 mg each	45.9, 46.3
Fe, Ni, Cr 2 mg each	45.3††, 45.7††
Fe 0.5 mg, Ni 4 mg, Cr 1 mg	45.4, 44.9

† Taken 45 μg ; †† Corrected for iron by measuring the absorbance at 470 nm ($\frac{F_{470}}{F_{490}} = 0.74$)

Table 1 Effect of oxalate on extraction of metal oxalates

Metal	pH range of quantitative extraction	
	Oxalate absent††)	Oxalate present††)
Al	4.5~10.7	8.7~11
Fe(III)	2.4~	6.0~
Ni	5.5~ 8.8	6.5~
Cr(III)	6.0~ 8.0 (Aging at 60°C for 5 min)	Slightly extracted at pH 8 without aging
Cu	2.8~	5.2~
Co	7.3~ 8.2	9.0~
Mo(VI)	2.0~ 5.6	2.0~ 5.6
Mn(II)	9.0~10.5, 12.0~	9.0~10.5, 12.0~
V(V)	3.2~ 5.1	Partially extracted at pH 7
Ti(IV)	4.0~ 9.0	6.3~ 9.0
Nb(V)	2.8~10.5 ³⁾	5.5~10.5
Zr	4.5~11.3 ³⁾	6.0~

† Metal 30~100 μg , 1% oxine 3 ml; 2.5% oxine 5 ml, 5% oxalic acid 5 ml.

†† Metal 30~100 μg ,

Table 3 Determination of Al in high temperature alloys

Sample	Al found (%)	Av.	Value obtained by co-operative work
JSS-sample, Incoloy 800	0.33, 0.30, 0.28, 0.32	0.31	0.30 (N=11)
JAERI-sample A, Inconel X750	0.66, 0.68, 0.66, 0.70	0.68	0.67 (N=12)
JAERI-sample B, Inconel X750	0.89, 0.88, 0.88	0.88	0.90 (N=13)
JAERI-sample F, Hastelloy X	0.43, 0.42, 0.42, 0.39	0.42	0.42 (N=12)
NBS 349, Waspaloy	1.23, 1.23	1.23	1.23†
JAERI-R1, Inconel X750	1.21, 1.18	1.20	1.22 (N=13)
JAERI-R2, Inconel X750	0.79, 0.79	0.79	0.81 (N=13)
JAERI-R3, Inconel X750	0.52, 0.51	0.52	0.50 (N=12)
JAERI-R6, Inconel 600	0.43, 0.43	0.43	0.42 (N=13)
JAERI-R9, Hastelloy X	0.22, 0.22	0.22	0.25 (N=13)
JSS 680-1, Incoloy 800 (JAERI-R7)	0.30, 0.29	0.30	0.30† (N=11)
JSS 680-2, Incoloy 800 (JAERI-R8)	0.56, 0.51	0.54	0.53† (N=11)
JSS 683-1, Inconel 600 (JAERI-R5)	0.11, 0.11	0.11	0.10† (N=11)

† Certified value; JSS: Japanese Standards of Iron and Steel, JAERI: Japan Atomic Energy Research Institute, NBS: National Bureau of Standards; Main constituents (%)—Inconel 600: 74Ni, 16Cr, 8Fe, 0.2Ti, 0.3Mn, 0.1Co, Incoloy 800: 44Fe, 32Ni, 21Cr, 0.3Ti, 1.4Mn, 0.3Co, Inconel X750: 72Ni, 15Cr, 6Fe, 3Ti, 1Nb, 1Mn, 0.1Co, Hastelloy X: 50Ni, 20Cr, 18Fe, 9Mo, 1Co, 0.5Mn, Waspaloy: 57Ni, 20Cr, 14Co, 4Mo, 3Ti, 0.4Mn, 0.1Fe

水相に残るが、本法のアルミニウム錯体の抽出 pH 範囲 9~10 では全く抽出されない。

合成試料液につき 3 の分析操作に準じてアルミニウムを定量した結果を Table 2 に示す。

4.3 その他の金属の影響

チタン, ニオブ, ジルコニウムは数十 μg 程度ならシュウ酸存在下オキシン錯体として抽出除去できるが (Table 1), これらが数百 μg 以上存在すると抽出時 2 層の界面に不溶性物質を生じ好ましくない。そこでニオブ, チタンを, それぞれ試料 0.1 g につき 0.5% 以上含む合金試料ではオキシン抽出分離に先立ちクペロン沈殿でこれらを除いた。この処理の際鉄も除かれる。コバルトはシュウ酸存在下で抽出除去できないが, アルミニウムを抽出光度定量する際シアニオンでマスクングできる。マンガンは最後までアルミニウムに伴ってくるが, 抽出液をヒドロキシルアミン洗浄液と振り混ぜれば逆抽出除去できる。

5 分析結果

鉄鋼協会の JIS 原案作成委員会, 日本原子力研究所の核燃料・炉材料等分析委員会における各種耐熱合金共同分析試料及び NBS, JSS, JAERI 各標準試料の本法による分析結果を共同分析結果あるいは表示値と比較した。共同分析には JIS 法のほかイオン交換分離 EDTA 滴定法, オキシン重量法, リン酸塩重量法, 本法が用いられている。Table 3 に示した合金試料では満足すべき結果を得た。しかし, インコネル 713 (NBS 1204, JAERI-R4; モリブデン 4.5%, ニオブ 1%, アルミニ

ウム 6% を含むニッケル基合金) の 2 試料分析結果は表示値あるいは共同分析値より (2~6)% 低値が得られた。クペロン沈殿分離の際アルミニウムが吸着し失われるのではないかと考えられたが, 含量が高すぎるので深くは追求しなかった。

本法は (0.1~2)% 程度の耐熱合金の分析に適用でき, クロムを揮散分離し, 水銀陰極電解及びクペロン抽出で妨害元素を除いた後 EDTA 滴定する JIS 法³⁾ に比べ迅速簡単である。

(1972 年 9 月, 日本分析化学会第 21 年会において発表)

文 献

- 1) 橋谷 博, 勝山和夫, 佐川千明, 本島健次: 本誌, **16**, 596 (1967).
- 2) A. R. Eberle, M. W. Lerner: U. S. AEC Report, NBL-242 (1967).
- 3) JIS G 1281 (1973).
- 4) 本島健次, 橋谷 博: 本誌, **9**, 151 (1960).
- 5) K. Motojima, H. Hashitani: *Anal. Chem.*, **33**, 48 (1961).
- 6) 本島健次, 橋谷 博, 吉田秀世: 本誌, **11**, 659 (1962).
- 7) 本島健次, 橋谷 博, 勝山和夫: 本誌, **9**, 517 (1960).

☆

Extraction-photometric determination of aluminum in nickel- and iron-base high temperature alloys using oxine. Hiroshi HASHITANI and Takeo ADACHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

A simple method using oxine was established for the determination of 0.1~2% of aluminum in nickel- and iron-base alloys. A sample (0.1 g) was dissolved in 10 ml of the mixed acid (nitric acid: hydrochloric

acid : water = 1 : 1 : 1) by heating. Ten ml of 18 N sulfuric acid was added to the solution and the solution was evaporated until fumes were observed. To aliquots of the solution containing 10 to 100 μ g of aluminum 5 ml of 5% oxalic acid solution and 5 ml of 2.5% oxine solution were added. Then pH of the solution was adjusted to between 5.6 and 5.8. The resulting solution was first shaken with 10 ml of chloroform and then it was shaken three times successively with 10 ml of 1% oxine-chloroform solution to extract the oxinates of iron, nickel and other metals. After the solution was washed with chloroform, 3 ml of 1% oxine solution and 1 ml of 1 M potassium cyanide solution were added and pH of the solution was adjusted to between 9 and 10. The aluminum oxinate was extracted by shaking the mixture vigorously for 1 minute with 20 ml of chloroform. The chloroform solution was washed with 50 ml of 1%

hydroxylamine hydrochloride solution by shaking for 10 minutes to remove manganese. Aluminum is determined by measuring the absorbance of the extract at 390 nm. If more than 0.5 mg of niobium and/or titanium are present in the sample, they should be removed by precipitation with cupferron prior to the extraction of aluminum.

(Received June 4, 1974)

Keywords

Photometry

Extraction

Oxine (8-Hydroxyquinoline)

Aluminum

High temperature alloy

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを用いる 微量のレニウムの抽出原子吸光分析

桜井 兵一郎*

(1974 年 7 月 2 日受理)

レニウムの定量をピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-メチルイソブチルケトン (MIBK) による抽出後、原子吸光分析法で行った。

レニウムは塩酸濃度 1.2N で定量的に MIBK に抽出される。濃縮効果を考え、レニウム溶液量対 MIBK 容量比は 10 : 2 で行った。またこの方法はモリブデン共存下においてもレニウム定量に適用できることが分かった。すなわちモリブデン量 (75~3000) mg の範囲でレニウム抽出になら妨害なく、5000 mg までは、レニウムとともに MIBK に一部抽出されるモリブデンの原子吸光感度への増感現象により、感度が低下することなくレニウムを定量することができる。

分析感度は 1.3 μ g/ml/1% (吸収) であり、精度はレニウム 20 μ g/ml の場合、相対誤差 4% である。

1 緒 言

レニウムの原子吸光分析は酸素-アセチレン炎、亜酸化窒素-アセチレン炎などを用いて行われているが^{1)~6)}、その感度は一般に低い。

APDC はドナー原子として窒素及び硫黄をもっているから多くの金属イオンと反応し、特に硫化水素で沈殿する金属イオンのほとんど全部と反応し、更に酸性で多

くの金属イオンと安定な錯化合物を形成するといわれている⁶⁾。しかしながらレニウムとの反応については不詳とされており⁷⁾、レニウムと APDC を使用して有機溶媒に抽出する試みはわずかに Mulford⁸⁾ によってなされたが、抽出率は 10% 以下という結果が報告されているにすぎない。

そこで著者はレニウムを感度よく測定する目的で、前処理操作として APDC-MIBK による抽出法適用の可否を明らかにし、その最適分析条件を確立するため、レニウムの抽出時における最適酸濃度、レニウム-APDC

* 三菱油化株式会社中央研究所：茨城県稲敷郡阿見町若栗 1315