α -ニトロソ- β -ナフトールによる微量コバルト のベンゾール抽出-吸光光度定量

川畑 正夫， 望月 平一， 三 崎 剛*

鉄鋼中に含まれた 0.001% 程度の微量コバルトを迅速に定量するため，試料溶液の pH を 2.5~7.2 に調節し，発色試薬として α -ニトロソ- β -ナフトール溶液を加え，生成したコバルト錯塩をベンゾールで抽出した．抽出溶液は濃塩酸，つぎに水酸化ナトリウム溶液 (1*N*) または水酸化ナトリウム溶液 (1*N*) と塩酸ヒドロキシルアミン溶液，つぎに水酸化ナトリウム溶液 (1*N*) で洗浄して過剰の発色試薬と共存元素の妨害を除いたのち，抽出溶液の吸光度を測定してコバルトを定量した．コバルト・ α -ニトロソ- β -ナフトール錯塩ベンゾール溶液の最大吸収は波長 410~415 m μ に存在し，抽出溶媒としてはベンゾールがもっとも優れていた．この方法では Fe=100 mg, Ni=5 mg, Cr=20 mg, Mn=20 mg, Mo=20 mg, Cu=0.5 mg, V=2.5 mg, Ti=5 mg および各種鉍酸類を共存させたが妨害なく，分析所要時間は約 25 分であった．

1 緒 言

近時，原子炉材料中の微量コバルトを迅速に精度よく定量することが必要になった．従来からニトロソナフトール類を用いたコバルトの定量法が報告され，そのうち鉄鋼中 0.05% 以下の微量コバルトを精度よく定量できる β -ニトロソ- α -ナフトール法¹⁾²⁾を検討して，本法がすぐれた方法であることを認めた．ここでは α -ニトロソ- β -ナフトール法³⁾⁴⁾⁵⁾について生物灰中の微量コバルト定量に応用している Saltzman⁵⁾の報告と，抽出溶媒にベンゾールを用いている Peshkova ら⁶⁾の方法にもとづき，これを鉄鋼中の微量コバルトの迅速定量に応用するため基礎的諸条件を検討した．

2 試薬および装置

コバルト標準溶液：金属コバルト 0.1000 g を硝酸 20 ml と水を加え，加熱して溶解したのち水で 1 l にうすめる．この溶液をさらに 100 倍にうすめコバルト 1 γ /ml として用いる．

クエン酸溶液(50%)：特級クエン酸 100 g を水 100 ml に溶解する．

α -ニトロソ- β -ナフトール溶液 (1%)：特級 α -ニトロソ- β -ナフトール 0.5 g に水約 50 ml を加えたのち，水酸化ナトリウム溶液 (1*N*) 5 ml を加えてしばらくかきまぜて溶解したのち水で 500 ml にうすめ，ろ過して使用する．

メチルオレンジアルコール溶液 (0.1%)：メチルオレンジ 0.1 g をアルコール 100 ml に溶解する．

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (5%)：塩酸ヒドロキシルアミン 5 g を水に溶解して 100 ml にする．

抽出溶媒：ベンゾール，酢酸エチル+酢酸ブチル．

光度計：島津 QB-50 型分光光電光度計および島津 DF-III 型ロ光板式光電光度計を使用する．

pH メーター：島津 GU-1 型ガラス電極 pH メーターを使用する．

3 分析操作

試料 0.5~1.0 g をはかりとり王水 (1+1) 20~30 ml を加えて加熱溶解する．冷却後 200 ml のメスフラスコに移して水で標線までうすめる．これより 10 ml を 100 ml の分液ロートにわかちとり，クエン酸 (50%) 2 ml を加え，メチルオレンジアルコール溶液 (0.1%) 1 滴を加えたのちアンモニア水 (1+1) を溶液が赤橙色になるまで滴加する． α -ニトロソ- β -ナフトール溶液(0.1%) 10 ml をかきまぜながら加えて 5 分間放置したのち，ベンゾール 20 ml を加えて 30 秒間振りまぜて静置する．下層をすて分液ロート内を射水して洗ひ下層をすてたのち

(1) 塩酸(12*N*) 5 ml を加えて 30 秒間振りまぜて静置し下層をすてる．分液ロート内は射水して洗ったのち，水酸化ナトリウム溶液(1*N*) 5 ml で 4 回ずつ 30 秒間振とうして洗浄をくりかえす．

(2) 水酸化ナトリウム溶液 (1*N*) 5 ml と塩酸ヒド

* 日本冶金工業(株)川崎製造所：川崎市大師河原

ロキシルアミン溶液 (5%) 2 ml を加えて 30 秒間振りまぜて静置し下層をすてる。つぎに水酸化ナトリウム溶液 (1N) 5 ml で 3 回ずつ 30 秒間振りまぜて洗浄をくりかえす {不銹鋼の場合と試料が 100 mg の場合は水酸化ナトリウム溶液 (1N) の洗浄を 2 回とし、つぎにアンモニア水 (1+4) 5 ml で 2 回ずつ洗浄する}。

上のいずれかの操作で処理したベンゾール溶液は乾燥したろ紙でろ過し、ろ液は 410 m μ の波長で吸光度を求める。使用した試薬類の空試験も同様におこなって補正したのち、あらかじめ作成してある検量線からコバルトを定量する。

4 基礎的条件の検討

4.1 コバルト錯塩の吸光度曲線

コバルト 10 γ をとり 3 の操作で抽出したベンゾール溶液は、水酸化ナトリウム溶液 (1N) 5 ml で 4 回くりかえして洗浄後、乾燥ろ紙でろ過して吸光度を測定し、Fig. 1 の吸光度曲線を得た。

Fig. 1 コバルト錯塩の吸光度曲線

Fig. 1 の結果コバルト・ α -ニトロソ- β -ナフトール錯塩ベンゾール溶液の最大吸収は波長 410~415 m μ に存在した。

以下の実験は光電光度計により、波長 448 m μ に中心を有するフィルターと 20 mm の液そうを用いた。

4.2 コバルト錯塩の抽出曲線

コバルト 10 γ をとり 4.1 と同様な操作においてアンモニア水 (1+4) の添加量を変化して加え、pH を変え

て抽出したのち吸光度を測定した。Fig. 2 に pH と吸光度の関係曲線を示した。

Fig. 2 の結果コバルト錯塩はベンゾールに pH=2.5~7.2 の間で完全に抽出された。

鉄鋼試料では鉄の錯塩生成を少なくするため pH は低いほどよかったので、pH の指示薬としてはメチルオレンジを用いることにした。

Fig. 2 コバルト錯塩の抽出曲線

4.3 発色試薬の必要量と錯塩完成時間

錯塩の完成時間は pH=6.0 以上では発色試薬を加えてから 1 分以内に完成したが、ここではメチルオレンジで pH $\approx$ 4.5 にした時の完成時間をしらべた。

発色試薬の使用量と錯塩完成時間の関係を Table I に示した。

Table I 発色試薬の必要量と錯塩完成時間

発色試薬 溶 (0.1%) (ml)	錯塩生成時間 (分)				空 試 験 吸 光 度
	1	3	5	10	
3	0.124	0.232	0.310	0.342	0.030
5	0.285	0.334	0.348	0.358	0.032
10	0.335	0.348	0.355	0.360	0.034

Table I の結果発色試薬 (0.1%) は 10 ml を用いた場合、添加後 5 分間放置してから抽出すれば実用上差支えないことがわかった。

ここに抽出したコバルト錯塩は非常に安定で約 20 時間を経過しても吸光度は変化しなかった。

4.4 共存イオンの影響と抽出溶液の洗浄

α -ニトロソ- β -ナフトールと錯塩をつくる 元素のう

Table II 洗浄によるコバルト錯塩の吸光度変化

洗 淨 法	吸 光 度		
	Co 10 γ	空試験	差
NaOH (1N) $\times$ 7 回	0.356	0.035	0.321
NaOH (1N) $\times$ 4 回 $\sim$ HCl (1N)	0.375	0.045	0.330
HCl (1N) $\times$ 2 回 $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 4 回 $\sim$ HCl (1N)	0.376	0.045	0.331
HCl (12N) $\times$ 3 回 $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 4 回	0.355	0.035	0.320
[NaOH (1N)+NH ₂ OH $\cdot$ HCl (5%) 5ml] $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 3 回	"	"	"
["] $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 2 回 $\sim$ NH ₂ OH (1+4) $\times$ 2 回	"	"	"
NaOH (1N) $\times$ 2 回 $\sim$ [NaOH (1N)+SnCl ₂ $\cdot$ 2H ₂ O (5%) 1ml] $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 2 回	0.358	"	0.323

ち鉄銅成分と関係のある元素は Co のほか Fe³⁺, Fe²⁺, Cu, V, Ni, Mo, Mn などである。これらの元素の錯塩はベンゾールに抽出されてコバルト定量を妨害するので除去操作をおこなわなければならない。

3 の操作で抽出したコバルト錯塩ベンゾール溶液を、後述する鉄、ニッケル錯塩の除去の際に用いた洗浄溶液で洗浄した場合の吸光度にあたる影響についてしらべた。その結果を Table II に示す。

洗浄に用いた水酸化ナトリウム溶液(1N)、塩酸(1N, 12N) およびアンモニア水(1+4)の使用量はすべて 5ml で以後の実験もこれにしたがった。

Table II の結果、ベンゾールで抽出したコバルト錯塩は水酸化ナトリウム溶液(1N)、塩酸(1N, 12N) での洗浄と第二鉄還元のために加えた塩酸ヒドロキシルアミンおよび塩化第一スズ溶液に対して全く安定なことがわかった。

4.4.1 鉄錯塩の除去 Fe³⁺, Fe²⁺ は錯塩をつくって 3 の条件においてベンゾールにいずれも抽出された。この鉄錯塩は酸性で分解されるといわれるが、1N または 6N の塩酸で洗浄しても分解しにくい。濃塩酸を用いると容易に分解して除くことができた。

Fe²⁺ 錯塩はアルカリ性においてベンゾールに溶解しないので、水酸化ナトリウム溶液(1N) で洗浄すればベンゾール中に溶解抽出された Fe²⁺ 錯塩はすべて除くことができた。したがってベンゾール中に抽出された第二鉄錯塩も第一鉄錯塩に変えると除くことができるはずである。

第二鉄錯塩はアルカリ性で第一鉄錯塩に還元されるといわれるが、水酸化ナトリウム溶液(1N) で洗浄した場合は一部が還元され、鉄量が多くなると不完全であった。そこで水酸化ナトリウム溶液(1N) 5ml で洗浄するとき塩酸ヒドロキシルアミン溶液(5%) 2 $\sim$ 5ml または塩化第一スズ溶液(5%) 1ml を加えて実験した結果、いずれも完全に第一鉄に還元されてベンゾール溶液中から除くことができた。

Table III 鉄錯塩の洗浄による除去
(電解鉄中のコバルト=0.012%)

鉄 (mg)	洗 淨 法	吸 光 度	
		測定値	標準値
50	[NaOH(1N)+NH ₂ OH $\cdot$ HCl (5%) 2ml] $\sim$ NaOH(1N) $\times$ 3 回	0.232	0.233
100	"	0.370	0.417
50	HCl (12N) $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 4 回	0.235	0.233
100	"	0.410	0.417
50	HCl (12N) $\times$ 2 回 $\sim$ NaOH (1N) $\times$ 4 回	0.235	0.233
100	"	0.372	0.417

50 $\sim$ 100 mg の鉄を 3 の操作によって抽出し、鉄錯塩を除くための洗浄操作をおこない Table III の結果を得た。

Table III の結果、濃塩酸で洗浄する場合は鉄 50 mg では 1 回、100 mg では 2 回ずつ洗浄すれば鉄錯塩は完全に除けることがわかった。

鉄 100 mg の時は発色試薬 10ml では不足するようで、この場合は放置時間を長くするか発色試薬の使用量を増してやらなければならない。

4.4.2 ニッケル錯塩の除去 ニッケルは α -ニトロソ- β -ナフトールと錯塩をつくりベンゾールに抽出された。この錯塩は水酸化ナトリウム溶液(1N) の洗浄でほとんど除くことができたが完全ではなく、塩酸で洗浄すれば完全に除くことができた。

ニッケルは発色試薬を消費するので多量に存在するとコバルトの発色が不完全になった。ニッケル量と発色試薬の関係について実験した結果を Table IV に示した。

Table IV ニッケル量と発色試薬の必要量

Ni (mg)	吸 光 度		
	抽出溶液	差	標準値
0	0.035	—	—
1	0.048	0.013	0.013
3	0.072	0.037	0.039
5	0.102	0.065	0.065
10	0.148	0.113	0.130

α -ニトロソ- β -ナフトール溶液(0.1%) 10ml, ニッケル中のコバルト=0.039%

Table IV の結果, α -ニトロソ- β -ナフトール溶液 (0.1%) の使用量を 10 ml にした場合はニッケルの存在量が 10 mg の時は不足する. 5 mg 程度までの存在量ならば完全に発色することがわかった.

4.4.3 不銹鋼抽出溶液の洗浄について 鉄, ニッケル, クロムなどを配合してある 18-8 不銹鋼を 3 の操作によって分解後抽出して種々洗浄操作を試み, 妨害錯塩の除去をおこなった. Table V にその結果を示した.

Table V 不銹鋼抽出溶液の洗浄

試料 (mg)	洗 淨 法	吸 光 度	
		測定値	標準値
50	HCl(1N)×2回~[NaOH(1N)+NH ₂ OH·HCl(5%)2ml]~NaOH(1N)×3回	0.398	0.204
"	[NaOH(1N)+NH ₂ OH·HCl(5%)2ml]~NaOH(1N)×2回~HCl(1N)×2回~NaOH(1N)	0.360	
"	[NaOH(1N)+NH ₂ OH·HCl(5%)2ml]~NaOH(1N)×2回~NH ₄ OH(1+4)×2回	0.206	
100	"	0.370	0.389
50	HCl (12N)~NaOH (1N)×4回	0.204	0.204
100	HCl (12N)×2回~NaOH×4回	0.360	0.389

Table V から抽出溶液は最初濃塩酸で洗浄するのがもっともよく, この操作によって鉄, ニッケル錯塩は容易に分解して除くことができた.

Table III においては [NaOH(1N)+NH₂OH·HCl(5%) 2ml]~NaOH(1N)×3 回の洗浄操作で鉄錯塩の除去は完全であったが, Table V ではいまだ抽出溶液に緑色が残る高い吸光度を示した. これをさらに塩酸(1N), 水酸化ナトリウム溶液 (1N) で洗浄しても緑色を除くことが困難である. しかしアンモニア水(1+4)で洗浄すると容易に除けることがわかった.

以上のすべての洗浄操作を通じてコバルト錯塩は全く安定であった.

4.4.4 その他の共存物質の影響 以上に洗浄操作における問題点をのべたがその他の共存物質の影響について, 3 の操作で抽出したのち洗浄操作を [NaOH(1N)+NH₂OH·HCl (5%) 2ml]~NaOH(1N)×3 回と定めて実験した結果を Table VI に示した.

Table VI の結果 Cu>0.5 mg, V>2.5 mg, クエン酸 (50%)>6 ml がそれぞれ共存する場合には低い結果が得られた. 銅, バナジウムは α -ニトロソ- β -ナフトールと錯塩をつくりやすく, 発色試薬を消費するためコバルトの錯塩形成が不完全になり低い結果が得られる. 発色試薬の使用量を増せば銅, バナジウムの共存許容量は増加することができる. 鉍酸類はすべて影響しないので試料の分解酸には適当なものが使用できた.

Table VI 共存物の影響

元素または共存物質	共存量	吸光度
Co	10 γ	0.355
Co 10 γ +Cr	20 mg	"
" Mn	"	"
" Mo	"	"
" Cu	0.5	0.352
" V	3.0	0.330
" Ti	5.0	0.355
" HCl	2.0 ml	"
" HNO ₃	"	"
" H ₂ SO ₄	"	"
" HClO ₄	"	"
" 王 水	"	"
" クエン酸	50%, 5 ml	"
"	" , 7 "	0.330

4.5 抽出溶媒について

ニトロソナフトールを発色試薬とするコバルトの定量には抽出溶媒として一般に酢酸エステルが用いられてきた^{1)~5)}. α -ニトロソ- β -ナフトールを発色試薬に用いる時, 抽出溶媒に酢酸エチルと酢酸ブチルの混合溶媒を用いて検討した結果, ベンゾールを溶媒に用いた場合にくらべてつぎの点が劣っていた.

- (1) 空試験が非常に高い.
- (2) 水酸化ナトリウム溶液の洗浄で第二鉄錯塩は第一鉄錯塩に変化しても, この錯塩は溶媒によく分離できない.
- (3) 溶媒は濃塩酸で洗浄すると溶解するので使用できない. 希塩酸 (1N) で洗浄するとき第一鉄錯塩の分解に長時間を要した.
- (4) 抽出溶媒は洗浄溶液に対して溶解度がベンゾールよりも大きい. したがって再現性が劣る結果になった.

Fig. 3 コバルト検量線

Table VII 試料分析例

試料名	秤取量 (g)	分液量 (ml)	吸光度	コバルト (%)		試料成分 (%)
				本 法	標準値	
B. C. S. No. 271	1.0	10/200	0.232	0.012	0.012	Mild Steel
"	"	20/200	(0.417† 0.375)	(0.012 0.011)	"	
B. C. S. No. 273	"	10/200	0.350	0.020	0.021	
B. C. S. No. 275	0.5	"	0.490	0.058	0.059	
18-8 不 銹 鋼	1.0	"	0.208	0.011	0.011	Ni=11, Cr=18, Mn=1.1
"	"	20/200	(0.383† 0.370)	(0.011 0.010)	"	
"	0.5	10/200	0.340	0.019	0.019	Ni=11, Cr=18, Mn=1.8
18-8-Nb 不 銹 鋼	1.0	"	0.286	0.015	0.015	Ni=12, Cr=19, Mn=0.3, Nb=0.9
空 試 験	—	—	0.035	—	—	

† 発色試薬添加後 10 分間放置して抽出。

以上の諸点から Peshkova ら⁶⁾ の報告しているベンゾールを溶媒とする方法を検討したが、すべての点で優れていることが認められた。

5 検量線と分析例

コバルト標準溶液の各検量を分液ロートにとり、3 の操作にしたがって抽出したのち吸光度を測定し Fig. 3 の検量線を作成した。

標準試料について分析した結果を Table VII に示した。

(昭和 35 年 6 月，分析化学討論会において講演)

文 献

- 1) L. J. Clark : *Anal. Chem.*, **30**, 1153 (1958).
- 2) 細田 薫，東出秀雄：学振資料，No. 5191(1958).
- 3) R. Vanossi : *Chem. Abst.*, **35**, 5412 (1941).
- 4) L. Waldbauer, N. M. Ward : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 727 (1942).
- 5) B. E. Saltzman : *Anal. Chem.*, **27**, 284 (1955).
- 6) V. M. Peshkova, V. M. Bochkova : *Chem.*

Abst., **52**, 19695 (1958).

☆

Spectrophotometric determination of a micro amount of cobalt with α -nitroso- β -naphthol by extraction with benzene. Masao KAWAHATA, Heiichi MOCHIZUKI and Takeshi MISAKI (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

For a rapid determination of a trace amount of cobalt, a light absorbancy method with solvent extraction has been investigated. α -Nitroso- β -naphthol was used as a coloring agent for cobalt and benzene was used as a solvent for extraction. The extraction of cobalt complex was complete in the pH range 2.5~7.2. Benzene solution of the complex showed the maximum absorption at 410~415 $m\mu$. By washing the extracted solution with conc. HCl and 1N NaOH, or with 1N NaOH containing hydroxylamine and again with 1N NaOH, an excess of the coloring agent and disturbing other complexes were removed.

Determination of 0.001% cobalt in steel by the proposed method could be made within 25 minutes with good reproducibility.

(Received Aug. 11, 1960)

電解臭素による第一鉄イオンの電量滴定法

高橋 武雄，桜井 裕*

第一鉄イオンと臭素との反応は硫酸酸性溶液中におけるよりも、酢酸-酢酸ナトリウム溶液中における方がその反応速度は速く、しかも終点における電位変化も大きいことを知り、電解液の溶液組成を種々かえて検討をおこない、第一鉄イオンの臭素電量滴定法における最適の電解液を求めた。終点指示に電位差滴定法および定電流-電圧滴定法を用いたが、前者は典型的な対数的曲線をえがき、約 0.5V の電位飛躍があった。後者は終点付近で極小値を示すV字形曲線をえがき、終点を求めるに容易であった。1M 酢酸、0.2N 水酸化ナトリウムよりなる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に、臭化カリウムについて 0.1M にした溶液を電解液として使用し、電解電流 10 mA で 0.01 meq. から 0.1 meq. の第一鉄イオンを定量したところ、誤差および標準偏差ともに 1% 前後で滴定することができた。以上の研究は水中微量溶在鉄の連続電量滴定法の基礎的研究としておこなったものである。

* 東京大学生産技術研究所：千葉市弥生町