There is an interference of fluoride ion in the spectrophotometric determination of niobium by hydrogen peroxide. This interference can be generally avoided by fuming the sample with sulfuric acid. Instead of the fuming, boric acid could be used as the masking agent for the fluoride ion. It was found from the experimental results that niobium could be determined with the following conditions: the final volume is 50 ml, which has phosphoric acid (85 %) 20 ml, sulfuric acid (95 %) 2 ml, and hydrogen peroxide (30 %) 1 ml; nitric acid (61 %) <2 ml and hydrofluoric acid

(46.5 %) <1 ml added with 1 : 20 ratio of hydrofluoric acid (46.5 %) to saturated boric acid solution, and can be measured at 350 nm.

(Received Nov. 22, 1982)

Keyword phrases

spectrophotometry of niobium with hydrogen peroxide in the presence of fluoride ion; masking of fluoride interference with boric acid.

アルミナ-メタノール/硫酸系におけるレニウムの クロマトグラフ分離

小 熊 幸 一*

(1983 年 1 月 29 日受理)

アルミナ薄層上でメタノール-(0.005~0.5) M 硫酸 (3 : 1 v/v) 系における 32 種の金属イオンの挙動を調べた。レニウム(VII) は本系においてアルミナに吸着されず検討した金属イオン中最大の R_f 値を与え、他の大半の金属イオンはアルミナに吸着されて原点ないしはその近傍に保持される。この結果に基づき、5 g アルミナカラムとメタノール-0.05 M 硫酸 (3 : 1 v/v) 溶離液により 12 μ g のレニウム(VII) を 2000 倍量のモリブデン(VI)、100 倍量の鉄(III)、銅(II) などから分離した。本分離系をメチレンブルー吸光光度法と併用し、輝水鉛鉱中のレニウム (約 100 ppm) を (2.0~5.2) % の変動係数で定量することができた。

1 緒 言

従来、モリブデン又はタングステンからのレニウムの分離は、主としてイオン交換クロマトグラフィー¹⁾²⁾及び抽出クロマトグラフィー^{1)~3)}により行われており、吸着クロマトグラフィーによる例は極めて少ない。Klofutar⁴⁾は、アルミナカラム-0.1 M 塩化ナトリウム溶液系において、カラムに吸着されないレニウム(VII)を、カラムに吸着されるタングステン(VI)、モリブデン(VI)、鉄(III)、クロム(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、コバルト(II) から分離した。更にこの系を用いて三酸化タングステンの中性子照射により生じるレニウム-186 及びレニウム-188 をターゲット物質から分離している⁵⁾。

本研究では、メタノール-硫酸系における 32 種の金属イオンのアルミナに対する吸着性を薄層クロマトグラフ法により系統的に調べ、本系がレニウムの選択的分離系を構成することを明らかにした。更にこの結果をカラムクロマトグラフ法に応用して、輝水鉛鉱中の 100 ppm レベルのレニウムを分離し、メチレンブルー吸光光度法⁶⁾により定量する方法を確立した。

2 実 験

2.1 試 薬

アルミナ：薄層クロマトグラフィーには、酸化アルミニウムH、塩基性、薄層クロマトグラフ用 (E. Merck) を、カラムクロマトグラフィーには、酸化アルミニウム60、活性型、塩基性、カラムクロマトグラフ用、(70~230) メッシュ (E. Merck) をいずれも前処理することなく使用した。

* 千葉大学工学部分析化学教室：千葉県千葉市弥生町 1-33

レニウム標準溶液 (5 mg Re/ml)：特級過レニウム酸カリウムを蒸留水に溶解して調製し、テトラフェニールソニウム塩を用いる重量分析法によりレニウムの正確な濃度を決定した。

メチレンブルー溶液 (10^{-2} M)：特級メチレンブルー 380 mg を蒸留水に溶解して 100 ml とした。レニウムの定量にはこれを蒸留水で 1/10 の濃度に希釈して用いた。その他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 分離カラム

5 g のアルミナを傾斜法により蒸留水で 3 回洗浄して微粉末を除き、内径 15 mm のガラスカラムに詰める。ベッドの高さは 30 mm、20 ml のメタノール-0.05 M 硫酸 (3 : 1 v/v) で前処理した後使用する。

2.3 装置

吸光度の測定には、日立 124 型ダブルビーム分光光度計を使用した。

2.4 薄層クロマトグラフィー

17 g のアルミナに 17 ml の蒸留水を加え、スラリーとする。これを $2.5 \times 10 \text{ cm}^2$ のガラス板 17 枚の上に塗布し、1 時間風乾する。更に 120°C で 1 時間乾燥した後シリカゲル入りデシケーター中に保存する。

0.5 μl の 0.05 M 金属イオン試料溶液 (1 M 塩酸又は 1 M 硝酸酸性) をプレート上にスポットし、15 分間風乾した後円筒形展開槽 (内径 4.5 cm、高さ 12 cm) 中で、室温にて上昇法により原点から 7 cm 展開する。用いた展開溶媒はメタノール-(0.005, 0.05, 0.5) M 硫酸 (3 : 1 v/v) である。展開後プレートを赤外線ランプ下で乾燥した後、既報⁷⁾と同様にして各金属イオンを検出し、 R_f 値を求める。

2.5 揮水鉛鉱中のレニウムの定量

約 100 ppm のレニウムを含む粉末試料 100 mg を 20 ml ビーカーにひょう取し、蒸留水で湿らせた後 2 ml の濃硝酸を加え、時計皿でカバーをしてからホットプレート上で緩やかに加熱する。激しい反応が終わったら更に 1 ml の濃硝酸を加え、約 15 分間ホットプレート上で加熱する。時計皿を取り去り湯浴上でほぼ乾固する。残さに 1 ml の濃アンモニア水を加え、湯浴上で蒸発乾固する。残さに 2.5 ml の 0.5 M 硫酸と 10 ml の蒸留水を加え、湯浴上で 15 分間加熱する。室温まで放冷後、東洋濾紙 No. 5c で不溶成分を濾別し、濾液を 25 ml メスフラスコに受け、蒸留水で定容とする。

試料溶液 10.0 ml を分取し、メタノール 30 ml と混合した後分離カラムに通す。20 ml のメタノール-0.05 M 硫酸 (3 : 1 v/v) でカラムを洗浄する。流出液は試料溶液をカラムに流し始めた時点から 50 ml ビーカーに捕集し、ホットプレート上、次いで湯浴上で加熱して乾固する。ビーカーに数 ml の蒸留水を加え、湯浴上で約 15 分間加温した後溶液を 100 ml 分液漏斗に移す。以下メチレンブルーを用いる吸光度法⁹⁾によりレニウムを定量する。

3 結果

メタノール-硫酸 (3 : 1 v/v) 系におけるアルミナ薄層上での 32 金属イオンの R_f 値を Table 1 に示した。Table 1 中の各値は 2 回の実験で得られた値の平均値であり、各金属イオンのスポットの先端と後端の R_f 値である。

レニウム(VII) は調べた硫酸濃度の全範囲にわたって検討した金属イオン中最大の R_f 値 (0.5 以上) を与え、アルミナに吸着されない。一方、モリブデン(VI)、

Table 1 R_f values on alumina layers in a methanol-sulfuric acid (3 : 1 v/v) developing solvent

Metal	Sulfuric acid (M)		
	0.0050	0.050	0.50
Re(VII)	0.49~0.70	0.52~0.72	0.56~0.75
Mo(VI)	0.00~0.01	0.00~0.01	0.00~0.09
W(VI)	0.00~0.03	0.00~0.02	0.00~0.03
Mg(II)	0.00~0.16	0.00~0.15	0.00~0.11
Al(III)	0.00~0.14	0.00~0.14	0.00~0.11
Ca(II)	0.00~0.10	0.00~0.11	0.01~0.14
Ti(IV)	0.00~0.10	0.00~0.06	0.00~0.09
V(IV)	0.00~0.11	0.00~0.12	0.00~0.13
Cr(III)	0.00~0.11	0.00~0.13	0.00~0.10
Mn(II)	0.00~0.22	0.00~0.23	0.04~0.24
Fe(III)	0.00~0.14	0.00~0.11	0.00~0.14
Co(II)	0.00~0.11	0.00~0.10	0.01~0.11
Ni(II)	0.00~0.12	0.00~0.10	0.01~0.11
Cu(II)	0.00~0.12	0.00~0.11	0.00~0.11
Zn(II)	0.00~0.11	0.00~0.12	0.01~0.13
Se(IV)	0.00~0.02	0.00~0.02	0.00~0.06
Zr(IV)	0.00~0.13	0.00~0.12	0.01~0.12
Ru(III)	0.00~0.07	0.00~0.08	0.00~0.14
Rh(III)	0.00~0.11	0.00~0.11	0.00~0.09
Pd(II)	0.00~0.12	0.00~0.12	0.00~0.13
Ag(I)	0.00~0.13	0.00~0.13	0.00~0.14
Cd(II)	0.00~0.10	0.00~0.12	0.01~0.13
Sn(IV)	0.00~0.22	0.00~0.11	0.02~0.12
Te(IV)	0.00~0.01	0.00~0.01	0.00~0.02
La(III)	0.00~0.14	0.00~0.11	0.02~0.11
Ir(IV)	0.00~0.34	0.00~0.50	0.00~0.53
Pt(IV)	0.00~0.26	0.00~0.47	0.00~0.24
Hg(II)	0.00~0.30	0.00~0.31	0.01~0.31
Pb(II)	0.00~0.13	0.00~0.14	0.00~0.13
Bi(III)	0.00~0.06	0.00~0.06	0.00~0.06
Th(IV)	0.00~0.14	0.00~0.14	0.00~0.12
U(VI)	0.00~0.14	0.00~0.12	0.01~0.12

タングステン(VI), セレン(IV), テルル(IV) は原点近くに強く保持されており, レニウム(VII) がこれらの金属イオンから容易に分離することができると推察される。イリジウム(IV), 白金(IV), 水銀(II) は著しいテーリングを示しているが, レニウム(VII) のスポットには達していない。検討したその他の金属イオンは, 硫酸濃度にほとんど左右されずアルミナに弱いながら吸着性を示して R_f 0.00~0.24 に位置しており, レニウム(VII) との分離は可能と思われる。従って, 本系をレニウム(VII) のカラム分離に応用することを目的として, 以下の検討を行った。

一般に実用分析における試料溶液調製の点から, 金属イオンのカラム分離に供する試料溶液の酸濃度はできれば高いほうが都合がよい。すなわち, ここではメタノール-0.5 M 硫酸 (3:1 v/v) が適当と思われる。しかし, この系ではモリブデンがアルミナ薄層上で原点より若干移動し ($R_f \sim 0.1$), 多量のモリブデンから微量のレニウムをカラム分離する場合にモリブデンの漏れが予想される。従って, 以下ではカラムに負荷する試料溶液をメタノール-0.05 M 硫酸 (3:1 v/v) に調製し, かつ同組成の溶液をレニウムの溶離液に使用した。

次に同溶液系におけるレニウム並びにレニウムのチオシアン酸塩吸光度法⁸⁾で妨害を与える幾つかの金属イオンにつき溶離挙動を調べた。すなわち, 適当量の金属イオンを含むメタノール-0.05 M 硫酸 (3:1 v/v) 溶液 40 ml を 5 g のアルミナカラムに通し, 引き続きメタノール-0.05 M 硫酸 (3:1 v/v) を流して溶離曲線を作成した。レニウム(VII) とモリブデン(VI) の混合物についての結果を Fig. 1 に示す。約 300 μ g 以下のレニウム(VII) は, (86~340) 倍のモリブデン(VI) が共存しても試料溶液の後 15 ml の溶離液を流すことによ

りテーリングもなく完全に回収される。一方, 26.4 mg のモリブデン(VI) は, 40 ml の溶離液を流した付近からわずかながらカラムより流出する。負荷量を 2 倍に増すとモリブデン(VI) は約 25 ml の溶離液でカラムより流出し始めるが, レニウム(VII) のフラクションに混入することはない。

その他の 9 種の金属イオンについては, 単独でカラムに負荷した場合の溶離挙動を調べ, 結果を Table 2 に示した。タングステン(VI) はメタノール-0.05 M 硫酸 (3:1 v/v) 中でタングステン酸の沈殿を生じるため省略した。10 mg までの鉄(III), 銅(II), セレン(IV), 5 mg までのクロム(III), マンガン(II), コバルト(II), ニッケル(II), 亜鉛(II), ウラン(VI) は, 先の薄層クロマトグラフィーにおける挙動と一致してアルミナカラムに吸着し, レニウム(VII) の後方に流出する。従っ

Table 2 Elution of various metals on a 5-g alumina column with methanol-0.05 M H_2SO_4 (3:1 v/v)

Metal, mg	V_B , ml	Metal, mg	V_B , ml
Cr(III), 5	70<	Zn(II), 5	70
Mn(II), 6	30	Cu(II), 5	70<
Fe(III), 5	70	" 10	30
" 10	30	Se(IV), 10	70<
Co(II), 5	50	U(VI), 5	70<
Ni(II), 5	40		

V_B : Breakthrough volume, sample volume (40 ml) not included

Table 3 Separations of rhenium in synthetic mixtures

Separated from	Re (μ g)	
	Taken	Found
None	12.38	12.63 ^{b)}
None	12.38	12.35 ^{b)}
Mo(VI), 21 mg	12.38	12.09 ^{b)}
Mo(VI), 21 mg	12.38	12.04 ^{b)}
Ore mock ^{a)}	12.38	12.21 ^{b)}
Ore mock ^{a)}	12.38	12.45 ^{b)}
	Average	12.30 $\pm$ 0.23
None	154.7	156.4 ^{c)}
None	154.7	155.9 ^{c)}
Cu(II), 2 mg	154.7	154.1 ^{c)}
Fe(III), 2 mg	154.7	155.9 ^{c)}
Se(IV), 5 mg	154.7	153.7 ^{c)}
Mo(VI), 10 mg	154.7	155.6 ^{c)}
Mo(VI), 20 mg	154.7	154.4 ^{c)}
Mo(VI), 40 mg	154.7	154.4 ^{c)}
Ore mock ^{a)}	154.7	154.9 ^{c)}
Ore mock ^{a)}	154.7	154.4 ^{c)}
	Average	155.0 $\pm$ 0.91

a) Mock contained the following elements: 21 mg Mo(VI), 1 mg Se(IV), 1 mg Fe(III), and 1 mg Cu(II); b) Determined by Methylene Blue method⁸⁾; c) Determined by thiocyanate method⁸⁾

Fig. 1 Elution of Re(VII) and Mo(VI)

Column: 5 g alumina (15 mm ϕ $\times$ 30 mm); Eluent: Methanol-0.05 M sulfuric acid (3:1 v/v); Sample: 40 ml {308.4 μ g Re(VII)-26.4 mg Mo(VI), 154.7 μ g Re(VII)-52.8 mg Mo(VI)}

Table 4 Determination of rhenium in molybdenites

Locality	MoS ₂ ^{a)} (%)	Sample taken (mg)	Re added (μg)	Re found (μg)	Re content in original sample (ppm)	Re reported ^{a) b)} (ppm)
Ogashishin	98.1	112.2	0	13.03	116	
		101.3	0	11.13	110	
		103.8	6.19	17.00	104	
		102.3	12.38	23.95	113	
					Average 110.8±5.8 ^{c)}	
Onobe	88.9	104.7	0	18.51	177	
		109.2	0	18.10	166	
		102.9	6.19	23.00	163	
		102.1	12.38	29.05	163	
					Average 167.3±6.8 ^{c)}	
Hinotani	94.9	95.7	0	15.63	163	
		98.3	0	16.30	166	
		104.0	6.19	23.88	170	
		101.1	12.38	29.38	168	
					Average 166.8±3.4 ^{c)}	
Namera	100	103.3	0	11.13	108	
		107.5	0	11.68	109	
		104.7	6.19	17.10	104	
		108.3	12.38	24.18	109	
					Average 107.5±2.4 ^{c)}	

a) See ref. 9); b) Values obtained by neutron activation analysis; c) Standard deviation calculated from the range^{10) 11)}

て、これら9種の金属イオンからレニウム(VII)は容易に分離することができると考えられる。

以上の結果に基づき、2成分系並びに輝水鉛鉱の擬似溶液について実際の分離を行った。この擬似溶液中のモリブデンの量は、約90%の二硫化モリブデンを含む輝水鉛鉱100mgを先に示した操作法によりレニウムを定量する場合に相応する。結果をTable 3に示す。レニウムのチオシアン酸塩法で著しい妨害を与える銅(II)、鉄(III)、モリブデン(VI)とレニウム(VII)の分離は完全で、12μgのレニウム(VII)を2000倍量のモリブデン(VI)から分離することができる。16回の分離におけるレニウム(VII)の回収率は(99.7±1.9)%である。

本分離法をメチレンブルー吸光度法と併用して産地の異なる4個の輝水鉛鉱中のレニウムの定量に応用した。Table 4に示した分析結果は、中性子放射化分析による結果⁹⁾とよく一致している。添加実験を含む各試料の定量の変動係数(範囲より算出)^{10) 11)}は(2.0~5.2)%である。本分離法はアルミナカラムを硫酸-メタノール系で用いるもので、Klofutarら⁴⁾による塩化ナトリウム中性溶液系で用いる方法に比べ多様な試料を取り扱える可能性を持ち、レニウムの簡便な分離法として広範な適用が期待される。

本研究を行うに当たり、種々御指導いただいた本教室の黒田六郎教授、貴重な輝水鉛鉱試料を御提供いただいた金沢大学理学部化学教室の寺田喜久雄教授に深甚の謝意を表す。又、本研究の一部は文部省科学研究助成金によって行ったものであり、記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) J. Korkisch: "Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions", p. 504 (1969), (Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig).
- 2) J. Minzowski, J. Chwastowska, R. Dybczyński: "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", (1982), (Ellis Horwood, Chichester).
- 3) T. Braun, G. Gherisini, Ed.: "Extraction Chromatography", (1975), (Elsevier, Amsterdam).
- 4) C. Klofutar, B. Podobnik, F. Krašovec, V. Štular: *Mikrochim. Acta*, **1969**, 758.
- 5) C. Klofutar, F. Krašovec, A. Kodre: *J. Radioanal. Chem.*, **5**, 3 (1970).
- 6) 永井 斉, 大西 寛: 分化, **21**, 1590 (1972).
- 7) R. Kuroda, K. Oguma, M. Otani: *J. Chromatogr.*, **96**, 223 (1974).
- 8) 寺田喜久雄, 磯原敏子: 分化, **14**, 745 (1965).
- 9) K. Terada, S. Osaki, S. Ishihara, T. Kiba: *Geochem. J.*, **4**, 123 (1971).
- 10) H. L. Harter: *Ann. Math. Statist.*, **30**, 980 (1959).
- 11) G. H. Brown, E. M. Sallee: "Quantitative Chemistry", p. 105 (1963), (Prentice-Hall, Englewood Cliffs).

☆

Chromatographic separation of rhenium in alumina-methanol/sulfuric acid system. Koichi OGUMA (Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, University of Chiba, 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi, Chiba)

The adsorption behavior of a number of metals on alumina was surveyed in a methanol-(0.005~0.5) M H₂SO₄ (3:1 v/v) developing solvent by thin-layer

chromatography. Over the acid concentration range tested, Re(VII) does not favor the alumina phase to any great extent while the most other metals are strongly adsorbed on alumina. These findings allowed to establish a column chromatographic technique for selective separation of rhenium in a methanol-0.05 M H_2SO_4 (3:1 v/v) eluent. The separation technique thus established was applied to molybdenite analysis for rhenium. About 100-mg powdered sample containing ca. 100 ppm rhenium was decomposed with HNO_3 and then evaporated nearly to dryness. The residue was dissolved in NH_4OH and the excess NH_4OH was expelled by evaporation to dryness. The residue was dissolved in 2.5-ml 0.5 M H_2SO_4 and 10-ml water, the insoluble materials filtered off, and the filtrate diluted to exactly 25 ml with water. A 10-ml aliquot of this solution was mixed with 30-ml methanol and the mixture was passed through a column (ϕ 15 mm, bed height 30 mm) containing 5 g of alumina. The

column was then washed with 20 ml of a methanol-0.05 M H_2SO_4 (3:1 v/v) mixture. Rhenium was recovered from the loaded solution and the subsequent washings, and was determined spectrophotometrically with Methylene Blue as a chromogenic reagent. The values obtained from four samples of molybdenite are in good agreement with those obtained by neutron activation analysis. The relative standard deviation ($n=4$; calculated from the range) was between 2.0 and 5.2 %.

(Received Jan. 29, 1983)

Keyword phrases

separation of rhenium by alumina-column chromatography; thin-layer chromatography of rhenium and related metals; spectrophotometric determination of rhenium in molybdenites.

1-(サリチリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン 酸による鋼並びにホウ素含有合金中のホウ素の吸光光度定量

竹内 正邦[®], 武山 主郎*

(1983 年 1 月 20 日受理)

1-(サリチリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸 (アゾメチンHと略記) を用いて鋼及び合金中の (0.01~1.5) % のホウ素を吸光光度定量する方法を検討した。試料を硫酸と過酸化水素で分解後、鉄などの妨害元素は水酸化ナトリウムで沈殿させて分離し、溶液中に残存する他の妨害元素は EDTA でマスキングし、アゾメチンH溶液を加え、pH を 5.3 に調節し 30 分間放置後 415 nm で呈色溶液の吸光度を測定する方法を確立した。ホウ素濃度 (2~30) $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$ の範囲でベールの法則に従う。錯体のモル吸光係数は $8.4 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、ステンレス鋼中 0.015 % 及び合金中 1.40 % のホウ素を含む場合の変動係数は、それぞれ 4.95 % ($n=8$), 1.55 % ($n=8$) であった。

1 緒 言

鉄及び鋼中の 0.1 % 以下のホウ素の定量法として蒸留分離クルクミン吸光光度法が、0.015 % 以下の微量域にはメチレン青抽出吸光光度法が、又 0.5 % 以上のホウ素には中和滴定法が適用¹⁾されている。しかし、金属中の (0.01~1.5) % のホウ素を簡単に定量できる方法はほとんど見当たらない。近時、植物灰²⁾、ガラス材料中³⁾のホウ素の定量に使用されている 1-(サリチリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸(ア

ゾメチンHと略記) による吸光光度法は、操作が簡単で比較的広い濃度範囲に適用できると思われ、金属中のホウ素にもその応用を試みた。鉄その他は水酸化ナトリウムで沈殿分離し、なお溶存する妨害元素は EDTA でマスキングすることにより、従来より短時間内に種々金属中のホウ素を定量することができた。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

吸光度の測定には、島津製作所製 UV-360 型ダブルモノクロメーター自記分光光度計をガラス製 10 mm の

* 東北大学金属材料研究所: 宮城県仙台市片平 2-1-1