

技術報告

UDC 543.422 : 669.73 : 669.14

ニトロソ R 塩抽出吸光光度法による鉄鋼中微量 コバルトの定量*

猪 熊 康 夫**・遠 藤 丈**

Spectrophotometric Determination of trace amount of Cobalt in Iron and Steel by Extraction with Nitroso-R Salt

Yasuo INOKUMA and Jyo ENDO

Synopsis:

In order to determine the trace amount of Co in iron and steel, the formation of the chelate of nitroso-R salt and Co [Co-NRS] and the extraction of this chelate into a chloroform solution with amines were studied.

Co-NRS chelate was formed at pH 5-7 in the presence of sodium citrate and extracted quantitatively into a chloroform solution by adding tri-n-octylamine [TOA]. The absorbance of Co-NRS chelate in TOA-chloroform solution should be measured at a wave length of approximate 550 nm to avoid the reagent blank. NRS chelates of other elements could be decomposed completely by adding H_2SO_4 into a color developing solution and under this condition the fourteen elements coexisted in iron and steel did not interfere in the determination of Co.

The coefficients of variation as the reproducibilities of this method were 1.2% and 2.1% for 0.23% and 0.03% in Co content respectively and the analytical results of the standard samples agreed well with their corresponding certified values. Because of the simplicity of the analytical procedures, the present method was suitable for the routine analysis.

1. 緒 言

最近、原子力用材料として、コバルト含有率が 0.1% 以下のステンレス鋼及びニッケル基合金の重要性が高まりつつある。この微量コバルトの定量を対象として、2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法が JIS 法¹⁾に採用されている。その他に、2-ニトロソ-5-ジメチルアミノフェノールとコバルトのキレート²⁾を 1, 2 ジクロルエタンで抽出する方法が報告³⁾されている。

前述の JIS 法では、他元素の錯体が同時に抽出されるため、抽出後有機相を数回塩酸と水酸化ナトリウム溶液で洗浄を行う必要があり、そのため操作が煩雑になっている。

一方、コバルト-ニトロソ R 塩 (Co-NRS) キレートを有機溶媒中に選択的に抽出できるならば、有色元素の影響除去と同時に作業能率の向上も期待できる。ニトロソ R 塩 (NRS : 1-ニトロソ-2-オキシ-3, 6-ナフタリン

ジスルホン酸ナトリウム) は中性溶液 (pH 6~8) においてエノール化し、試薬 3 分子がコバルト 1 原子と反応して $Co[R(NO)O]_3^{6-}$ の組成を有するキレートを形成し、その解離定数は 7×10^{-36} である⁴⁾⁵⁾。また、NRS は pH 2.5 以下ではコバルトとキレートを形成しないが、いつたん生成した Co-NRS キレートは安定であり、溶液を強酸性としても分解されない⁴⁾⁵⁾。鉄、ニッケル及び銅なども NRS と着色したキレートを生成するが、これらのキレートは溶液を強酸性化することにより分解できる⁶⁾。したがって、Co-NRS キレートなどを生成させた後、溶液を強酸性にして他のキレートを分解させてから抽出を行えば、Co-NRS キレートの選択的な抽出が可能である。

J. ADAM と R. PRIBIL は長鎖アミンを用いて金属キレートを抽出する一連の研究の中で⁷⁾⁸⁾⁹⁾、Co-NRS キレートをトリオクチルメチルアンモニウムクロライド-クロロホルム溶液で抽出を行つている⁹⁾。

* 昭和 53 年 4 月 24 日受付 (Received April 24, 1978)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

そこで筆者らも Co-NRS キレート抽出するために種々のアミンについて検討を行い、トリ-n-オクチルアミン-クロロホルム (TOA-クロロホルム) 溶液で抽出が可能であることを確認したので、このアミンを使用してコバルトを定量するニトロソR塩抽出吸光光度法について検討を行った結果、共存元素の影響もなく微量のコバルトを精度よく定量できる方法を確立し得たので、この実験経緯と定量結果について以下に述べる。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

- (1) 硫酸 (1+1)
- (2) 混酸 (硫酸 3, リン酸 3, 水 4)
- (3) 過酸化水素水
- (4) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- (5) くえん酸ナトリウム溶液 くえん酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 198g を水に溶解して全量を 1 l とする。
- (6) ニトロソR塩 (NRS) 溶液 (0.2 w/v%)
- (7) 脱コバルト鉄溶液 純鉄 1.000 g を塩酸で加熱分解した後、過酸化水素水で酸化し、塩酸で酸濃度を調整する。メチルイソブチルケトン (MIBK) で鉄を抽出した後、塩酸 (10+6) で有機相を 2 回洗浄して付着してきたコバルトを除去する。次に水で鉄を水相に逆抽出する。この操作を 2 回繰り返す。水相に混入してきた MIBK は硝酸を添加して加熱分解した後、硫酸を加えて白煙処理して冷却する。この溶液をメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。

(8) トリ-n-オクチルアミン (TOA)-クロロホルム溶液 TOA 5 ml をクロロホルム 95 ml と混合する。

(9) 標準コバルト溶液 金属コバルト (99.9% 以上) 0.500 g をビーカー (200 ml) に正確にはかり取り、塩酸 20 ml を加えて加熱分解する。冷却後、メスフラスコ (500 ml) に移し入れ、水で標線までうすめる。この溶液 1 ml は 1 mg のコバルトを含む。この溶液を標準原液とし、必要に応じてうすめて使用する。

2.2 装置

- (1) 光度計：日立-パーキンエルマー製 139 型分光光度計
- (2) pH メーター：堀場製作所製 M-4 型
- (3) シェーカー：常盤製 TS 型

3. 定量操作

第 4 章に示す検討結果により、確立した定量方法を以下に示す。

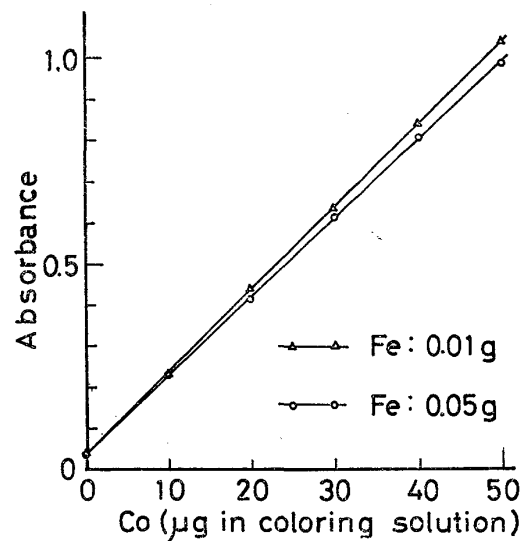


Fig. 1. Calibration Curve.

3.1 試料はかり取り量

試料は、コバルト含有率 0.1% 以下の場合には 0.500 g, 0.1% 以上 0.5% 未満のときは 0.100 g をはかり取る。

3.2 操作

(1) 試料をビーカー (200 ml) にはかり取り、混酸 [2.1(2)] 20 ml を加えて加熱分解した後、過酸化水素水 3 ml を加えて鉄などを酸化する。引き続き加熱して過剰の過酸化水素を除去する¹⁾。冷却後、少量の水を加えて 100 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめる²⁾。

(2) この溶液 10 ml をビーカー (200 ml) に正確に分取し、くえん酸ナトリウム溶液 [2.1(5)] 10 ml を加えた後、液量を水にて約 80 ml とする。次に、水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) を使用して溶液の pH を 6.5 ± 0.5 に調節する³⁾。この溶液に NRS 溶液 (0.2 w/v%) 10 ml を加え、70°C 以上の湯浴中で約 30 分間加温した後、硫酸 (1+1) 5 ml を加え⁴⁾、さらに 1 分間加温して冷却する。

(3) この溶液を分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、TOA-クロロホルム溶液 [2.1(8)] 10 ml を正確に加え約 30 秒間激しく振り混ぜた後、完全に 2 層に分解するまで静置する。

- 1) クロムまたはタングステンなどの炭化物を含む場合は、引き続き加熱して硫酸白煙を発生させる。また混酸により分解困難な試料は、あらかじめ王水で完全に分解後、混酸を加えて白煙を発生させる。
- 2) 多量の黒鉛又は二酸化けい素の沈殿を認めた場合は、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温硫酸 (1+100) で洗浄する。ろ液及び洗液を冷却後、メスフラスコに合わせる。
- 3) pH を上げ過ぎたときは硫酸 (1+1) を用いて調節する。
- 4) 加温中、溶液を時々かき混ぜるのがよい。また、硫酸を加えた後も溶液をよくかき混ぜる。
- 5) コバルト含有率が低く、吸光度が小さいときは 2 cm セルを用いてもよい。

Table 1. Extraction of Co-NRS chelate by amines.

| Amines | Molecular formula | Absorbance |
|------------------------|---|------------|
| Tri-n-octyl amine | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2]_3\text{N}$ | 0.402 |
| Di-n-octyl amine | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]\text{NH}$ | 0.324 |
| N-octyl amine | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]\text{NH}_2$ | 0.022 |
| Tri-ethanol amine | $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3\text{N}$ | 0.006 |
| Cyclohexyl amine | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ | 0.018 |
| Tri-methylene di-amine | $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 0.003 |
| Tri-n-butyl amine | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ | 0.318 |

(4) 下層の有機相を乾燥ろ紙(5種A, 9 cm)を用いてろ過し、ろ液の一部を光度計の吸収セル(1 cm)⁵⁾に取り、波長 550 nm 付近の吸光度を測定する。

(5) 3.3 で作成した検量線に、3.2(4) で得た吸光度をそり入してコバルト含有率を求める。

3.3 検量線の作成

分析試料のコバルト含有率に準じ、脱コバルト鉄溶液[2.1(7)] 5 ml 又は 1 ml をビーカー(200 ml)に分取した後、コバルト 0~50 μg 相当量を標準コバルト溶液で段階的に加える。以下、3.2(2)~(4) の手順に従って操作して吸光度を測定し、吸光度とコバルト量との関係を探り検量線とする。Fig. 1 に検量線の一例を示す。

4. 実験結果と考察

4.1 各種アミンによる Co-NRS キレート抽出

Table 1 に示す比較的入手の容易な7種のアミンのクロロホルム溶液による Co-NRS キレートの抽出について検討を行った。実験はコバルト 20 μg とくえん酸ナトリウム溶液[2.1(5)] 10 ml を加えた後、pH を 7.5 に調節し、次に NRS 溶液(0.2 w/v%) 25 ml を添加してから 60 分間放置して呈色させた。これに各アミン(5 v/v%) -クロロホルム溶液 10 ml を添加して Co-NRS キレートを抽出し、有機相を乾燥ろ紙でろ過した後、1 cm の角セルを用いて 550 nm 付近における吸光度を測定した。

Table 1 に示したように、比較的高い吸光度が得られたのは、トリ-n-オクチルアミン、ジ-n-オクチルアミン及びトリ-n-ブチルアミンの3種であるが、このなかでもトリ-n-オクチルアミンを用いた場合に最も高い吸光度が得られたので、アミンとしてこれを用いることにした。上記三者以外のアミンは水に対する溶解度が大きいので、吸光度が低くなったものと考えられる。

4.2 吸収曲線

TOA-クロロホルム溶液中での Co-NRS キレートの吸光度は、Fig. 2 に示したように、500 nm より短波長において急激に高値を示した(曲線①)。ブランク値(曲線②)も同じ傾向を示したので、これは試薬による

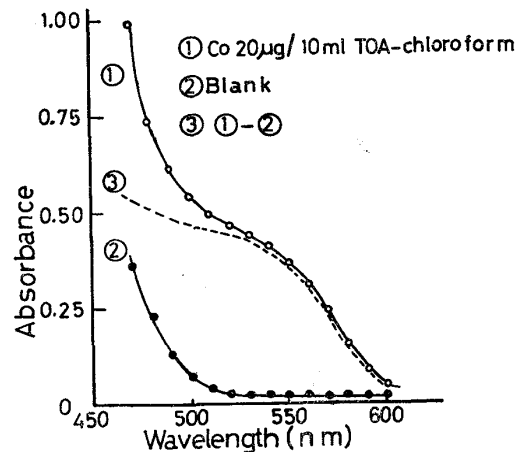


Fig. 2. Absorption curve of Co-NRS chelate.

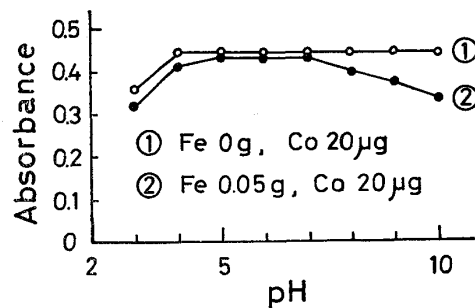


Fig. 3. Effect of pH value just before the color development.

吸収であることがわかった。J. ADAM と R. PRIBIL はブランク溶液を対象として測定したとき、500 nm で最大吸収が得られると報告しているが⁹⁾、500 nm では試薬による吸収がかなり大きいことが認められたので、本法では、この影響のない 550 nm で吸光度を測定することにした。

4.3 呈色時の pH の影響

Co-NRS キレート生成時の pH の影響について検討を行った。Fig. 3 に示したように、鉄が 0.05g 共存した場合には、pH 5~7 で吸光度はほぼ一定の値を示したが、pH 5 未満及び pH 7 以上で減少する傾向が認められた。一方、鉄不含のときは pH 4 未満で吸光度は減少したが、それ以上では一定の値を示した。鉄が 0.05 g

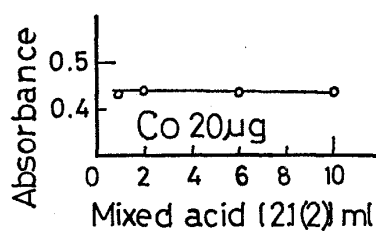


Fig. 4. Effect of mixed acid on the color development.

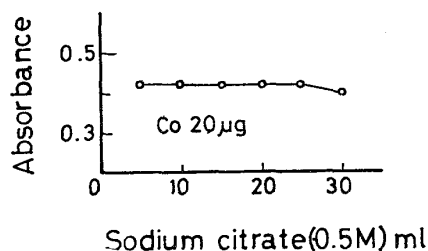


Fig. 5. Effect of sodium citrate on the color development.

共存したとき、鉄不含の場合よりもわずかに低い吸光度を示したのは、Fig. 10 に示すように、鉄の共存による影響のためである。以上の結果により、定量操作 3・2 (2) における NRS 溶液添加直前の pH は、 6.5 ± 0.5 に調節することにした。

4.4 分解酸の影響

試料の分解は JIS 法⁷⁾で採用されている硫酸とりん酸の混酸で行うことにした。したがって、Co-NRS キレート生成時の混酸濃度の影響を知るため、Fig. 4 に示す検討を行った。この実験により、混酸の添加量は 10 ml、すなわち試料分解時、100 ml の共存でも Co-NRS キレートの生成には影響しないことを確認した。

4.5 くえん酸ナトリウムの影響

Co-NRS キレート生成時、鉄イオンの加水分解を防止するため添加するくえん酸ナトリウムの量について調査した。実験結果は、Fig. 5 に示したように、吸光度はくえん酸ナトリウム溶液を 30 ml 添加したときわずかに低下する程度であり、特に大きな影響は認められなかったため、10 ml 添加することにした。

4.6 呈色時の加熱時間の影響

常温で呈色を行えば一定の吸光度を得るまでに長時間を要するため、加熱呈色を行うことにした。加熱は 70~75°C に調節した湯浴中で行った。Fig. 6 に示したように、70~75°C の湯浴中では、約 30 分間の浸漬で一定の吸光度の得られることがわかったため、呈色は 70~75°C の湯浴中で 30 分間加熱して行うことにした。

4.7 NRS 添加量の影響

呈色操作における NRS 溶液の添加量を知るため、

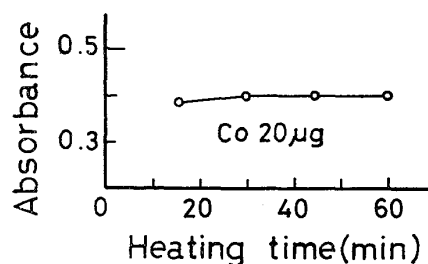


Fig. 6. Effect of heating time at 70~75°C on the color development.

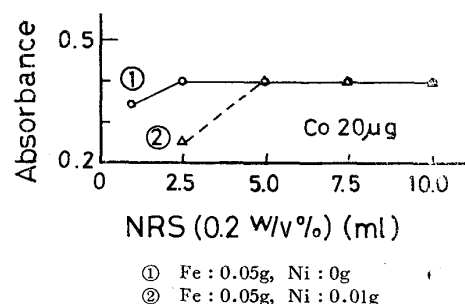


Fig. 7. Effect of the concentration of NRS on the color development.

Fig. 7 に示した検討を行った。鉄 0.05 g 共存の場合は、NRS 溶液 (0.2 w/v%) を 2.5 ml 以上添加することにより、吸光度は一定値を示すことがわかった。一方、鉄 0.05 g にニッケルを 0.01 g 共存させた溶液では、NRS 溶液 (0.2 w/v%) を 5.0 ml 以上添加してはじめて一定の吸光度が得られた。この両者の差は、NRS がニッケルのキレート生成のために消費され、その結果として Co-NRS キレートが完全に生成されなかつたものと考えられる。以上の結果から、NRS 溶液 (0.2 w/v%) は 10 ml 添加するようにした。

4.8 他元素の NRS キレートの分解

NRS は鉄及びニッケルなど他の元素ともキレートを生成するため、溶液を強酸性としてこれらのキレートを分解する必要がある。そこで、これらのキレートを分解するため、添加する酸として硝酸、塩酸及び硫酸を選び、また他元素の一例として鉄について検討を行った。

添加した酸はいずれも 6N の溶液を用いたが、検討結果は、Fig. 8 に示したように、鉄の NRS キレートの分解はいずれの酸でも可能であつた。しかし硝酸を使用した場合、Co-NRS キレートは全く抽出されなかつた。また塩酸を使用したときは、その添加量の増加とともに Co-NRS キレートの抽出率が低下する傾向が認められ、18 ml の添加で Co-NRS キレートはほとんど抽出されなくなつた。一方、硫酸を使用した場合、その添加量が 18 ml でも Co-NRS キレートは定量的に抽出されるため、吸光度は一定値を示した。以上の結果より、硫酸

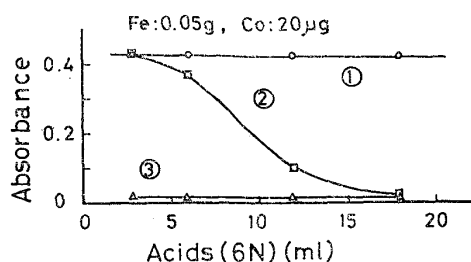
① H₂SO₄, ② HCL, ③ HNO₃

Fig. 8. Effect of the concentration of acids on decomposition of NRS-chelate of other elements.

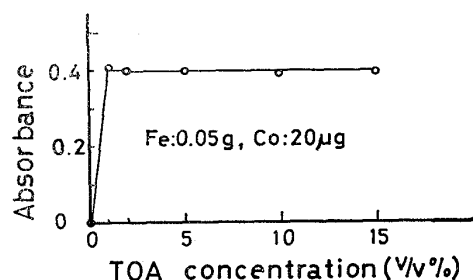


Fig. 9. Effect of TOA concentration in chloroform on the extraction of Co-NRS chelate.

(1+1) 5 ml を添加してその他の元素のキレート分解することにした。

4.9 他元素の NRS キレート分解時の加温時間

コバルト以外の元素の NRS キレートを分解するのに必要な加温時間について調べた結果、硫酸 (1+1) 5 ml の添加と同時に分解されていることがわかったので、硫酸 (1+1) 5 ml 添加後、70°C 以上の湯浴中で1分間加温するようにした。

4.10 TOA 濃度の影響

Co-NRS キレートは、Table 1 に示したように、TOA-クロロホルム溶液にはよく抽出される。そこでクロロホルム中の TOA 濃度について検討を行った。結果は、Fig. 9 に示したように、Co-NRS キレートは TOA (1 v/v%) -クロロホルム溶液でも定量的に抽出されることがわかったが、今回は TOA (5 v/v%) -クロロホルム溶液を 10 ml 使用することにした。なお、Fig. 9 に示したように、クロロホルム単独では Co-NRS キレートは全く抽出されなかった。

4.11 抽出振とう時間

Co-NRS キレートを TOA-クロロホルム溶液で抽出するときの振とう時間について検討を行った。その結果、15秒以上の振とうで一定の吸光度の得られることがわかったので、今回は 30 秒間振とうすることにした。

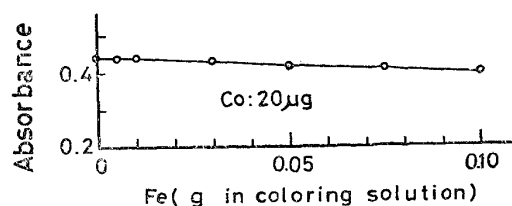


Fig. 10. Effect of Fe concentration on the formation of Co-NRS chelate.

Table 2. Effect of co-existent elements.

| Fe | Co-existent element | | Co (µg) | | Difference (µg) |
|-------------------|---------------------|-----|---------|-------|-----------------|
| | Element | mg | Taken | Found | |
| 0.05 g | — | — | 20.0 | 20.0 | — |
| | Ni ²⁺ | 10 | 〃 | 21.0 | +1.0 |
| | | 5 | 〃 | 20.5 | +0.5 |
| | | 1 | 〃 | 19.5 | -0.5 |
| | Cr ³⁺ | 10 | 〃 | 20.7 | +0.7 |
| | | 5 | 〃 | 19.7 | -0.3 |
| | | 1 | 〃 | 19.5 | -0.5 |
| | Cr ⁶⁺ * | 5 | 〃 | 16.0 | -4.0 |
| | | 1 | 〃 | 19.6 | -0.4 |
| | W | 10 | 〃 | 20.0 | 0 |
| | | 5 | 〃 | 19.6 | -0.4 |
| | Mn | 1 | 〃 | 19.6 | -0.4 |
| | | 0.5 | 〃 | 19.9 | -0.1 |
| | Cu | 1 | 〃 | 19.6 | -0.4 |
| | | 0.5 | 〃 | 20.6 | +0.6 |
| | Sm | 1 | 〃 | 19.4 | -0.6 |
| 0.5 | | 〃 | 19.8 | -0.2 | |
| V | 2.5 | 〃 | 20.0 | 0 | |
| | 1 | 〃 | 20.4 | +0.4 | |
| Ti | 1 | 〃 | 20.2 | +0.2 | |
| Mo | 2.5 | 〃 | 20.8 | +0.8 | |
| Al | 0.5 | 〃 | 19.4 | -0.6 | |
| Mg | 0.5 | 〃 | 20.2 | +0.2 | |
| Ca ^{**} | 0.5 | 〃 | 19.6 | -0.4 | |
| Pb ^{***} | 0.5 | 〃 | 19.4 | -0.6 | |
| Zn | 0.5 | 〃 | 19.4 | -0.6 | |

* Added as K₂Cr₂O₇ solution** Added as CaCl₂ solution*** Added as Pb(NO₃)₂ solution

4.12 鉄量の影響

Fig. 1 及び Fig. 3 に示したように、鉄の共存により吸光度の低下が認められたので、呈色時に共存する鉄量について検討を行った。その結果を Fig. 10 に示す。

Table 3. Reproducibility

n=12

| Sample | JSS 157-1 | JSS 651-1 |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| Kinds of steel | Low alloy steel | Stainless steel |
| Element (%) | Si 0.32, Mn 0.47, Nb 0.044 | Cr 18.65, Ni 8.86, Mn 1.78 |
| Certified value (%) | 0.03 | 0.23 |
| \bar{x} (%) | 0.029 | 0.227 |
| R (%) | 0.002 | 0.009 |
| σ (%) | 0.0006 | 0.0027 |
| C. V. (%) | 2.1 | 1.2 |

Table 4. Analytical results of standard samples.

| Sample | Certified value (%) | Founded (%) | Difference (%) | Remarks (%) |
|-----------|---------------------|-------------|----------------|-------------------------------|
| JSS 156-1 | 0.008 | 0.008 | 0 | } Mn 0.45, Sn 0.26, Cr 0.040 |
| // | // | 0.008 | 0 | |
| JSS 157-1 | 0.03 | 0.030 | 0 | } Mn 0.47, Zr 0.16, Nb 0.044 |
| // | // | 0.031 | +0.001 | |
| JSS 606-1 | 0.21 | 0.23 | +0.02 | } Cr 3.89, V 1.01, W 18.09 |
| JSS 158-1 | 0.30 | 0.29 | -0.01 | |
| // | // | 0.30 | 0 | } Mn 0.47, Ti 0.10, Cu 0.16 |
| NBS 55e | 0.007 | 0.006 | -0.001 | |
| // | // | 0.006 | -0.001 | } Ni 0.038, Cr 0.006 |
| NBS 339 | 0.096 | 0.092 | -0.004 | |
| NBS 101e | 0.18 | 0.18 | 0 | } Ni 8.89, Cr 17.42, Se 0.247 |
| BCS 260/2 | 0.009 | 0.008 | -0.001 | |
| // | // | 0.009 | 0 | } pure iron |

鉄量の増加と共に吸光度はわずかに低下していくことが認められた。したがって、呈色溶液中の鉄量は一定にする必要があるため、定量操作における3・3の検量線の作成は、分析試料中のコバルト含有率に準じて脱コバルト鉄溶液 [2・1(7)] の添加量を変えることにした。しかし Fig. 1 に示したように、鉄共存量が 0.05 g と 0.01 g とでは、コバルト 50 μg の水準でその差は約 2 μg と非常にわずかであった。

4.13 共存元素の影響

NRS は種々の金属イオンとキレートを生ずる。そこで、鉄鋼中に存在すると考えられる 14 元素の影響について調査した。結果は Table 2 に示したように、 Cr^{6+} の場合を除き、コバルト添加量 20 μg に対し、その回収量は 19.4~21.0 μg の範囲内におさまる。Table 2 に示した 14 元素は妨害にならないことを確認した。一方、 Cr^{6+} はその共存量の増加と共にコバルトの回収量を低下させることがわかった。なお Cr^{6+} の場合は、 Cr^{6+} 自身が TOA-クロロホルムに抽出されるため、ブランク値が他のものに比べて著しく高値を示したので、コバルトの回収量は、 Cr^{6+} が同量共存している場合、かつコバルトが添加されていない場合の吸光度をブランク値として差し引いて求めた。しかし、硫酸、りん酸及び過

酸化水素水を用いて試料を分解した場合、クロムは 3 価として存在するので、 Cr^{6+} の影響は考慮する必要はない。以上の結果より、鉄鋼中に含まれる合金元素あるいは不純物元素の影響は Table 2 に示した範囲内であればほとんど無視できることがわかった。

5. 分析精度

以上の検討実験により、確立した本法の分析精度を確認するため、標準試料 (JSS 157-1 及び JSS 651-1) を用いて日間精度を求めた。結果は Table 3 に示したように、変動係数にして 1.2~2.1% と良好であり、日常分析法として十分実用できることを確認した。

次に市販の標準試料を本法にて分析した結果を Table 4 に示す。

Table 4 に示したように、実際試料による分析値は標準値と非常によい一致を示し、高合金鋼及び低合金鋼中の微量コバルトの定量方法として十分適用できることを確認した。

6. 結 言

以上の検討実験により次のことを確認した。

(1) Co-NRS キレートはクロロホルム単独では抽

出されないが、高分子アミン-クロロホルム溶液では抽出され、その中でも TOA-クロロホルム溶液を用いた場合に最もよい結果を得た。なおアミンの特性としては、水に対する溶解度の大きいものは Co-NRS キレート抽出にはほとんど効果のないことを確認した。

(2) Co-NRS キレートの吸収特性は 500 nm 以下で高い吸光度を示したが、この波長域では、NRS 試薬自身による吸光度も高く、測定波長域としては適当ではなかつた。一方 550 nm 付近では、Co-NRS キレートの吸光度はやや低値となつたが、ブランクの吸光度は 0.03 以下と無視できる程度にまで低下した。またこの波長における分子吸光係数は、Fig. 1 から 13000 であつた。

(3) Co-NRS キレートは、鉄 0.05 g 共存の場合、pH 5~7 で一定の吸光度を示すことが認められたが、その前後で吸光度は低値を示した。

(4) Co-NRS キレートを抽出する場合、クロロホルム中の TOA 濃度は 1 v/v% 以上で定量的に抽出できることが認められた。

(5) 共存鉄量の影響は、その量の増加と共に吸光度がわずかに低下する傾向として認められた。一方、その他の共存元素については、鉄鋼中に含有される範囲内であればそれらの影響は認められなかつた。Cr⁶⁺ は TOA-クロロホルムに抽出されるため、吸光度測定時妨

害となるが、今回採用した硫りん酸分解、過酸化水素酸化法では、試料溶液中には存在しないので考慮しなくてよい。

(6) 本法の分析精度は変動係数にして 1.2~2.1% と良好であつた。また、実際試料の分析結果も低合金鋼及び高合金鋼のいずれについても標準値とよい一致を示し、日常分析法として十分実用できることを確認した。

終わりに、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)中央技術研究所長取締役小田尚輝博士、副所長白岩俊男博士並びに研究所次長邦武立郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) JIS G 1222-1969
- 2) 本水昌二: 日本化学会誌, 92 (1971), p. 726
- 3) S. MOTOMIZU: Anal. Acta, 56 (1971), p. 415
- 4) 日本分析化学会編: 新分析化学講座 6 (下), p. 251
- 5) 荒川三千夫: 鉄鋼化学分析全書 6 (1964), p. 17
- 6) E. B. SANDELL: Colorimetric of Trace of Metals.
- 7) R. PRIBIL and J. ADAM: Talanta, 17 (1970), p. 801
- 8) R. PRIBIL and J. ADAM: ibid. 18 (1971), p. 91
- 9) R. PRIBIL and J. ADAM: ibid, 18 (1971), p. 733