電熱材中のコバルトおよび鉄の光度定量法*

柿田 八千代** 並木 美智子**

Yachiyo Kakita and Michiko Namiki: Photometric Determination of Iron and Cobalt in Electrical Heating Alloys. (Studies on Extraction and Determination of Metal Salts with Methyl Isobutyl Ketone, IX). After dissolving iron-chromium electrical heating alloy sample, most amount of Fe and Cr was separated from the solution by extracting it with methyl isobutyl ketone and then the residual ferric iron in the aqueous phase was reduced to ferrous iron with SnCl_2 . Co thiocyanate was extracted with methyl isobutyl ketone and the amount of Co was determined by measuring its absorbancy without any influence of small amount of Fe. In the case of nickel-chromium electrical heating alloy, most amount of Cr was volatilized by heating the sample solution to fumes of HClO_4 . Then, Co and Fe thiocyanates were extracted with methyl isobutyl ketone and simultaneous determination of both elements was carried out photometrically. By this method, 0.5~0.001% of Co was easily determined. Samples containing over 0.01% of Co and Fe less than a half amount of Co are suitable for simultaneous determination of Co and Fe by this method.

(Received April 19, 1961)

I. 緒 言

鉄鋼中の微量の Co の定量は種々の方法が報告されているがニトロソ R 塩吸光度法^{(1)~(9)}が普通に用いられる。この方法は、Fe などを分離せずに比較的簡易に行われ、迅速法として便利であるが Ni を多量に含む試料ではやや難点がある。その他 2-ニトロソ-1-ナフトール酢酸エチル-酢酸ブチル抽出法⁽¹⁰⁾や同じ試薬を用いてベンゼン抽出⁽¹¹⁾を行なう方法も鉄鋼中の微量 Co の定量法に鋭敏な方法として報告されている。著者らはさきに鉄鋼中の微量の

Co をチオシアン酸塩として光度定量⁽¹²⁾することを報告し、また金属ニッケル中の Co および Fe の同時定量⁽¹³⁾を報告した。これらの方法を鉄クロム電熱材およびニッケルクロム電熱材に応用し満足すべき結果を得たので報告する。なおこの方法は JIS 委員会に提出し、JIS に採用されることになった。

II. 鉄クロム電熱材中の Co の定量

鉄クロム電熱材中の Co の定量はすでに報告した鉄鋼中の Co の定量法⁽¹²⁾に準じて実験を行なった。

1. Co の定量について

すでに報告したように⁽¹²⁾ Co のチオシアン酸塩の可視部の最大吸収は、波長 625~635 m μ にあり、測定には 630 m μ が適当である。Co の定量条件については HCl 濃度 1N 以下、 NH_4SCN 濃度 3 M 以上が適当であるので HCl 濃度 0.5 N、 NH_4SCN 濃度 4 M とした。鉄クロム中の Co の定量は HCl 溶液からメチルイソブチルケトンにより Fe および Cr の大部分を除去したのち Co を定量するのであるが、残留する少量の Fe の影響を除くために還元剤が必要で SnCl_2 が適当で⁽¹²⁾あることもすでにのべた。これにしたが

** 東北大学金属材料研究所

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表；メチルイソブチルケトンによる金属塩の抽出および定量の研究（第 9 報）；第 8 報：日化誌に投稿中

- (1) A. J. Hall, R. S. Young: Anal. Chem., **22**(1950), 297.
- (2) F. W. Haywood: A. A. R. Wood, J. Soc. Chem., Ind., **62**(1943), 37.
- (3) 神森, 向江勝: 学振 19 委 2682.
- (4) 佐藤: 学振 19 委 2779.
- (5) 細田, 東出: 学振 19 委 4709.
- (6) 塚田, 大井: 学振 19 委 4837.
- (7) 水池, 飯田: 学振 19 委 5074, 5192.
- (8) 針間矢, 井上: 学振 19 委 5193.
- (9) 若松: 学振 19 委 5194.
- (10) 細田, 東出: 学振 19 委 5191.
- (11) R. C. Rooney: Metallurgia, **58**(1958), 205.

(12) 後藤, 柿田, 並木: 本誌, **25**(1961), 178.

(13) 後藤, 柿田, 並木: 本誌, **25**(1961), 181.

い SnCl_2 を用いることとしたがこの時残った少量のクロム酸も還元されるので都合がよい。その他の共存元素の影響についてもすでにのべたように Ti, Nb, W, Mo などがチオシアン酸塩として抽出される。W, Mo は普通このような試料には含有されず、もし不純物として微量含まれていても Co の定量条件では影響しない。Ti は含有されることが多いので除去しなければならず鉄鋼試料に用いたと同様⁽¹²⁾に NH_4OH でアルカリ性にして分離する。この操作によりもし Nb が存在したとしても同時に分離される。

2. 鉄クロム電熱材の分析方法

(1) 試薬および装置

試 薬

コバルト標準液：純粋な金属コバルトを精秤し、少量の HNO_3 に溶解し、水で一定量にうすめ 1 mg/mL の溶液をつくり原液とし、これを正確に水でうすめて使用する。

NH_4SCN 溶液：8 M 水溶液

HCl ：10 N

その他 HNO_3 , HClO_4 , SnCl_2 , メチルイソブチルケトン：化学用 1 級品

装 置

日立分光光度計 EPU-2 A 型

1 cm 液槽

その他 100 mL 分液ロートなど

(2) 検量線

Co 標準液を Co 0~300 μ の間で種々の量を取り、水を加えて約 3~4 mL としたのち 10N HCl 0.5 mL, 8M NH_4SCN 溶液 5 mL 水を加えて 10 mL とする。 SnCl_2 2 g を固体のまま加え、ふりまぜて溶解したのち、メチルイソブチルケトン 10 mL をビューレットより加え、約 30 秒間はげしくふりまぜ静置し、二液層に分離後メチルイソブチルケトン層を取り、630 m μ の波長で吸光度を測定し、Co 量と吸光度との関係図表をつくる。

(3) 分析操作

試料 0.01~2 g をはかりとり HCl (1+1) 10~20 mL および HNO_3 3~10 mL に溶解し、これに HClO_4 3~10 mL を加えてさらに加熱して白煙を発生させる。引きつづき加熱して Cr を十分に酸化する。乾固する必要はない。これに HNO_3 0.5~1 mL を加えたのち 6N HCl 10~30 mL を少量ずつ用いて手早く分液ロートに洗いうつす。これに直ちにメチルイソブチルケトンを用いた酸の量と同量を加えて手早く約 30 秒間ふりまぜ、二液層に分離後、直ちに下層の酸溶液を別の分液ロートにうつし再び同量のメチルイソブチルケトンで同様に抽出する。下層の酸溶液をビーカーにとり液量が 10 mL 以上のときは蒸発して 10 mL 以下とする。これに水 10~30 mL 程度を加えてうすめ、アンモニア水を過剰に加えてアルカリ性とする。

沈澱を濾紙で濾過し、水で数回洗浄する。濾液を約 5 mL に蒸発濃縮したのち、10N HCl 0.5 mL を加え、分液ロートにうつし、8M NH_4SCN 溶液 5 mL を少量ずつ用いてビ

ーカーを洗い分液ロートにうつす。 SnCl_2 2 g を固体のまま加えふりまぜて溶解したのちメチルイソブチルケトン 10 mL を加え、検量線のときと同様に抽出測定する。

なお試薬のみを用いて同様に処理して空実験を行い、吸光度を補正する。検量線より Co 量を求める。

(4) 分析結果

本法を用いて合成試料により Co を定量した結果を Table 1 に示す。

Table 1 Analytical results of synthetic samples.

Fe, Cr and other metals taken (g)	Co added (μ g)	Blank	Absorbance Co complex extract against blank	Co found (μ g)
Fe 0.200	55	0.074	0.244	54
Cr 0.090	〃	〃	0.246	55
〃 〃	110	0.074	0.490	110
〃 〃	〃	〃	0.488	109
Fe 0.200	55	0.076	0.243	54
〃 0.090	〃	〃	0.241	54
〃 0.0017	〃	〃	〃	〃
〃 〃	110	0.076	0.487	109
〃 〃	〃	〃	0.482	108

Table 1 に示すようにいずれもよい結果を得た。なお空実験値が比較的大きいのは使用した電解鉄に Co が含まれているためである。Co を添加せずに定量した値を空実験値としてさしひいた。以上のように合成試料で満足出来る結果を得たので実際の試料に用いて分析した結果を Table 2 に示す。

III. ニッケルクロム電熱材中の Co および Fe の定量

ニッケルクロム電熱材中の Co および Fe の定量はすでに報告した金属ニッケル中の微量 Co および Fe の光度定量法⁽¹³⁾に準じて実験を行なった。

1. Co および Fe の定量について

Co の定量条件については鉄クロム中でのべたと同様である。Fe の定量⁽¹³⁾についてはすでに報告したように Fe は Fe^{3+} の状態でチオシアン酸塩として赤色を呈し有機溶剤に抽出され Co 定量におけると全く同様の条件で抽出され定量出来る。

Fig. 1 に示すように Fe^{3+} のチオシアン酸塩のメチルイソブチルケトン抽出液の最大吸収は 510 m μ 附近にあり、Co の最大吸収を示す 630 m μ にはわずかながら吸収を示すので、Co の吸収の殆んどない 520 m μ を Fe の吸収測定に用いる。

メチルイソブチルケトン溶液における Fe^{3+} のチオシアン酸塩の安定性については酸溶液中より非常に安定となり、約 1 時間は全く吸光度を減少せずその後の褪色もきわめてわずか⁽¹³⁾である。このように Fe^{3+} のチオシアン酸塩は Co と同様に Fe の定量に用いることが出来る。

Ni は Co および Fe の抽出に影響をあたえないが Cr³⁺ はきわめてわずかながらチオシアン酸塩として抽出される

10 mL をビュレットより加え約 30 秒間ふりまぜ静置して二液層に分離後メチルイソブチルケトン層をとり、520

Table 2 Analytical results of iron-chromium electrical heating alloy samples.

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Absorbance against blank	Co (%)	Nitroso-R salt method Co (%)
Sample 1	1.0000	1/10	0.084	0.036	0.035
	〃	〃	0.086	0.038	
	〃	〃	0.082	0.035	
Sample 2	1.0000	1/10	0.076	0.034	0.030
	〃	〃	0.086	0.038	
	〃	〃	0.084	0.036	
Sample 3	1.0000	1/10	0.039	0.017	0.017
	〃	〃	0.042	0.018	
	〃	〃	0.042	0.018	
Sample 4	1.0019	1/10	0.055	0.024	0.023
	〃	〃	0.062	0.027	
	〃	〃	0.062	0.027	
Sample 5	0.1990	1/10	0.338	0.75	
	〃	〃	0.340	0.76	
	〃	〃	0.343	0.76	
Sample 6	0.2021	1/10	0.320	0.70	
	〃	〃	0.330	0.72	
	〃	〃	0.330	0.72	

Fig.1 Absorption curve of Co and Fe thiocyanate.

傾向があるので Cr が多いとき、すなわち試料採取量が多いときは大部分除去する必要がある。

2. ニッケルクロム電熱材の分析方法

(1) 試薬および装置

試薬 コバルト標準液、NH₄SCN 溶液、HCl、HNO₃、HClO₄、SnCl₂、メチルイソブチルケトンなど、鉄クロム電熱材のときと同様である。

鉄標準液；電解鉄を精秤し、HNO₃ に溶解して Fe³⁺ とし水でうすめ 0.1 mg/mL の溶液をつくり原液とし、水で正確にうすめて使用する。

装置 鉄クロム電熱材のときと同様。

(2) 検量線

(i) Fe の検量線

鉄標準液を Fe 0~25 γ の間で種々の量を取り、水を加えて約 3~4 mL としたのち、10N HCl 0.5 mL、8M NH₄SCN 5 mL、水を加えて 10 mL とする。メチルイソブチルケトン

mμ および 630 mμ の波長でそれぞれ吸光度を測定し、520 mμ および 630 mμ における検量線をつくる。520 mμ のものは鉄の定量に使い、630 mμ のものは Co の吸収の補正に用いる。

(ii) Co の検量線 (SnCl₂ を添加しないもの)

Co 標準液を Co 0~250 γ の間で種々の量を取り、水を加えて 3~4 mL とし、10N HCl 0.5 mL、8M NH₄SCN 5 mL、水を加えて 10 mL とする。メチルイソブチルケトン 10 mL を加え約 30 秒間ふりまぜ二液層に分離後メチルイソブチルケトン層をとり 630 mμ の波長で吸光度をそれぞれ測定し、Co 量と吸光度との関係図表をつくり検量線とする。これは Fe との同時定量に用いる。

(iii) Co の検量線 (SnCl₂ を添加するもの)

鉄クロム電熱材の Co の検量線と全く同様にしてつくる。

(3) 分析操作

(i) Co, Fe の同時定量法 (Co 0.01% 以上、Fe は Co 1/2 以下)

試料 0.1~1 g を王水 20 mL に溶解し、水でうすめたのち、100 mL をメスフラスコに移し、水を加えて 100 mL とする。これより 10 mL をピペットでビーカーにとりこれに HClO₄ 5~10 mL を加え、加熱蒸発して濃厚な白煙を発生させる。次に HCl を少量ずつ加えて加熱し、大部分の Cr を揮散させる。加熱をつづけてほとんど乾固する。残渣に 10N HCl 0.5 mL を加え、溶解する。これを水 4.5 mL を少量ずつ用いて分液ロートに洗いうつす。8M NH₄SCN 5 mL を加え混合したのちメチルイソブチルケトン 10 mL を加え、約 30 秒間ふりまぜて静置し、二液層に分離したのち、上層のメチルイソブチルケトン層をとり 630 mμ および 520 mμ の波長でそれぞれ吸光度を測定する。520 mμ

では Co の影響なく Fe の吸収を測定出来るから 520 m μ の Fe の検量線から Fe の量を求める。次にこの量の Fe の 630 m μ における吸光度を 630 m μ において測定した吸光度よりさしひき Co の吸光度とする。これより Co の検量線 (SnCl₂ を添加しないもの) から Co 量を求める。試料採取量 0.3 g 以下の場合には Cr の揮散を行わなくともよい。

(ii) Co のみの定量法

(a) Co 0.01% 以上の場合 試料 0.1~1g を王水 20mL に溶解し、水でうすめた後、100 mL メスフラスコにうつし、水で 100 mL とする。これより 10mL をビーカーにとりこれに HClO₄ 5~10 mL を加え、加熱蒸発して濃厚な白煙を発生させる。次に HCl を少量ずつ加えて加熱し、大

減する。下層をビーカーにとり蒸発し、HNO₃ および HClO₄ のそれぞれ 1~2 mL を加え、加熱して有機物を分解し乾

Table 3 Analytical results of synthetic samples.

Fe, Cr taken (g)	Fe added (μ g)	Co added (μ g)	Absorbance		Fe found (μ g)	Co found (μ g)
			520 m μ	630 m μ		
{ Ni 0.080 Cr 0.020	7.0 〃	129.5 〃	0.251 0.249	0.442 〃	7.1 〃	131.0 〃
〃	15.0 〃	64.8 〃	0.532 0.510	0.262 0.264	15.3 15.2	62.0 62.5
〃	20.0 〃	104.3 〃	0.719 0.700	0.709 0.710	20.7 20.2	195.2 197.0

Table 4 Analytical results of nickel-chromium electrical heating alloy samples (Co solution added).

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Co added		Absorbance		Fe found (%)	Co found (%)
			(μ g)	(%)	520 m μ	630 m μ		
Sample 1 { Co 0.022% Fe 0.11%	0.1225	1/10	129.5	1.057	0.449	0.474	0.105	1.078
	〃	〃	〃	〃	0.439	0.466	0.103	1.061
	〃	〃	〃	〃	0.483	0.474	0.113	1.072
〃	0.1125	1/10	51.8	0.423	0.443	0.223	0.104	0.429
	〃	〃	〃	〃	0.433	0.212	0.101	0.408
	〃	〃	〃	〃	0.450	0.216	0.105	0.416

部分の Cr を揮散させる。残渣を 10 N HCl 0.5 mL に溶解する。これを水 4.5 mL を少量ずつ用いて分液ロートにうつし、8M NH₄SCN 5 mL を加え、次に SnCl₂ 2 g を固体のまま加えふりまぜて溶解する。メチルイソブチルケトン 10 mL を加え、約 30 秒間ふりまぜ、静置して二液層に分離したのちメチルイソブチルケトン層をとり、630 m μ の波長で吸光度を測定し、検量線 (SnCl₂ を添加したもの) より Co 量を求める。試料採取量 0.3 g 以下の場合には Cr の揮散を行わなくともよい。

(b) Co 0.01% 以下の場合 試料 0.3~1 g をとり王水 10~30 mL に溶解し、蒸発乾涸する。残渣に 10 N HCl 約 3 mL を加えて溶解し、水 22 mL を少量ずつ用いて分液ロートに洗いうつす。8 M NH₄SCN 25 mL を加え全量 50 mL とする。これをメチルイソブチルケトン 50 mL と約 30 秒間ふりまぜ、静置して二液層に分離した後、下層の水溶液はする。メチルイソブチルケトン層を小ビーカーに移し、分液ロートはメチルイソブチルケトン 1~2 mL で洗って加える。これを蒸発し、HNO₃ および HClO₄ のそれぞれ 2~3 mL を加え、加熱して有機物を分解し乾涸する。

残渣を 10N HCl 0.5 mL に弱く加熱して溶解し、水 4.5 mL を少量ずつ用いて分液ロートにうつす。8 M NH₄SCN 5 mL を加え、SnCl₂ 2 g を固体のまま加え、ふりまぜて溶解する。メチルイソブチルケトン 10 mL を加え、約 30 秒間ふりまぜて抽出し、メチルイソブチルケトン層をとり 630 m μ の波長で測定する。なお Fe の含量が比較的多く、はじめの抽出するとき、濃赤色を呈するときは次のようにする。はじめの抽出液の蒸発残渣を 8N HCl 10 mL を少量ずつ用いて分液ロートにうつし、メチルイソブチルケトン 10 mL を加え、約 30 秒間ふりまぜたのち、二液層に分離さ

涸する。以下同様にして再び Co を抽出して測定する。

(4) 分析結果

Co と Fe の同時定量を合成試料を用いて行なつた結果を Table 3 に示す。Table 3 に示すように満足出来る結果を得た。なお添加した Ni, Cr 中の Fe, Co はあらかじめ同様にして抽出除去したものを用いた。次に同時定量を行なうのに Co と Fe の割合の適当な試料が得られなかつたので Co を適当に添加して Co と Fe の同時定量を行なつた。試料中に存在する Fe の量にしたがい試料採取量が少いため Cr の揮散は行わなかつた。結果を Table 4 に示す。Table 4 に示すように、Fe は試料中の含量に一致し、Co は試料中の Co と添加した Co の含量に一致し、満足な結果を得た。次に Co のみの定量を行なつた結果を Table 5 に示す。

Table 5 Analytical results of nickel-chromium electrical heating alloy samples.

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Absorbance against blank	Co (%)	Remark
Sample 1	3.0608	1/10	0.155	0.022	Cr was volatilized
			0.155	0.022	
			0.145	0.022	
			0.146	0.022	
Sample 2	0.2000	1/10	0.245	0.54	Cr was not volatilized
			0.245	0.54	
			0.305	0.54	
			0.302	0.53	

Table 5 に示すように満足出来る結果を得た。なおニトロソ R 塩による方法は Ni が多量存在すると低値を示す傾向がある。

終りに本実験について終始御懇切な御指導を賜つた後藤秀弘先生に厚く感謝致します。