

黒鉛電極中微量バナジウムの吸光光度定量

河 村 文 一

1. 緒 言

水銀法食塩電解槽に用いる、黒鉛陽極の中に含まれている不純物中、最も問題視されているものはバナジウムである。黒鉛陽極が通電によって次第に消耗すれば、その電解液中にはバナジウムの含有量が増加し、ついには電流効率を低下させたり、電解槽の爆発を誘起することがあるということである。これがため電極の品質管理中最も重要な事項にバナジウムの定量が含まれている。

ところで微量なバナジウムの定量は、なかなか困難なことであって、古くは過酸化水素による比色方法が主として行なわれたが、この方法ではその精度があまりよくない。また近時リンバドタングステン酸法¹⁾、バドモリブデン酸法²⁾が考案されるにいたったが、この方法も微量のバナジウムの定量方法としてはまだ十分であるとはいえない。

これがため最近ではベンゾイルヒドロキシルアミンベンゾヒドロキサム酸³⁾、チオフェンカルボニルNフェニールヒドロキシアミン⁴⁾、および8キノリノール⁵⁾による方法などが研究されるにいたった。

しかし酸化還元指示薬ジフェニルアミンならびにフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを用いる方法^{6,7)}はその感度が高いのでとくに微量のバナジウムの定量に利用し得る方法と考えられる。ところが残念なことには従来この方法には発色の再現性に関して難点が多多あるといわれていた。

したがって、われわれは上記ジフェニルアミンスルホン酸法を徹底的に研究して、ついにきわめて再現性にとむ、しかも精度の高い諸条件を見出した。

黒鉛電極中のバナジウムのように特に微量なバナジウムの定量にはこの分析方法が最適であると考えられるので、この方法を利用することによる研究を進めることにした。

2. バナジウムの基本分析操作

われわれの研究によって従来のジフェニルアミンスルホン酸法^{6,7)}を改良するに至った。その諸条件を要約するとつぎのとおりである。⁸⁾

2.1 要 旨

本法における発色はジフェニルアミンスルホン酸がバナジウム(V)によって酸化する反応にもとづいている。したがって、本法ではジフェニルアミンスルホン酸の酸化、還元に関与するような他の酸化性または還元性物質が存在しない状態で溶液中のバナジウムをすべて5価に保たなくてはならない。この目的のためには、まずバナジウム(IV)およびそこに存在するかも知れない還元性物質をすべて過マンガン酸イオンで酸化し、この際加えられた過剰の過マンガン酸イオンを亜硝酸イオンで還元し、さらに過剰の亜硝酸イオンを尿素で分解するように操作する。しかしこの操作はきわめて微妙な反応にもとづいているた

め、これらの操作条件を一つでもあやまると異常な定量値となるから、とくに注意しなくてはならない。われわれはこれらの操作を刻明に研究して、つぎの諸条件を保つことが適切であることを明らかにすることができた。⁸⁾

2.2 リン酸イオンの影響

鉄(Ⅲ)による妨害作用はリン酸イオンを加えることによって除かれるから、リン酸イオンは添加しなくてはならないものではあるが、その反面これに加えたために亜硝酸イオンによるバナジウム(V)の還元作用が非常に活発になるから、従来の方法のように⁶⁾決してリン酸を本法の操作の初期に加えてはならないことを知った。その代わりにバナジウム(V)がよく安定したこの操作の後期であるジフェニルアミンスルホン酸塩を添加する直前に加えるべきである⁸⁾ことがわかった。

2.3 亜硝酸イオンの添加量

亜硝酸ナトリウムはバナジウム(V)を還元することなく過剰の過マンガン酸イオンのみを還元する目的に用いられる。しかしこのものの添加量が過剰になるとバナジウム(V)の1部分が還元され、これがためその定量値が過少になることを知った。本法ではあらかじめ溶液中に尿素を加えておき、過マンガン酸イオンの過剰分を還元するために添加した亜硝酸イオンの過剰分をこの尿素で分解させて亜硝酸イオンが残らない⁶⁾ようにしてある。これがため従来のように3%の亜硝酸ナトリウム溶液を用いることは非常に危険であるため、本法では0.3%の溶液にした。このようにしてもなお亜硝酸ナトリウム溶液(0.3%)を一度に1ml以上加えるときはバナジウム(V)の1部を還元するおそれがある。ゆえに亜硝酸イオンの濃度が局部的に過大にならないように溶液をはげしくかき混ぜながら一滴ずつ滴下する。もしこの亜硝酸イオンが微量でも残るとジフェニルアミンスルホン酸を酸化して発色させるが、幸いそこに尿素が加えてあるため、これを1分間以上放置すれば少過剰量の亜硝酸イオンならこれと反応してかなり速かに分解する。

2.4 過マンガン酸イオンの添加量

過マンガン酸イオンはバナジウム(Ⅳ)をバナジウム(V)に酸化するために用いられるが前に述べたように亜硝酸ナトリウムを従来の方法に比較してうすくしたため本法では、この過マンガン酸カリウムも従来の3%を0.3%⁶⁾溶液にして、しかもきわめてわずかに紅色溶液となる程度の少過剰を試用したが、それでもなおこれを添加したのち2~3分間放置すればバナジウム(Ⅳ)の酸化は十分に行なわれることがわかった。

2.5 尿素の添加量

あらかじめ溶液に添加しておく尿素の量が過多なときは、このものは亜硝酸イオンと作用してこれを分解するために、過マンガン酸イオンの過剰分を分解するために加えた亜硝酸イオンがこの大過剰の尿素と過マンガン酸イオンよりもさきに反応する恐れがある。これとは反対に尿素が過少なときは、亜硝酸イオンの過剰分と作用することがおきて、この過マンガン酸イオンを分解した残りの亜硝酸イオンがバナジウム(V)の1部分を還元する恐れがある。この尿素溶液(20%)の添加量は実験的に発色液50mlに対して2.5ml程度用いることが最適であることを知った。

2.6 操作上の諸注意

いずれにしても、つぎに示す操作を忠実に守って発色せしめなくてはならない。

例えば過マンガン酸カリウム溶液(0.3%)を添加するとき、その1部が器壁に附着することがあるが、これをよく洗い落さないと、つぎに亜硝酸ナトリウム溶液(0.3%)を加え

でも、これと接触しないものに残り、過マンガン酸イオンは完全には分解しないため測定値に大きな誤差をまねく⁹⁾。

発色に際して溶液中に鉄(Ⅲ)イオン 25~50 mg/50 ml が存在すると発色がかえって安定するから、鉄明バン溶液をこの程度に添加しておくことが望ましい。

硫酸に関してはその添加量が過少であると発色が弱くなるから、50 ml 溶液に対して硫酸(1+1) 20 ml 以上加えなくてはならない。

リン酸は鉄(Ⅲ)が存在するときその妨害作用を防ぐために必要であるが、鉄(Ⅲ)約50 mg に対して、リン酸 5 ml 程度加えるのが適当である。

ジフェニルアミンスルホン酸溶液の添加量は少しぐらい過多でも差支えない、などのことが明らかになったので、これらの条件を織り込んでつぎの分析操作が最適であると考えられるに至った。

2.7 試 薬

- a. 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) : 水溶液
- b. 亜硝酸ナトリウム溶液 (0.3%) : 水溶液
- c. 尿素溶液 (20%) : 水溶液
- d. ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.05%) : 水溶液
- e. 硫酸 (1+1)
- f. リン酸
- g. パナジウム標準溶液 : メタパナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 2.296 g を硫酸 (4N) 25 ml に加温しながら溶かし、水を加えて 1 l にうすめる。この溶液 50 ml をとり、水で 1 l にうすめる。この標準溶液 1 ml はパナジウム(V) 50 μg を含む。この溶液は 1 か月以上を経過したものは用いない。

(注) 使用するリン酸中には還元性物質を含んでいてはならない。これが含まれるときはあらかじめ過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) 程度を滴下して微紅色としたのち、亜硝酸ナトリウム溶液 (0.3%) でその色を消し、さらに尿素またはスルファミン酸の溶液を加えて亜硝酸イオンを分解すればよい。しかし市販特級品はそのまま使用しても支障がなかった。

2.8 定量操作

パナジウム 10~200 μg を含む試料溶液をメスフラスコ 50 ml にとり硫酸 (1+1) 20 ml および尿素溶液 (20%) 2.5 ml を加える。この溶液が微紅色になるまで過マンガン酸カリウム溶液 (0.3%) を滴加する。このときメスフラスコの内壁に付着した過マンガン酸カリウムは水で完全に洗いおとす。2~3 分間放置し、つぎに溶液をよくふりまぜながら亜硝酸ナトリウム溶液 (0.3%) を滴加して過マンガン酸イオンによる溶液の紅色を消す。このとき加える亜硝酸ナトリウム溶液 (0.3%) は 1 ml 以上の過剰量を加えないようにする。

つぎにメスフラスコに栓をして、転倒をくり返ししながら器壁に付着した、亜硝酸ナトリウムを完全に反応させるようにする。この亜硝酸ナトリウム溶液を加えてから 1 分間以上を経過したのち、リン酸 7.5~10 ml を加えてよくふりまぜたのち、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.05%) 1 ml を加え、水で 50 ml にうすめる。

この溶液の 1 部を 10 mm セルに移し、570 mm の波長で吸光度を測ってパナジウム(V) を定量する。対照液には水を用いる。

2.9 検 量 線

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.05%) を 1 ml および 2 ml 用いた場合、この両者について検量線を求め 図-1 の結果を得た。

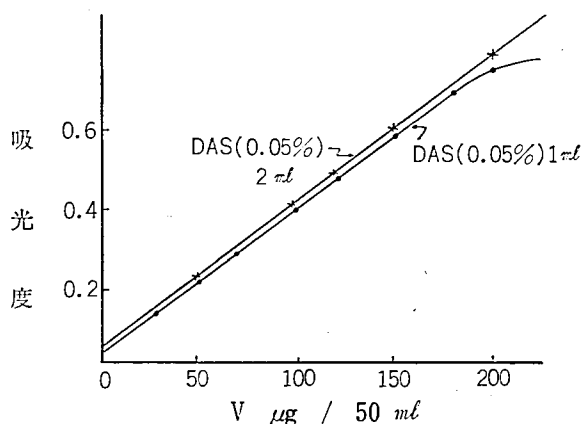


図-1 検 量 線

図でわかるように 2 ml を用いた場合にはバナジウム 0~200 μg について良好な直線関係が得られる。しかし 1 ml を用いた場合にはバナジウムが 175 μg 以上になると直線は曲りはじめる。したがって黒鉛電極など、とくに微量のバナジウムを含んでいるものでは 1 ml を使用しても十分であることが知れる。

3. 予 備 実 験

黒鉛電極中の微量バナジウムを定量するには、まず、黒鉛中のバナジウムを能率よくとり出して水溶液にしないてはならない。これには二つの方法が考えられる。その一つは黒鉛を粉砕して直ちにルツボ中で燃焼灰化し、その灰を酸などでとがして水溶液にすることで、その二は黒鉛を粉砕して含まれているバナジウムを酸あるいはアルカリで抽出して水溶液にすることである。このいずれかの方法によって黒鉛中のバナジウムを完全に水溶液にすることができれば、この微量のバナジウムを含む溶液は 2 の操作で定量されるはずである。

よく粉砕した N 社製黒鉛電極 5 g ずつを磁製ルツボに入れ、600~650°C に保ちながら徐々に燃焼灰化したのち、ルツボに硫酸 (1+1) 10 ml を加えてその灰分を熱しながら、その溶液について 2 の操作にしたがってバナジウムを定量して表-1 の結果を得た。

表-1 燃 焼 法 に よ る 定 量

試料の採集量 (g)	吸 光 度	バナジウムの定量値	
		(μg)	(ppm)
5	0.113	16	3.2
5	0.125	18	3.6
5	0.120	17	3.4

つぎに同じ黒鉛電極の粉末試料 5 g をとり、これに硫酸 (1+1) 10ml を加えて熱しながらバナジウムを抽出し、その溶液について 2 の操作によって定量し、表一 2 の結果を得た。

表一 2 硫酸抽出による定量

試料の採集量 (g)	抽出時間 (min)	吸光度	バナジウムの定量値	
			(μg)	(ppm)
5	30	0.0357	4.5	0.9
5	60	0.147	21.7	4.3
5	60	0.153	22.5	4.5

表一 1 の結果はかなりよく一致してはいるが表一 2 に較べて一般に値が少し低く、また抽出法によるものにおいては抽出が十分に進行していないように推定される。

したがって燃焼については、黒鉛の燃焼と同時にバナジウムが揮散する恐れはないだろうか、さらに磁製ルツボを使用する場合にルツボの釉薬中へバナジウムの酸化物がとけこむ心配はないだろうか、などについて研究しなくてはならない。また硫酸 (1+1) でバナジウムを抽出する場合、加熱抽出時間は 60 分間で十分であろうか、粉末粒子の大きさと抽出能率との関係はどうだろうか等についても研究を進める必要がある。

4. 燃焼法による定量

4.1 燃焼灰化の際のバナジウムの損失

黒鉛電極粉末を燃焼灰化する際に損失するバナジウム分を添加分析によって確かめようとして次のように実験した。

N 社製黒鉛粉末試料を 5 g および 10 g ずつ数個はかり磁製ルツボにうつし入れ、これを A 試料とし、次に同じ粉末試料を 5 g および 10 g ずつはかり磁製ルツボに入れ、この各にバナジウム標準溶液をとりバナジウムとして 50 μg および 100 μg を添加して乾燥し、これを B 試料とした。

この A, B 試料を約 850°C に保ちながら灰化したのち、得られた灰分に硫酸 (1+1) 10 ml を加えて熱しながらこれをとかし、メスフラスコ 50 ml にうつし入れ、さらに硫酸 (1+1) 10ml を用いてルツボをよく洗いながらフラスコ 50 ml にうつす。以下 2 の操作にしたがってバナジウムを定量して表一 3 の結果を得た。

表一 3 添加分析によるバナジウムの損失

A (g)	B + V の添加量 (μg)	V の全検出量 (μg)	標準試験 V の検出量 (μg)	差 (μg)
5.0	0	24	0	0
5.0	50	72	48	- 2
5.0	100	110	86	-14
10.0	50	95	47	- 3
10.0	100	138	90	-10

表一3からバナジウムが多少損失しつつあることが知れる。

4.2 バナジウムのみ磁製ルツボ中で灼熱した際の損失

バナジウムの標準試料をとり、バナジウムとして $50\mu\text{g}$ および $100\mu\text{g}$ ずつとって磁製ルツボに入れ電熱板上であらかじめ乾燥したものをA試料とし、これと同じようにして得たものをさらに電気炉にうつし約 800°C で1時間灼熱したものをB試料とした。この両試料に硫酸(1+1) 10mlを加えて酸化バナジウム分をとかし出し、これをメスフラスコ 50 mlにうつし、以下2の操作にしたがってバナジウムを定量して表一4の結果を得た。

表一4 磁製ルツボ中で V_2O_5 を乾燥および灼熱

Vの採取量 (μg)	A 乾燥後 Vを定量 (μg)	差 (μg)	B乾燥灼熱後 Vを定量 (μg)	差 (μg)
50	49	-1	15	-35
100	100	0	89	-11

表一4の結果から酸化バナジウムを磁製ルツボ中で約 800°C に強熱するときはバナジウムの1部は揮散したり、あるいはルツボの釉薬にとけこむものと推定される。

4.3 磁製ルツボと白金ルツボの比較

Aは磁製ルツボに標準試料を用いてバナジウムを $50\mu\text{g}$ および $100\mu\text{g}$ とり乾燥したのち 500°C で1時間加熱したもの、Bは標準試料を用いてバナジウム $100\mu\text{g}$ を磁製ルツボにとり乾燥したのち約 800°C で1時間強熱したもの、またCは同じようにしてバナジウム $100\mu\text{g}$ を白金ルツボにはかりとり乾燥したのち 800°C で1時間強熱したものである。これらについて常法にしたがいバナジウムを定量して表一5の結果を得た。

表一5 磁製ルツボと白金ルツボとの比較

試料	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Vの採取量 (μg)	Vの定量値 (μg)	差 (μg)
A	500	50	42	-8
A	500	100	72	-28
B	800	100	52	-48
C	800	100	96	-4

表一5の結果から 800°C ではもちろんのこと 500°C でも酸化バナジウムは揮散するよりもむしろ磁製ルツボの表面にとけこむ恐れが大きいことが知れる。

4.4 加熱時間中の揮散損失

白金ルツボに標準試料を用いてバナジウムを $100\mu\text{g}$ ずつばかりとり、約 800°C に保ちながら強熱し、強熱時間と揮散損失との関係について検討して次表の結果を得た。

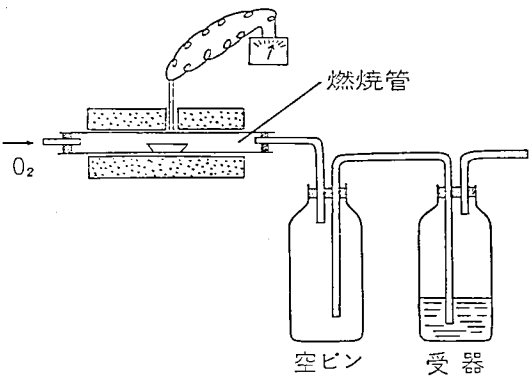
表一6 加熱時間と揮散損失

時間 (min)	30	60	90	150
Vの検出量 (μg)	98	99	100	102

表一六から白金ルツボ中で約800℃に強熱しても酸化バナジウムはほとんど揮散する恐れがないことが知れる。

4.5 加熱温度による揮散損失

磁製ボートに五酸化バナジウム 0.5 g をはかりとり燃焼管に移し入れ、酸素を通じながら次第に温度を高め各温度について1時間ずつその温度を保ちながら、その際揮散してくる五酸化バナジウムの蒸気を捕集し、これを測定して表一七の結果を得た。(図一2)



図一2 五酸化バナジウム揮散試験装置

表一七 各温度におけるV₂O₅の揮散損失

強熱温度 (°C)	Vの検出量 (μg)	備 考
780°±20	0	
800°±20	0	
825°±20	63 { 35 28	reciever stopper
925°±20	131 { 100 31	reciever stopper

表一七から加熱温度が825℃よりも高ければ高いほど五酸化バナジウムの揮散する量は次第に増すことが知れる。

4.6 酸化マグネシウム添加の影響

前記の装置を用いてボートに五酸化バナジウム 0.5 g をはかりとり、これに酸化マグネシウム 0.4 g を加えてよく混和し、925±20℃に1時間保つときの結果をAとし、別に白金ルツボに五酸化バナジウム 100μg と酸化マグネシウム 1 g をとりよく混和したものを入れてこれをルツボ炉中で925±20℃に1時間保ったときの結果をBとし表一八の結果を得た。

表一八 酸化マグネシウム添加の影響(その1)

	加 熱 温 度 (°C)	V ₂ O ₅ の使用量	Vの検出量 (μg)	MgOの使用量 (g)	備 考
A	925±20	0.5g	45 { 26受器 19空ビン	0.4	磁製ボート
B	925±20	100μg	100	1.0	白金ルツボ

表一八におけるAの値を見るに酸化マグネシウムを加えない表一七の値に較べて五酸化バナジウムの損失はかなり減少してはいるが、Aにおいては酸化マグネシウムの添加量が少ないために、まだ五酸化バナジウムが揮散する恐れが多分にある。

ところがBにおいては酸化マグネシウムが十分に加えられ、しかも白金ルツボを使用したため、五酸化バナジウムの回収率は100%となっている。すなわち後者においては925±20℃に1時間保っても五酸化バナジウムは揮散損失することのないことが知れる。

以上の実験を参酌して、白金ルツボにバナジウム標準試料のみ $50\mu\text{g}$ および $100\mu\text{g}$ をとり、これに酸化マグネシウムをそれぞれ 1g ずつ添加してよくかきまぜたものをAとし、黒鉛粉末 5.0g のみに酸化マグネシウム 1g を加えてよく混和したものをBとし、次に黒鉛粉末 5.0g に標準試料を用いてバナジウム $100\mu\text{g}$ と酸化マグネシウム 1g とを添加してよくまぜたものをCとし、これらをそれぞれ $925\pm 20^\circ\text{C}$ で灰化するまで強熱した結果は表一9のとおりである。

表一9 酸化マグネシウム添加の影響 (その2)

	黒鉛電極 (g)	Vの添加量 (μg)	Vの全検出量 (μg)	標準Vの検出量 (μg)	差 (μg)
A	0	50	50	50	0
A	0	100	101	101	+1
B	5.0	0	25		0
C	5.0	100	127	102	+2

表一9に明らかなように酸化マグネシウムを十分に添加すれば $925\pm 20^\circ\text{C}$ に強熱しても五酸化バナジウムの揮散損失はほとんど防ぐことができる。

4.7 各種黒鉛電極中バナジウムの定量

各種の黒鉛電極をとり、よく粉碎してその 5.0g ずつをはかり、これに酸化マグネシウムを 1g ずつ加えてよく混和し、白金ルツボにうつし入れ、ルツボ炉中で約 900°C に保ちながら、加熱灰化し、これを硫酸 (1+1) 10ml にとかし、以下常法にしたがってバナジウムを定量して表一10の結果を得た。

表一10 各種電極中バナジウム定量値

銘 柄	採取量 (g)	本法による定量値 (ppm)	提供会社の分析値
日本カーボン	5.0	13.8	13.0
〃	5.0	14.2	
炭 協 A	5.0	5.2	4.0
炭 協 B	5.0	26.8	不 詳

表一10からわかるように本法による定量値は十分に満足すべきものと考えられる。

5. 抽出法による定量

黒鉛電極中微量バナジウムの迅速分析に対して最大の障害をなすものは、その主成分をなす炭素である。この多量の炭素から微量バナジウムをいかにして速かに、しかも効率よく分離すべきかについて、まず考えなくてはならない。その方法については次の二つが考えられる。その一つは電極粉末を燃焼して灰化し、その残灰からバナジウムを定量することで、その二は電極粉末に直接酸あるいは、アルカリを加えてバナジウム分を抽出することである。

最も普通に行なわれている灰化方法では、この灰化操作にはかなり長い時間がかかるので、これがこの方法の一大欠点である。しかしこの方法といえども少量の試料を採取してもなおかつ精度よく微量のパナジウムが定量されれば、炭素の燃焼時間が短縮されて、パナジウムの定量は速に行なわれることになる。

これがためには従来行なわれている分析方法中最も精度の高いジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム法を採用することが有利である。

燃焼法にこれを応用することはひと通り研究を終えたので、第二の方法である抽出方について研究を進めることにした。この黒鉛電極粉末に酸あるいはアルカリを加えて微量のパナジウムを抽出する分析方法についてはすでに2～3の方法が行なわれているが、硝酸で抽出したり、アルカリで抽出したりすることは、これらの抽出法をそのまま直ちにジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム法に適用することが困難であるから、最も迅速に分析を行なう目的でまづ硫酸抽出法について研究を進めた。

5.1 粒子径の大小と抽出の難易

N社製黒鉛電極2 kg から20 g ずつを分取してこれをそれぞれ50 mesh 以下、100 mesh 以下、150 mesh 以下、170 mesh 以下、200 mesh 以下に粉碎し、その内からそれぞれ5 g ずつをとってビーカー100ml に入れ、硫酸(1+1) 10ml を加えてふたをして約1時間白煙が発生するまで徐々に加熱する。冷却後これに水を約5 ml 加え、ガラス炉過器で炉過し、つぎに(1+1) 10 ml をとり、これを少しずつ用いてよく洗いメスフラスコ50 ml に移し、以下常法に従ってパナジウムを定量して表-11を得た。

表-11 粒子径の大小と抽出の難易

加熱時間 (Hr)	試料の採集量 (g)	粒子の径 (mesh)	V の 定 量 値	
			(μ g)	(ppm)
1.0	5.0	50 以下	12	2.4
1.0	5.0	100 以下	16	3.2
1.0	5.0	150 以下	19	3.8
1.0	5.0	170 以下	71	14.2
1.0	5.0	200 以下	82	16.4

表-11からわかるように、粒子の径が小さくなればなる程パナジウム分は抽出しやすくなる。

なおこの試料は比較的軟かい電極であって、それぞれの試料中には、表示されている mesh よりも小さいもののがかなり多く含まれているものについて行なった定量値である。

5.2 抽出時間

表-11から170 mesh 以下の粒子径にまで粉碎すれば、やや満足すべき結果が得られることがわかったので、170 mesh 以下とした試料を5 g ずつとって抽出時間をいろいろ変化したほかは前に述べた操作にしたがってパナジウムを定量した。その結果は表-12のとおりである。

表—12 抽 出 時 間

試料の採取量 (g)	抽 出 時 間 (min)	V の 定 量 値	
		(μ g)	(ppm)
5.0	20	67	13.2
5.0	30	71	14.2
5.0	60	71	14.2
5.0	90	72	14.4
5.0	120	71	14.3

表—12から、30分以上煮沸すれば抽出は一応満足に行なわれるものとみることができる。

5.3 各社製品に対する試験 (1)

以上の抽出試験に用いた試料は比較的軟かくて粉碎しやすいN社製電極について行なったものである。ところが製品によってはきわめて硬くて粉碎しがたいものがあるので、この軟・硬両者について同時に同じように試験してみる必要がある。これがため手許にある各種の製品をとり、いずれも170mesh以下に粉碎してその各に含まれているバナジウムを硫酸抽出法によって定量しつぎの結果を得た。

表—13 各社製品の分析値 (1)

試 料	抽 出 法 (ppm)			燃 焼 法 (ppm)
	No. 1	No. 2	平 均	
炭 協 (多)	11.6	13.0	12.3	17.6
炭 協 (少)	3.0	2.8	2.9	3.2
E—1	1.0	1.0	1.0	2.2
E—2	1.2	1.6	1.4	2.4
E—3	22.5	22.2	22.4	34.4
D—1	4.2	4.0	4.1	4.6
D—2	2.0	1.8	1.9	2.8

表—13から、D—1、炭協(少)のように比較的軟かくバナジウム分の少ない試料についてはかなり良好な値が得られるが、その他のものについては満足な分析値とみることはできないことが知れる。

5.4 各社製品に対する試験 (2)

Acheson 社、A社、B社、C社製の4品についてこれらを 60 mesh 網を有する奈良式微砕機にかけて、それぞれ3回ずつ繰返して粉碎し、これを4種類ずつに篩い分けして表—14の結果を得た。

表—14 名社製品の粉碎結果

製造会社	粒 子 径 (mesh)	粉 末 の 量	
		(g)	(%)
A	{ A—1 200 以下	161	76
	{ A—2 200~100	44	21
	{ A—3 100~ 60	7	3
B	{ B—1 200 以下	130	52
	{ B—2 200~100	55	28
	{ B—3 100~ 60	39	20
C	{ C—1 200 以下	138	49
	{ C—2 200~100	78	28
	{ C—3 100~ 60	65	23
Acheson	{ A C—1 200 以下	141	61
	{ A C—2 200~100	63	27
	{ A C—3 100~ 60	26	10

Acheson 社および A 社製の電極は比較的軟くて粉碎し易く、B 社および C 社の製品は硬いため粉碎し難いものであった。この 4 社製品の各種粉末について抽出および燃焼法によってバナジウムを定量して表—15 の結果を得た。

表—15 各社製品の分析値 (2)

製造会社	抽 出 法		燃 焼 法	
	(ppm)	同平均値	(ppm)	同平均値
A—1	{ 15.2 15.4 15.6 }	15.4	{ 33.2 33.4 33.0 }	33.2
A—2	{ 8.0 7.9 8.0 }	8.0	{ 29.8 29.8 29.8 }	29.8
B—1	{ 2.0 1.9 }	2.0		19.6
B—2	{ 1.4 1.6 }	1.6		6.4
B—3	{ 0.9 1.2 }	1.1		2.2
C—1	{ 2.2 2.2 }	2.2		6.8
C—2	{ 0 0 }	0		10.4
C—3	{ 0 0 }	0		1.6
A C—1	{ 8.0 8.2 }	8.1		8.4
A C—2	{ 5.0 4.6 }	4.8		5.2
A C—3	{ 2.8 2.8 }	2.8		4.4

表—15 からわかるように B C—1, A C—2 においてのみ硫酸抽出法はやや満足な値を与えるが、他社製品の試料に於てはすべて燃焼法に比べて、その値ははるかに低く、したがって硫酸抽出法が適用できるものはきわめて限られた製品のみであることが知れた。

しかしこの実験できわめて興味のある二、三の事実を知った。その一は、当然のことではあるが、硫酸法によるバナジウムの抽出はすべての製品についていつも粒子径の大きくなる程困難となること、その二は、抽出法ではもちろんのこと、燃焼法においても粒子の径が大きくなる程バナジウムの含有量が少ないことである。なお、粉碎しがたくて硬い部分の試料では燃焼後残渣を溶融してその中に含まれるバナジウムも定量してみたが、単に燃焼直後硫酸処理したのみのものと大差はなかった。

したがって粘結済ピッチなどからくるバナジウム分は粉碎されやすいものの中に集まりやすいためではないかと推定される。

5.5 硝酸による抽出方法との比較

硫酸による抽出試験において最もバナジウムの抽出が困難であった試料 B—1 および C—1 について硝酸による抽出を試み、硫酸によるものと比較することにした。

試料 B—1, C—1 をそれぞれ 5.00 g ずつはかりビーカー 100 ml にうつし入れ、硝酸 (1+1) 20ml を加え、これに Fe^{3+} 25mg を添加し、ふたをして 10~15 分間煮沸したのち炉液にアンモニア水 (1+1) を滴加し、B. T. B 試験紙によって pH を 5.0~7.8 に保ちながらバナジウムを水酸化第二鉄に共沈させ、これを炉過して、その沈殿に硫酸 (1+1) 1 ml を少しずつ加え完全にとかし、以下常法にしたがってバナジウムを定量して表—16 の結果を得た。

表—16 硫酸法と硝酸法との比較

試料	硝酸法 (ppm)	硫酸法 (ppm)	燃焼法 (ppm)
炭 協 (多)	{ 10.4 9.2	9.0 11.6	17.6 17.6
B — 1	{ 1.8 2.0	2.0 1.8	19.6 19.6
B — 2	{ 3.4 3.4	2.4 2.6	16.8 16.8

表—16の結果から、硫酸抽出法が適用できないような硬い試料においては硝酸抽出の適用も困難であることがわかる。

6. 助燃済の使用

黒鉛電極中バナジウムの迅速分析に関して抽出法を利用することは、今の段階では困難のように考えられるから、残念ながら燃焼法によらなくてはならない。ところで燃焼法においては黒鉛の燃焼に長い時間がかかるので、この方法は迅速分析には適しないから、この燃焼時間を短縮する目的で助燃済の使用を試みることにした。

これがためまず硝酸塩の利用を考え、硝酸マグネシウムを用いてみた。その結果は表—17のとおりである。

表—17 硝酸マグネシウムの使用

試料	MgOの使用量 (g)	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O の使用量 (g)	Vの定量値 (ppm)	定量時間 (hr)
N社製品 1	1.200	0.00	17.6	9~10
2	0.800	0.400	17.0	4~5
3	0.400	0.800	18.8	3~4
4	0.00	1.200	19.1	3~4

表—17でわかるように、硝酸マグネシウムを酸化マグネシウムと併用すれば、酸化マグネシウムのみの場合に比較してその燃焼時間は約3分の1以下に短縮され、しかも分析値が少し高く出るので、その精度も少し上昇するのではないかと推定される。

7. 総 括

黒鉛電極中バナジウムの定量に関して、燃焼灰化法と酸抽出法について研究した結果、残念ながら酸抽出法についてはきわめて軟質な電極にかぎりある程度、この方法の適用は可能であるが、多くの硬質のものに対してはとうてい適用することのできないことを知った。

したがって残るは燃焼灰化法であるが、この方法では残灰中の五酸化バナジウムが強熱中に揮散するおそれがあるので、800°C以下に保ちながら灰化しなくてはならず、この温

度では燃焼にきわめて長い時間がかかるので、900°C前後に加熱して灰化時間を短縮するように工夫しなくてはならない。これがため試料に酸化マグネシウムを多量に混和することによって900°Cで燃焼しても五酸化バナジウムの揮散することを防ぐことができた。それでもなお5gの試料を灰化するためには約8時間を要する。これではまだ迅速分析とはならないので、さらに燃焼時間を短縮するために助燃剤として硝酸マグネシウムを並用して、酸化マグネシウムのみを用いた場合に比較して約 $\frac{1}{3}$ 以下の時間で灰化を完了することができ、ここにおいてこの分析方法は初めて実用に適するものと考えられるにいたった。本研究は日本ソーダ工業会からの援助によって行なったものである。また本研究は並木博君の助力に負うことが極めて大きいことを附記する。

文 献

- 1) G. W. Wallace, M. G. Mellon, *Anal. Chem.* **32** 204 (1960); E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" Interscience Publishers Inc. p. 923 (1959)
- 2) F. D. Snell, C. T. Snell, "Colorimetric Methods of Analysis. Vol. IIA D. Van Nostrand Co., Inc. (1959) p. 340
- 3) W. M. Wise, W. W. Brandt, *Anal. Chem.* **27**, 132 (1955)
- 4) S. G. Tandon, S. C. Bhattacharyya *Anal. Chem.* **33**, 1267 (1961)
- 5) S. A. Talvitie, *Anal. Chem.* **25**, 604 (1953)
- 6) 平野, 村上, 北原, 分析化学 **5**, 7 (1956)
- 7) 深沢, 平野, 分析化学 **5** 336 (1956)
- 8) 並沢, 渡辺, 河村, 分析化学 **13**, 98 (1964)
- 9) 河村, 松本, 神山, 日塩誌 **17**, 115 (1963)