ポーラログラフ法による鉄鋼中のカルシウム定量法*

前川 静弥, 米山 善夫**

鉄鋼中の微量カルシウムをシュウ酸塩として分離したのち、ポーラログラフで定量する方法を案出した。 ^{45}Ca をもちいて分離法を検討し、操作条件を決定した。本法で二、三のカルシウム脱酸鋼を分析し、0.001~0.03% のカルシウムを再現性よく定量することができた。カルシウムは鋼塊中に偏在するのでサンプリングはとくに注意を要する。

1 緒 言

最近、溶鋼に金属カルシウム合金を脱酸剤として添加する場合がふえ、これの鋼中への残留およびその影響が論ぜられている。鉄に対するカルシウムの固溶度は小さいが、第3元素と合金をつくったりあるいは非金属介入物として存在するものと考えられている。鉄鋼中のカルシウム分析法としては、シュウ酸塩分離-過マンガン酸カリウム滴定法¹⁾、炎光光度法²⁾、ムレキサイド吸光光度法³⁾などが報告されているが、いずれも0.01%以上の含有量を対象とした方法である。筆者らは放射性同位元素 ^{45}Ca をもちい、微量のカルシウムを尿素加水分解均一沈殿法でシュウ酸塩として分離する方法⁴⁾を検討し、他元素を予備分離しておけばほぼ定量的に回収できることを確認した。分離したカルシウムの定量にはPribil⁵⁾や石橋⁶⁾らが血液中のカルシウムについておこなったZn-EDTA基礎液によるポーラログラフ法を改良して適用した。精度、再現性ともに満足できる結果をえた。

2 試薬および機器

2.1 ^{45}Ca 追跡子溶液

オークリッジ製 Batch No. 128-1 の $^{45}\text{CaCl}_2$ の塩酸溶液を高度に希しゃくし、メルク製炭酸カルシウムから調製した塩化カルシウム溶液と混合した。計算の結果、混合溶液中の全カルシウム量は $11.1 \mu\text{g/ml}$ で、放射活性度は実測の結果 10 ml につき $3350 \pm 32 \text{ cpm}$ であった。

2.2 カルシウム標準溶液

乾燥したメルク製炭酸カルシウム 2.4948 g を塩酸

(1+2) 20 ml でとかし、水で 1 l にうすめる。この溶液 1 ml は 1 mg のカルシウムを含有する。これをさらに水でうすめて、 1 ml あたり 10 および $50 \mu\text{g}$ のカルシウムを含有する溶液を調製した。

2.3 Zn-EDTA 基礎液

同仁薬製特級 zinc disodium ethylenediaminetetraacetate, tetrahydrate (以下 Zn-EDTA と略す) 3.00 g および塩化亜鉛溶液 ($\text{Zn} : 1 \text{ mg/ml}$) 6 ml をとり、少量の水で混合する。アンモニア水 540 ml を加えたのち、水を加えて 1 l にし、ポリエチレン製試薬ビンに保存する。

2.4 沈殿洗浄液

水 450 ml にシュウ酸飽和溶液 25 ml およびメチルアルコール 25 ml を加えよく振とうする。

2.5 その他の試薬

塩酸、硝酸、過塩素酸、過酸化水素水、尿素、シュウ酸アンモニウムは特級品を、また酢酸ブチル、メチルアルコールは一級品を使用した。

2.6 機 器

G. M. 計数器：柴田化学器械製，10 進式。

ポーラログラフ：柳本製，ペン記録式「P-B 3 型」。

水銀陰極電解装置：柳本製，最大電解電流 20 A 。

3 検討実験

3.1 酢酸ブチル抽出時のカルシウム損失

^{45}Ca 追跡子溶液を 10 および 20 ml ずつ分液ロートにとり、塩酸を 20 および 40 ml 加えたのち、酢酸ブチル 20 ml ずつで抽出し、ひきつづき塩酸(2+1) 5 ml で洗い、酸層のカルシウムを回収してその放射活性度を測定

* 鉄鋼中微量元素定量法の研究 (第3報)

** 日本製鋼所室蘭製作所：室蘭市茶津町

した。Table I に示すように抽出時の損失はほとんどなかった。

Table I Recovery of small amount of calcium on butyl acetate extraction

Ca added (μg)	Ca recovery† (%)
55.5	98.9
111	98.4
222	96.9

† Calculated from specific activity of ^{45}Ca

3.2 シュウ酸塩分離法の検討

酢酸ブチルで大部分の鉄を除去したのち、カルシウムを純粋にかつ定量的に分離する方法として、尿素加水分解シュウ酸塩均一沈殿法をえらんだ。微量の場合についての報告が見当たらないので、沈殿の熟成時間を中心にカルシウムの挙動を観察した。 ^{45}Ca を含む溶液を微塩酸性とし水で 50 ml にする。シュウ酸飽和溶液 15 ml を加え、メチルレッドを指示薬としてアンモニア水で中和し、塩酸でふたたび微酸性にする。尿素 2 g を加え、90°C で 2 時間加温したのちメチルアルコール 25 ml を加えて水冷し、生成したシュウ酸カルシウムの沈殿を

(1) 30 分後口別する。

(2) 1 夜間放置後口別する。

の 2 方法で回収した。口過はち密な口紙をもちい、口紙パルプを併用した。沈殿と口紙は洗浄液で 5 回洗い、白金ルツボに移して灼熱し、塩酸で抽出したのち磁製の試料皿上で乾固し、放射活性度を測定した。ビーカー壁に吸着したカルシウムは塩酸で洗い、別の試料皿上で乾固して測定した。また口液中のカルシウムは、口液を砂浴上で乾固し、硝酸を加えて有機塩類を加熱分解したのち塩酸で抽出し、以下同様に測定した。アルコールを添加して冷却し、30 分間および 10 時間放置した場合のカルシウムの回収結果を Table II に示す。Table II の結果から 100 μg 以上のカルシウムは 1 夜間放置すれば、90% 以上回収できることが判明したので、これ以下の含有量の場合にはあらかじめ 50 μg 程度カルシウムを加えて沈殿させ、ブランクとして差引くようにした。この添加カルシウムはつぎの 3.3 においても有利な手段となる。なお、アルコールを添加しないで 10 時間放置した場合、添加カルシウム 111 および 222 μg に対し、回収率は 76.5 および 80.5% といずれも低値を示した。

3.3 Zn-EDTA 基礎液に関する実験

Zn-EDTA 自体は 4~6N アンモニアアルカリ性溶液内でポーラログラムを示さないが、 Ca^{2+} によって置換

Table II Recovery of small amount of calcium precipitated as oxalate from homogeneous solution (heated for 2 hr at 90°C)

Ca added (μg)	Standing period† (hr)	Ca found (%)††		
		Precipitate	Beaker absorption	Filtrate
27.7	0.5	2.4	0.9	98.5
55.5	"	81.0	0.2	24.8
111	"	59.5	0.7	36.0
222	"	86.5	0.2	11.4
333	"	92.2	0.8	6.4
27.7	10	32.3	0.1	70.6
55.5	"	33.4	0.3	63.0
111	"	92.6	0.3	9.0
222	"	91.5	0.2	7.3
333	"	97.6	0.5	3.2

† Stored in cool water after methyl alcohol added.

†† Calculated from specific activity of ^{45}Ca .

され Zn^{2+} を遊離し、亜鉛アンミン波をあたえる⁴⁾。Zn-EDTA をアンモニア水でとがしたものの、これに亜鉛または EDTA を加えたものなど 3 種類の基礎液を調製し、 Ca^{2+} の各量を添加してポーラログラムをとり、各基礎液における波高の直線性を検討した。この結果は Fig. 1 に示すとおり、基礎液によって度合が異なるが

Fig. 1 Lineality between added calcium and wave height of zinc ammin when various basic solutions were used

Basic solutions :

(1) Zn-EDTA 3.0g+ NH_4OH 540ml/l

(2) Zn-EDTA 3.0g+2Na-EDTA·2 H_2O 37.2mg + NH_4OH 540ml/l

(3) Zn-EDTA 3.0g+ Zn^{2+} 6.0mg+ NH_4OH 540ml/l 10ml were used for each sample

いずれも低濃度部分に彎曲がみられた。この現象を解析するため各基礎液について Zn^{2+} および Y^- の解離量を算出し、添加 Ca^{2+} 量に対する遊離 Zn^{2+} 濃度を計算で求め、その関係をプロットしたところ、Fig. 1 と全く同一傾向の曲線がえられ、彎曲は Zn-EDTA の解離に起因するものと推定された。したがって基礎液にはあらかじめ過剰の Zn^{2+} を加えて直線部分を延長し、試料液には $50\sim 100\ \mu\text{g}$ の Ca^{2+} を加えて操作し、あとでブランクとして差引き、彎曲部の影響を除去することにした。なお半波電位はいずれも $-1.38\ \text{V vs. S. C. E.}$ であった。

3.4 過塩素酸溶液における水銀陰極電解分離

予備実験の結果、鉄鋼に含まれる元素のうち、シュウ酸カルシウムに随伴し、定量値にバラツキをあたえるのはマンガンのみであることがわかった。すなわちマンガン $20\ \text{mg}$ の共存下で $300\ \mu\text{g}$ のカルシウムを沈殿させると、吸着マンガン量は約 $50\ \mu\text{g}$ に達し、カルシウムに換算して約 $35\ \mu\text{g}$ の高値をあたえた。酢酸ブチル抽出後の試料組成を再現するようマンガン、鉄および銅を含む合成試料を調製し、過塩素酸酸性にして水銀陰極電解をおこない、残存する元素を定量した。マンガンは一部陽極酸化され、電解終了時に高原子価状態で存在するので煮沸してロ別した。これらの結果を Table III に示す。

Table III Preliminary separation of coexisting elements by mercury cathode electrolysis in perchloric acid medium (The synthetic samples consisted of $20\ \text{mg Mn}$, $20\ \text{mg Fe}$ and $5\ \text{mg Cu}$. They were normalized to $100\ \text{ml}$)

No.	HClO_4 (N)	Electrolysed time† (hr)	Residual elements (mg)		
			Mn	Fe	Cu
1	0.1	0.5	1.96	$<0.00_6$	<0.01
2	"	1.0	2.34	$<0.00_6$	<0.01
3	0.5	0.5	1.46	$<0.00_6$	<0.01
4	"	1.0	0.82	$<0.00_6$	<0.01
5	1.0	0.5	2.13	0.05_4	<0.01
6	"	1.0	1.46	0.01_0	<0.01
7	3.0	0.5	3.10	0.07_0	<0.01
8	"	1.0	3.20	0.02_3	<0.01

† Electrolysis current was $10\ \text{A}$, except $8\ \text{A}$ for No. 2.

Table III によれば $0.5\ \text{N}$ で $30\ \text{min}$ 電解すればマンガンは $2\ \text{mg}$ 以下になり、この状態で $300\ \mu\text{g}$ のカルシウムを沈殿させたとき、その吸着量は $10\ \mu\text{g}$ 以下となり無視できた。試料中のマンガンがさらに多量の時

は、マンガン鉱石中のマグネシア分析法⁹⁾の電解に準じ、過塩素酸鉄を少量ずつ添加して電解をつづければよかった。

3.5 サンプルングについて

Ca-Si 合金を添加した $5\ \text{kg}$ 鋼塊の各部から試料を削りとり、

a) 試料を集めてそのなかから $10\ \text{g}$ をとり、酸でとкаしたのち、 $1/10$ ずつ分取した場合。

b) 各部分について $1\ \text{g}$ ずつとり、おのおのをそのまま処理した場合。

についてカルシウムを定量した。6回のくりかえし実験の結果、 $\bar{x}_a=0.028_0$, $\bar{x}_b=0.028_2$, また $\sigma_a'=0.0019$, $\sigma_b'=0.0046$ で $V_b/V_a=4.57$ となり、両者間には有意水準 10% で差が認められた。したがってサンプルングにはとくに注意を要する。

3.6 黒鉛、シリカへの吸着、吸蔵

鋳鉄を対象とし、過塩素酸白煙残サについてカルシウムを定量した。その結果、黒鉛、シリカへの吸着、吸蔵はなく、棄却してもよかった。

4 分析操作

4.1 操 作

試料 $3\ \text{g}$ (備考1) を $300\ \text{ml}$ ビーカーにはかりとり、塩酸 $30\ \text{ml}$ および硝酸 $10\ \text{ml}$ を加えて加熱分解し蒸発乾固する。ケイ酸を脱水したのち塩酸 $20\ \text{ml}$ および温水 $30\ \text{ml}$ を加えて塩類をとかし、ろ過してケイ酸や黒鉛を除く(備考2)。ロ液はふたたび濃縮し、表面にひまきが生じたならば加熱をやめる。塩酸 $40\ \text{ml}$ および水 $10\ \text{ml}$ を使用して $200\ \text{ml}$ 分液ロートに移し、酢酸ブチル $40\ \text{ml}$ を加え、冷却しながら1分間振とうする。静置して2層に分け、下層を $200\ \text{ml}$ ビーカーにとる。ロートには塩酸 $(2+1)\ 10\ \text{ml}$ を加えて振とうし、下層を前の液と合わせる。加熱して溶解している酢酸ブチルを追出し、硝酸 $1\ \text{ml}$ を加えて酸化する。過塩素酸 $4\ \text{ml}$ を加えて白煙処理したのち乾固近くまで加熱する。冷却したのち過塩素酸 $1\ \text{ml}$ および水 $50\ \text{ml}$ を加えて塩類をとかし、水銀陰極電解装置に移し、 $3\ \text{A}$ で2分間、 $5\ \text{A}$ で3分間、最後に $10\ \text{A}$ で25分間電解する。陽極酸化によって生じたマンガンの酸化物は、元のビーカーに移し、5分間煮沸してロ別する。蒸発乾固して過塩素酸を追出し、残サを少量の塩酸でとкаしたのち $50\ \mu\text{g}$ 相当のカルシウムを正確に加える(備考3)。水を加えて $50\ \text{ml}$ とし、これにシュウ酸アンモニウム飽和溶液 $15\ \text{ml}$ を加えたのち、メチルレッドを指示薬とし、アンモニア水および塩酸で微酸性に

する。尿素 2g を加え、80°C で 2 時間保持してシュウ酸カルシウムの沈殿を熟成させる。冷却してメチルアルコール 20 ml を加え、1 夜間静置する。ロ紙パルプを加えた細密ロ紙で沈殿をロ別し、洗浄液で 5 回洗う。ロ紙とともに白金ルツボに移し灼熱灰化する。塩酸 (1+1) 0.5 ml を加えて残サを溶解し、少量の水で 25 ml メスフラスコに移す。Zn-EDTA 基礎液 10 ml を正確に加え、ゼラチン溶液 (0.2%) 2 ml (備考 4) および水を標線まで加えて振とうする。一部を電解ビンにとり、水素を約 3 分間通じて溶存酸素を除去する。-1.1~-1.6 V vs. S. C. E. 間のポーラログラムをとり、生成した亜鉛アンミンの波高および空実験の波高を測定し、その差からあらかじめ作製してある検量線によってカルシウムを定量する。

備考 1. カルシウムをとくに添加していない試料では採取量を 5g とし、鉄を除去するまでの試薬量を 1.5 倍にする。

2. 通常残サ中のカルシウムは無視できるが、ケイ酸塩系の介在物が多量に存在する場合には不溶性の酸化カルシウムの存在が考えられるので、残サは灼熱後フッ酸処理し、塩酸で抽出して原液に合わせなければならない。

3. 試薬に空実験値が多く、カルシウムが 50 μ g 以上存在する時にはこの操作を省略してよい。フッ酸、過塩素酸には空実験値が多いので注意を要する。

4. 精製ゼラチンにもカルシウムは 0.1~0.5% 含まれているので正確に添加する必要がある。

4.2 検量線の作製

カルシウム標準溶液の各量 (>50 μ g Ca) を 25 ml メスフラスコにとり、基礎液 10 ml およびゼラチン溶液 2

Fig. 2 Calibration curve with correction

ml を正確に加え、以下 4.1 に準じてポーラログラムをとる。添加カルシウムと波高との関係をプロットし、原点を通る直線となるように平行移動する。

5 結 果

本法によって実際試料を分析した結果を Table IV に示す。

Table IV Determination of calcium in the actual samples

Sample	Taken (g)	Ca determined	
		(mg)	(%)
Remelted electrolysis iron	5	{ 0.045 0.025 0.055	{ 0.001 <0.001 0.001
Ca-Si deoxidized steel (1)	3	{ 0.075 0.070	{ 0.0025 0.002
" (2)	3	{ 0.360 0.310	{ 0.012 0.010
Calcium added pig iron	1	{ 0.210 0.205	{ 0.021 0.021
Low manganese alloy steel	3	{ 0.150 0.145 0.185	{ 0.005 0.005 0.006
Crude mild steel	3	0.308	0.010
for Tamahagane	1	0.075	0.008

終りにあたり、R. I. 実験の設備および器具類を貸与され、かつ御指導下さった北海道大学理学部太秦康光先生ならびに教室の各位に、またポーラログラムの波形解析を御教授下さった京都大学理学部藤永太郎先生に、さらに本報告の発表を許可された日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役皆川孝光氏に感謝の意を表する。

(昭和 35 年 4 月 2 日、日本金属)
(学会第 46 回講演大会で発表)

文 献

- 1) 俵国一監修：“鉄鋼化学分析全書”，下巻，p. 357 (日刊工業新聞社)。
- 2) 後藤秀弘，池田重良，木村 仁：金属誌，22, 185 (1958)。
- 3) 千葉富雄：学振 19 委 5210。
- 4) R. Přibil, Z. Roubal: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 252 (1954)。
- 5) 石橋雅義，藤永太郎，永井外代士：日化，80, 482 (1959)。
- 6) JIS M 8241 “マンガン鉱石中のマグネシア分析法”。
- 7) 加藤多喜雄：本誌，7, 334 (1958)。

☆

Determination of calcium in iron and steels by polarographic method. (Studies on the determination of trace of elements in iron and steels. III.) Shizuya MAEKAWA and Yoshio YONEYAMA

(Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

The sample is decomposed by aqua regia, and silica is removed after dryness. Hydrochloric acid is added to it, and iron in the solution is extracted into butyl acetate. The aqueous layer is evaporated with nitric and perchloric acid until it fumes up vigorously. Being cooled and diluted, the solution is transferred to a mercury cathode electrolysis apparatus to remove a bulk of manganese etc.. After the electrolysis is completed, calcium is precipitated as oxalate from homogeneous solution. The residue is ignited

and dissolved in hydrochloric acid and is transferred to a small volumetric flask. Then, Přibil's zinc-EDTA basic solution⁴⁾ is added, and calcium is determined indirectly from the wave height of zinc ammin isolated. It shows $E_{1/2} = -1.38$ V vs. S. C. E.. The behavior of micro amount of calcium was investigated with an aid of ^{45}Ca . When the samples of three grams were taken, calcium in the range of 10 to 300ppm was determined by the proposed method within a deviation of 12%.

(Received June 2, 1960)

高比放射能の銅-64, ニッケル-65 およびマンガン-56 の製造について*

海老原 寛, 吉原 賢二**

8-hydroxyquinoline (オキシシンと略す) の銅, ニッケルおよびマンガンの Szilard-Chalmers 効果について調べた。無水のオキシシン塩に JRR-1 (中性子束密度 $\sim 10^{11}$ n/cm²·sec) 中で中性子照射をし, これをクロロホルムに溶解してから種々の pH の緩衝溶液とふりまぜ, Szilard-Chalmers 効果によって錯塩の結合からはずれた金属原子を水層に抽出した。放射能測定によって水層への抽出率を定め, 水相中のその金属イオンの総量を定量して濃縮係数を出した。

^{64}Cu については抽出率 9% (pH 11 の緩衝溶液) および 15% (15N アンモニア水) を得, 濃縮係数はそれぞれ 231 および 244 を得た。 ^{65}Ni については 0.5N 水酸化ナトリウム溶液で抽出して抽出率 81%, また濃縮係数は 10^5 という値を得た。なおニッケルターゲットから (n, p) 反応で生成する ^{58}Co を分離する方法についても述べた。 ^{56}Mn の場合は pH 9 で抽出率 10%, また濃縮係数は 10^3 を得た。

1 序 言

今までにいろいろな化合物についていわゆる Szilard-Chalmers 効果を利用し, 目的とする放射性同位元素をほとんど無担体に分離しようという試みがなされている。しかしこれはかならずしもどの化合物でも成功するとはかぎらず, また現在までのところすべての元素について成功しているわけではない。たとえば金属の酸化物を用いて Szilard-Chalmers 効果を実験してもよい結果は得られないし, イオン結合性の強いアルカリ金属などについての実験もまだ成功していない。もっともしばしば Szilard-Chalmers 効果が見られるのはターゲットとして同位体交換反応速度が小さい安定な有機錯塩を用いる場合¹⁾ などである。

安定な有機錯塩としてオキシシンの金属錯塩は分析化学の分野においてひろく研究されている^{2,3)}。非常に多くの金属がオキシシンと錯塩をつくるので, これらの錯塩について Szilard-Chalmers 効果を研究することは興味あることである。多くの元素について Szilard-Chalmers 効果を相互に比較することができ, また従来 Szilard-Chalmers 効果の見出されなかった元素についてもこの錯塩を用いて検討することができる利点がある。しかしながら, 従来オキシシン塩の Szilard-Chalmers 効果についての実験はあまりおこなわれていない。Ruben⁴⁾ はマグネシウムのオキシシン塩について Szilard-Chalmers 効果を検討したが不成功であった。また Süe⁵⁾ はバナジウムのオキシシン塩を用いて Szilard-Chalmers 効果を検討し約 4% の収率を得ている。この場合中性子照射をした固体をそのまま水溶液とふりまぜるという方法をとっているので, 方法そのものの効率が低い。そこで筆者らは一連の金属オキシシン塩の Szilard-Chalmers 効果を調べることにした。

* 8-hydroxyquinoline の金属錯塩のホットアトム効果について (第 1 報)

** 日本原子力研究所放射線応用部: 茨城県那珂郡東海村