スチルバゾ吸光光度法によるフェロアロイ中のアルミニウム定量法

前川 静弥， 加藤 清敏*

スチルバゾを用いてフェロバナジウム，フェロチタン，フェロジルコニウムおよびフェロニオブ中の0.01～約5%範囲のアルミニウムを簡単かつ迅速に吸光光度定量するための適正条件を研究した。発色時にバナジウム3 μg ，ジルコニウム5 μg ，ニオブ5 μg およびチタン30 μg 以上を含むと発色を妨害するので，クペロン-クロロホルム抽出分離法を適用し，その最適分離条件を確立した。なお，フェロアロイ中にはかなりの量の酸不溶性アルミニウムを含むことがわかったのでその量を求めた。分析所要時間は試料の種類によって多少の差はあるが，およそ50分間で，この時間はJIS法の1/5である。

1 緒 言

フェロアロイ中には約5%以下のアルミニウムが含まれており，アルミニウムは酸素との親和力が強いので，鋼の精練過程において，その一部は非金属体となり，そのため結晶粒度や非金属介在物として鋼材に悪影響を及ぼすことから，その量を正確に求めて管理しなければならない。しかしながら，JIS¹⁾，ASTM²⁾などの規格法ではわずかにフェロモリブデン，フェロバナジウム，フェロチタンおよびフェロボロンについて分析法を定めているにすぎない。しかもその分析法はあまり感度および再現精度のよくないリン酸塩³⁾あるいは酸化物⁴⁾の形とする重量法や臭素酸カリウム⁵⁾，EDTA⁶⁾などの容量法を採用しており，かつ妨害元素の除去もメチルイソブチルケトン，アンモニア水，水酸化ナトリウム，オキシシなどを用いる分離法を2種類またはそれ以上組み合わせているため，操作は繁雑で長時間を必要とするうえに共沈または溶出によるアルミニウムの回収率の低下は免れないというふつごうな面が見られる。よって著者らは，おもにフェロバナジウム，フェロチタン，フェロジルコニウムおよびフェロニオブ中のアルミニウムをスチルバゾ [diammonium stilbene-4,4'-bis(1 azo-3,4-dihydroxybenzene)-2,2'-disulfonate]³⁾⁴⁾ を発色剤とする吸光光度法を用いて簡単迅速に定量する目的で研究した。スチルバゾは鉄の影響が少ないので，鉄量が少なきときはそのまま発色操作に移ることができることおよびアルミニウムが多量な試料に相当であることから，フェロアロイ試料に推奨できる。また，妨害元素の除去にクペ

ロン-クロロホルム抽出法⁵⁾を選択し，多量な主成分から少量なアルミニウムを分離するのにふさわしいよう改良したが，これによって分離も完全であり，アルミニウムの回収率は98%以上にすることができた。本法は規格法に比較して操作が簡単であり，正確度および定量値のくりかえし精度はよいので，じゅうぶん利用しうるものとする。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

アルミニウム標準溶液：金属アルミニウム（純度99.99%）500 mg を水酸化ナトリウム溶液（20 w/v%）15 ml を加えて加熱分解し，過塩素酸15 ml を加えて冷却し，水で正確に1 l に希釈し，この一部分を水で正確に希釈して1 ml 中にアルミニウムが10 μg および100 μg 含む溶液にした。スチルバゾ溶液（0.08 w/v%）：同仁薬化学製 スチルバゾ200 mg を水で溶解し正確に250 ml に希釈した。この溶液は約6か月間は使用できる。緩衝溶液（pH 5.60）：酢酸ナトリウム75 g を水に溶解し，酢酸3 ml を加え水で500 ml に希釈した。アスコルビン酸溶液（5 w/v%）およびクペロン溶液（9 w/v%）は特級試薬を水に溶解して調製した。バナジウム，チタン，ジルコニウム，ニオブなどの標準溶液は純度99.5%以上の金属を塩化物の形として，1 ml 中に1 および10 mg 含む溶液にした。

3 分析方法

フェロバナジウムおよびフェロチタンは試料0.1～0.5 g を塩酸（2+1）15 ml で加熱分解し，硝酸5 ml を加えて酸化する。フェロジルコニウムおよびフェロニオブは試料を白金ビーカーにとり，硝酸10 ml およびフッ

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所：室蘭市茶津町

化水素酸を少量ずつ加えて分解し, 硫酸 (1+1) 10 ml を加え, 加熱して白煙処理する. 少量の温水を加え, ろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し, 酸不溶性アルミニウムはピロ硫酸ナトリウムで融解し水に抽出して, 全アルミニウムとして定量するときはろ液に合する. ろ洗液は水で正確に 100 ml に希釈し, その 10 ml を正確に分液漏斗にとり, 塩酸 (1+1) 5 ml およびクッペロン溶液 10 ml を加えて振り混ぜ, クロロホルム 20 ml を加えて 1 分間振り混ぜる. 酸層にふたたびクッペロン溶液 2~3 ml およびクロロホルム 10 ml を加え, 30 秒間振り混ぜてバナジウムなどを除去する. クロロホルム 5 ml を加えて振り混ぜ, 酸層に残っているクッペロンを除去したのち, 硝酸 2 ml および過塩素酸 5 ml を加え, 加熱して白煙処理する. 水約 20 ml を加え, *p*-ニトロフェノール溶液 (1 w/v%) を指示薬としてアンモニア水 (1+1) を用いて中和し, ただちに塩酸 (1+1) 2.0 ml を加え, 水で正確に 100 ml に希釈する. アルミニウム量が 50 μ g 以下になるように 50 ml メスフラスコにとり, 水で 20 ml に希釈し, アスכולビン酸溶液 1.0 ml, 緩衝溶液 10 ml, スチルバゾ溶液 2.5 ml をこの順に加え水を標線まで加えて振り混ぜる. 5 分後に試薬から試験溶液を対照にして波長 495 m μ 付近における吸光度を測定する. 酸不溶アルミニウムを分けて定量するときにはろ別した残さを融解し, 水に抽出してからクッペロン溶液 2 ml およびクロロホルム 10 ml を用いて抽出分離を行ない, 発色させる.

4 実験結果

4.1 アルミニウム-スチルバゾの吸収スペクトル

アルミニウム 0 および 10 μ g を 50 ml メスフラスコにとり, 水 20 ml, アスכולビン酸溶液 1.0 ml, 緩衝溶液 10 ml, スチルバゾ溶液 2.5 ml をこの順に加え, 水を標線まで加えて発色させた. また, アルミニウム 10 μ g および鉄 (III) 1 mg について同様に操作して発色させ, 波長 350~650 m μ の範囲における吸光度を測定した. このようにして得た吸光度と波長とから作図した吸収スペクトルを Fig. 1 に示す. アルミニウム-スチルバゾ錯体はあざやかなばら色で, その色は 450 m μ に吸収極大があり, この波長において試薬から試験溶液の吸収もかなりあることが, Fig. 1 からわかった. よって, これを対照として吸光度を測定したが, 吸収極大は 495 m μ であり, その際鉄を含むと 520 m μ に移行する. なお, 試薬から試験溶液の吸光値の変動について 5 回くりかえし試験したが, 0.21 ± 0.005 なので, 微量アルミニウム定量の際もふつごうなことはない.

Fig. 1 Absorption spectra of aluminum-stilbazo complex

(1) Stilbazo : Against water as the reference, (2) Aluminum-stilbazo complex : Against water as the reference, (3) Aluminum-stilbazo complex : Against stilbazo as the reference, ---- Aluminum-stilbazo complex in the presence of 1mg of iron

4.2 pH の影響

発色に及ぼす pH の影響を調べた. すなわち, アルミニウム 20 μ g をとり, 塩酸 (1+1) およびアンモニア水 (1+1) を用いて発色時の pH を 1.5~8.0 範囲にして発色させた. pH による吸光度の変化を Fig. 2 に示したが, それによると 4.3~6.0 の比較的広い pH 範囲において一定の吸光度が得られ, これ以上では吸光度の増加は顕著になる. よって実際操作を 3 のように定めたが, この操作で発色時の pH は 5.0 ± 0.3 になる.

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

4.3 スチルバゾ溶液の添加量

スチルバゾは黒っぽい色の粉末結晶で、水によく溶けてとうかっ色を呈し、測定波長における吸収がかなりあることから、添加量による影響は大きいものと考え検討した。アルミニウム $25 \mu\text{g}$ について、スチルバゾ溶液 $1 \sim 5 \text{ ml}$ 添加したときの吸光度の変化を調べ、それを Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Effect of amount of stilbazol on absorbance

(1) Aluminum-stilbazol complex : Against water as the reference, (2) Aluminum-stilbazol complex : Against stilbazol as the reference, (3) Stilbazol : Against water as the reference

Fig. 3 から、スチルバゾの増量にともなってアルミニウム-スチルバゾ錯体および試薬から試験溶液の吸光度は高くなるが、試薬の吸光度を差し引くと $1 \sim 3 \text{ ml}$ の範囲が適量なことがわかる。光度定量にあたって、スチルバゾは少量用いることが、から試験値を小さくするうえには望ましいが、反面定量範囲をせばめるというふつごうなことが起こる（たとえば、スチルバゾ 1 ml の使用量では検量線は $20 \mu\text{g}$ 以上でわん曲する）。よって、正確に 2.5 ml 添加することにした。

4.4 液温の影響

発色に及ぼす液温の影響を調べたが、 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲では吸光度に影響しないが、これ以上温度を高めると退色は速くなることがわかった。

4.5 呈色体の安定性

発色後、時間の経過による吸光度の変化を調べ、それ

を Fig. 4 に示した。Fig. 4 から、完全発色までに 5 分間を必要としたが、そののちは 60 分間経過しても吸光度は変化なく安定なことがわかった。なお、試薬から試験溶液についても調べたが、同様に安定な吸光度を示した。

Fig. 4 Effect of standing time on aluminum-stilbazol complex

4.6 検量線

アルミニウム $0 \sim 50 \mu\text{g}$ を 50 ml メスフラスコにとり、以下 4.1 の手順で発色させ、試薬から試験溶液を対照にして吸光度を測定した。添加アルミニウム量と吸光度とから作図した検量線を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Calibration curve for aluminum

(1) Fe: 0 mg , (2) Fe: 1 mg , Wavelength: $517 \text{ m}\mu$, Cell: 20 mm

Fig. 5 において、アルミニウム量が $35 \mu\text{g}$ 以上になるといくぶんわん曲することがわかる。また、鉄 (III) 1 mg を加えて発色させたときの検量線も比較のため表

示したが、鉄を含まない場合と異なるので検量線は別に作成しなければならない (これは Fig. 1 から、波長の差によるものと考えられる)。

4.7 共存イオンの影響

発色に及ぼす共存イオンの影響を調べ、その結果を Table I に示す。Table I から、添加金属イオンのうち、発色時にバナジウム 3 μg 、ジルコニウム 5 μg 、クロム 5 μg 、ニオブ 5 μg およびチタン 30 μg 以上単独に含むと発色を妨害したが、このほかは比較的少量を含んでも定量に際しさしつかえないことがわかる。

Table I Effect of diverse ions on color formation

Ion	Added (μg)	Absorbance	Al found (μg)	Difference (μg)
Fe^{3+}	0	0.545	25.0	0
	2000	0.560	25.5	+0.5
V^{4+}	3	0.545	25.0	0
	5	0.575	26.5	+1.5
	10	0.720	32.5	+7.0
Ti^{4+}	30	0.545	25.0	0
	50	0.600	27.0	+2.0
	100	0.620	28.0	+3.0
Zr^{4+}	5	0.545	25.0	0
	10	0.610	27.5	+2.5
Mn^{2+}	250	0.540	25.0	0
	500	0.350	18.0	-7.0
Nb^{5+}	5	0.545	25.0	0
	10	0.435	21.0	-4.0
Ta^{5+}	100	0.545	25.0	0
	200	0.410	20.0	-5.0
Ni^{2+}	150	0.540	25.0	0
	250	0.490	23.0	-2.0
Cr^{3+}	5	0.545	25.0	0
	20	0.500	23.5	-1.5
P^{5+}	500	0.540	25.0	0
	1000	0.510	24.0	-1.0
Mo^{5+}	300	0.535	25.0	0
	500	0.510	24.0	-1.0
B^{3+}	1000	0.540	25.0	0
	2000	0.525	24.5	-0.5
W^{5+}	100	0.550	25.0	0
	300	0.640	28.5	+3.5
Si^{4+}	500	0.545	25.0	0
	1000	0.525	24.5	-0.5

4.8 妨害イオンの除去

バナジウム、チタン、ジルコニウムおよびニオブはごく少量含んでも発色を妨害するので、これらを主成分とするフェロアロイ分析に際し、発色まえに完全に除去しなければならない。前述のように、JIS, ASTM などの規格法による分離は不満足なので、クッペロン-クロロホルム抽出法の適用に着目した。この分離法で大量の妨害元素からごく少量なアルミニウムを分離した例が見あたらないので、本法にふさわしい最適条件を求めるため検討を加えた。

4.8.1 クッペロン-クロロホルム抽出分離条件の選定

本実験で取り扱った試料中のアルミニウム量は比較的多いので、試料量は少なくすみ分離は容易と考えられたが、アルミニウムがごく微量な場合も考慮し、試料量 0.5 g を対象として検討した。抽出に及ぼす塩酸濃度の影響について、バナジウム 250 mg および鉄 250 mg を用いて調べた。抽出時の塩酸濃度を 1~10N にして、クッペロン溶液 25 ml およびクロロホルム 50 ml を加え 1 分間振とうして抽出した。酸層のバナジウム^⑥ および鉄^⑦ を定量し、その値から抽出率を求めた。Fig. 6 から、最適塩酸濃度と思われる 2~8N においても抽出率はおよそ 70% であり、この条件では完全に除去することは望めないことが判明した。この原因はクッペロンの不足によるものと判断し、塩酸濃度 3.5N において、クッペロン 1~10 g の範囲で添加してクロロホルムで抽出し、バナジウム^⑥ および鉄^⑦ の抽出率を求めた。結果を Fig. 7 に示したが、それによってクッペロンは 6 g 以上が必要であり、この使用量でバナジウムと鉄の残量は 6 μg 程度まで完全に除去できることがわかった (この溶液を分取して発色させるので、ごく微量アルミニウムのときはこの 1/10 になる)。

Fig. 6 Effect of the concentration of hydrochloric acid on vanadium and iron recovery in the presence of 2.25 g of cupferron

以上の結果を考察し、試料量が少ないときの分離条件を 3 のように定めたが、抽出後の酸層からはバナジウム^⑥ および鉄^⑦ はまったく検出されなかった。なお、アルミニウム 30 μg および 1 mg を用いて、クッペロン分離の際のアルミニウムの挙動を調べた。微量アルミニウムは本法で、多量のときは EDTA 滴定法^⑧ で 5 回く

Fig. 7 Effect of amount of cupferron on vanadium and iron recovery in the presence of 3.5 N hydrochloric acid

りかえし定量したが、アルミニウムの回収率は 98% 以上で、まったく損失なく分離できることを認めた。定めた抽出条件でフェロチタン、フェロジルコニウムおよびフェロニオブ試料に相当するように合成した試料を用いてそのまま適用可能かどうかを調べたが、ふつごうなことではなかった。

4・8・2 鉄の還元 Table I および Fig. 5 から、鉄 (III) 量は少ないと影響しないが多くなると発色を妨害する。したがって鉄 (III) を除去する本法ではその影響を考慮する必要はないが、フェロシリコンのように鉄を

除去しないで適用することも考えて検討した。鉄 (III) をアスコルビン酸で還元し、そのまま発色させる条件を検討したが、5% 溶液 1 ml の使用で鉄 5 mg まで含んでも支障なく、この添加で発色を阻害することはなかった。このことからたとえば、フェロシリコンではフッ化水素酸でケイ素を揮散すればそのまま簡単に定量できることがわかる。

5 分 析 例

本法を用いて標準試料および実用試料中のアルミニウムを酸可溶性と酸不溶性とに分けて分析した結果を Table II に示す。Table II において、定量値は標準値とよく一致し、くりかえしの精度もよいので、じゅうぶん利用しうるものとする。

終わりに、本研究の発表を許可された株式会社日本製鋼所長常務取締役鍵和田暢男氏に感謝の意を表するとともに、本実験に協力された当所の桜井正則氏に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) JIS G 1317, 1318, 1319 (1960).
- 2) ASTM : "Method for Chemical Analysis of Metals", p. 212, 232 (1960).
- 3) N. A. Agrinskaya : *Anal. Abstr.*, **4**, 3327(1957).
- 4) 武井格道, 寺山一清, 藤井俊晴 : 学振報告 19 委 5779 (1960).
- 5) JIS G 1224 (1963).
- 6) JIS G 1221 (1963).
- 7) JIS M 8212 (1958).
- 8) 前川静弥, 加藤清敏 : 本誌, **16**, 482 (1967).

☆

Table II Analytical result on standard and actual samples

Sample	Sample taken (g)	Standard value(%)	Al found(%)		
			Acid sol.	Acid insol.	Total
BCS; 205/1 FV	$0.2 \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100}$	3.73	3.75 7.71 3.70	0.024 0.023 0.025	3.77 ₄ 3.73 ₃ 3.72 ₅
			0.50 0.51 0.52	0.134 0.125 0.115	0.63 ₄ 0.63 ₅ 0.63 ₅
BCS; 243/3 FTi	$0.1 \times \frac{10}{100} \times \frac{10}{100}$	7.30	7.15 7.20 7.20	0.29 0.27 0.25	7.44 7.47 7.45
			0.36 0.36 0.34 0.35	0.024 0.020 0.029 0.030	0.38 ₄ 0.38 ₀ 0.36 ₉ 0.38 ₀
FZr	$0.5 \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100}$	1.22	1.18 1.19 1.18	0.007 0.007 0.009	1.18 ₇ 1.19 ₇ 1.18 ₉
			1.49 1.50 1.49	0.047 0.043 0.050	1.52 ₇ 1.54 ₃ 1.54 ₀
FNb	$0.5 \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100}$	1.55	0.160 0.159 0.160	0.009 0.015 0.010	0.169 0.174 0.170

Photometric determination of aluminum in ferro-alloys with stilbazo. Shizuya MAEKAWA and Kiyotoshi KATO (Muroran Plant, The Japan Steel Works Co., Ltd., Chazu-machi, Muroran-shi, Hokkaido)

Photometric determination of 0.01 to about 5 per cent of aluminum in ferrovanadium, ferrotitanium, ferrozirconium and ferroniobium with stilbazo has been studied. The aluminum-stilbazo complex showed an absorption maximum at 495m μ with constant absorbance at pH range from 4.3 to 6.0, and Beer's law was obeyed up to 50 μ g of aluminum when 2.5 ml of stilbazo solution (0.08w/v%) was used. The established method is as follows. In cases of ferrovanadium and ferrotitanium, 0.1 to 0.5g of sample is decomposed by treating with hydrochloric-nitric acid. In cases of ferrozirconium and ferroniobium, samples are decomposed by treating with nitric-hydrofluoric acid, and is evaporated with sulfuric acid to strong fumes until hydrofluoric acid has been removed. After being cooled, the interfering vanadium, titanium, zirconium, niobium and iron are removed by extraction with cupferron-chloroform in the presence of 3.5

N hydrochloric acid. The acidity of the solution is adjusted to pH about 5 with ammonia water (1+1) and hydrochloric acid (1+1) using *p*-nitrophenol as an indicator. One ml of ascorbic acid solution (5w/v%), 10ml of the buffer solution (pH 5.60) and 2.5ml of stilbazo solution (0.08w/v%) are added, and the mixture is made up exactly to 50ml with

water. The absorbance is measured at $495m\mu$ against reagent blank.

The proposed method has advantages over the JIS method, *i.e.*, the higher precision, the rapid and simpler procedure. The time required for an analysis is about 50 minutes.

(Received Aug. 1, 1967)

微量アルキル水銀化合物のガスクロマトグラフィー における挙動

西 末雄, 堀本 能之*

RHgX および RHgR などのアルキル水銀化合物の ng 付近がガスクロマトグラフィーにおいて示す挙動を研究した。ガスクロマトグラフカラムとして、DEGS を Chromosorb W に対し 5% 塗付し、ステンレス管に充てんしたもの (I) および水晶粉体に対し 1% 塗付し、ガラス管に充てんしたもの (II) をいずれも 140~150°C において用いた。カラム (I) を使用した場合、試料導入量が 10^{-5} g 以上では RHgX ($X=I, Cl, Br$) および RHgR は相互にかなり良好に分離されたが、試料導入量が 10^{-5} g 以下においてはこれらの化合物はアルキル基が同一であれば X 基のいかんにかかわらず同一保持時間を与えた。これらの現象はカラム (II) を用いた場合には認められなかった。アルキル水銀化合物はガスクロマトグラフカラム内において、その微量部分がカラム構成材料 (ステンレス鋼, 多孔性担体など) の接触作用により熱変性を受けるものと推定される。試料導入量 10^{-5} g 以上で熱伝導度検出器を用いる場合、導入試料の大部分は熱変性を受けないでカラムを通過し、固有の保持時間を与える。この場合熱変性を受けた微量部分は検出されない。しかし試料導入量を 10^{-5} g 以下に減じた場合、導入試料は完全に熱変性を受け、この生成物が電子捕獲検出器で検出される。変性の機構は明らかではないが、カラム (I) においては X 基を分解するなんらかの反応が起き、X 基に関係のない別の化合物を形成しているものと推定される。

1 緒 言

アルキル水銀化合物のガスクロマトグラフィーについては Brodersen ら¹⁾の研究があるほか、阿賀野川有機水銀中毒問題の原因究明の手段としてこれが利用されており^{2)~4)}、一方、農薬中の微量アルキル水銀の分析にも適用されている⁵⁾。また各種の RHgX 型のアルキル水銀化合物のガスクロマトグラフィーについて石倉ら⁶⁾の報告があり、多くのカラムでは保持容量は主として R により支配されることが明らかにされている。著者らは有機水銀化合物の微量分析法の研究を、電子捕獲型検出器 (ECD) を用いるガスクロマトグラフィーを中心に行なってきたが、アルキル水銀化合物は、ECD を用いるような超微量分析においては、石倉らの研究のように熱伝

導度検出器 (TCD) が用いられる試料導入量においてみられる現象とはかなり異なった挙動を示すことが認められる。このことは微量のアルキル水銀化合物をガスクロマトグラフィーにより同定しようとする場合じゅうぶん留意しなければならない点と考え、この現象の解析について検討したのでその結果を報告する。

2 実 験

2.1 標準試料

アルキル水銀化合物の標準試料はアルキルハライド (特級または 1 級試薬を精留してガスクロマトグラフィーによる面積百分率法で 98% 以上の留分を使用した) とマグネシウムおよびエーテルから常法によりグリニャール試薬を調製し、これにハロゲン化水銀 (グリニャール試薬 1 モルに対し 0.5 モル) を添加したのち、生成し

* 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町 1 丁目