所福田保氏に篤く御礼申し上げると共に実験を手伝って下さった本学々生川下昇君に感謝する。

文 献

- 1) Horacew. B., *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 409 (1950).
- 2) 松井, 応物., **21**, 328 (1952).
- 3) Zworyskin, V. K., and Ramberg, E. G.: "*Photoelectricity and its Applications*" 309, (1949).
- 4) 岡村訳: ミューラー電子工学実験法 68 (1949).
- 5) 同上, 294.
- 6) Blair, J. M., *R. S. I.*, **14**, 64 (1943).
- 7) 武者, 日化., **71**, 613 (1950).
- 8) 武者, 東野, 土井, 日化, **72**, 995 (1951).
- 9) 武者, 東野, 土井, 日化., **73**, 363 (1952).

- 10) Welcher: "*Organic Analytical Reagent*" III, 88 (1949).
- 11) Snell, and Snell: "*Colorimetric methods of Analysis*" Vol. II, 314 (1949).
- 12) Harlay, V., *Ann. Pharm. france.*, 581 (1947). C. A., **42**, 62a (1948).
- 13) 吉永: "分光分析; カウントメーター" 248 (1953).
- 14) 三上: 応物., **17**, 90 (1948).
- 15) 鎌田: 分化., **2**, 174 (1953). 石川, 化学の領域, 増刊 10, 第1集, 87 (1953). *The Society for Applied Spectroscopy* 提案, *Anal. Chem.*, **24**, 1349 (1952).

(東北大学金属材料研究所*) (昭和29年1月11日受理)

ポーラログラフ法による鉄鋼中の錫及びアンチモンの定量

後 藤 秀 弘・池 田 重 良・渡 辺 四 郎

Polarographic Determinations of Tin and Antimony in Iron and Steel

HIDEHIRO GOTO, SHIGERO IKEDA and SHIRO WATANABE

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

For the estimation by polarography of a small amount of tin and antimony present as impurities in iron and steel, it is necessary to remove the effect of interference of iron. Tin and antimony in iron and steel are separated from iron by coprecipitating them with manganese dioxide, the precipitate is decomposed with hydrochloric acid and hydrogen peroxide, the tin is reduced with aluminium foil to Sn^{++} and polarogram is taken in ammonium chloride solution. Antimony solution is heated with sulfuric acid till the evolution of white fume to turn it into Sb^{3+} and the polarogram is taken in 0.1 N HCl. Iron and steel containing approximately 0.02~0.01% tin and 0.005~0.01% antimony are estimated by this method. (Received January 11, 1954).

I 緒 言

鉄鋼中に不純物として存在する微量の錫及びアンチモンの定量は一般に硫化水素により分離したる後錫はヨード滴定法により、アンチモンは過マンガン酸加里滴定法にて定量する。これ等の方法は手数と時間を要するので最近後藤、柿田両氏によって二酸化マンガンの錫及びアンチモンを鉄鋼中より分離したる後カコチリンによる光度法¹⁾にて錫を定量し、アンチモンはメチル紫による沈澱を醋酸アミルにて抽出し光度法²⁾にて定量する方法が行われ操作簡便にして時間が短縮される事となった。著者等は鉄鋼中の錫及びアンチモンをポーラログラフ法によって定量する方法を研究し各種の条件を検討した。

II 研究 方 針

鉄鋼中の諸元素をポーラログラフ法により定量する場合、鉄が第二鉄として存在している時はポーラログラムの零V附近において既に Fe^{3+} より Fe^{2+} への還元波が表われる。従って鉄は予めこれを第一鉄に還元するか又は分離除去しない限りポーラログラフ法にて他元素を定量する事は不可能である。しかし多量に存在する鉄を完全に第一鉄として保つことは困難である。著者等は二酸化マンガンの分離法³⁾, ²⁾にて錫及びアンチモンを沈澱させ多量の鉄より分離し更に少量共沈してくる鉄をアルミニウ

ム箔及び硫酸ヒドラジンにて還元する方法を用いてこれが妨害を除去したる後錫及びアンチモンのポーラログラムについて各種の条件を定めた。

III 試薬及び濃度

1. 塩化錫溶液, 金属錫を6N HCl に加熱溶解して調製し, Sn 1.0mg/cc, 6N HCl 溶液を用いた。
2. アンチモン塩溶液, 金属アンチモンを濃 H_2SO_4 に溶解し Sb^{3+} 1.0mg/ml, 10N H_2SO_4 溶液を用いた。
3. 塩化第二鉄, 硫酸第二鉄溶液, 電解鉄を夫々 HCl 及び H_2SO_4 に溶解し, H_2O_2 に酸化し Fe 100mg/ml の濃度の 1N HCl 又は 1N H_2SO_4 酸性溶液を用いた。
4. アルミニウム箔, 化学用のアルミニウム箔又はタバコ包装用のアルミニウム箔を使用した。
5. 塩化アンモニウム, 硫酸ヒドラジンは化学用最純品を硫酸マンガンの及び塩化マンガンの溶液は化学用純品 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を用いて作り 20% 溶液を使用した。
6. ゼラチン溶液, 0.20% 溶液を使用した。
7. HCl 及び H_2SO_4 HCl 及び H_2SO_4 共に 6N 溶液を用いた。

IV ポーラログラフ装置及び水銀滴下速度

ポーラログラフ装置は柳本製のものを用い電解瓶は同じく柳本製の二重壁のものを用いて壁の間に恒温水を通

* 仙台市片平町

して恒温に保った。又水銀滴下速度は4.5秒の滴下間隔で行った。

V 錫の定量

1. 実験方法第二錫塩は HCl 溶液にて二つの還元波^{3) 4)}を示すけれども Sb^{3+} が共存すると定量が不可能になる。これを HCl 酸性溶液にてアルミニウム箔で第一

第 1 図

Sn 3.5mg/50cc
 NH_4Cl 10g
 20% MnCl_2 溶液 10cc
 Al 箔 0.2g
 0.2%ゼラチン溶液 2cc
 液温 20°C
 全容 50cc

錫に還元してポーログラムをとると第1図に示す様な飽和甘水電極に対し半波電位 -0.47V の非常によい波を表わし、且 Sb は金属状となり波を与えない。更に鉄鋼の試料液より微量の Sn 及び Sb を分離するために MnO_2 吸着法を用いるので多量の MnCl_2 が支持電解質の成分として入ってくる。したがって次の様な実験を行った。即ち SnCl_2 及び MnCl_2 溶液を加え CO_2 気流中にて Al 箔 0.2g を加えて加熱し冷却後 0.2%ゼラチン溶液 2cc を加え全容 50cc となし、よく攪拌したる後一部を電解瓶にとり水素ガスを10分間通じた後 $-0.3 \sim -0.7\text{V}$ のポーログラムをとる。

2. HCl の濃度、上記の実験方法にて HCl の濃度を種々変化して Sn 波高に及ぼす影響を実験した。結果を第1表に示す。即ち $0.7 \sim 2.0\text{N}$ 酸の濃度範囲では影響がなく 0.5N 以下にて波高を低くし、 2.5N 以上となると還元波がだらだらと変化して安定しないので HCl の濃度は 1.0N とした。

第 1 表

HCl 濃度 (N)	波 高 (mm)	Sn 0.10mg/cc NH_4Cl 10g 20% MnCl_2 溶液 10cc Al 箔 0.2g 0.2%ゼラチン溶液 2cc 全容 50cc 液温 20°C 感度 1/20 ※ 還元波が不規則
0.5	87.5	87.0
0.7	88.4	88.0
1.0	88.2	88.5
1.5	88.5	88.0
2.0	88.4	87.2
2.5	88.0	86.6※
3.0	86.1	

3. NH_4Cl の量、HCl 酸性 1.0N にて 20% MnCl_2 溶液 10cc を加え NH_4Cl の添加量を種々変化して Sn の波高に及ぼす影響を実験した。その結果約 $8 \sim 13\text{g}$ にて良好なる事が明らかとなった。

4. MnCl_2 の量、 MnCl_2 の量を種々変化して実験した結果その量による影響はなかったので実験には 20% MnCl_2 溶液 10cc を用いることとした。

5. Sn の濃度と波高との関係、以上の結果より NH_4Cl 10g, MnCl_2 20% 溶液 10cc 添加し Al 箔 0.2g を用

いて前と同様に実験を行い全容を 50cc となし、液温 20°C においてポーログラムをとり種々の Sn 量と波高との関係を求めた。結果を第2図に示す。図より明らかな様に直線関係が得られた。

第 2 図

6. 共存イオンの影響、Sn を MnO_2 にて鉄より分離する際共沈してくる Sb , As 及び少量の Fe が Sn のポーログラムに及ぼす影響を実験した結果、溶液 50cc 中に Sb 2.0mg, As 5.0mg 及び Fe 50mg の濃度に存在していても Al 箔にて還元を行うことにより Sb 及び As は金属状に還元され Fe は Fe^{2+} となるので影響がなかった。

V アンチモンの定量

1. 実験方法、HCl 酸性にて Sb^{3+} は非常によい波を表わすが^{3) 4)} Sn^{4+} 共存の場合 -0.1V 附近に Sn^{4+} の第一波がある為 Sb^{3+} の波と重複するので HCl 酸性にて定量は不可能である。 Sb^{3+} は H_2SO_4 溶液にてはだらだらした波となり電流が安定しないが少量の HCl を加える事により第3図に示す様な半波電位 -0.23V vs. S.C.E. の非常によい波を表わすことが知られた。従って次の様な実験方法に依って各種の条件を検討した。

第 3 図

Sb 0.75mg/25cc
 H_2SO_4 1.0N
 HCl 0.1N
 20% MnSO_4 溶液 20cc
 0.2%ゼラチン溶液 1cc
 液温 20°C
 全容 25cc

即ち硫酸アンチモン溶液 1cc (1.0mgSb^{3+}) をとり、これに H_2SO_4 , HCl, MnSO_4 及び 0.2%ゼラチン溶液 1cc を加え全容を 25cc となしよく攪拌したる後一部電解瓶にとり水素ガスを10分間通じた後零より -0.4V のポーログラムをとる。

2. H_2SO_4 の濃度、上記の実験方法にて H_2SO_4 の濃度を種々変化して Sb の波高に及ぼす影響を実験した。結果を第2表に示す。即ち 1.0 より 2.0N の範囲では何等影響な

く 0.7N 以下にては還元波が不規則な型となるので H_2

SO₄ の濃度は 1.0N にすることとした。

第 2 表

H ₂ -O ₄ 濃度 (N)	波 高 (mm)
0.5	54.2 53.1
0.7	54.3 54.8
1.0	54.0 54.6
1.5	53.8 54.2
2.0	54.3 54.0

Sb³⁺ 0.04mg/cc
HCl 0.1N
20% MnSO₄ 溶液 20cc
0.2% ゼラチン溶液 1cc
全容 25cc
液温 20°C 感度 1/20

高が低くなり、0.25N 以上にて次第に波高が高くなるので HCl の濃度は 0.1N に調節した。

第 3 表

HCl の濃度 (N)	波 高 (mm)
0.05	52.2 51.1
0.10	54.2 54.8
0.15	53.8 54.3
0.20	54.0 54.6
0.25	55.2 55.9
0.30	57.2 58.0

Sb³⁺ 0.04mg/cc
H₂SO₄ 1.0N
20% MnSO₄ 溶液 20cc
0.2% ゼラチン溶液 1cc
全容 25cc
液温 20°C 感度 1/20

様に実験を行い、液温 20°C においてポーログラムをとり種々の Sb 量と波高との関係を求めた。結果を第 4 図に示す。図より明らかな様に直線関係が得られた。

第 4 図

6. 共存イオンの影響, a) Sn 及び As の影響
MnO₂ 分離の際 Sn 及び As は Sb と一緒に MnO₂ 中に共沈するので Sn 及 As が Sb の波高に及ぼす影響を実験した。即ち硫酸第二錫 (1.0mg/cc Sn⁴⁺) 及亜砒酸溶液 (7.5mg/cc As³⁺) を種々の量加え Sb のポーログラムをとった。結果を第 4 表に示す。表より明らかな様に溶液 25cc 中 5mg の Sn にても影響なく As³⁺

は -0.5V 附近より還元が行われるが溶液 25cc 中に 5mg 存在していても影響なかった。

第 4 表

Sn ⁴⁺ (mg/cc)	波 高 (mm)	As ³⁺ (mg/cc)	波 高 (mm)
0	54.3 55.0	0	54.6 54.0
0.04	53.9 54.8	0.05	54.0 54.5
0.08	54.0 54.6	0.10	54.1 53.8
0.15	54.5 54.6	0.15	55.0 54.5
0.20	55.0 54.5	0.20	54.8 54.2

Sb³⁺, 0.04mg/cc, H₂SO₄ 1.0N, HCl 0.1N
20% MnSO₄ 溶液 20cc, 0.2% ゼラチン溶液 1cc,
全容 25cc, 液温 20°C, 感度 1/20

b) Fe の影響, MnO₂ にて Sb 及び Sn を Fe より分離する際少量の Fe が共について来ると考えられるので最初に上と同じ条件にて硫酸ヒドラヂンを 0.5, 1.0, 2.0g 加えて Sb のポーログラムをとった。いづれの量にても何等影響なき事が知られた。次に硫酸第二鉄溶液 (10.0mg/cc Fe³⁺) の種々量を添加硫酸ヒドラヂン 1g を加え第二鉄の色が消失する迄加熱し前と同様の条件で Sb のポーログラムをとった。結果を第 5 表に示す。表より明らかな如く溶液 25cc 中 Fe³⁺ が 37.5mg にても何等影響なき事が知られた。従って硫酸ヒドラヂンは 1.0g を用いれば充分である事が明らかとなった。又溶液 25cc 中に Sb 1mg, Sn 5mg 及 As³⁺ 5mg を含む溶液に硫酸第二鉄の種々量と硫酸ヒドラヂン 1.0g を加えて加熱前と同様実験した結果も第 5 表に合せて示す。表より明らかな如く溶液 25cc 中 Fe³⁺ 37.5mg に対し硫酸ヒドラヂン 1.0g にて完全に Fe²⁺ となり何等影響なき事が明らかとなった。

第 5 表

Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ 及び As ³⁺ を含まな (mg/cc) い場合	波高 (mm)	Sn ⁴⁺ 及 As ³⁺ を含む場合 波高 (mm)
0	54.8 55.2	54.6 55.1
0.1	55.0 55.0	55.3 54.8
0.5	54.3 54.8	54.2 54.8
1.0	55.2 54.6	54.6 55.0
1.5	55.0 55.4	55.0 55.4

Sn⁴⁺ 5.0mg As³⁺ 5.0mg Sb³⁺ 0.04mg/cc
H₂SO₄ 1.0N, HCl 0.1N 20% MnSO₄ 溶液 20cc
硫酸ヒドラヂン 1.0g 0.2% ゼラチン溶液 1cc,
全容 25cc, 液温 20°C, 感度 1/20

VI 分析 操 作

以上の基礎実験より次の様な分析操作を案出した。

1. 錫の分析操作 試料 5g をビーカー (容量 500cc) にはかり取り HNO₃ (1+2) 120cc にて加熱溶解する。これに温湯約 150cc 及び 20% MnSO₄ 溶液 10cc を加え加熱煮沸する。次に煮沸しつつ 1N KMnO₄ 溶液 5cc を少量づつ加えよく煮沸して MnO₂ を沈澱させる。加熱をやめ約 5~7 分間放置した後濾過し沈澱は温湯にて充分洗滌する。

沈澱はもとのビーカーに出来るだけ移した後濾紙上から温 3N HCl 20cc 及び少量の H₂O₂ にて溶解し沈澱を入れたビーカーに受け濾紙は温湯にてよく洗滌し濾液を合する。これを加熱煮沸して H₂O₂ を分解したる後約

20cc となる迄蒸発する。これを約 100cc の三角フラスコに移し NH_4Cl 10g 及 Al 箔 0.2g を加え CO_2 気流中にて加熱して還元を行いなほ過剰の Al を溶解する。反応が止んだ後更に大気泡となる迄加熱する。 CO_2 を通じつつ水にて冷却しこれを 50cc のメスフラスコに移し 0.2%ゼラチン溶液 2cc を加えて正しく 50cc としよく攪拌した後その一部を電解瓶にとり水素又は窒素ガスを 10分間通じて溶存酸素を追い出したのち常法によって -0.3 より -0.7V 迄のポーラログラムをとる。錫の半波電位の位置に生じた波高を測定し検量直線によって錫の含有率を算出する。

2. アンチモンの分析操作 試料 5g をビーカー (容量 500cc) にはかりとり HNO_3 (1+2) 120cc にて加熱溶解後錫定量の場合と同様操作して MnO_2 を濾過したる後沈澱を温湯にて充分洗滌する。沈澱はもとのビーカーに出来るだけ移したる後濾紙上から温 $6\text{N H}_2\text{SO}_4$ 10~15cc 及少量の H_2O_2 にて溶解し沈澱を入れたビーカーに受け濾紙は温湯にてよく洗滌し濾液と合する。これを加熱煮沸して H_2O_2 を分解したる後蒸発して硫酸白煙となし殆んど乾涸する迄蒸縮する。冷却後これに $6\text{N H}_2\text{SO}_4$ 5cc 及び少量の H_2O にて塩類を溶解し硫酸ビロゲン 1g を加えて加熱し、Fe を還元する。冷却後これに 3N HCl 1cc 及び 0.2%ゼラチン溶液 1cc を加えた後 25cc のメスフラスコに移し正しく 25cc としよく攪拌したる後その一部を電解瓶にとり水素又は窒素ガスを約 10分間通じて溶存酸素を追い出し常法によって 0 より -0.4V 迄のポーラログラムをとる。アンチモンの半波電位の位置に生じた波高を測定し検量直線によってアンチモンの含有率を算出する。

VII 試料の分析結果

電解鉄 5g を分析操作に従って溶解し種々量の Sn 及 Sb を加え以下分析操作通り行い Sn 及 Sb を定量した。結果を第 6 表に示す。

第 6 表

Sn添加量 (mg)	定 量 値		Sb添加量 (mg)	定 量 値	
0.50	0.54	0.51	0.10	0.10	0.09
2.50	2.53	2.44	0.25	0.26	0.21
5.00	5.01	5.08	0.50	0.53	0.46

数種の実験試料を用いて Sn を硫化水素分離ヨード滴定法及カコテリンによる光度定量法を応用した分析値と

ポーラログラム法による定量値とを第 7 表に示す、又 Sb は実際試料が無かったので Sn を含む実際試料を溶解後一定量を添加して行った定量結果を示す。

第 7 表

試料名	Sn 定 量 値		Sb 定 量 値		
	化学分析 に依る Sn (%)	ポーラログ ラム法によ る Sn (%)	Sb 添加 量 (%)	ポーラログラ ム法による Sb (%)	
鋼	○0.038 ×0.032	0.035 0.031	0.033	0.005 0.0046 0.0052	0.0049
鋼	○0.025	0.023 0.021	0.022	0.005 0.0048	0.0047
鋼	○0.064	0.059 0.063	0.061	0.005 0.0056 0.0045	0.0051
含砒鋼	○0.048	0.046 0.052	0.049	0.010 0.0096 0.0092	0.0094
含砒鋼	○0.048	0.046 0.052	0.049	0.010 0.0095 0.0084	0.0090
鋼	×0.110	0.091 0.113	0.102	0.010 0.0096 0.0087	0.0092

○印は光度定量法の結果 ×印は硫化水素分離ヨード滴定法の結果。

VIII 概 要

- 鉄鋼中に存在する微量の Sn 及 Sb をポーラログラム法に依って定量する方法を研究した。
- Sn 及 Sb を MnO_2 沈澱法に依り Fe より分離した。
- Sn は HCl 酸性溶液中で Al 箔にて Sn^{2+} に還元したる後 NH_4Cl , MnCl_2 , HCl 基礎液においてポーラログラムをとった。
- Sb は溶液を H_2SO_4 白煙まで加熱することによって、 Sb^{3+} に還元したる後 H_2SO_4 , MnSO_4 , HCl 基礎液においてポーラログラムをとった。
- 本法を応用し鉄鋼中に存在する Sn 及び Sb を MnO_2 分離法にて分離したる後約 0.02~0.1% の Sn 及び約 0.005~0.01% の Sb を定量した。

文 献

- 後藤, 柿田: 金属誌, **17**, 220 (1950).
- 後藤, 柿田: 金属誌, **16**, 560 (1953).
- J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 588 (1943).
- J. J. Lingane: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 147 (1944).
- A. S. Shakor: *J. Applied Chem. U. S. S. R.*, **12**, 1555 (1939).

(小野田セメント株式会社中央研究所*) (昭和29年1月19日受理。)

オキシン法によるセメント中の MgO の定量

宮 島 信 夫

Determination of Magnesia in Cement by the Oxine Method

SHINOBU MIYAJIMA

(Central Research Laboratory, Onoda Cement Co., Ltd.)

The author studied the oxine method for determination of MgO in cement and found that the rapidity repeatability and reproducibility of this method were superior to the Japanese industrial standard method (JIS R5202, 1953). The results of investigations are summarized as follows:

- The author found the best conditions for formation of the precipitate of Magnesium oxinate i. e. the concentration of MgO, the amount of oxine reagent and the time of aging etc.
- It requires 2 hours to determine MgO in portland cements containing 1.01~4.29% of MgO by the oxine method and the repeatability was very good. The result of this method agreed well