アルミニウム合金中のケイ素，マグネシウム，銅，鉄の半定量検出方法

古 矢 元 佑*

アルミニウム合金中のケイ素，マグネシウム，銅，鉄の半定量検出方法について研究した。ケイ素をモリブデン酸アンモニウム・ピラミドン，マグネシウムをキナリザリン，銅を α -ベンゾインオキシム，鉄をクペロンにより沈殿させ，これらの沈殿のカサを手動式遠心分離器または，点滴法により観察し同時に操作して得た標準試料のそれと比較して，目的元素を半定量する方法である。沈殿の生成条件，沈降条件，沈殿のカサに与える因子などの検討，標準試料による検定 他法による結果との比較などから，本法はアルミニウム合金中の成分元素の簡易半定量方法として満足すべきものであることを認めた。手動式遠心分離器によるケイ素の定量範囲，分析誤差：10～70 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ ，30～10%。点滴法による各元素の半定量検出限度：約10～50 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ ，また成分元素 1～2% の差のある試料間の判別が可能であった。各元素の分析所要時間：15分。

1 緒 言

著者はさきに呈色反応によるアルミニウム軽合金の簡易鑑別方法について報告¹⁾したが，この方法は主として品種の鑑別に目標をおいたので，引きつづき手動式遠心分離器および点滴法により，合金成分の簡易半定量検出方法について試み，満足すべき結果を得たので報告する。

遠心分離器を利用した迅速分析方法については，岡，武藤ら²⁾による研究報告および日本学術振興会による鉄鋼中のケイ酸の遠心分離分析法³⁾などがある。また，King, Watsonら⁴⁾はケイモリブデン酸・ピラミドンによるケイ素の定量方法について報告しているが，ケイモリブデン酸・ピラミドンの黄色沈殿をケイ素の遠心分離分析に応用した報告は見当らない。著者の方法は，ケイモリブデン酸・ピラミドンの沈殿がケイ酸塩の沈殿に比較してカサが大きく，また沈降しやすいことを利用して，手動式遠心分離器によりケイ素を半定量する方法である。

有機試薬による元素の検出方法^{5)～9)}については多くの報告がある。点滴法により，試料溶液に試薬を加えて目的元素を沈殿させるとき，液量，目的元素の濃度，試薬の添加量，放置時間などをほぼ一定にすれば，沈殿のカサ，状態も大体一樣になることを知った。この反応を利用して，特定の試薬を選ぶことにより，目的元素の半定量検出も可能であると考え，種々の沈殿生成試薬および

沈殿条件について検討した結果，ケイ素をモリブデン酸アンモニウム・ピラミドン⁴⁾，マグネシウムをキナリザリン¹⁴⁾，銅を α -ベンゾインオキシム¹⁶⁾¹⁷⁾，鉄をクペロンにより¹⁸⁾¹⁹⁾それぞれ沈殿させる方法がもっとも有効であることを見いだした。

2 試料，試薬および器具

2.1 試 料

Table I に示すような試料用鋳塊をつくり，これからヤスリでけずりとった削粉を標準試料とした。

Table I 試 料 用 鋳 塊†

試料の種類	Al 合金中の各成分 (%)	
Al-Si (0.5%)†††	0.55	ケイ素††
Al-Si (1%)	1.05	
Al-Si (2%)	2.11	
Al-Si (4%)	4.05	
Al-Si (10%)	10.10	
Al-Mg (0.5%)††††	0.48	マグネシウム††
Al-Mg (1%)	1.05	
Al-Mg (2%)	1.98	
Al-Mg (4%)	3.90	
Al-Mg (6%)	6.05	
Al-Cu (0.5%)††††	0.55	銅††
Al-Cu (1%)	1.08	
Al-Cu (2%)	2.04	
Al-Cu (4%)	4.08	
Al-Cu (6%)	6.12	
Al-Fe (0.5%)††††	0.61	鉄††
Al-Fe (1%)	1.07	
Al-Fe (2%)	2.12	
Al-Fe (3%)	3.09	
Al-Fe (5%)	5.12	

† 大きさ：直径 15mm，長さ 130mm

†† 分析方法：JES 111 号-K 10，昭和 5 年

††† 分析方法：ピロリン酸マグネシウムによる重量法

†††† カッコ内の数字は添加元素の配合率

* 清峰金属工業株式会社：東京都江戸川区本一色町

2.2 試薬

- (1) モリブデン酸アンモニウム溶液(5%)：最純。
- (2) ピラミドン溶液(2%)：局方。
- (3) キナリザリン溶液(0.05%)：分析用のものをアルコールに溶解した。
- (4) α -ベンゾインオキシム溶液(1%)：分析用。
- (5) クペロン溶液(5%)：分析用。
- (6) ケイ素標準液：無水ケイ酸(保証品)を白金ルツボで熔融融合剤を用いて熔融したのち、水に溶解し、硫酸で中和してから一定量にうすめてケイ素 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した。
- (7) マグネシウム標準液：分析用硫酸マグネシウムを用いて、マグネシウム 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した。
- (8) 銅標準液：分析用硫酸銅を用いて、銅 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した。
- (9) 鉄標準液：分析用硫酸第二鉄アンモニウムを用いて、鉄 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した。
- (10) 混酸：塩酸 3、硝酸 1 の割合に混合した。
- (11) 水酸化ナトリウム溶液 (6N)：パラフィンで内部を塗った試薬びんに保存した。

2.3 器具

作業現場における合金成分の検出方法としては、できるだけ簡便な方法を用いたので、試料のひょう量、目的成分の検出などには、1・2の簡単な器具を用いることにした。

(1) ガラス製試料分取器：内径5mmのガラス管を加熱して引きのばし、一端を封じた円錐状の管を作り、これに一定量の削粉試料を入れてその表面に当たるところに刻線をしるして分取器とした。器底よりの刻線の位置は削粉5mgで7mm、10mgで11mmであった。計量精度は削粉5~10mgで誤差20~15%であった。

Fig. 1 遠心分離管
単位 mm

(2) 手動式遠心分離器：2本の分離管を対称の位置に装置し、ハンドルで回転するようになっている。分離管の回転数はハンドルの回転数の8倍であり、最大回転数は約1200rpmである。分離管の形状は沈殿のカサの測定精度に影響したので、種々の形状のものを作成して検討した結果 Fig. 1 に示すものを用いた。毛細管部に1mm目のスケールが目盛ってある。容量は約5mlである。沈殿がわん曲部の壁につきやすかったので、傾斜の角度を約60°にした。分離管に沈んだ沈殿の表面は、多くは傾斜線またはおう字形の線になったので、分離管の中心線と交わる点を

測定することにした。

(3) スポイト付刻度ビペット：全容量は10mlで、1滴は約0.04mlである。

3 実験およびその結果

3.1 手動式遠心分離器によるケイ素の半定量方法

遠心分離法の精度や再現性は沈殿生成時の条件、回転条件などに大きく左右される²⁾³⁾。本実験でも試料溶液の液量、ケイ素の濃度、試薬の種類および添加量、液温、放置時間、分離管の形状、回転速度などが沈殿のカサに大きく影響したので、これらの点について実験した結果をのべる。

3.1.1 ケイモリブデン酸・ピラミドンの生成条件

検出に用いる沈殿としては、その分子量が大きく、沈降速度が大きく、また、生成条件の差異によるカサの変化の少ないものを選ぶことが得策である。実験では、ケイ酸塩、ケイモリブデン酸・ピラミドンなどの沈殿を用いて検討したが、前者の沈殿は沈降しにくいため、手動式遠心分離器によっては、カサの測定が困難であった。これに反して、後者の沈殿はカサが大きく、また沈降しやすかったので、これを用いることにした。

King, Watoson⁴⁾はケイモリブデン酸・ピラミドン ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\cdot\text{N}_3\text{O}_3\cdot\text{H}_3\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の生成条件として、ケイ酸 0.5~3mg/100ml の溶液について、硫酸 (10N) 2.5ml、モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%) 5ml、ピラミドン溶液 (0.1M) 3ml を規定している。沈殿の量はカサの測定に都合のよいように適当に調節する必要があるので、著者はケイ素の濃度を 10~100 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ として、上記の条件を参考として、試薬の添加量について検討した。

硫酸 (9N) は1~2滴 (約0.04~0.08ml)、モリブデン酸アンモニウム溶液(5%)は3~8滴 (約0.1~0.3ml)、ピラミドン溶液 (2%) は2~4滴 (約0.08~0.16ml) が適当であった。このときの溶液のpHはクレゾールレッド試験紙で0.8~1.4であった。これらの試薬の添加量が上記の約2倍量になると、溶液は白濁して沈殿のカサの測定を妨害した。

ピラミドン塩を迅速に生成させるためには、ケイモリブデン酸の黄色をじゅうぶんに発色させたのち、ピラミドンを添加する必要があったので、発色させるために必要な放置時間について検討した。Winkler¹⁰⁾、Diéner-Wandenbulke¹¹⁾は5~10分間を、King, Watoson⁴⁾らは水浴中で5分間加熱することを規定している。著者の実験では、室温で発色を完成させるためには10~15分間放置することが必要であった¹²⁾。加熱して液温を

30～40℃ にしたときは約 5 分間でじゅうぶんであった。ピラミドン塩は、ピラミドン添加後直ちに生成され、沈殿しやすかった。分離管によって沈殿のカサを測定するとき、沈殿のカサはピラミドン添加後の放置時間に関係した。放置時間を 20～30 分にすると、ほぼ安定した結果を得たが、なお、所要時間を短縮させるために種々検討して 3・1・6 の沈降条件を決めた。

3・1・2 回転条件 一般に安定した沈殿のカサを得るためには、回転条件を 2000～3000 rpm で 3～4 分間にするのがよいといわれている²³⁾。手動式遠心分離器では一定の回転状態を保持することが困難であった。また、回転速度もやや不足していたので、種々検討の結果、3・1・6 の回転条件を決め実験したところ、3・1・6 の実験結果にみるように、まず使用に差支えない程度の結果を得ることができた。試みに電動式遠心分離器を用いて実験したところ、操作条件が異なるので直接比較することはできなかったが、再現性はよかった。回転条件：3000 rpm，3 分間，沈殿のカサ (mm³)： $\bar{X}=26.5$ ， $R=1.5$ ， $n=4$ 。

3・1・3 手動式遠心分離器による ケイ素量と ピラミドン塩のカサとの関係 ケイ素 10～100 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ の溶液を分離管にとり、3・1・6 の操作にしたがって沈殿のカサを測定した結果を Fig. 2 に示した。ケイ素 10～70 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ の範囲で、一定量のケイ素について、4 回の測定の結果、目盛の読みは 3mm の範囲で一致した。すなわち、ケイ素約 50 μg を約 20% の誤差で推定できた。

Fig. 2 ケイモリブデン酸・ピラミドンのカサとケイ素量との関係

○ 平均値 ($\bar{X}$)，測定回数 (n)=4
I 測定値のパラッキ (R)

3・1・4 共存元素の影響 アルミニウム合金に含有される他の元素はアルミニウムをはじめ、マグネシウム、

銅，鉄，亜鉛，クロム，マンガン，ニッケルなどであるが、これらの元素の本法におよぼす影響について実験したところ、アルミニウムは濃度に関係なく影響しなかった。その他の元素も 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度では妨害しなかった。また、リン酸はケイ酸と同様な反応をするので、リンが存在するときは試料溶液に酢酸ナトリウムおよび塩化鉄を加えてリンを除去するか⁴⁾，またはシュウ酸などのいんぺい剤を加えて¹³⁾その影響を排除しなければならない。

3・1・5 試料の分解 ケイ素 0.5～10% を含むアルミニウム合金 5～10 mg を少量の試薬で分解する方法を目標とした。試料中のケイ素はケイ酸塩の状態にしておく必要がある。酸による方法——塩酸，硝酸，硫酸，過塩素酸およびこれらの混酸——について検討したところ、いずれの酸によっても黒色の不溶性残渣が認められたが、水酸化ナトリウムによる方法では、黒色残渣または白色ゲル状のものが認められて本法に用いるには適当でなかった。酸および水酸化ナトリウムを併用して、3・1・6 の分解操作にしたがって行なうと、不溶性残渣は認められなかった。

3・1・6 半定量操作およびその結果

(1) 操作：削粉試料の約 5 mg を分取器でニッケルツボにとり、水酸化ナトリウム溶液 (6N) 2 ml を加えて、ゆるやかに加熱して分解し、さらに約 5 分間加熱をつづける。つぎに水 6 ml と硫酸 (9N) 2 ml とを加え加温して残渣を溶解し、これをメスシリンダーにとり、水で 10 ml にうすめて試料溶液とする。試料溶液 1 ml をスポイト付ピペットで分離管にとり、水 1 ml を加えたのち、モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%) 5 滴を加えてゆるやかに加温し、液温を 30～40℃ にして、ケイモリブデン酸の黄色を発色させて約 5 分間放置する。つぎにピラミドン溶液 (2%) 3 滴を加えて、ふたたび加温して液温を 30～40℃ にして沈殿を生成させ、分離管の開口部を指でおさえて 4～5 回上下にふりまぜてから、遠心分離器に装置して、回転ハンドルを 150～160 rpm (分離管の回転速度は約 1200 rpm) で 1.5 分間回転したのち、分離管の回転が止まってから沈殿のカサを分離管の目盛で読む。つぎに全操作にわたって空実験を行なって測定値を補正したのち、あらかじめ作成してある検量線を用いてケイ素の含有率を推定する。

(2) 実験結果：2・1 のケイ素 0.5～10% を含む標準試料について、3・1・6 の操作により実験した結果を Fig. 3 に示した。この実験の結果、実際の試料でも 3・1・3 の実験結果と同様に、ケイ素 2.5～50 $\mu\text{g}/2\text{ml}$ を 30～10% の誤差で推定できることがわかった。

Fig. 3 で空試験値の大きいのは試料分解用水酸化ナトリウムに混在するケイ素のためである。ケイ素含有率 1% 以下の試料の判別のときは、試料の採取量を多くすればよいわけであるが、分解用水酸化ナトリウムの使用量も多くなり、そのため空試験値が大きくなる危険性がある。このときは、ケイ素含有量の少ないもの——たとえば金属ナトリウムより調製した水酸化ナトリウム*——を選ぶことが必要である。

つぎにケイ素含有率未知のアルミニウム合金について実験し、Fig. 3 の曲線を検量線としてケイ素含有率を推定した。その結果と重量分析法によって得た結果とを Table II に示した。Fig. 3, Table II などの結果より、本法によれば、アルミニウム合金中のケイ素含有率 (%) を約 1% の誤差で推定できることがわかった。

Fig. 3 ケイモリブデン酸・ピラミドンのカサとケイ素量との関係

○ 平均値 ($\bar{X}$), 測定回数 (n) = 4
I 測定値のバラツキ (R)

Table II 未知試料の判別結果

試料 No.	沈殿のカサ(分離管目盛の読み†, mm)		ケイ素定量値 (%)	
	最小値	最大値	本 法	重量法†
1	22	24	6.5~7.5	7.07
2	15	17	2.5~3.5	3.66
3	12	13	1 ~1.5	1.31
4	9	10	1 以下	0.92

† 測定回数: 4 回 †† JES 111 号 K 110, 昭和 5 年

3.2 点滴法によるケイ素, マグネシウム, 銅, 鉄の半定量検出方法

3.2.1 ケイモリブデン酸・ピラミドンの生成条件および共存元素の影響 3.1.1 および 3.1.4 で述べた。

3.2.2 マグネシウム・キナリザリンの生成条件および共存元素の影響 沈殿の量は、カサの観察に都合の

よいように適当に調節する必要があるので、著者はマグネシウムの濃度を 2~100 $\mu\text{g/ml}$ として、Hahn¹⁴⁾ による方法を参考として、試薬の添加量について検討した。水酸化ナトリウム溶液 (6N) 3~4 滴 (約 0.12~0.16 ml), キナリザリン溶液 (0.05%) 3~4 滴 (約 0.12~0.16 ml) が適当であった。マグネシウム 1 $\mu\text{g/ml}$ の溶液はキナリザリンにより青色を呈したが、マグネシウム 5 $\mu\text{g/ml}$ 以上 (試料 1 mg のとき 0.5% 以上に相当する) では青色沈殿を生じた。この沈殿は試薬添加後 1~2 分で生成され、沈殿のカサ、状態は放置時間、液温によって変化したので、種々検討の結果、溶液をゆるやかにふりまぜたのち、約 5 分間放置することが沈殿を観察するのに、もっとも有効であった。

亜鉛 100 $\mu\text{g/ml}$ (試料 1 mg のとき亜鉛 10% に相当する) はキナリザリンと反応して紫色沈殿を生じ、マグネシウムの検出を妨害した。検液に水酸化ナトリウムを過剰に加えると——約 3N 溶液になるようにする——亜鉛による紫色沈殿はわずかに認められる程度であって、試料 1 mg 中の 10 μg のマグネシウムの判別には妨害がなかった。アルミニウムの水酸化物はキナリザリンにより紫色を呈し、マグネシウムの検出を妨害するので、アルミニウムの水酸化物は水酸化ナトリウムで完全に溶解する必要がある。多量の鉄, 銅, マンガン, クロムなどは水酸化ナトリウム溶液中で水酸化物となり、マグネシウムの検出を妨害するが、これらの元素 100 $\mu\text{g/ml}$ (試料 1 mg のとき 10% に相当する) では影響なかった。ニッケル, ケイ素はいずれも 100 $\mu\text{g/ml}$ では影響なかった。多量の亜鉛, 銅などの妨害はシアン化カリウムで防ぐことができる¹⁵⁾。かつアルミニウム合金には、10% 以上の亜鉛, 銅は通常含まれていないので、まず支障はおこらないであろう。

3.2.3 銅- α -ベンゾインオキシム¹⁶⁾¹⁷⁾の生成条件および共存元素の影響 銅 10~500 $\mu\text{g/ml}$ の溶液に加える試薬の量について検討した結果、アンモニア水 (1+3) 1~3 滴 (約 0.04~0.12 ml), α -ベンゾインオキシム溶液 (1%) 4~6 滴 (約 0.16~0.24 ml) が適当であった。アンモニア水の過剰は妨害にならなかった。銅 20~50 $\mu\text{g/ml}$ の溶液は α -ベンゾインオキシムにより淡い黄緑色を呈し、銅 100 $\mu\text{g/ml}$ 以上では黄緑色沈殿を生じた。この黄緑色沈殿は試薬添加後 1~2 分で生成され、溶液をゆるやかにふりまぜると、大部分の沈殿は約 5 分後に器底に沈んだ。

アルミニウムは水酸化物として沈殿するが銅の検出を妨害しなかった。マグネシウム, 亜鉛, ケイ素はそれぞれ 1 mg/ml までは影響なかった。鉄はアンモニア性溶

* この方法によれば、不純分として含まれるケイ素は 0.0001% 以下であった。市販の水酸化ナトリウムにはケイ素 0.01% 含まれるものもあった。

Table III 点 滴 法 に よ る 実 験 結 果

検出元素	比較した試料	検 液 中 の		検出限度 (ppm)	半 定 量 検出限度 ($\mu\text{g/ml}$)	判別できた試料間 の成分元素の差 (%)	所要時間 (分)
		試料(mg/ml)	検出元素($\mu\text{g/ml}$)				
ケ イ 素	Al-Si 合金 (Si: 0.5~10%)	0.5/2	2~50/2	1	10/2	2	15
マグネシウム	Al-Mg 合金 (Mg: 0.5~6%)	1/2	5~60/2	1	15/2	2	15
銅	Al-Cu 合金 (Cu: 0.5~6%)	5/2	5~300/2	20	50/2	1	15
鉄	Al-Fe 合金 (Fe: 0.5~5%)	1/1	5~50/1	1	15/1	1.5	15

液で水酸化物となり銅の検出を妨害するので あらかじめ酒石酸を加えて，その妨害を除いた。しかし，大過剰の酒石酸は銅の検出を妨害するので，酒石酸飽和溶液 1~2 滴を加えることにした。ニッケルは $10 \mu\text{g/ml}$ で，わずかに本試薬と反応して白色沈殿を生ずるが 銅塩の沈殿と識別できるので影響なかった。

3.2.4 鉄-クペロン¹⁸⁾の生成条件および共存元素の影響 鉄 (III) $1\sim 100 \mu\text{g/ml}$ の溶液に加える試薬の量について検討した。硫酸 (9N) 8~10 滴 (約 $0.32\sim 0.40 \text{ ml}$)，クペロン溶液 (5%) 6~8 滴 (約 $0.24\sim 0.32 \text{ ml}$) が適当であった。過剰の試薬が析出して，白色沈殿になるときがあったが，鉄の検出には差支えなかった。鉄 $1 \mu\text{g/ml}$ の溶液はうすいかつ色を呈し， $2 \mu\text{g/ml}$ 以上では茶かつ色の沈殿が生じた。この沈殿はクペロン添加後 1~2 分で生成され，溶液をゆるやかにふりまぜると，大部分の沈殿は約 5 分後に器底に沈んだ。

銅 $100 \mu\text{g/ml}$ はクペロンによってわずかに灰白色の沈殿となったが，鉄 $10 \mu\text{g/ml}$ の判別には妨害しなかった。アルミニウムはその量に関係なく影響しなかった。マグネシウム，亜鉛，ニッケル，クロム，マンガン，ケイ素はそれぞれ $100 \mu\text{g/ml}$ 程度では影響なかった。

3.2.5 検出操作 削粉試料の一定量 (5~10 mg) を分取器で反応ざらにとり，3.1.6 の分解操作にしたがって試料溶液を調製する。試料溶液の一定量 ($0.4\sim 1 \text{ ml}$) をスポイト付ピペットで反応ざらにとり，酸またはアルカリを用いて，溶液の酸性度またはアルカリ度を適当に調節したのち，沈殿試薬の一定量 (3~8 滴) を滴加する。反応ざらをもち，ゆるやかにふりまぜて目的元素を沈殿させ，約 5 分間放置する。同時に標準試料について同様に操作し，両者の沈殿のカサ，状態を比較して目的元素の含有率を推定する。

3.2.6 実験結果 2.1 の各種の標準試料を用いて，3.2.1~3.2.4 における妨害元素の障害除去方法および 3.2.5 にしたがって実験した結果をとりまとめて Table III に示した。Table III にみるように，本法によれば成分元素 1~2% の差のある試料間の判別を簡便に行なうことができた。

4 結 言

手動式遠心分離器を利用したアルミニウム合金中のケイ素の半定量方法および点滴法によるアルミニウム合金中のケイ素，マグネシウム，銅，鉄などの半定量検出方法について行なった研究結果を報告した。本法はいずれも精度の点に難点があるが，簡単な器具，簡便な操作による方法であるので，作業現場で行なうアルミニウム合金の簡易分析方法として応用できるものと思われる。

終りに実験にあたり，終始御指導をいただいた宗宮尚行先生，平野四蔵先生に厚く御礼を申し上げる。

本実験は昭和 21 年に東京大学工学部工業分析化学教室で行なったものである。

文 献

- 1) 宗宮尚行，古矢元佑：試薬研究，**1**，5 (1945)。
- 2) 岡宗次郎，武藤義一：本誌，**1**，136 (1952)。
- 3) 日本学術振興会編：“鉄鋼迅速分析方法”，p. 41 (1956)。
- 4) E. J. King, J. L. Watson: *Mikrochemie*, **20**, 49 (1936)。
- 5) F. Feigl: “Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaction” (1931)。
- 6) I. Mellan: “Organic Reagents in Inorganic Analysis” (1941)。
- 7) Snell: “Colorimetric Methods of Analysis”, Vol. 2 (1936)。
- 8) 荒木逸夫：鉄と銅，**30**，123 (1944)。
- 9) 栗田常雄：日本学術振興会報告，**19** 委，1568。
- 10) Winkler: *Z. angew. Chem.*, **27**，511 (1914)。
- 11) Diénert-Wandenbulke: *Compt. rend.*, **176**，1478 (1923)。
- 12) 宗宮尚行：高純度アルミニウム地金分析方法，工業化学会第 46 年会講演 (1943)。
- 13) 平野四蔵：“工業分析化学実験”，上，p. 360 (1961)。
- 14) F. L. Hahn: *Brit. Chem. Abstr.*, **A** 1258 (1929)。
- 15) 内藤多喜夫：“有機試薬による分析法”，p. 241 (1943)。
- 16) F. Feigl: *Ber.*, **56**，2083 (1923)。
- 17) I. Mellan: “Organic Reagents in Inorganic Analysis”，p. 341 (1941)。
- 18) I. Mellan: *ibid.*, p. 408。
- 19) L. Lehrman: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**，1836 (1934)。

Semi-quantitative determinations of silicon, magnesium, copper and iron in aluminum alloys. Motosuke FURUYA (Kiyomine Kinzoku Kogyo Co., Ltd.)

Silicon, magnesium, copper and iron were precipitated respectively with ammonium molybdate-pyrimidone, quinalizarin, α -benzoin oxime and cupferon. The approximate volumes of these precipitates were measured after manual centrifuging or the turbidities were compared on drops of suspension on porcelain plates. The values were compared with those obtained simultaneously on standard samples for semi-quantita-

tive determination of each element. The conditions for formation of precipitate and its sedimentation and several other factors affecting the volume of precipitate were shown. The method was satisfactory for a simple semiquantitative determination of the elements in aluminum alloys.

The limit of determination of silicon by centrifuging was $10\sim 70\mu\text{g}/2\text{ml}$ with the error of $30\sim 10\%$. Also it was $10\sim 50\mu\text{g}/\text{ml}$ for each element by the observation on porcelain plates. Difference of $1\sim 2\%$ in each concentration was detectable. The time for an analysis was 15 min.

(Received May 25, 1962)

交流ポーラログラフ法による硫化染料中の遊離イオウの定量

石 井 猛*

市販硫化染料中の微量遊離イオウを、交流ポーラログラフ法によって、迅速簡易に定量する方法について検討した。硫化染料中の遊離イオウの定量に使用されている方法は、多量の試料をソックスレー抽出器を使用して、イオウの溶媒として二硫化炭素を用い遊離イオウを 10 時間抽出し、抽出液を蒸発乾固したのち重量法で定量している。

著者は、交流ポーラログラフ法により、抽出溶媒としてベンゼンを使用したか、試料採取量は少なく (250 mg 以内)、抽出時間も短くてすみ、抽出液を蒸発乾固する必要もない。抽出液をそのまま使用して、 $0.06\sim 0.50\%$ の遊離イオウを再現性よく定量する方法を得ることができた。

1 緒 言

硫化染料は、JIS K 4303 $\sim$ 5, 4310 $\sim$ 2, 4324 (1961) に採用されているが、主なものは、Sulfur Black B, G および R, Sulfur Blue R, TFB および 4R, Sulfur Vat Blue LB である。硫化染料中には遊離イオウが含まれていて、この遊離イオウの存在は、染上げにいちじるしい影響を与える。また、この染料で染めた木綿を長期保存しておく、イオウが繊維をいちじるしく害するので、遊離イオウの定量は、品質管理の面からも重要である。

現在まで、硫化染料中の遊離イオウの定量に使用されている方法は、ソックスレー抽出器を使用して、溶媒として二硫化炭素によって硫化染料中の遊離イオウを長時間抽出し、抽出液を蒸発乾固したのち重量法で定量している (JIS K 4303)。

ポーラログラフ法によるイオウの定量については、Proske¹⁾ によるゴム中のイオウ、Hall²⁾ と Eccleston³⁾ による石油中のイオウが、いずれも還元波を用いて行なわれており、その還元機構はすでに明らかにされている^{4)~6)}。硫化染料中の遊離イオウの定量は、ほとんど未開拓の状態である。本研究は、著者⁶⁾⁷⁾ が報告したベンゼン-メタノール系溶媒を使用して、 $0.06\sim 0.50\%$ の遊離イオウを再現性よく定量する方法を得たので報告する。

2 試薬および装置

試料として使用したイオウは、市販の 1 級品粉末イオウを二硫化炭素とメタノールで 2 回再結晶したものである。ベンゼンその他の試薬は、すべて特級品をそのまま使用した。使用したポーラログラフ装置は、柳本製交直両用ポーラログラフ装置 (PA-102 型) である。対極は水銀池で、滴下極の特性は次のとおりである。

$t = 4.60 \text{ sec}$ (加電圧 -0.1 V vs. 水銀池対極); $m = 0.66 \text{ mg/sec}$; Span 1.0 V ; 温度 $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ 。

* 立命館大学理工学部化学教室：京都市北区等持院北町