オキシシ塩抽出法による鉄鋼中のスズの吸光光度定量

若 松 茂 雄*

鉄鋼試料を硝酸で分解したのち、二酸化マンガんとともにスズを沈殿させて、大部分の鉄その他から分離する。さらに共沈してきた微量の鉄をアスコルビン酸で還元したあと、メチルイソブチルケトンでスズを抽出して、鉄その他を完全に分離する。スズを含む有機溶媒相にオキシシ溶液を加えてスズを呈色させ、390 m μ における吸光度を測定しスズを定量する。

1 緒 言

著者はさきにキナリザリンによる鉄鋼中のスズの吸光光度定量法を発表¹⁾した。しかし、この方法は感度が鈍く微量のスズの定量が困難であり、pH の調節、鉄の影響の補正など操作もやや繁雑であった。

今回はさらに感度がよく、しかも簡易な方法について検討をおこなった。その結果、オキシシ塩抽出法を応用することによって所期の目的を達することができた。

Gentry ら²⁾はオキシシ塩抽出法によってスズの吸光光度定量をおこなっているが、周知のようにこの方法は妨害成分が多いから、鉄鋼中のスズの定量に应用する場合、いかに妨害成分を分離するかが問題となる。

著者は従来から多く利用されている二酸化マンガンの分離法とメチルイソブチルケトン抽出法とを併用して、この問題を解決し得た。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

硝 酸 (1+1)

硫酸マンガ溶液 (5%)

過マンガ酸カリウム溶液 (3%)

塩 酸 (1+1)

過酸化水素水 (30%)

アスコルビン酸

メチルイソブチルケトン(以下MIBKの略号を用いる)

オキシシ溶液：オキシシ 1g を氷酢酸 20 ml に溶解したのち、アンモニア水 (1+1) を加えて沈殿を生じない程度に中和する。水を加えて 100 ml とする。

スズ標準液：金属スズ (99.999%) 0.1000 g を塩酸 100 ml で分解する。過酸化水素水 5 ml を加えスズを酸化する。加熱煮沸して過剰の過酸化水素を駆除する。冷却後、塩酸を加えて正確に 1 l とする。

試薬類はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

分光光度計(日立 EPB-V 型)：吸収セルは付属する 1 cm 角型を使用した。

3 分析操作

試料 1 g を硝酸 20 ml で分解し、煮沸して酸化窒素などを駆除する。これに温水 80 ml および硫酸マンガ溶液 5 ml を加え、ひきつづき加熱煮沸する。過マンガ酸カリウム溶液 3 ml を少量ずつ滴加して二酸化マンガンを沈殿させる。過マンガ酸が完全に分解後加熱をやめ約 5 分間放置する。口紙を用いて沈殿をろ過し、温水で洗浄する。大部分の沈殿を元の容器に移したのち、口紙上から温塩酸 20 ml および過酸化水素水 5 ml をそそぎ入れ沈殿を溶解する。溶液を加熱煮沸して過剰の過酸化水素を駆除する。冷却後、50 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

このうちより 5 ml を正確に分取し、分液ロートに入れる。分液ロートに炭酸ガスを通じながらアスコルビン酸 1 g を加えよく振りまぜて鉄を還元する。この場合アスコルビン酸が少量溶液中に残存する程度とするのがよい。5 分後これに塩酸(比重 1.18) 5 ml** および MIBK 10 ml を加え、ひきつづき炭酸ガスを通じて空気を除去したのち、約 30 秒間はげしく振りまぜる。静置して二層に分離後下層の水溶液を除去する。つぎに塩酸 10 ml およびアスコルビン酸 0.5 g を分液ロートに加え、ふたたび 30 秒間振りまぜる。この洗浄を 3 回くりかえし完全に鉄、マンガなどを除去する。最後の塩酸を除去したのち、分液ロートにオキシシ溶液 5 ml を加え 30 秒間はげしく振りまぜる。静置して二層に分離後下層の溶液を除去し、有機溶媒相を目盛付試験管に入れる。MIBK を加えて正確に 10 ml としたのち、この一部を吸収セル

* 東都製鋼株式会社技術部：東京都江東区南砂町 5 丁目

** 塩酸の濃度を約 8N とする。本法の条件でおこなえば約 8N となる。

にとり、MIBK を対照として波長 390 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線よりスズ量を求める。

検量線は 4.4 にしたがって作製する。

4 検 討

4.1 二酸化マンガ沈殿法による鉄の分離

本法では微量の鉄も大きく影響するから、あらかじめ完全に鉄を分離しておくことが必要である。

二酸化マンガによる分離法は鉄の共沈量が比較的多く、数回分離をくりかえしても鉄を完全に分離することはできない。一方、MIBK 抽出法でも多量の鉄から微量のスズを完全に分離することは困難である。よって、あらかじめ大部分の鉄を二酸化マンガ沈殿法で分離したのち、MIBK 抽出法で共沈してきた鉄を除去することとした。

硫化水素による分離法は二酸化マンガによる分離法よりも鉄の共沈量ははるかに少ないが、それでも MIBK による抽出法を併用する必要があるので採用しなかった。しかし、この方法も利用可能である。

二酸化マンガによる分離操作は従来の方法³⁾にしたのでとくに検討はしていないが、本法の条件で共沈してくる鉄の量についてしらべた結果、鉄の共沈量は 30~40 mg であった。これは他の報告⁴⁾ともほぼ一致している。この程度ならば、本法ではその 1/10 を分取するので後述するように MIBK 抽出法で分離できる。

しかし、別の報告¹⁰⁾では本法とほぼ同じ条件で 80~130 mg の鉄が共沈するともいわれている。試料の種類、加熱温度、時間などによって共沈量は必ずしも一定とはならないことがうかがわれる。もし鉄の共沈量がいちじるしく多い場合は再沈殿をおこなうことが必要である。再沈殿をおこなうことによって例外なく鉄の共沈量を 20 mg 以下とすることができる。

再沈殿をおこなう場合は沈殿を温硝酸 10 ml および過酸化水素水 5 ml で溶解する。加熱煮沸して過剰の過酸化水素を駆除する。これに温水 80 ml および硫酸マンガ溶液 5 ml を加え、以下 3 分析操作にしたがって処理する。

再沈殿によるスズの損失は Table I に示すように認められなかった。

4.2 MIBK による鉄とスズの分離

8N 塩酸溶液において MIBK によって鉄(II)は全然抽出されないが、スズ(IV)は 99% 以上抽出されるといわれている⁵⁾。したがって鉄(II)とスズ(IV)を含む

Table I Effect of reprecipitation on recovery of Sn

Sn added (mg)	Sn found (mg)†	
	1st	2nd
1.00	{ 1.01 1.00	1.00 0.99

† Sn in precipitate was volumetrically determined.

8N 塩酸溶液に MIBK を加え振りまぜれば、スズは抽出され鉄は溶液中に残り、鉄とスズを分離することができる。すでにバビットメタル中の鉄の定量において多量のスズ、アンチモンから微量の鉄を分離するのに利用されている。

周知のように鉄(III)は MIBK によって抽出されるから、本法の場合あらかじめ鉄を還元しておかなくてはならない。このさい還元剤としては、塩酸ヒドロキシルアミン、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などが使用できる。これについて検討した結果、アスコルビン酸はスズ(IV)に作用せず⁷⁾、常温で鉄の還元が可能であり、操作が容易なので、これを使用することとした。

アスコルビン酸による鉄の還元は塩酸濃度 3N 以下が適当で、この条件のもとでは 1 g のアスコルビン酸によって 50 mg までの鉄を 5 分間以内にチオシアン酸塩による第二鉄の反応がなくなる程度に還元できた。塩酸の濃度が 3N 以上では鉄の還元は不完全になる。

分液ロートに塩化第二鉄溶液およびスズ標準液を取り、塩酸および水を加えて液量を約 5 ml とする(塩酸濃度を 3N 以下に調節する)。炭酸ガスを通じながらアスコルビン酸 1 g を加え、よく振りまぜて鉄を還元する。以下 3 分析操作にしたがって処理しスズを定量する。この結果は Table II に示すように 5 mg までの鉄の共存は影響がなかった。5 mg 以上では鉄が若干抽出されるためかオキシソル溶液を加えると有機溶媒相が黒色を呈し高値を示した。本法の条件で二酸化マンガ沈殿法によって鉄を分離するさい、スズとともに共沈してくる鉄の量は前述のように最高 40 mg である。本法ではその 1/10 を分取するので MIBK による鉄の分離は問題ない。

Table II Separation of Sn(IV) from Fe(II) with MIBK

Sn(IV) added (mg)	Fe added (mg)	Absorbance (-log T)	Sn found (mg)
0.10	1	0.435	0.10
	3	0.430	0.10
	5	0.430	0.10
	7	0.530	0.13

なお、本法では実際の分析操作の場合溶液中に多量のマンガンを含むしているが、マンガンは MIBK によって抽出されないから影響ない。しかし、マンガンの微量もオキシソと反応し強く影響するので、分液ロートの壁に酸溶液が付着して残っていると影響をおよぼす。抽出分離後塩酸で洗浄することが必要である。これは分析操作で規定したように3回おこなえば十分であった。

4.3 スズ-オキシソ錯塩の吸収曲線

Gentry ら²⁾ はスズ (IV) を含む pH 2.5~6.0 の溶液に1% オキシソクロホルム溶液を加えて振りまぜ、スズ-オキシソ錯塩をクロホルム相に抽出し、スズの吸光度定量をおこなっている。本法の場合はスズはすでに MIBK 相に抽出されているので、これにオキシソ溶液を加えて振りまぜればよいと考えられる。これをたしかめるためにつぎの実験をおこなった。

スズ標準液にオキシソ溶液および 50% 酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 4~5 に調節し、スズ-オキシソ錯塩を生成させたのち MIBK で抽出したものと、本法のようにスズを MIBK で抽出したのちオキシソ溶液 (2.1 の方法で調製すると pH は約 4.5 となる) を加えて振りまぜ、スズ-オキシソ錯塩を生成させたものとの吸光度を比較した結果、両者に差異は認められなかった。

したがって本法では3分析操作に規定したように、スズを抽出した MIBK 相にただちにオキシソ溶液を加え、スズ-オキシソ錯塩を生成させ、この吸光度を測定すればスズの定量が可能となる。

この方法で得たスズ-オキシソ錯塩の吸収曲線を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 にみるように測定した範囲では吸収極大部は

Fig. 1 Absorption spectra of Sn-oxinate complex

- 1: Sn 0.10 mg/10 ml. Compared with MIBK
- 2: Blank. Compared with MIBK
- 3: Sn 0.10 mg/10 ml. Compared with blank

380 mμ 付近にあるが、吸光度の測定には空実験値の少ない 390 mμ の波長を用いることとした。

4.4 検量線

スズ標準液の種々の量 (スズとして 0~0.2 mg の範囲) を分液ロートにとり、塩酸を加えて液量を約 10 ml, 酸の濃度を約 8N とする。これに MIBK 10 ml を加え 30 秒間はげしく振りまぜる。静置して二層に分離後層の塩酸溶液を除去する。つぎに分液ロートにオキシソ溶液 5 ml を加え、ふたたび 30 秒間振りまぜる。以下3の分析操作と同様に処理し、390 mμ における吸光度を測定し検量線を作製する。この結果を Fig. 2 に示す。測定した範囲ではベールの法則にしたがう。

Fig. 2 Calibration curve

Measured in 1 cm cells at 390 mμ

4.5 共存成分の影響

二酸化マンガ沈殿法ではスズとともにアンチモンおよびヒ素(ただし鉄共存の場合³⁾) が定量的に沈殿する。そのほか鉄、銅、クロム、バナジウム、モリブデン、チタン、タンゲステンなどが若干共沈する。マンガンもちろん二酸化マンガとして多量に沈殿する。

このうち、本法の条件で MIBK によってスズとともに抽出されるのはアンチモンとヒ素だけである。

すなわち、二酸化マンガ沈殿法と MIBK 抽出法とを併用することによって普通鉄鋼中に含有されている成分は、アンチモンとヒ素を除きすべて比較的簡単に分離することができる。

よってアンチモンとヒ素の影響についてしらべた。普通鉄鋼中にアンチモンとヒ素は不純物として含有され、アンチモンは 0.05%, ヒ素は 0.5% を超えることはない。分液ロートにスズ標準液およびアンチモン溶液 (高

純度金属アンチモンを過酸化水素水を含む塩酸で溶解)あるいはヒ素溶液(ヒ酸二ナトリウムを水に溶解)をとり, 4・2 と同様に処理してスズを定量する。この結果は Table III に示すとおり実験した範囲では影響がなかった。

Table III Effect of Sb and As

Sn added (mg)	Sb added (mg)	As added (mg)	Absorbance ($-\log T$)	Sn found (mg)
0.10	0.05		0.430	0.10
	0.10		0.435	0.10
		0.50	0.435	0.10
		0.70	0.430	0.10
	0.10	0.70	0.435	0.10

4・6 分析例

本法によって炭素鋼中のスズを定量した結果を Table IV に示す。

分析所要時間は1試料につき約40分で, 従来のカコテルン法⁹⁾, 酸化ヘマトキシリン法¹⁰⁾などが1.5~2時間を要しているのに比し, 時間的にいちじるしく有利である。

Table IV Determination of Sn in carbon steels

Sample	Oxinate extraction method		JIS method†
	Absorbance	Sn (%)	Sn (%)
Carbon steel 1	0.090	0.012	0.010
	0.090	0.012	
	0.100	0.014	
Carbon steel 2	0.180	0.035	0.035
	0.170	0.033	
	0.175	0.034	
Carbon steel 3	0.320	0.072	0.070
	0.320	0.072	
	0.325	0.073	
Carbon steel 4	0.495	0.116	0.113
	0.490	0.115	
	0.500	0.118	
Carbon steel 5	0.70	0.170	0.175
	0.71	0.173	
	0.70	0.170	

† Cacothelin method

本法によって0.01~0.2%の範囲のスズの定量が可能である。

文 献

- 1) 若松茂雄：金属誌, 21, 450 (1957).
- 2) C. H. R. Gentry, L. G. Sherrington : *Analyst*, 75, 17 (1950).
- 3) 後藤秀弘, 柿田八千代：金属誌, 17, 223(1953).
- 4) 辻川文造, 足立 昭, 奥山 彰：学振報告, 19委5664 (1959).
- 5) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸：日化, 79, 1513 (1958).
- 6) 田島信雄, 黒部森司：本誌, 9, 399 (1960).
- 7) M. Susic, I. Gal, E. Cuker : *Anal. Chim. Acta*, 6, 586 (1954).
- 8) 神森大彦：学振報告, 19委3485 (1954).
- 9) JIS G 1226 (1958).
- 10) 塚田 実：学振報告, 19委4719 (1957).

☆

Spectrophotometric determination of tin in iron and steel by oxinate extraction method. Shigeo WAKAMATSU (Tōto Seikō Co.)

The method of extraction of tin-oxine complex with organic solvent and of spectrophotometric determination of tin as described by Gentry *et al.*²⁾ has been applied for the estimation of tin in iron and steel. In this case, it was necessary to remove iron and other disturbing completely prior to the determination. This was done by a combined use of a precipitation method by manganese dioxide and an extraction method using MIBK. The sample of iron or steel was decomposed with nitric acid. This was boiled with potassium permanganate solution, the tin was coprecipitated with manganese dioxide for separation from larger parts of iron. The precipitate was dissolved by boiling in hydrochloric acid and hydrogen peroxide, and the excessive hydrogen peroxide was driven off. A small amount of iron in the solution was reduced with ascorbic acid and the tin was then extracted with MIBK for a complete separation from iron. It was then converted into tin-oxine complex and estimated by measuring the light absorbancy at 390 m μ .

(Received July 19, 1960)