有機溶剤抽出法によるタングステン、モリブデン およびバナジウムの光度定量法**

天 野 恕*

Hiroshi Amano : Spectrophotometric Determination of Tungsten, Molybdenum and Vanadium by Using Organic Solvent-Extraction Method (Studies on Analytical Methods for Trace Elements in Metals Using Radioactive Isotopes, 8th Report).

Tungsten, molybdenum and vanadium were determined simultaneously by using organic solvent extraction-spectrophotometric method. From the sample solution which contained these three elements, molybdenum and vanadium were first extracted into chloroform layer in the presence of potassium xanthate, molybdenum was determined at 550 m μ , and vanadium at 375 m μ . Then tungsten was extracted by 2 per cent oxine-chloroform solution from the remaining solution after the extraction of molybdenum and vanadium, and was measured at 400 m μ . Although many other elements, such as iron, nickel and etc., disturbed this method, they were removed by using magnetic mercury cathod electrolysis and other method.

(Received September 22, 1959)

I. 結 言

従来、鋼および銑鉄中のタングステンの光度定量法としては硫シアン化カリウム法⁽¹⁾、ハイドロキノン法⁽²⁾およびトルエン-3=4-ジチオール法⁽³⁾が用いられている。モリブデンについては硫シアン化カリウム法⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾、アセチルアセトン法⁽⁸⁾およびジチオール法⁽³⁾が用いられ、バナジ

ウムについては過酸化水素法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、デフェニールアミン法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾および硫シアン化カリウム法⁽¹³⁾が用いられる。その他の金属材料についてもおおむね上記の方法が適用されている。

しかしながら上記の方法では、3種の元素は相互に妨害し合つて正確な定量を妨げる。タングステン、モリブデンおよびバナジウムの3元素のうち二つ以上が共存する場合のおおのの定量法としては、Babko ら⁽¹⁴⁾は硫シアン化カリウム法において、硫シアン化カリウム量と還元剤の種類をかえてモリブデン共存でタングステンを定量している。Jeffrey はジチオール法⁽¹⁵⁾でタングステンの同時定量を、MacKaveney らはモリブデンとバナジウムの共存試料についてそれぞれをアセチルアセトン法⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾で定量を

* 東北大学金属材料研究所

** 放射性同位元素による金属材料中微量成分の分析法の研究(第8報)

- (1) W. Westwood and A. Mayer: *Analyst*, **72**(1947), 464.
- (2) JIS G 1220-1958, 鋼および銑鉄のタングステン分析法, 吸光光度法.
- (3) B. Bagshawe and R. J. Truman: *Analyst*, **72**(1947), 189.
- (4) JIS G 1218-1958, 鋼および銑鉄のモリブデン分析法, 吸光光度法.
- (5) T. R. Cunningham and H. L. Hammer: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**(1931), 106.
- (6) G. M. Poole: *Iron Age*, **148**(1941), 164.
- (7) 須藤: 本誌, **9**(1945), 6.
- (8) J. P. MacKaveney and H. Freiser: *Anal. Chem.*, **29**(1957), 290.

(9) G. Jelep and D. F. Bolz: *ibid*, **23**(1951), 901.

(10) J. P. MacKaveney and H. Freiser: *ibid*, **30**(1958), 526.

(11) JIS G 1221-1958, 鋼および銑鉄中のバナジウム分析法, 吸光光度法.

(12) E. J. Vangham: *J. Iron Steel Inst.*, (1947), 155.

(13) 後藤, 池田: 日化誌, **79**(1958), 152.

(14) A. K. Babko and O. F. Drako: *J. Anal. Chem. USSR*, **12**(1958), 355 (in English).

(15) P. G. Jeffrey: *Analyst*, **81**(1956), 104.

おこなっている。著者はキサントゲン酸カリウム⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾とオキシンをを用いて、これら 3 元素が共存する場合の吸光度法を検討したのでその結果を報告する。

II. 機器 および 試 薬

1. ¹⁸⁵W 追 跡 子 溶 液

米国より輸入した“irradiated unit”の酸化タングステン約 1g を水酸化ナトリウム溶液にとかし、次に過塩素酸を加えて酸性とし、白煙を発生するまで加熱濃縮する。水にて 20 mL にうすめ、沈澱を濾別し温水で数回沈澱する。沈澱を白金坩堝中にうすし徐々に炭化、灰化し、800°以下で約 20 分間加熱する。坩堝中の沈澱を再び水酸化ナトリウム溶液にとかし、上述の操作を 2～3 回くり返す。このようにし精製した酸化タングステン 0.1261 g を正確に秤り取り、1 N 水酸化ナトリウム溶液 5 mL にとかし、水で 100 mL にうすめて、1 mL 中に 1 mg のタングステンを含有標準溶液を調製した。この母液からさらにうすい溶液を製した。

2. 標準溶液

(1) **タングステン標準溶液**：試薬特級のタングステン酸ナトリウム 0.1794 g を水にとかして 100 mL とした。この液液 (1 mL 中にタングステン 1 mg を含有) をうすめて 100 γ , 50 γ , 10 γ /mL の標準溶液を調製した。

(2) **モリブデン標準溶液**：試薬特級のモリブデン酸アンモニウムを磁製するつぼ中で、約 800°で 30 分間加熱する。るつぼ中にのこった酸化モリブデン 0.1500 g を 1 N 水酸化ナトリウム溶液 5 mL にとかし、水で 100 mL にうすめて 1 mL 中モリブデン 1 mg を含む母液を製した。この母液をうすめて、100 γ , 50 γ , 10 γ /mL の標準溶液を製した。

(3) **バナジウム標準溶液**：純度 99.97% の酸化バナジウム(V₂O₅) 0.1785 g をモリブデンの場合と同じく調製して種々の濃度の標準溶液を製した。

3. 試 薬

(1) **オキシソル溶液**：オキシソル 2 g を 100 mL のクロロホルムに溶して製した。

(2) **キサントゲン酸カリウム溶液**：0.5 g のキサントゲン酸カリウムを 100 mL の水に溶かして製した。この溶液は変質しやすいので、使用の都度調製した。

(3) **0.05 M-EDTA 溶液**：EDTA-2 ナトリウム塩 18.5 g を水 1 L にとかして製した。

(4) **醋酸-醋酸ナトリウム緩衝溶液**：27.212 g の醋酸ナトリウム・2 水塩を水にとかして 1 L としたものと 0.2 M 醋酸を種々の比に混合して pH を調節した。

その他用いた試薬はすべて特級品または一級品であつた。

4. 使用機器

放射活性度の測定には 1000 進型 G.M 計数器 (窓厚 1.4 mg/cm²) を使用した。吸光度の測定には日立 EPU-2 型分光光度計を使用した。

III. 実験 および 結果

1. タングステンの抽出および光度定量

¹⁸⁵W を追跡子として用いて数種の方法による抽出率を求めた。

¹⁸⁵W 追跡子標準溶液 5 mL (10 γ W/mL) をとり、酸性を種々に調節したのち全容を 10 mL として抽出をおこなった。有機層をビーカーに移し、有機溶剤を蒸発させたのち残渣は 0.5 N 水酸化アンモニウム溶液 3 mL を 3 回に分けて使用してステンレス製試料測定皿に移し、赤外線ランプで乾燥する。5 mL の ¹⁸⁵W 追跡子標準溶液 (10 γ W/mL) を直接試料皿上で乾燥したものの放射活性度に対する、抽出層の放射活性度の 100 分比を求めて抽出率とした。

Table 1 に示す如く醋酸アミル、アミルアルコール、クロロホルム、四塩化炭素およびキサントゲン酸カリウム-クロロホルム抽出法ではタングステンは抽出されない。抽出剤にヘキソソルを用い、水層に塩化第一錫または亜硫酸ガスを添加した場合は 40～98% が抽出されるが、パラツキが

Table 1 Per cent extraction of W with various organic solvent extraction method. (W amount 50 γ in 10 mL of ad. soln.)

Reagent added	Aqueous phase	Organic phase	Volume ratio of org. phase to aq. phase	Per cent extraction of tungsten	Remark
None	1N～8N HCl	amyl acetate amyl alcohol chloroform carbon tetrachloride	1 : 1 1 : 1 1 : 1 1 : 1	Not extracted	
1mL of 10 per cent SnCl ₂ soln to aq. phase	8N HCl	hexone	1 : 1	40～88	
1mL of sat. SO ₂ soln. to aq. phase	8N HCl	hexone	1 : 1	98	
3mL of 0.5 per cent potassium xanthate soln. to aq. phase.	1N HCl 0.5N HCl 0.1N HCl 0.05N HCl 0.01N HCl	chloroform 〃 〃 〃 〃	1 : 2 〃 〃 〃 〃	Not extracted	
Oxine (2g per 100 mL) to org. phase and 2mL of 0.05 M EDTA soln to aq phase	0.1N HCl adjust pH to 1.0 〃 2.0 〃 3.0 〃 3.4 〃 4.0 〃 5.0	chloroform 〃 〃 〃 〃 〃	1 : 2 〃 〃 〃 〃 〃	Not extracted 87.5 98.9 99.2 99.9 99.9 99.3	In the no addition of EDTA soln., only 30～40 per cent W was extracted.

多く実用性にとぼしい。

水層の pH を 3.0～5.0 に調節して 2% オキシソル-クロロホルム溶液を用いた場合はタングステンは 99.2～99.9% が抽出された。ただしこの場合には EDTA の添加が必要であり、添加しない場合の抽出率は 30～40% であつた。

次にタングステンの 100 γ /mL の標準溶液 1 mL をとり、醋酸-醋酸ナトリウム緩衝液 5 mL を加えて pH を

(16) D. Hall: J. Amer. Chem. Soc., **44**(1922), 1462.

(17) E. Pavelka and A. Laghi: Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **31**(1943), 138.

3.4に調節し、0.05 M-EDTA 溶液 2 mL を加えた後に水で全容を 10 mL とした。この溶液を 2% オキシン-クロ

Fig. 1 Absorption curve for W by using oxine-chloroform extraction. W: 100 γ /10mL, extracted from the soln. at pH 3.4 in the presence of EDTA with 2per cent oxine chloroform soln.

Fig. 2 Calibration curve for W. W: was extracted from 10mL of sample soln., being adjusted to pH 3.4 and adding 2mL of 0.05M EDTA soln., with 5 mL of 2per cent oxine-chloroform soln. twice. The organic phase was diluted to 25 mL by adding chloroform, and measured at 400 m μ .

長ではスリット巾をひらかねば良好な測定値が得られなかつた。

タングステン量と吸光度は 375 m μ から 425 m μ の範囲では直線関係を示した。以上の結果より検量線は 400 m μ における吸光度から作製することとした。Fig. 2に見る如く 0~150 γ W/25 mL クロロホルムの範囲で良好な直線関係を示している。

モリブデン、バナジウムも EDTA 共存で、オキシン-クロロホルム溶液により抽出されるので、3 元素が共存する場合は分離が必要である。

2. モリブデンの抽出および光度定量

前述の如くタングステンはキサントゲン酸カリウム-クロロホルム抽出法では抽出されない。そこでモリブデンをキサントゲン酸カリウム法で抽出してタングステンと分離した後、光度定量を行う方法を検討した。

モリブデン標準溶液(100 γ /mL) 1 mL をとり、0.5% キサントゲン酸カリウム溶液 4 mL を加え、醋酸-醋酸ナトリウム緩衝液 3 mL で pH を調節したのち、水で全容を 10

クロホルム溶液で 2 回抽出したのち、抽出液をクロロホルムで正確に 25mL にうすめたものについて吸収曲線を測定した。対照にはタングステンを含まない溶液を全く同じ操作で処理したものをつた。

Fig. 1 に示す如く 450 m μ 以下に大きな吸収を示しているが、クロロホルムに対して求めた空実験抽出液の吸収曲線もほとんど同じ形を示しているため、450 m μ 以下の波

mL とした。水層の 1/2 容のクロロホルムで抽出し、有機層の吸光度を空実験抽出液を対照として測定し、吸収曲線を求めた。

Fig. 3 Absorption curve for Mo by using potassium xanthate-chloroform extraction. Mo: 100 γ /10 mL, extracte from the soln. at pH 5.4 with 5mL of chloroform.

Fig. 3に示す如く最大吸収は 510 m μ に存在する。抽出の際の水層の pH を 1.4~10.5 に変化させたが、510 m μ における抽出層の吸光度は変化せず、pH 1.5~10.5 の範囲ではモリ

ブデンの抽出率は安定していることを知った。pH を 5.4 に固定して試薬量を 0.5mL から 5.0 mL に変化させた結果は Table 2 に見る如く 4 mL 以上が必要であつた。

¹⁸⁵W 標準溶液の各種量をモリブデン溶液に添加して抽出を行い、タングステンの行動を検討したが、この場合もタングステンは抽出されなかつた。バナジウムは同時に抽出されるが後述する如く最大吸収の位置がモリブデンと異なるのでモリブデン定量の妨害とはならない。

Table 2 Extraction of Mo with potassium xanthate-chloroform extraction method. (Mo amount 100 γ in 10mL of aq. soln.)

Reagent* added	Aqueous phase	Organic phase	Volume ratio of org. phase to aq. phase	Absorbance of org. phase	Remark.
0.5mL to aq. phase	beig	chloroform	1 : 2	0.055	1. Absorbance was measured at 510m μ
1.0 "	adjusted	"	"	0.245	2. Extraction was carried out two times
2.0 "	at	"	"	0.375	
3.0 "	pH	"	"	0.622	
4.0 "	5.4	"	"	0.630	
5.0 "	"	"	"	0.630	

* 0.5 per cent potassium xanthate soln.

Fig. 4 に 510 m μ における吸光度から求めたモリブデンの検量線を示した。0~150 γ Mo/5 mL クロロホルムの範囲で良好な直線関係を示している。

3. バナジウムの抽出および光度定量

オキシン-クロロホルム法によりバナジウムを抽出する時の条件を Table 3の上段に、また pH 5.4 で抽出したオキシン-クロロホルム層の吸収曲線を Fig. 5 の Curve I に示した。吸収曲線は複雑であり、かつタングステンの吸収と一致するのでこの場合は相互分離が必要である。

キサントゲン酸カリウム法ではモリブデンの場合と同じ操作で、水層の pH 2.9~10.2 の範囲でクロロホルム中に抽出される。10 mL の水溶液中に存在する 100 γ のバナジウムを pH 5.4 で抽出した時の吸収曲線を Fig. 5 の Curve II に示した。バナジウムの最大吸収はモリブデンの最大吸収から離れおり相互の測定を妨害しない。

(18) N.A. Talvitie: Anal. Chem., 25(1953), 604.

(19) R.P. Taylor: Ph.D. Thesis, Princeton Univ. (1954).

Fig. 6 に 375 m μ における吸光度から求めたバナジウムの検量線を示した. 0~70 γ V/5 mL クロロホルムの範囲

Fig. 4 Calibration curve for Mo. Mo was extracted from 10mL of sample soln., being adjusted to pH 5.4 and adding 4 mL of 0.5 per cent potassium xanthate soln., with 5mL of chloroform, and measured at 510 m μ .

る抽出最適条件が pH 7.0~9.8⁽²⁰⁾ であるため 10 mg 以上

で良好な直線関係を示している.

4. 妨害イオンの検討

オキシン-クロロホルム法により pH 3.4 でタングステンを抽出するとき同時に抽出されるスズ (4 価), 銅, チタン, ジルコニウム, およびキサントゲン酸カリウム法により pH 5.4 でモリブデン, バナジウムを抽出するとき同時に抽出される鉄, ニッケルの除去法を検討した. また鉄, アルミニウムはオキシン-クロロホルムによ

法を行っている. この方法によつては, 鉄, ニッケル, スズ, 銅, マンガン, コバルトは除けたが, ジルコニウム,

Fig. 6 Calibration curve for V. V was extracted from 10 mL of sample soln., being adjusted to pH 5.4 and adding 4 mL of 0.5 per cent potassium xanthate soln., with 5 mL of chloroform, and measured at 375 m μ .

チタン, アルミニウムは除けなかつた. そこで電解終了後の溶液を水酸化ナトリウム溶液によりアルカリ性として, しばらく煮沸してから濾過したところ, これ等の元素を除くことが出来た.

5. タングステン等含有鋼試料の分析操作

実験の結果より鋼中のタングステン, モリブデンおよびバナジウムの吸光光度法として次の方法を提案する.

(1) 試料の分解: 試料 (1~3 g) をビーカーにとり, 4 N 硫酸 20

mL に溶し, 煮沸しながら 10% 過酸化水素水 10 mL を加えて炭化物その他を完全に分解する. 引き続き煮沸しながら 1% 過マンガン酸カリウム溶液を滴下し少量の二酸化マンガンを生成させる. 再び過酸化水素水を滴下してしばらく煮沸する.

(2) タングステン, モリブデンおよびバナジウ

Table 3 Extraction of V with potassium xanthate-chloroform and oxine-chloroform extraction method. (V amount 50 γ in 10 mL of aq. soln.)

Reagent	Amount of reagent used	Aqueous phase	Organic phase	Volume ratio of org. phase to aq. phase	Absorbance of org. phase	Remark
0.5 per cent potassium xanthate soln.	1 mL	being adjusted	chloroform	1 : 2	0.235	measured at 375 m μ
	2 "	"	"	"	0.321	
	3 "	at pH	"	"	0.421	
	4 "	5.4	"	"	0.422	
	5 "	"	"	"	0.402	
Oxine to org. phase and 0.05M EDTA soln. to aq. phase	Oxine: 2g per 10mL of chloroform EDTA soln. 2mL	adjust pH to 1.0	chloroform	1 : 2	0.002	measured at 550 m μ
		" 2.0	"	"	0.004	
		" 3.0	"	"	0.006	
		" 4.0	"	"	0.105	
		" 5.0	"	"	0.380	
		" 5.5	"	"	0.400	
		" 7.0	"	"	0.402

Fig. 5 Absorption curve for V by using oxine-chloroform and potassium xanthate extraction. V: 100 γ /mL, curve I, extracted from the soln. in the presence of EDTA with 2 per cent oxine chloroform soln. at pH 5.4 curve II, extracted from the soln. at pH 5.4 with 5mL of chloroform.

の量が共存しなければ妨害しないが, これらが大量存在するときの除去法をも検討した.

日本工業規格鉄鋼分析法⁽²⁾によれば, タングステンの分離に際して, 磁気水銀陰極電解

ムと他元素の分離: 過酸化水素の分解を終った試料溶液を磁気水銀陰極電解装置に移して 15 A の電解電流で 20 分間電解する. 10% 硫シアン化アンモニウム溶液による呈色で鉄が認められなくなったら電解をやめ電解液をビーカーに移す. 少量の水で電解槽を洗いビーカー中の電解液に加える. この溶液に 10% 水酸化ナトリウム溶液をリトマス試験紙が青変するまで滴下し, 少量の濾紙パルプを加えてしばらく煮沸した後, 迅速に濾過し, 沈澱は温水でよく洗う. 濾, 洗液を合せ, 硫酸 5 mL を加えて加熱し, 約 10 分間強く白煙を発生させる. 50 mL メスフラスコに移し水で正確にうめる.

(3) タングステン, モリブデンおよびバナジウムの抽出-光度定量: メスフラスコ中の溶液 5 mL を分液ロートにとり 0.5% キサントゲン酸カリウム溶液 4 mL, 醋酸-醋酸ナトリウム緩衝液 1 mL を加えて pH を 5.4 とする. クロロホルム 5 mL を加えてよく振盪し, モリブデンとバナジウムを抽出する. 有機層を測定槽に移し, 510 m μ におけるモリブデン, 375 m μ におけるバナジウムの吸光度を測定し, 検量線からそれぞれの量を求める. 分液ロート

(20) G. H. Morrison and H. Freiser: *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, p. 164, (1957), John Wiley & Sons (New York).

に残った水層の pH を 3.4 として、オキシンの 2% クロロホルム溶液 5 mL を加えて抽出し、クロロホルム層を 25 mL メスフラスコに移す。いま一度抽出を行つてさきの液と合せ、クロロホルムを加えて標線にあわせる。400 m μ における吸光度を測定しタングステン量を検量線からもとめる。

(4) 検量線の作製：検量線はタングステン、モリブデンおよびバナジウムの標準溶液の各量をとつて (3) の操作を実施して作製する。

(5) 合成試料の分析：電解鉄 3g にタングステン、モリブデン、バナジウムの各種量を添加した合成試料について

Table 4 Analytical results for W, Mo and V in synthetic sample.

Composition of sample	W amount (r)		Mo amount (r)		V amount (r)	
	added	found	added	found	added	found
Electrolytic iron 3g and various amounts of W, Mo and V	100	98	100	105	80	77
	100	105	50	46	40	38
	100	104	50	48	80	78
	50	49	100	97	80	77
	50	48	100	93	40	39
	50	53	50	49	40	37

分析法を適用した。Table 4 に見る如く充分満足すべき結果を得た。

IV. 結 言

(1) タングステン、モリブデンおよびバナジウムが共存する場合の各々の元素の有機溶剤抽出 - 光度定量法について検討した。

(2) モリブデンとバナジウムは pH 5.4 でキサントゲン酸カリウム試薬によりクロロホルム中に抽出された。タングステンはこの試薬では抽出されなかつた。

(3) オキシソクロロホルム抽出法ではタングステン、モリブデン、バナジウム全部が EDTA 共存の条件で、pH の低いところで抽出された。

(4) オキシソクロロホルム法で抽出したタングステンの最大吸収は 450 m μ 以下の波長にあり、モリブデン、バナジウムの吸収域もその附近にあるため、相互に妨害しあう。キサントゲン酸カリウム法で抽出したモリブデンとバナジウムの最大吸収は 510 m μ と 375 m μ であるため両者の同時測定が可能であつた。

(5) 鉄その他の元素の妨害は磁気水銀陰極電解法と沈澱法を併用して除去した。

(9) 実験の結果よりほぼ等しい量で共存するモリブデン、バナジウム、及びタングステンを複雑な操作をまじえず、単一の溶媒を使用して連続抽出し 3 元素の同時定量を行う方法を考案した。この方法を合成試料に適用して満足すべき結果を得た。

終りに著者は本実験を御指導賜つた東北大学金属材料研究所、後藤秀弘教授に深謝する。