鋳鉄および銑鉄中の微量亜鉛の定量*

田島 信雄，寺田 弘明，黒部 森司**

鋳鉄，銑鉄中に含まれる微量の亜鉛定量法について検討し，主成分の鉄をメチルイソブチルケトン（以下 MIBK と略す）によって抽出分離し，ついでニッケル，クロムその他の妨害イオンはそれらの塩素錯イオンの陰イオン交換樹脂への交換吸着性の差を利用して分離したのち塩酸を支持塩として矩形波ポーログラフによって分析する方法を確立した．この方法によれば，特種な試薬を必要とせず簡単な分析操作によって微量の亜鉛の定量が可能である．また，矩形波ポーログラフを用いて感度の上昇をはかったので，1g の試料を用いて 0.001～0.01% の亜鉛の定量が可能であった．

試料を過塩素酸 10ml + 硝酸 4ml + 水 15ml に加熱溶解し，過塩素酸の白煙が発生するまで加熱をつづける．冷却後残さを塩酸に溶解し，塩酸濃度が 6～8N となるように調製して MIBK で鉄を抽出分離する．水溶液相を取り出し，加熱濃縮して酸を追いだしたのち，残さを塩酸(2N) 10ml に溶解する．この溶液を，あらかじめ 2N 塩酸を満した陰イオン交換樹脂柱(6φ×50mm)に通じ亜鉛を吸着させる．塩酸(2N) 30ml を通じて銅，ニッケル，クロムを洗い出したのち，水 30ml を通じて亜鉛を溶離する．流出液を 50ml メスフラスコに受け入れ，蒸留塩酸 10ml を加え水で標線までうすめる．その一部を用いてポーログラムを求め亜鉛を定量する．

鉄鉱石中に含まれる亜鉛は，銑鉄をつくる時揮発して炉材をいためることが知られているが，比較的沸点が低いのでほとんど銑鉄中には入らないものと考えられていた．しかしながら，最近各種の特殊鋳鉄が製造されるようになって，いろいろの微量元素が問題にされるようになった．亜鉛もたとえば，黒鉛球状化鋳鉄を作るようなときには黒鉛球状化に影響する元素の一つと考えられており，研究のためあるいは品質管理のためにもこれら微量成分の定量が必要となってきた．著者らは，このような観点より先に鋳鉄中の微量の銅および鉛の定量方法についてのべたりが，今回は微量亜鉛の定量方法について実験を行なったのでその結果を報告する．

鉄中の亜鉛を定量する方法については，各種の方法が発表されているが，たとえば亜鉛をジチゾンによって抽出分離後比色する方法^{1)～6)}が古くから行なわれており，発色剤にジンコンを用いた方法の検討⁷⁾⁸⁾もある．また最近，交流ポーログラフ法を含むポーログラフ法による各種試料中の亜鉛定量に関する報告が数多くみられる^{9)～14)}，鉄鋼中の亜鉛をジチゾンによって抽出分離したのち，ポーログラフ法によって定量する報告もある．

本報では主成分である鉄を MIBK 抽出によって分離したのち，その残液を塩酸(2N)酸性として陰イオン交

換樹脂に通じ，亜鉛をニッケル，クロム，銅などの妨害元素と分離し，塩酸を支持塩としてポーログラムを求めた．その結果 1g の試料中の 0.001～0.01% の亜鉛の定量が比較的簡単にできた．

1 試薬および装置

亜鉛標準溶液：金属亜鉛(99.99%) 1g を塩酸に溶解後，過剰の酸を追いつ出し水で 1l とする．この溶液 1ml は，亜鉛 1mg を含有する．これをそのつど適当に水でうすめて使用する．

メチルイソブチルケトン(MIBK)：試薬 1 級品を水で洗って使用した．

その他特に記さない試薬はすべて特級品を使用した．塩酸は亜鉛を非常に多く含んでいることがあるので注意を要する．また，蒸留塩酸は定沸点塩酸をつくる方法によった．

イオン交換樹脂：アンバーライト IRA-400 を 6φ×50mm の柱に入れて使用した．

ポーログラフ：柳本製作所製高感度ポーログラフ PA-201 型を使用した．なお，電源電圧変動の影響を除くため，松下通信工業株式会社製真空管式電源電圧安定装置 EP-506C を前置した．

亜鉛の波を測定するにあたっては，電極に使用するガラス毛細管のよしあしが測定結果の再現性および波形の良否に大きく影響した．一般的にいった先端を引き伸ばした形のものよりも，一樣の大きさの毛細管を切断した形のものの方が安定した測定結果が得られるように思われた．

高感度ポーログラフを使用して検量線を描く場合には，タイムコンスタントおよびゲートの設定によって検

* 矩形波ポーログラフによる分析方法の研究(第3報)

** 株式会社豊田自動織機製作所材料研究課：愛知県刈谷市

Table I 各種支持塩中の亜鉛波におよぼす妨害イオンの影響

支持塩種類	復 極 剤 種 類					
	Ni 1mg/25ml	Cr ³⁺ 5mg/25ml	Mn 10mg/25ml	As ³⁺ 1mg/25ml	Cu 1mg/25ml	Zn 0.06mg/25ml
1N HClO ₄	-1.25 ボルト 波形悪い 亜鉛に妨害	-1.4 ボルト ややなだらかな山 亜鉛に妨害	山現われず 亜鉛に妨害せず	-0.7~1.4 ボルトの 間に不規則な山を生 ずる 亜鉛に妨害	-0.3 ボルト付近 Cl ⁻ の微量により E/2, 波高ともに 変化する 亜鉛に妨害せず	-1.3 ボルト 波形良好
1N HCl	-0.95 ボルト 亜鉛に妨害	-1.0 ボルト ややなだらかな山 亜鉛に妨害	山現われず 亜鉛に妨害せず	-0.3~1.1 ボルトの 間で三つの山を生ず 亜鉛に妨害 As ³⁺ 山なし	-0.3 ボルト 波形良好 亜鉛に妨害せず	-1.03 ボルト 波形良好
1N NH ₄ OH + 1N NH ₄ Cl	-0.8~1.2ボ ルトの間にわ たって不規則 な二重波を生 ずる 亜鉛に妨害	-1.4 ボルト 波形良好 亜鉛に妨害	山現われず 亜鉛に妨害せず	-0.5~0.7 ボルトの 間で不規則な山を生 ずる 亜鉛に妨害せず	-0.3 ボルト 波形良好 亜鉛に妨害せず	-1.25 ボルト 波形良好
1N NaOH	共存のままポーログラムを求めようとすれば、沈殿を生ずるものあり、支持塩として不適当					-1.3 ボルト 感度少し低い

半波電位はすべて対 Hg プール値

量線の形態が非常に変化する。今回の検量線についても種々検討したが直線を得ることができなかった。ポーログラムの測定条件は Fig. 1 に付記した。

2 支持電解質と妨害元素

亜鉛のポーログラムを求めるための前処理をできるだけ簡単にするために、各種支持塩について亜鉛波と共存イオンの波との関係をしらべてみた。その結果、まず主成分である鉄は1万倍以上共存するはずで、1g の試料を50ml 溶液としてポーログラムを求めようとすれば、水銀陽極をいちじるしく汚してポーログラムの再現性を悪くし測定不能の状態となることがわかった。したがって、あらかじめ鉄を分離する必要があると思われた。鉄の分離には著者らが前報¹⁾で使用した MIBK 抽出分離法を使用することにした。つぎに銑鉄および銑鉄中に比較的多量に含まれる元素、銅、ニッケル、マンガン、クロム、ヒ素などについて支持塩と亜鉛波に対する妨害について検討した。

その結果の概要を Table I に示した。Table I からわかるように、いずれの支持塩を用いたときにもニッケル、クロムなどが妨害し、妨害イオンを分離せずに微量亜鉛のポーログラムを求めることは困難なように思われた。

3 抽出による鉄の分離および亜鉛の損失

2にのべたように、主成分である鉄は、ポーログラムを求めるとき妨害となるので、MIBK によって抽出分離することにした。1g の試料を取り扱うとき使用する溶媒の量については、前報¹⁾で検討した結果 30ml で2回抽出を行なうのがよいことが知られているので、今回も同様に行なうことにした。なお、抽出時の塩酸濃

度は後藤らの報告¹⁷⁾にもあるように 6~8N 程度とするのがよい。

つぎに鉄を抽出するとき亜鉛が同時に抽出されて損失をまねくおそれがあるので、この点について検討した。

亜鉛標準溶液によって 0.1mg の亜鉛を分取し、塩酸 30ml を加えたのち水で約 50ml とする。これを MIBK 30ml ずつで2回抽出したのち水溶液相をとりだし、静かに加熱して有機物を分解後再び酸を追いつけ、残さを塩酸 5ml に加温溶解したのちメスフラスコに移し入れ、水を加えて 50ml とする。その一部を電解ビンに入れ、窒素を約 20 分間通じて酸素を除いたのちポーログラムを求める。一方、亜鉛標準液に塩酸 30ml を加えたのみで抽出操作を行わず、蒸発乾固後同様に操作してポーログラムを求め、この両者を比較して亜鉛の損失について検討した。その結果は Table II のごとくであって亜鉛の損失はないものと考えられた。

Table II MIBK 抽出による亜鉛の損失

		抽出操作後	抽出操作行わず
Zn 波 高 (cm)	{	12.70	12.95
		12.95	12.95
		12.45	12.70

なお、鉄の抽出剤として使用される TBP+ベンゼン系についても検討した結果、抽出能力は MIBK にまさっているように思われたが、亜鉛をも同時にごくわずかに抽出することがわかった。

4 イオン交換による妨害イオンの除去

鉄を抽出分離してえられた試料液中には、まだマンガン、クロム、ニッケル、銅、ヒ素、チタンなどの共存イ

オンが含まれており, これらは2にのべたように微量亜鉛の定量を妨害する。本実験では, これら元素の塩素錯イオンの陰イオン交換樹脂に対する吸着性の差を利用し分離を行なうことにした。亜鉛-塩素錯イオンのイオン交換樹脂による分離に関してはすでに数多くの発表があり, 銅, コバルト, ニッケル, マンガン, クロム, 鉄, チタン, パナジンなどとの分離についてのべたものもある⁷⁾¹⁸⁾。

4.1 陰イオン交換樹脂に対する 亜鉛-塩素錯イオンの吸着および過塩素酸共存の影響

亜鉛の塩素錯イオンは塩酸濃度 1~8N 程度で最もよく, 陰イオン交換樹脂に吸着されるといわれているが, その吸着性は使用する樹脂の種類あるいはジビニルベンゼンの含有量によってかなり変化するものと思われるので一応検討した。

亜鉛 0.1 mg をとり, これに 1N および 2N になるように塩酸を加えたのち水を加えて 30 ml とする。このものを上記の樹脂柱に 4 ml/min 程度の流速で通じ, 亜鉛を吸着させる。ついで水 30 ml を通じて亜鉛を溶離し, 洗液を 50 ml メスフラスコに受け入れる。蒸留塩酸 10 ml を加え水で標線までうすめ, その一部を用いてポーラログラムを求める。その結果をイオン交換を行なわないものと比較したところ, Table III に示すように交換時の塩酸濃度 1N, 2N と亜鉛の波高は理論値* とよく一致した。なお, このとき亜鉛を吸着後イオン交換樹脂柱内に残留する塩酸量が各実験ごとに必ず一定量であるとはかぎらないので, ポーラログラム測定時の酸濃度が波高にあたえる影響について実験してみたところ, Table IV に示すように支持塩酸度が 1N のように高濃度のときには, 樹脂柱に残留する 1N 塩酸が 2 ml の変化をしても亜鉛波高に大きな影響がないことがわかった。

以上のべた結果から, 亜鉛をイオン交換するときの酸濃度は 1~2N で十分なことがわかったが, 実際試料を取扱うときには, 試料分解および抽出操作によって混入する有機物を分解するために使用した過塩素酸がごく少量ではあるが混入するおそれがあるので, この過塩素酸がイオン交換におよぼす影響について検討した。その結果は Table III に示したように, 塩酸濃度 1N では亜鉛の測定値が低くなり交換時の漏出がみられるが, 塩酸

Table III 亜鉛イオン交換時の塩酸濃度および 過塩素酸の影響 (理論値* 12.01)

HCl 濃度 (N)	HClO ₄ 共存量 (ml)	Zn 波高 (0.1mg/50ml)
1	0	11.98
"	"	12.10
"	0.2	10.70
"	"	10.60
2	0	11.98
"	0.2	12.05
"	0.5	12.00
"	"	11.94

Table IV 亜鉛波高におよぼす塩酸濃度の影響 (Zn 0.1 mg/50 ml)

50ml 中塩酸量 (ml)	亜鉛波高 (cm)
1N HCl 7	17.09
" 8	15.53
" 9	14.22
蒸留 HCl 10+1N HCl 7	12.59
" 8	12.46
" 9	12.40

濃度が 2N であれば, そのようなことがないことが明らかとなった。

4.2 イオン交換による妨害元素の除去

以上の実験の結果, 亜鉛のイオン交換時の塩酸濃度は 2N とするのがよいことがわかったので, このように操作したときのニッケル, クロム, 銅, ヒ素などの除去について検討した。

すなわち, 前項にのべたように亜鉛の塩素錯イオンは 2N 塩酸中より陰イオン交換樹脂に吸着されるのに反し, ニッケル, クロム, ヒ素などは吸着されることなく流出液中にいくと思われる。したがってこれら妨害元素を 2N 塩酸で十分洗い出したのち, 水で溶離すれば亜鉛が分離できるものと考えられる。

亜鉛標準溶液を用いて亜鉛 0.05 mg を分取し, これに Table V に示したように各元素を加えたのち過塩素酸 1 ml を加え蒸発濃縮し, ほとんどの酸を追い出す。これに 2N 塩酸 10 ml を加えて溶解したのち前記イオン交換樹脂柱に通じ, 30 ml の 2N 塩酸で洗浄する。ついで水 30 ml を通じ亜鉛を溶離し, 以下 3.1 にのべたようにして亜鉛の波高を求める。その結果は Table V に示すように普通鋳鉄, 銑鉄中に含まれる程度のこれらの元素は分離され亜鉛定量を妨害しないことを知った。

5 検量線の作成

以上のべたように陰イオン交換樹脂を使用すれば, ニッケル, クロム, ヒ素などから亜鉛を分離することがで

* ここで理論値としたのは, 1N 塩酸 30 ml をイオン交換樹脂柱に通じたのち水 30 ml をもって洗浄し, 洗液を 50 ml メスフラスコに受け, 蒸留塩酸 10 ml と亜鉛標準溶液を加えたのち水で 50 ml としたもののポーラログラム波高である。

Table V イオン交換による妨害イオンの除去

操 作	共存イオン (mg)					Zn 波 高 (cm)
	Ni	Cr	Mn	As	Zn	
イオン交換せず					0.05	6.1
"			1		0.05	6.0
"	0.1	0.1		0.1	0.05	波高く測定不能
イオン交換後	0.1	0.1		0.1	0.05	6.3, 6.0, 6.4
"	1	1		1	0.05	6.3, 6.4, 6.4

きるので、ポーラログラムを求めるときの支持塩としては2にのべたものなら何を用いてもよい。しかし本実験では支持塩調製の便利な点および前処理を考慮に入れて1N 塩酸を使用することにした。

検量線は種々装置の感度を切替えてみたが、Fig. 1に示すように直線にならなかった。したがって空試験値の補正が不可能となるので、検量線は亜鉛標準溶液を分取し5に示すような全操作を行なって作成した。その一例をFig. 1に示す。

塩酸支持塩中の亜鉛の波は水素波にわずかに先行するのみであって、水素波の影響を受けやすい。著者らの経験によれば、毛細管によって水銀の滴下がみだれ、亜鉛波の測定が不可能な場合があった。

Fig. 1 検 量 線

R. S. 0.020 μ A/mm, Gate 2~7,
Amp. S 1/20, T. C. 30, Temp. 30°C,
水銀滴下速度 -0.45 ボルトにおいて 4.3 秒

6 実際試料の分析方法

以上種々検討を行なった結果より、試料の分析方法を下記のように定めた。

試料 1g を 300ml コニカルビーカーにはかりとり、過塩素酸 10ml + 硝酸 4ml + 水 15ml に加熱溶解する。ひきつづき加熱し、過塩素酸白煙がはげしく発生するに

至らしめる。冷却後残サを塩酸 15ml に、必要あれば少し加熱して溶解させる。これを分液ロートに移し入れ、できるだけ少量の蒸留塩酸でビーカーを洗浄する。これに MIBK 30ml を加え振りまぜて鉄を抽出する。溶液相を取り出し、No. 5A ロ紙を用いて沈殿をロ別し、ロ液を他の分液ロートに移し入れ、再び MIBK 30ml を加え振りまぜて残余の鉄を抽出する。水溶液相を 100ml のコニカルビーカーに受け入れ、液量が約 2ml 程度となるまで濃縮する。これに硝酸 4ml を加えて加熱をつづけ、有機物を分解したのち、ほとんど蒸発乾固するまで濃縮する。残サに塩酸 (2N) 10ml を加え少し加温して溶解させ、あらかじめ塩酸 (2N) を満たした陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-400 6 ϕ ×50mm) に 4ml/min 程度の流速で通じ、亜鉛を吸着させる。ついで共存イオンを洗い出すため塩酸 (2N) 30ml を通ずる。水 30ml を同様流速で通じ亜鉛を溶離し溶離液を 50ml メスフラスコに受け入れる。これに蒸留塩酸 10ml を加え水で標線までうすめる。その一部を用いて -0.8~-1.10 ボルト (対 Hg プール) のポーラログラムを求め亜鉛の定量を行なう。このようにして得られた結果の一例を Table VI に示す。その結果は Table VI からわかるように、微量の亜鉛定量方法として満足できるものと思われる。

Table VI 合成試料および実際試料中の亜鉛定量結果

試 料	Zn 定量値 (mg)		Zn %	
Fe 1g+Cu, Ni, Cr, Mn, As, Ti 各 1mg+ Zn 0.04mg	0.036	0.041		
	0.038	0.038		
	0.041	0.038		
鑄 鉄	A†	0.020	0.018	0.0020
	B†	0.030	0.034	0.0030
	C†	0.012	0.015	0.0012
	D	0.005以下	0.003以下	0.0005
鑄 鉄 A+Zn 0.04mg	0.066	0.071		

† タンマン炉溶解で作ったもので少量の亜鉛を添加したもの。

本実験を行なうにあたり、種々御指導下さった名古屋大学武内次夫教授を初め教室の皆様に深謝いたします。

文 献

- 1) 田島信雄, 黒部森司: 本誌, 9, 801 (1960).
- 2) L. G. Bricker, S. Weinberg, K. L. Proctor: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 661 (1945).
- 3) 神森大彦: 学振報告, 19委 3632 (1955).
- 4) 太田一男: 同上, 19委 5069 (1958).
- 5) 太田一男: 金属誌, 23, 160 (1959).
- 6) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 957 (1959).
- 7) R. M. Rush, J. H. Yoe: *Anal. Chem.*, 26,

- 1345 (1954).
8) 太田一男: 金属誌, **24**, 82 (1960).
9) 白井ひで子: 本誌, **9**, 206 (1960).
10) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃: 同上, **9**, 439 (1960).
11) 柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃: 同上, **9**, 539 (1960).
12) 斎加美彦: 同上, **9**, 832 (1960).
13) 斎加美彦, 西野一雄: 同上, **9**, 1062 (1960).
14) 美浦義明: 同上, **8**, 5 (1959).
15) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 同上, **9**, 244 (1960).
16) J. Migion: *Chim. Anal.*, **40**, 287 (1958).
17) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化, **79**, 1513 (1958).
18) Ch. C. Miller, J. A. Hunter: *Analyst*, **79**, 483 (1954).

☆

Determination of traces zinc in cast iron and pig iron. (Studies on the techno-analytical method by means of S. W. polarograph. III.) Nobuo TAJIMA, Hiroaki TERADA and Moriji KUROBE (Toyoda Automatic Loom Works, Ltd.)

A method of determination of a trace amount of zinc in cast iron and pig iron was presented, in which zinc was polarographically determined in hydrochloric acid, after the disturbing iron as a main component was removed by the extraction with MIBK and other coexisting elements, copper, nickel, chromium, etc., were separated

by use of the anion exchanger.

The sample (1g) in a conical beaker was dissolved in a solution composed of 10ml perchloric acid, 4ml. nitric acid, and 15ml water, the heating was continued until the evolution of white fume became vigorous, the residue was dissolved in conc. hydrochloric acid and the solution was transferred into a separatory funnel together with 6N hydrochloric acid washings of the beaker. This was shaken with 30ml MIBK for extraction of iron. The aqueous layer was transferred into another separatory funnel and the rest of iron was extracted with 30ml MIBK.

The aqueous layer was taken into a 100ml beaker and it was evaporated almost to dryness with heating. The residue was taken up in 10ml 2N hydrochloric acid, passed through an anion exchange column Amberlite IRA 400 (6φ×50mm) and washed with 30ml 2N hydrochloric acid. The zinc was liberated by passing 30ml water and the effluent was collected into a 50ml measuring flask. This was treated with 10ml. 6N hydrochloric acid and made up to the mark with water. An aliquot was taken into an electrolytic bottle, nitrogen was passed through for driving off oxygen and the polarogram from -0.8 to -1.1V was taken.

0.001~0.01% of zinc in cast iron or pig iron was determined by this procedure.

(Received July 31, 1961)

ボイラ水中の極微量鉄の迅速光度定量*

中島 史登, 酒井 馨**

2,4,6-トリピリジル-sec-トリアジンを用いて, 最新の火力発電プラントのボイラ水中の微量鉄を簡便迅速に定量する方法を研究した。

本試薬と第一鉄イオンとは深青色の水溶性錯化合物を生成し, 波長 595 mμ に最大吸収を示し, その分子吸光係数は 22,500 である。この呈色を用いて ppb 程度の鉄を定量する場合, pH 3.8~5 の範囲ではほぼ一定の吸光度をあたえ長時間安定である。また鉄の濃度範囲 5~100 ppb にわたり吸光度はベールの法則にしたがう。Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, CN⁻, シュウ酸などは妨害するが, ボイラ水中にはたとえ含まれていても妨害量以下であるから, 本定量法はボイラ水に直接適用可能である。

1 緒 言

ボイラ水に含まれる微量の鉄はほとんど水酸化物または酸化物の状態が存在し, ボイラ内面に付着していわゆるボイラの汚れをもたらす, ひいてはボイラ金属の腐食

を促進する原因の一つと考えられている。したがって, その許容濃度制限値は厳しく定められていて, たとえば新鋭火力発電用ボイラの給水では 20 ppb 以下, 超臨界圧ボイラの給水では 10 ppb 以下とされている¹⁾²⁾。そこでボイラ運転時にこの極微量の鉄を迅速的確に分析監視する必要がある。従来, この程度の鉄の定量にはバソフエナントロリンを用いる溶媒抽出法が適用されていた

* 痕跡金属の吸光光度定量法に関する研究 (第3報)

** 日立製作所日立研究所: 茨城県日立市助川町