A spot of PAH was scraped from the plate and extracted with a few milliliters of DMSO in a small centrifuge tube. After vigorous shaking the mixture was either centrifuged for several minutes or let stand for several hours. The supernatant solution was used for the spectrofluorometric determination of PAH. The extraction efficiency was more than 97% for benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene and pyrene. Furthermore, PAH in DMSO was proved to be stable at least for 70 days at a room temperature.

(Received Sept. 28, 1974)

Keywords

Dimethyl sulfoxide

Organic solvent

Polynuclear hydrocarbons

Spectrofluorometry

1,10-フェナントロリンまたはバ トフェナントロリンによるニッケ ル基合金中の鉄の吸光光度定量

樋田 行雄, 大西 寛*

(1974 年 9 月 28 日受理)

1 ま え が き

多目的高温ガス炉の開発に伴い、ニッケル基耐熱合金中の約0.1%の鉄を定量する必要が生じた。ニッケル中の鉄の吸光光度定量法として、JISではオキシニ¹⁾、スルホサリチル酸²⁾、及びメチルイソブチルケトン (MIBK) 抽出分離-チオシアン酸アンモニウム³⁾ が用いられており、ASTM ではチオシアン酸アンモニウムが用いられている³⁾。また Riedel は MIBK 抽出分離後 1,10-フェナントロリンを用いる定量法を報告している⁴⁾。この方法 (少し修正した) はニッケル-クロム合金には適用できたが、モリブデンを含むニッケル-クロム合金では低い鉄の値が得られた。検討の結果、塩酸ヒドロキシルアミン及びフェナントロリンの量を増やす必要があることが分かった。またフェナントロリンの代わりにバトフェナントロリン (4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン) を用いてもよい結果が得られることを見いだした。

* 日本原子力研究所東海研究所：茨城県那珂郡東海村

2 試薬, 装置, 検討用試料

2.1 試 薬

試薬はすべてできる限り純度の高いものを用いた。

鉄(III)標準溶液：純鉄 0.500 g を 6M 塩酸 20 ml に溶解後、硝酸 2 ml を加え、乾固寸前まで蒸発し、残留物を 6M 塩酸 20 ml に溶解し、水で正確に 1 l にうすめた。この溶液 (500 µg Fe/ml) を原液として適宜水でうすめて用いた。

混酸：塩酸 1, 硝酸 1, 水 1 の体積比で混ぜた。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン 10 g を水 100 ml に溶解した。

1,10-フェナントロリン溶液：1,10-フェナントロリン 0.5 g を水 250 ml に溶解した。

アスコルビン酸溶液：L-アスコルビン酸 10 g を水 100 ml に溶解した。

酢酸ナトリウム溶液：酢酸²⁾ナトリウム 10 g を水 100 ml に溶解した。

過塩素酸アンモニウム溶液：過塩素酸アンモニウム 10 g を水 100 ml に溶解した。

バトフェナントロリン溶液：バトフェナントロリン 0.1 g を 99.5% エタノール 100 ml に溶解した。

2.2 装 置

pH の測定には日立-堀場 M5 形ガラス電極 pH メーターを、吸光度の測定には日立 139 形分光光度計、1 cm セルを用いた。

2.3 検討用試料

試料 G 及び H は原研の核燃料・炉材料等分析委員会の炉材料分析専門部会の共通試料である。試料 G の主成分 (%) はニッケル 80, クロム 20 である。試料 H はインコネル 713 で、主な組成 (%) はニッケル 73, クロム 13, アルミニウム 5.8, モリブデン 4.5, ニオブ 2.1, チタン 0.7, コバルト 0.2 である。National Bureau of Standards (NBS) の SRM 349 は Waspaloy で表示値 (%) はニッケル 57.15, クロム 19.50, コバルト 13.95, モリブデン 4.04, チタン 3.05, アルミニウム 1.23, 鉄 0.13 である。

3 分析方法

3.1 フェナントロリン光度法

鉄 300 µg 以下を含む試料 (0.05~0.2) g を正確にビーカーにはかりとり、混酸 30 ml を加え、加熱板上で加熱溶解し、乾固寸前まで蒸発する。次に塩酸 2 ml を加え再び蒸発する。この操作をもう 1 回繰り返す。残留物を 6M 塩酸 25 ml を用いて分液漏斗 (100 ml) に移す。MIBK 10 ml を加え 1 分間振り混ぜ鉄を抽出する。静置後水相を捨て、有機相に水 20 ml を加え、1 分間振

り混ぜて鉄を逆抽出する。水相をビーカーに移し、有機相に更に水 5 ml を加えて約 30 秒間振り混ぜ、水相を同じビーカーに移す。この溶液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml を加え、約 5 分間放置する。次に酢酸 1 ml を加え水で約 60 ml にし、アンモニア水 (1+3) で pH を 4 に調節する。溶液をメスフラスコ (100 ml) に移し、フェナントロリン溶液 20 ml を加え、水で標線までうすめ、水を対照にして 510nm における吸光度を測定する。上の操作全体にわたってから試験を行う。

検量線をつくるには、(0~300) μg の鉄を分液漏斗にとり、MIBK 抽出から始める。

3.2 バトフェナントロリン光度法

試料 (0.05~0.1) g をビーカーにはかりとり、フェナントロリン光度法の場合と同様に溶解し、処理する。残留物を 6M 塩酸 20 ml で溶解後メスフラスコ (100 ml) に移し、水で標線までうすめる。鉄 15 μg 以下を含むようにこの溶液を分液漏斗に分取し、塩酸濃度を 6M、液量を 20 ml にする。MIBK 10 ml を加え、3.1 と同様に抽出と逆抽出を行う。水溶液にアスコルビン酸溶液 4 ml を加え混ぜる。次に酢酸ナトリウム溶液 5 ml を加える。アンモニア水 (1+3) で pH を 4.5 に調節する。溶液を分液漏斗に移し、水で約 50 ml にする。過塩素酸ナトリウム溶液 10 ml を加え、次にバトフェナントロリン溶液 10 ml を加え、混ぜた後 10 分間放置する。クロロホルム 10.0 ml を加え、3 分間振り混ぜ、鉄(II)-バトフェナントロリン-過塩素酸塩錯体を抽出する。有機相を乾いた濾紙を通してセルに移し、クロロホルムを対照にして 532nm の吸光度を測定する。上の操作全体にわたってから試験を行う。

検量線は (0~15) μg の鉄を分液漏斗にとり、MIBK 抽出を含む操作を行って作成する。

4 結果及び考察

4.1 フェナントロリン光度法

Riedel⁴⁾ は MIBK 抽出後 1% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 3 ml, 0.1% フェナントロリン溶液 2 ml, 最終溶液 50 ml で鉄を定量した。著者らの初期の実験では、MIBK 抽出後 100 g/l 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml, 2 g/l フェナントロリン溶液 5 ml, 最終溶液 100 ml を用いた。ニッケル 0.5 g, クロム 0.1 g, 鉄 100 μg の混合物を分析して (99 $\pm$ 2) μg ($n=4$) の鉄が定量された。しかし、2.3 に示すその他の元素を含んだ NBS 349 (表示値 0.13%Fe) を分析すると 0.040%Fe という低い値が得られた。モリブデン(VI) は MIBK に抽

Table 1 Effect of molybdenum on the determination of iron in sample G (80%Ni, 20%Cr)

Sample taken (g)	Mo added (mg)	Fe found (% of sample)				
		0.080, 0.080, 0.063, 0.018,	0.079, 0.080, 0.063, 0.018,	0.080, 0.086, 0.021,	0.082, 0.085, 0.021,	average
0.2	0					0.082
0.2	5					0.063
0.2	10					0.020

出されるので、その影響を調べるために G 試料にモリブデン(VI) を加えて分析した (Table 1)。モリブデンによる負の妨害が認められる。

フェナントロリン法におけるモリブデンの影響については、pH 5.5~9.0 で 100 ppm Mo は 2 ppm Fe の定量を妨害しないという報告⁵⁾ がある。また pH 4.0, クエン酸存在下で 10mg のモリブデンは 100 μg の鉄の定量を妨害しないと報告されている⁶⁾。

塩酸ヒドロキシルアミンとフェナントロリンの濃度を種々の文献から調べると、最終溶液中前者の濃度は (0.2~4) g/l, 後者は (0.04~0.3) g/l (ただし 1 例は 1 g/l) であった。モリブデンを含む H 試料を用い、塩酸ヒドロキシルアミン及びフェナントロリンの量を変化させて鉄を定量した (Table 2)。100 g/l 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 5 ml, 2 g/l フェナントロリン溶液 20 ml を加えることにより平均 0.120%Fe という結果が得られた。これは、試料 1 g をとり、MIBK 抽出後更にアンモニア沈殿を行いフェナントロリンで定量した結果 (0.122%Fe) とよく一致する⁷⁾。3.1 の方法で NBS 349 を 6 回分析した結果、範囲は 0.108~0.122, 平均

Table 2 Effect of amounts of hydroxylamine hydrochloride and 1, 10-phenanthroline on the determination of iron

Sample H taken (g)	100 g/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ added (ml)	2 g/l phenanthroline added (ml)	Fe found (%)		
			0.109, 0.117, 0.119, 0.099, 0.108,	0.109, 0.120, 0.119, 0.091, 0.109,	average
0.1	5.0	5.0			0.109
0.1	5.0	10			0.119
0.1	5.0	20			0.119
0.1	1.0	20			0.095
0.1	2.0	20			0.109
0.2	5.0	5.0			0.077
0.2	1.0	20			0.067
0.2	5.0	10			0.123
0.2	2.0	20			0.092
0.2	5.0	20			0.124, 0.116, 0.128

The percentage composition of sample H is: Ni, 73; Cr, 13; Al, 5.8; Mo, 4.5; Nb, 2.1; Ti, 0.7; Co, 0.2. Iron was separated by MIBK extraction.

0.114%Fe, 相対標準偏差 4.6% であった。この平均値は NBS の表示値 0.13% より少し低いので、コバルトの妨害と酸不溶性物中の鉄を調べたが、いずれも影響は認められなかった。なお鉄錯体のモル吸光係数は 510 nm において $1.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、分離を含めた場合もほとんど同じ値が得られた。

4.2 バトフェナントロリン光度法

この試薬で鉄を定量するときの操作は種々報告されているが、操作が簡単であることから、深沢らの方法⁸⁾を採用した。3.2 の方法を適用した結果を Table 3 に示す。フェナントロリン法による結果とよく一致している。なおバトフェナントロリン法によるクロロホルム中の鉄錯体のモル吸光係数は 532nm において約 $2.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

Table 3 Determination of iron with bathophenanthroline

Sample	Fe found (%)			
				average
G	0.080, 0.084			0.082
H	0.122, 0.117, 0.119, 0.119			0.119
NBS 349	0.116, 0.114, 0.119, 0.119, 0.116, 0.114			0.116

Iron was separated by MIBK extraction.

本研究は原研の炉材料分析専門部会の討議に負うところが大きく、お礼申し上げます。

文 献

- 1) JIS H 1151 (1973).
- 2) JIS H 1425 (1965).
- 3) ASTM E39, E107.
- 4) K. Riedel : *Z. Anal. Chem.*, **159**, 110 (1957).
- 5) W. B. Fortune, M. G. Mellon : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 60 (1938).
- 6) J. O. Hibbits, W. F. Davis, M. R. Menke : *Talanta*, **8**, 163 (1961).
- 7) 斉藤政己, 木谷 滋 : 日本ステンレス株式会社, 未発表.
- 8) 深沢 力, 山根 兵, 嶋田誠司 : 高分子化学, **29**, 435 (1972).

☆

Spectrophotometric determination of iron in nickel-base alloys with 1,10-phenanthroline or bathophenanthroline. Yukio TOITA and Hiroshi ONISHI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki)

The spectrophotometric method was studied for determining about 0.1% of iron in nickel-base alloys with 1,10-phenanthroline or bathophenanthroline (4, 7-diphenyl-1,10-phenanthroline). Iron was previously

separated by methyl isobutyl ketone (MIBK) extraction from 6M hydrochloric acid solution. When the sample contained a few percent of molybdenum, low values for iron were obtained. This was prevented by adding large amounts of hydroxylamine hydrochloride and 1,10-phenanthroline. Satisfactory results were obtained for (0.1~0.2)g of sample by adding 5 ml of 100 g/l hydroxylamine hydrochloride solution and 20 ml of 2 g/l phenanthroline solution to 100 ml of final solution. The apparent molar absorptivity was $1.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 510 nm.

In place of 1,10-phenanthroline, bathophenanthroline serves the purpose. After separation by MIBK extraction, iron(III) was reduced with ascorbic acid, and the iron(II)-bathophenanthroline-perchlorate complex was extracted into chloroform. The absorbance of the organic phase was measured at 532nm. The apparent molar absorptivity at this wavelength was $2.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The results obtained by the bathophenanthroline method agreed quite well with those obtained by 1,10-phenanthroline method.

(Received Sept. 28, 1974)

Keywords

Bathophenanthroline
Iron in nickel-base alloys
Phenanthroline
Spectrophotometry

四酢酸鉛標準溶液中の鉛(II)のポーラログラフ法による定量；鉛(IV)水酸化物の沈殿分離法の適用

永井外代士, 松田十四夫, 伊藤伸一*

(1974 年 9 月 9 日受理)

1 緒 言

著者らは、先に鉛(IV)のキレート生成反応を利用する電位差滴定法をトリエチレントラミン六酢酸(TTHA)の定量に適用した¹⁾。その中で、白金指示電極の電位が鉛(IV)と不純物として含まれる鉛(II)との濃度比に依存すると考え、更に四酢酸鉛標準溶液中に不純物として含まれる鉛(II)が鉛(IV)に対してモル比で約 1% であると仮定して、鉛(IV)と TTHA とのキレートの生

* 立命館大学理工学部化学教室：京都府京都市北区等持院北町 28