トリブチールフォスフェート抽出による金属ニッケル
中のセリウムおよびマンガンの光度定量*

福 家 好太良** 中 村 勲**

Yoshitaro Fuke and Isao Nakamura: Photometric Determination of Ce and Mn in Metallic Nickel by TBP Extraction. An examination was conducted of the conditions needed for the photometric determination by extracting and isolating Ce and Mn contained in metallic nickel by use of TBP (Tri-N-butyl-phosphate).

Ce in metallic nickel could be completely extracted and isolated by repeating the process of extraction and isolation twice by using TBP from the 8N HNO₃ solution containing 5 mL, 2 M NaBrO₃ solution and 10 mL HClO₄.

By back-extracting this extraction phase by the 8N HNO₃ solution containing 3% H₂O₂, the photometric determination of Ce could be successfully carried out at 320 mμ by the AgNO₃-K₂S₂O₈ method, while, similarly, the photometric determination of Mn could be undertaken at 530 mμ from the residual extraction solution by the AgNO₃-(NH₄)₂S₂O₈ method.

The range of determination of Ce by this method was 0.01~0.30%, and such coexisting elements as Fe and Si, in metallic nickel were not generally seen to exert any influence.

(Received September 11, 1964)

I. 緒 言

ニッケル板の溶接は一般に不活性ガス溶接で行なわれているが、溶着金属の凝固過程において結晶粒界に高温割れが発生しやすい。これに対する防止方法の一つとしてニッケル線中にセリウムの添加が試みられ、著者らはニッケル溶接に関する研究のなかでニッケル線中の微量セリウムの定量が必要となつた。

従来から鉄鋼および鋳鉄中のセリウムの定量法についてはメチレン青法^{(1)~(3)}、オキシ法⁽⁴⁾、弗化物分離法⁽⁵⁾⁽⁶⁾、などが報告されている。しかしこれらをそのまま金属ニッケルに適用するのは共存元素も異なるので適当ではなく、またセリウムの光度測定には操作の簡単な紫外吸収法を採用した関係上、試料中に含まれるマンガンの妨害も考慮して抽出剤の検討を行なつた。

セリウムは TBP により中性で飽和硝酸アンモニウム溶液から抽出される⁽⁷⁾ことに着目し種々実験を行なつた結果、過塩素酸と臭素酸ナトリウム溶液を含む硝酸 7~10 N の範囲でセリウムのみを抽出し、過酸化水素水を含む硝酸溶液で TBP 相からセリウムをストリッピングした後 320 mμ で光度定量する方法を考案した。一方マンガンについては TBP によりセリウムと完全に分離できるので抽出残渣液から硝酸銀一過硫酸アンモニウム法⁽⁸⁾によつて光度定量

することができる。以上の操作は迅速法としては好適と思われるので報告する。

II. 基 礎 実 験

1. 試 薬 お よ び 装 置

(1) 主 な 試 薬

セリウム標準溶液：硝酸セリウム（特級）3 g を少量の水および硝酸に溶解して 1 L とし、0.5 N の硝酸溶液とした。セリウムの標定は硫酸酸性で硝酸銀一過硫酸カリウムで酸化後、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定し、この溶液を 10 倍にうすめて用いた。（0.099 mgCe/mL）

マンガン標準溶液：電解マンガン（99.9%）を精秤して硝酸（1+1）に溶解し、水でうすめて 1 L とした。（1 mgMn/mL）

金属ニッケル：99.999% 粉末を用いた。

硝酸銀溶液：硝酸銀 0.08 g を秤り、水 500 mL に溶解する。

TBP：和光純薬工業 K K 製品（化学用）を 0.2 N 硝酸、0.2 N 水酸化ナトリウムおよび水で順次 2 回ずつ洗浄したのち真空蒸留した。沸点 118°~123°C（0.1 mmHg）の分留部分をとつて用いた。

鉄標準溶液：純鉄（99.95%）を 1 g 精秤して硝酸（1+1）に溶解し水でうすめて 1 L とした。（1 mgFe/mL）

硝酸、過塩素酸をはじめ他の試薬はすべて一級品を使用した。

(2) 装 置

日立分光光度計 EPU-2 A 型。液槽 10 mm 石英製とガラス製を用いた。

（8）後藤、柿田、鈴木、共著：“金属材料の光度定量法” p.149, (1956), (丸善)。

** 特殊電機株式会社研究所 (Engineering Lab., Tokushu Denkyoku Co., Ltd., Amagasaki)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 後藤、武山、須藤：学振 19 委, (1958), 5088.

(2) 後藤、武山、須藤：本誌, 23 (1959), 270.

(3) 後藤、柿田：日化誌, 79 (1958), 1524.

(4) W. Westwood and A. Mayer: Analyst, 73 (1948), 275.

(5) 後藤、武山、須藤：本誌, 23 (1959), 267.

(6) 太田、堀：本誌, 25 (1961), 317.

(7) 日本分析学会編：分離分析上, p.135, (1959) (共立)。

2. 実験操作

各種硝酸濃度の溶液にセリウム標準溶液(0.099 mg/mL)とマンガン標準溶液(1 mg/mL)をそれぞれ加え、TBP 30 mLで5 min 間振盪後静置して下層の水相を別の分液ロートに移し、再び20 mLのTBPで抽出をくり返す。

水相に過塩酸5 mLを加え濃縮して白煙を発生させたのち、水でうすめて適宜分取して硝酸銀-過硫酸アンモニウム法を適用してマンガンの吸光度を測定する。

つぎにさきに抽出した両方のTBP相を集めて過酸化水素水を含む8 N硝酸溶液で1 min 間振盪してセリウムをストリップする。この操作を2回くり返してセリウム溶液に硫酸(1+1) 5 mLを加え硫酸白煙を発生させたのち、硝酸銀-過硫酸カリウム法によりセリウムの吸光度を測定し、過酸化水素水で還元後再び吸光度を測定しこれを空試験値として差し引く。

3. セリウム抽出と硝酸濃度

セリウム0.99 mgをとり、上記操作により実験して基礎条件を検討し好適条件を定めた。実際試料を溶解する場合硝酸を使用できると好都合でもあるのでまづ硝酸溶液からの抽出を試みたが、1~10 Nの範囲においてはそのほとんどが抽出されなかつた。つぎに2 Mの臭素酸ナトリウム溶

Table 1 Extraction from HNO_3 solution including 5 mL of 2 M NaBrO_3 solution.

HNO_3 (N)	Absorbance (-Log T)	Found Ce (mg)	Error Ce (mg)
3	—	—	—
6	0.368 0.369	0.92 0.92	-0.07 -0.07
8	0.367 0.373	0.92 0.93	-0.07 -0.06
10	0.382 0.383	0.95 0.96	-0.04 -0.03

Two times extraction by TBP 30 mL and 20 mL. Duration of shaking is 1 min.

Table 2 Extraction from HNO_3 solution adding HClO_4 .

HNO_3 (N)	HClO_4 5 mL added		HClO_4 10 mL added		HClO_4 15 mL added	
	Found Ce (mg)	Error Ce (mg)	Found Ce (mg)	Error Ce (mg)	Found Ce (mg)	Error Ce (mg)
3	0.41	-0.58	0.44	-0.55	0.49	-0.50
4	0.49	-0.50	0.51	-0.48	0.87	-0.12
5	0.73	-0.26	0.96	-0.03	0.96	-0.03
6	0.92	-0.07	0.99	± 0	0.99	± 0
7	0.99	± 0	0.98	-0.01	0.98	-0.01
8	0.99	± 0	1.00	-0.01	0.99	± 0
9	0.98	-0.01	0.99	± 0	0.99	± 0
10	0.99	± 0	0.99	± 0	0.98	-0.01

The extraction was done two times from 40 mL of various HNO_3 solution including 5 mL of 2 M NaBrO_3 solution. Total volume 60 mL. Shaking time 1 min.

液5 mLを含む硝酸溶液からの抽出を行なつた。その結果をTable 1に示す。

表示のごとく硝酸濃度が高くなるにしたがつてセリウムの抽出率も順次高くなり、10 Nにおいては約97%も抽出がなされていることからみて、さらに濃度を高くすることにより抽出は完全に行なわれるであろうと考えられる。

4. 過塩素酸添加量とセリウム抽出量の関係

Table 1のごとく抽出量は硝酸濃度にはほぼ比例するが、実際操作において硝酸濃度を10 N以上にするには困難を伴うので、つぎに過塩素酸の添加を試みた。その結果をTable 2に示す。

表示のように過塩素酸を添加した場合、5 mLでは硝酸濃度は7 N以上で、10 mLおよび15 mLでは硝酸濃度は6 N以上で抽出は完全であつた。

5. 抽出回数と抽出量の関係

つぎにセリウム1.98 mgをとりTable 2と同様に操作して抽出回数と抽出量について調べた。その結果をTable 3に示す。

以上の実験によりセリウムを完全に抽出するにはTBP 30 mLと20 mLの2回で抽出をくり返す必要がある。

6. 検量線の作成

(1) セリウム

セリウム標準溶液(0.099 mgCe/mL)0~30 mLを各々分液ロートにとり、これを硝酸の8 N 40 mL溶液とし、2 M臭素酸ナトリウム溶液5 mLと過塩素酸10 mLを加える。

つぎにTBP 30 mLを加えて1 min 間振盪して静置する。下層の水相を別の分液ロートに移し、硝酸洗浄溶液(2 M臭素酸ナトリウム溶液50 mL/硝酸8 N溶液1 L)で2~3回洗浄する。TBP相は分液ロートに残して、分液した水相を再び20 mLのTBPで抽出をくり返し、両方のTBPを集めてこれに過酸化水素水(30%) 3 mLを含む8 N硝酸溶液15 mLを加え、1 min 間振盪してセリウムをストリップさせ硝酸洗浄溶液(過酸化水素水(30%) 50 mL/硝酸(2+100) 1 L)で洗浄する。この操作を2回くり返したうへ、溶液をビーカーに移して硫酸(1+1) 5 mLを加えて硫酸白煙を

発生させる。冷却後水で約80 mLにうすめてから、硝酸銀溶液1 mLを加え加熱しながら過硫酸カリウム0.3 gを

加えて 5 min 間煮沸しセリウムを酸化する。これを室温に冷却後 100 mL メスフラスコに移し入れ、水でうすめて混

約 50 mL として硝酸(1+3) 10 mL, 硝酸銀溶液 (0.5%) 10 mL, 過硫酸アンモニウム溶液(20%) 10 mLを加え 1 min 間

Table 3 Relation between time and volume of extraction.

Total volume	First extraction found Ce(mg)	Error Ce(mg)	Second extraction found Ce(mg)	Found total Ce(mg)	Error Ce(mg)
60	1.84	-0.14	0.13	1.97	-0.01
60	1.88	-0.10	0.10	1.98	± 0
60	1.88	-0.10	0.10	1.98	± 0
60	1.90	-0.08	0.08	1.98	± 0

Ce 1.98 mg, 8 N Solution including 5 mL of 2 M NaBrO₃ Solution and 10 mL HClO₄.

First extraction used 30 mL of TBP and second extraction 20 mL of TBP.

和後、液槽に石英製を用いて 320 mμにおける吸光度を測定する。つぎに過酸化水素水(3%)でうすおした細いガラス棒で液槽をかきまぜてセリウムを還元後再び吸光度を測定して、これを空試験値として差し引き検量線を作成した。これを Fig.1 に示す。

Fig.1 Working curve.

(2) マンガン

マンガン標準溶液 (1 mg/mL) 0~10 mL を各々分液ロータリとり、これを硝酸 8 N 溶液で 40 mL とし、以下セリウムの場合と同様に操作して TBP で抽出を行なったのち、

Fig.2 Working curve.

水相を濃縮して過塩素酸の白煙を発生させ冷却後水で正確に 250 mL にうすめてその 25 mL を分取する。つぎに水で

煮沸して発色させ冷却後、100 mL メスフラスコに移し入れ水で 100 mL として混和後 530 mμにおける吸光度を測定して検量線を作成した。これを Fig.2 に示す。

7. 金属イオンの影響

試料中に含まれる各種金属イオンにセリウム 0.99 mg を加え、セリウムの検量線を作成した場合と同様の操作を行なつてその影響を調べた。これらの結果をとりまとめて Table 4 に示す。この結果金属ニッケル中にセリウムと共存しているケイ素、鉄、マンガンなどはセリウムの定量には何ら妨害は示さなかつた。

Table 4 Effect of metallic ion.

Metal added (mg)	Absorbance (-Log T)	Found Ce (mg)	Error Ce (mg)
Ni 1000	0.389 0.389	0.99 0.99	± 0 ± 0
Si 4.8	0.390 0.392	0.99 1.00	± 0 + 0.01
Fe 5.0	(0.390 0.387	0.99 0.98	± 0 - 0.01
10	(0.386 0.392	0.98 1.00	- 0.01 + 0.01
Mn 1.00	0.388	0.99	± 0
2.00	0.387	0.99	± 0
5.00	0.386	0.98	- 0.01
10.00	0.394	1.00	+ 0.01

Ce added 0.99 mg.

Table 5 Determination of Mn.

Mn added (mg)	Absorbance (-Log T)	Found Mn (mg)	Error Mn (mg)
1.00	0.043 0.045	1.00 1.01	± 0 + 0.01
2.00	0.084 0.080	2.01 1.99	+ 0.01 - 0.01
5.00	0.204 0.200	5.02 5.00	+ 0.02 ± 0
10.00	0.405 0.396	10.04 9.98	+ 0.04 - 0.02

8. マンガンの定量

上記実験で操作したセリウムの抽出残液からマンガンの

検量線を作成した場合と同様の操作を行なつて（吸光度測定には対称液として試料溶液の一部を用いて補正した）マンガンを定量し、その結果を **Table 5** に示す。

この結果から同一試料により抽出相からセリウムを、また抽出残液からはマンガンをそれぞれ光度定量することができた。

III. 実 験 試 料 に 対 す る 分 析 操 作 お よ び 結 果

以上の実験から実験試料の分析操作をつぎのごとく決定した。

1. 操 作

試料 1g を 200 mL ビーカに秤取し、硝酸 (2+1) 20 mL を加えて加熱分解し冷却後、2 M 臭素酸ナトリウム溶液 5 mL と過塩素酸 10 mL を加えて分液ロートに移し入れ、硝酸洗浄液 (2 M 臭素酸ナトリウム溶液 100 mL/硝酸 (2+1) 100 mL) で洗浄し全量を約 50 mL とする。つぎに TBP 30 mL を加え II-6(1) における検量線作成の操作に準じセリウムを抽出分離して光度定量する。一方抽出残液は濃縮して過塩素酸の白煙を発出させたのち、水でうすめて（ケイ素の存在を認めたならば分別する）以下硝酸銀—過硫酸アンモニウム法を適用して II-6(2) における検量線作成の操作に準じてマンガンを光度定量する。このとき対称液としては同じ試料溶液を用いて補正する。

2. 分 析 結 果

既知成分試料に一定量のセリウム標準溶液 (0.099 mgCe/mL) を添加してセリウムとマンガンをそれぞれ定量し、その再現性を検討した結果 **Table 6** のごとく良好であつた。

IV. 結 言

(1) TBP により 金属ニッケル中のセリウムとマンガン

を抽出分離し、それぞれ光度定量するための諸条件を決定し、これにより金属ニッケル中のセリウムとマンガンの迅速

Table 6 Application to unknown samples.

Sample No (%)	Ce added (%)	Ce found (%)	Mn found (%)
A Mn 0.110 Si 0.08 Fe 0.12 Ni bal	0.050 0.099 0.198	0.051 0.100 0.201	0.110 0.113 0.110
B Mn 0.232 Si 0.14 Fe 0.22 Ni bal	0.050 0.099 0.198	0.052 0.098 0.200	0.235 0.231 0.227
C Mn 0.441 Si 0.23 Fe 0.35 Ni bal	0.099 0.198 0.297	0.102 0.199 0.295	0.435 0.443 0.440

速光度定量法を確立した。

(2) セリウムは 2 M 臭素酸ナトリウム溶液 5 mL と過塩素酸 5~10 mL を含む 硝酸 7~10 N の範囲で TBP により 2 回抽出をくり返すことにより完全に抽出できた。

(3) マンガンは TBP では抽出されないのでセリウム抽出残液から光度定量することができた。

(4) 通常金属ニッケル中に含まれる金属イオンはセリウムおよびマンガンの抽出分離定量には影響はなかつた。

(5) 本法による金属ニッケル中のセリウムの定量範囲は 0.01~0.30% で、セリウムを沈澱分離する必要はなく、分析に要する時間も極めて短かい。また操作も簡単でしかも同一試料によりマンガンも光度定量できるので迅速法としては便利である。

終りに本研究の発表を許可された会社上司の方々に深謝し、また実験に協力された広瀬雅一君に感謝します。