をおこない得ることがわかった。もちろん、より完全な結果を得るためには、キャリアガスの完全な乾燥や試料導入法などに、今後さらに改良の必要がある。

最後に、この研究に絶えず御指導を賜った京大理学部無機化学研究室佐々木申二教授ならびに装置その他で大きな御助力を頂いた同研究室の富永公道氏および島津製作所に深甚なる感謝を捧げる次第である。また発表を許可された信越化学工業株式会社中央研究所に対しても深く感謝する次第である。

☆

Analysis of trichlorosilane, silicon tetrachloride, phosphorus trichloride and boron trichloride by gas chromatography. Yasuhiko ABE (Shin'etsu Chemical Industry Co., Ltd., Central Research Laboratory)

Qualitative analysis of hydrogen chloride trichlorosilane, silicon tetrachloride, boron trichloride and phosphorus trichloride were carried out by a gas chromatographic method using D. O. P., T. C. P., silicone oil KF-96, and silicone oil DC-703 as a stationary phase. Although some of the stationary phase happened to cause the hydrolysis of the samples at the beginning, this was very little in case of silicone oil and it was considered to be suitable for the quantitative analysis. Quantitative analysis of a mixture of trichlorosilane and silicon tetrachloride, and a mixture of trichlorosilane and phosphorus trichloride was carried out by using a column of DC-703 as a stationary phase and satisfactory results were obtained.

(Received Oct. 14, 1959)

メチルイソブチルケトン抽出-EDTA 滴定法 によるアルミニウム合金中の鉄の定量方法*

田島 信雄，黒部 森司**

アルミニウム合金中の鉄 (0.3~2%) を簡単迅速に定量する方法について検討した。その結果、主成分および共存元素からメチルイソブチルケトン抽出によって鉄を分離し、サリチル酸を指示薬として EDTA 滴定することにより、迅速に鉄の定量が可能であることを知った。

すなわち試料を塩酸および硝酸で分解し、硝酸を追出し、ケイ酸などの不溶性残さをロ別したのち塩酸濃度を 6~8N として鉄を抽出分離する。水で逆抽出後 pH を調整し、サリチル酸を指示薬として EDTA 標準液で滴定する。

本法によればアルミニウム合金中の鉄を 30 分以内に $\pm 0.01\%$ の精度で定量することができる。

1 緒 言

アルミニウム合金中の鉄を定量するには、以前からいろいろな方法が考えられているが、一般には試料を水酸化ナトリウムで分解し、鉄を水酸化物として主成分であるアルミニウムより分離したのち、これを酸に溶解後アンモニアで銅などから分離し、ふたたび酸に溶解しアマルガムあるいは第一スズなどで還元後過マンガン酸カリウムで滴定する方法が用いられている¹⁾。しかしこの方法はかなり操作が面倒であり所要時間も長くなりがちである。とくに第一スズ還元法は初心者がおこなう際第一

スズの添加量などに操作の失敗が多く、満足な結果が得られないのを経験する。これらの欠点を補い、所要時間を短縮する目的で酸分解後直接比色する方法²⁾や抽出分離をおこなう方法³⁾あるいはアルカリ分解して得られる第一鉄の沈殿を硫酸に溶解し、そのまま過マンガン酸カリウム滴定して求める方法⁴⁾などが発表されている。

本実験では鉄の分離には最近数多く用いられているメチルイソブチルケトン (MIBK) による抽出法を、定量にはエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩による滴定法を用いて迅速、容易に定量できる方法を検討し、満足な結果を得たので報告する。

2 使用した試薬

M/20エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA)

* 溶媒抽出法の工業分析への応用 (第3報)

** 株式会社豊田自動織機製作所紡機技術部材料研究課
：愛知県刈谷市

標準溶液: 関東化学試薬 EDTA (エチレンジアミン四酢酸ナトリウム二水加物) 18.6g を水に溶解し 1*l* とした. なお力価は 99.9% 金属亜鉛を塩酸に溶解してつくった濃度既知の *N*/20 塩化亜鉛溶液 10*ml* を採り, pH 10 としてエリオクロームブラック T を指示薬とし, 上記 EDTA 溶液で滴定して求めた.

Fe³⁺ 標準溶液: 硫酸第二鉄アンモニウムを水に溶解し, 1*ml* 中に 1.029 mg の鉄を含む溶液を調製した. なお加水分解を防ぐため, 0.2*N* 硫酸酸性となるよう硫酸を加えた.

サリチル酸指示薬: 固体のまま使用した.

3 実 験

3.1 鉄の抽出率の検討

MIBK による鉄の抽出率および水による逆抽出率を知るため, つぎのように実験した.

MIBK による塩酸酸性からの鉄の抽出は後藤ら⁵⁾によれば 5.5~8*N* の間で 99.9% 以上であると報告されている. 一方, 一度溶媒相に移った鉄のごく一部は水による数回の逆抽出によっても水相に移ることなく溶媒中に残るともいわれている. 本実験では 3~20 mg の鉄についてその抽出回収率を検討した.

すなわち, 鉄溶液 5~20*ml* をピペットを用いて抽出用分液ロートに取り水を加えて 30*ml* とする. これに同量の濃塩酸と MIBK 20*ml* を加えて約 30 秒間振りまぜたのち静置し, 下層の塩酸相をすてる. MIBK 相は塩酸 (1+1) 20*ml* で 2 回洗浄する. ついで分液ロート中に約 20*ml* の水を加え, ふたたびはげしく振りまぜて MIBK 相に抽出されていた鉄を逆抽出する. 静置後水相をビーカーに採り出し, MIBK 相をさらに 20*ml* の水で洗浄し, 洗液を主液に合する. このものに酢酸-酢酸ナトリウム溶液 (pH 4) を溶液の色が黄赤色を呈するまで加える (このようにして溶液の pH を 2.2~2.8 程度とする. 酢酸-酢酸ナトリウム溶液を加えすぎると鉄が水酸化物となって沈殿するから液の色が赤くなり始めた点でやめなければならない). これを約 40°C まで加温し, 指示薬としてサリチル酸約 0.2g を加え *M*/20 EDTA 標準液で滴定する (サリチル酸を加えると液の色は紫色となる. もし液の色が赤味をおびている場合には pH が高すぎるから酢酸を加え紫色にする).

このようにして得られた結果および鉄溶液をそのまま EDTA 標準溶液で滴定した値は Table I のとおりであった. この結果から明らかなように抽出後滴定した値はそのまま滴定した値に比べていくぶん低くなっている. しかしながら Table I の右列の数値にみられるよ

うに, この鉄を試料 1g 中に含まれているものとした場合の誤差パーセントは迅速分析の結果として十分と思われる.

なお, EDTA による鉄の滴定用指示薬としては, サリチル酸, チオシアン酸塩, バリアミンプルー B などを用いることができる.

Table I MIBK による鉄抽出率の検討結果

鉄採取量 (mg)	操 作	<i>M</i> /20 EDTA 滴 定値 (<i>ml</i>)	鉄定量値 (mg)	試料 1g 中に含 まれていたとし た時の鉄 (%)	誤 差 (%)
2.06	そのまま滴定	0.75	2.09	0.209	+0.003
"	抽出操作をお こなって滴定	0.72	2.01	0.201	-0.005
"	"	0.74	2.07	0.207	+0.001
10.29	そのまま滴定	3.67	10.25	1.025	-0.004
"	抽出操作をお こなって滴定	3.63	10.14	1.014	-0.015
"	"	3.63	10.14	1.014	-0.015
"	"	3.67	10.25	1.025	-0.004
20.32	そのまま滴定	7.31	20.42	2.042	+0.010
"	抽出操作をお こなって滴定	7.23	20.19	2.019	-0.013
"	"	7.20	20.11	2.011	-0.021

3.2 銅の影響

アルミニウム合金に含まれている銅は MIBK 抽出による鉄分離の際いくぶん抽出されるが, 6*N* 程度の塩酸で洗浄すれば逆抽出される. 一方, 鉄は 3.1 の実験でもわかるように 6*N* 程度の塩酸で洗ってもほとんど逆抽出されることはない.

また, たとえ微量の銅が残留していても pH 2~3 で鉄を EDTA 滴定するとき妨害とならない.

3.3 実際試料の分析法および結果

試料 1g を 300*ml* コニカルビーカーに秤取し, 塩酸 (1+1) 25*ml* を注意して加え溶解する. はげしい反応が終ったのち, 硝酸 2~3*ml* を加え加熱して銅を溶解するとともに鉄を十分に酸化する. 二酸化窒素の発生が止んだならば冷却し抽出用の分液ロートに移す (ケイ素の含量の多い試料では多量の黒色残サがあるからこのものを No. 5 A のロ紙を用いてロ別する. 洗浄はできるだけ少量の温塩酸 (1+10) でおこなうようにする. また迅速を必要とする場合にはロ別の操作をはぶいておこなっても黒色残サは溶媒相に移ることなく, 塩酸による洗浄を 1 回多くおこなえば操作できる). これに同量の濃塩酸を加え以下 3.1 にのべたように操作する.

なお, 終点における指示薬の変色はかなりなだらかなりあり, 紫→褐色→黄のように変色するが最後の 1 滴で完全に黄色となった点を終点とする. この終点は操作にな

れば十分正確に取り得る。

滴定値より鉄パーセントは次式により計算できる。

$$\text{Fe \%} = \text{EDTA 滴定値 (ml)} \times \text{EDTA 標準液の係数} \times 0.2793$$

このようにして分析した結果の1例を Table II に示す。Table II からわかるように、その誤差は JIS 法に比べて $\pm 0.01\%$ 以内にとどまり、アルミニウム合金中の鉄迅速分析方法として十分と思われる。

Table II アルミニウム合金中の定量結果

試料種類	M/10 EDTA 滴 定値 (ml)	鉄定量値 (mg)	鉄含有量 (%)	鉄標準値 (%)	試料成分 (%)
アルミニウム 合金 No. 1	5.14	14.35	1.44	1.44 †	Si 10.14 Cu 3.26
	5.10	14.24	1.42		
	5.09	14.22	1.42		
	5.09	14.22	1.42		
アルミニウム 合金 No. 2	2.76	7.71	0.77	0.75 †	Si 5.21 Cu 3.65
	2.73	7.62	0.76		
NBS No. 87 Aluminum- silicon alloy	1.67	0.46	0.46	0.46	Si 6.21 Ni 0.59 Mg 0.39 Cu 0.30
	1.69	0.47	0.47		
	1.65	0.46	0.46		
	1.66	0.46	0.46		

† JIS H 1311 (1958) 3.1.2 (2), 3.22 によった。

なお、滴定の指示薬としてサリチル酸の代りにバリアミンブルー B を用いると終点の判定が容易となる。ただしこのときにはサリチル酸による滴定よりもさらに pH の影響をうけやすいので注意を要する。著者らは 3・1 にのべたように酢酸-酢酸ナトリウム溶液を用いガラス電極 pH メーターによって pH を 1.7~2.8 にしたのちバリアミンブルー B を指示薬として滴定する方法についても検討した。この方法によればサリチル酸を用いるものに比べはるかに鋭敏に終点を知ることができ M/100 EDTA 標準液でも十分に終点を知ることができた。したがって微量の鉄を定量する場合にはバリアミンブルー B を用いるのがよい。

4 結 論

本実験ではアルミニウム合金中の鉄を従来おこなわれているより迅速に定量する方法を確立することを目的とした。種々検討の結果、鉄の分離にはメチルイソブチルケトンによる抽出法が精度もよく迅速性があることを知った。

また鉄の定量法は従来おこなわれている滴定法の多くが酸化還元法を用いているので、あらかじめ鉄を還元する必要がある、したがって操作の数が多くなる。この点をあらためるためや終点の見にくい感があったが (バ

リアミンブルーを用いればほとんど問題でない)、EDTA 滴定法を採用した。

その結果、アルミニウム合金中の鉄 (含有量 0.3% 以上) を 30 分以内に $\pm 0.01\%$ の精度で定量することができた。また、この方法はマグネシウム合金、亜鉛合金中の鉄の定量にも使用できる。

抽出分離法と EDTA 滴定法の組合せは、共存元素あるいは多量の反応に無関係な塩の共存などの影響をうけやすい EDTA 滴定を比較的純粋な状態でおこない得る点調子がよい。このような点から他成分への応用の可能性も大きいので今後も検討をつづける予定である。

本稿を書くにあたって種々御指導たまわった名古屋大学武内次夫教授に深謝します。

(昭和 34 年 9 月、本会 8 年会で講演)

文 献

- 1) JIS H 1311 (1958) 3.1 (2).
- 2) JIS H 1311 (1958) 3.2.
- 3) 須藤恵美子：日化, 77, 1446 (1956).
- 4) 栗田常雄：“軽合金迅速分析法”, p. 55 (昭15).
- 5) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸：日化, 79, 1513 (1958).

☆

Determination of iron in aluminum alloy by MIBK extraction and EDTA titration. (Solvent extraction in analytical chemistry. III.) Nobuo TAJIMA and Morigi KUROBE (Toyoda Automatic Loom Works, Ltd.)

Determination of iron (0.3~2%) in aluminum alloys by extraction with methyl isobutyl ketone and by titration with EDTA using salicylic acid as an indicator has been investigated and a satisfactory result was obtained. The recommended procedure is as follows.

1g of the alloy sample is dissolved in 20ml hydrochloric acid (1:1), followed by heating with 2~3ml nitric acid for dissolving of copper and for oxidation of iron. Silica is filtered off for a sample containing much silicon and the filtrate is transferred into a separatory funnel, an equal amount of hydrochloric acid is added, shaken well with 20ml methyl isobutyl ketone for extraction of iron. The solvent layer containing copper is washed with hydrochloric acid (1:1) to remove copper, and the iron in the solvent is taken up in water. This is transferred into a beaker and the solution is adjusted pH 2.2~2.8 by addition of acetic acid-sodium acetate buffer. The solution is heated at 40°C and titrated with a standard solution of M/20 EDTA, using salicylic acid as an indicator.

By use of this method, iron in aluminum alloy can be estimated within 30 min with the error of $\pm 0.01\%$.

(Received May 28, 1960)