ジアンチピリルメタンによるアルミニウムおよび その合金中のチタンの吸光光度定量法*

秋 山 和 一** 小 林 幸 雄**

Spectrophotometric determination of titanium in aluminum

and its alloys with diantipyrylmethane*

UDC 543.4 : 669.715 : 546.821

AKIYAMA Kazuichi** · KOBAYASHI Yukio**

Diantipyrylmethane has been found as a selective reagent for forming a yellow complex with titanium in hydrochloric acid. Slow developing of color appeared, but fully developed color solution was stable for a long period. The color developing depended on temperature, addition amount of the reagent, and concentration of hydrochloric acid. The present method would be applied to the determination of titanium in various aluminum alloys with almost no effects of co-existent elements. The recommended procedure was as follows.

The aluminum alloy was dissolved in dil. hydrochloric acid and insoluble matter was filtered off. Then, the solution was diluted to a known volume. An aliquot of the solution was transferred to a volumetric flask, into which ascorbic acid was added and allowed to settle. Then, diantipyrylmethane solution was added to it and it was allowed to stand for 1 hr. Optical density of the solution was measured at $390\text{ m}\mu$ by comparing it with a control solution prepared in the same way, but containing no diantipyrylmethane, and titanium was determined by the calibration curve.

(Received Mar. 20, 1967)

1. 緒 言

チタンの吸光光度定量法にはクロモトロープ酸法¹⁾, タイロン法²⁾, アリザリンS法³⁾, スルホサリチル酸法⁴⁾, 過酸化水素法などがあるが, 共存元素の影響, 試薬の不安定, 液温の影響, 低感度など, いずれかの欠点があり, 特に高純度アルミニウムおよびアルミニウム合金中のチタンの定量には難点がある。筆者らは, 精製アルミニウムからアルミニウム合金まで広範囲に適用できる方法を求めて, 種々検討の結果, ジアンチピリルメタン(DAM)法が最適であることを確め, Polyak⁵⁾ および Jefery⁶⁾ らの方法を検討し, さらに改良して, アルミニウムおよびその合金中のチタンの定量に応用し, 本定量法を確立した。

2. 定 量 法

2.1 試 薬

塩 酸 (1 + 1)

塩化ニッケル溶液: 純金属ニッケル 0.1 g を少量の硝

酸に溶解し, 蒸発乾固したのち塩酸に溶解し, 再び蒸発乾固し, これを塩酸に溶解し, 水で 100 ml にうすめる。

アスコルビン酸溶液: アスコルビン酸 10 g を水に溶解し 100 ml とする。本液は暗所に貯える。あまり着色したものは使用しない方がよい。

ジアンチピリルメタン 1% 溶液: ジアンチピリルメタン 1 g を稀塩酸 (0.5N) に溶解し, 稀塩酸 (0.5N) で 100 ml とする。本液は暗所に貯える。なお本液は使用のつど調製することが望ましい。

チタン標準溶液: 灼熱後冷却した純酸化チタン 0.200 g を正確に白金ルツボにはかりとり, ピロ硫酸カリウム 5 g を加え加熱溶解する。冷後稀硫酸 5% (v/v%) をみたしたビーカー中に浸漬し加熱溶解する。冷後メスフラスコ (1 l) に移し, 稀硫酸 (5%) で正確に標線までうすめる。本液 1 ml は 0.12mg のチタンを含有する。なおこれを原液とし, 使用のつど 10 倍にうすめて使用する。

2.2 要 旨

試料を塩酸で分解しこしわけ, 冷後定容とする。所要

* 分析化学第14年次会 (1965年) で発表した。

** 昭和電工株式会社中央研究所 Showa Denko Co., Ltd. Central Research Laboratory.

量を分取し、アスコルビン酸溶液を加え還元したのち、ジアンチピリルメタン溶液を加え、定容とし完全発色するまで放置する。吸光度を測りチタン含有率を求める。

2.3 分析操作

試料*を正確にビーカー (300 ml) にはかりとり、時計ガラスでおおい、塩酸 (1 + 1) 25ml を加え**、反応が静かになってから、過酸化水素水 (3%) 5 ml を加え加熱し、試料を完全に分解したのち軽く煮沸し、過酸化水素を分解する。

残サがあればこしわけ温水で洗う***。冷後ろ液をメスフラスコ (200 ml) に移し、水で正確に標線までうすめる。20 ml をメスフラスコ (50ml) に分取し、アスコルビン酸溶液 2.5ml を加え、15分間放置する。これにジアンチピリルメタン 1% 溶液 20ml**** を加え、水で正確

Fig. 1 Effect of concentration of Hydrochloric acid (Ti 0.06 mg/100 ml).

Fig. 2 Effect of concentration of Hydrochloric acid (Ti 0.036 mg/50 ml).

* チタン 0.005mg 以上分取できるように試料をはかりとる。精製アルミニウム等チタン 0.001% 以下のときは、試料 1g をはかりとり、液量を 100ml とし、これより 25ml を分取して発色したのち、5 cm セルを用いて測定することが望ましい。

** 精製アルミニウムなど溶解困難な試料は、塩化ニッケル溶液約 1 ml を加え、溶解を早める。

*** Ti-Boride を含む試料の場合は、残サ中にチタンが残留するので。これを灰化後ピロ硫酸カリウム 1g を用い溶融し、冷後ろ液に溶解し可検溶液とする。

**** ジアンチピリルメタンの添加量が少ないと発色が遅れる。最終液量 100ml の場合は 25~30ml, 25ml の場合は 10ml 加える必要がある。

***** 液温が 20°C 以下にあると発色がおこなれてくる。

に標線までうすめよくふりまぜ、20~30°C の液温で約 1 hr 放置後****, 可検溶液の一部を吸収セルにとり、ジアンチピリルメタン溶液のみを加えない可検溶液を対照液として、390 mμ 付近の波長で吸光度を測り、あらかじめ作成してある検量線からチタン含有率を求める*****。

3. 定量条件の検討

3.1 塩酸濃度の影響

Polyak⁵⁾ は、最終液量 100 ml の場合塩酸濃度 1~4 N とし、ジアンチピリルメタン 1% 溶液 25 ml を加えると、45分間以内に完全に発色したと報告しているが、Jefery⁶⁾ らはこの条件では完全発色するまで 3 hr を要したと報告している。筆者らは、Polyak らの条件で最終液量 50 ml とした場合について実験を行なった。**Fig. 1** は 100 ml の場合で、塩酸濃度 0.2~1 N では 50分間放置すれば完全に発色するが、これより濃度が濃くなるにしたがつて発色がおこなれてくる。**Fig. 2** は液量 50 ml の場合であるが、0.2~1.2 N では 30分間放置すれば完全に発色し、これより濃度が濃くなるにしたがつて発色がおこなれてくる。なお鈴木ら⁹⁾ も 1 N 以下がよいと報告している。

3.2 ジアンチピリルメタン添加量

Polyak ら⁵⁾ によると DAM 1% 溶液の添加量は、25~30ml 添加している。その添加量による経時変化をみるため、最終液量 50ml と 100ml とについて実験を行なった。**Fig. 3** は 100 ml の場合で、25~30 ml 添加すれば 60分以内に完全発色するが、それ以下の添加量では発色がおこなれてくる。**Fig. 4** は 50 ml の場合で、20 ml 以上添加すれば 30分位で完全に発色するが、これ以下の添

Fig. 3 Effect of amount of DAM (Ti 0.06 mg/100 ml).

***** 検量線の作り方: 標準チタン溶液の各所要量(最終液量 50ml の場合 Ti 0.01~0.04mg) をメスフラスコにとり、アスコルビン酸 10% 溶液 2.5ml を加え 15分間放置後、DAM 1% 溶液 (最終液量 100ml で 25ml, 30ml, 50ml で 20ml, 25ml で 10ml) を加え、最終塩酸濃度約 0.5N になるよう塩酸を加え、以下本文操作に準じ操作し吸光度を測定し、吸光度とチタン量との関係線を作り検量線を作成する。

加量では60分間放置しても完全に発色しない。錯体の発色を早めるためには DAM 1% 溶液25~30ml/100 ml, 20ml/50ml, 10ml/25ml を添加する必要がある。

3.3 液温の影響

錯体の生成におよぼす液温の影響については報告がほとんどなく、二村ら⁷⁾が20~40℃では影響がないと報告しているのみである。筆者らは液温の影響をみるため10~30℃と変化し、その影響による経時変化を求めた。Fig. 5 に示すごとく、20℃以上の液温では60分間放置すれば完全に発色しその後安定であるが、これ以下になるとしだいに発色がおくれてくる。したがって20℃以上の液温で発色することが必要である。また前述のごとく塩酸濃度は1 N以下、DAM 量は50ml の場合 20ml加え、20℃以上の液温で60分間放置することが望ましい。なお40~90℃に加温すれば幾分試薬による着色がみられるが、可検、空試験兩液を同一条件で加温すればその影響なく定量することができる。

3.4 吸収特性

DAM とチタンとは、380~390m μ に極大吸収をもつた黄金色の錯体、たとえば [Ti (DAM)₃]⁴⁺ を作ると

Fig. 4 Effect of amount of DAM (Ti 0.036 mg/50 ml)

Fig. 5 Effect of reaction temperature.

Podchainova ら¹⁰⁾は報告している。筆者らが自記分光光度計を用い測定した吸収曲線は Fig. 6 の通りで、最大吸収は 390m μ 付近にある。なお空試験溶液はほとんど吸収を認めなかった。

3.5 錯体の安定性と DAM 溶液について

Ti-DAM 錯体は非常に安定で、Polyak⁵⁾, Jefery⁶⁾らは数か月間安定であると報告している。筆者らは 70 hr まで実験を行なったが Fig. 7 に示すごとく安定であつた。全文献が DAM の稀硫酸溶液を用いているが、筆者らは稀塩酸溶液がむしろ安定なのでこれを使用した。DAM 溶液は光によって徐々に分解するので暗所に貯える必要がある。使用のつど調製した方がよい。またこれを安定にするため、Jefery ら⁶⁾はアスコルビン酸を加えているが、むしろアスコルビン酸自身の分解により着色しやすい。

3.6 検量線と各方法との比較

Fig. 8 は液量50mlの場合の検量線、Fig. 9 は液量100 ml の場合の各方法の検量線を示す。クロモトロブ酸法は PH 3.0 タイロン法は PH 4.5 で発色したものである。アリザリン S 法、過酸化水素法は JIS アルミニウム合金中のチタン分析方法 (JIS H 1359-1963) によるものである。Fig. 9 に示すごとく本法はタイロン法と同じ感度で、過酸化水素法 ($\epsilon=740$) の約20倍の感度である。また後述するごとくほとんど共存イオンの影響を受けず容易に定量することができる。なお、鉄 (0-フェナントロリン法) と同じ可検溶液を用いて定量できる。

Fig. 6 Absorption spectrum of Ti-DAM complex.

Fig. 7 Stability of Ti-DAM complex.

3.7 共存イオンの影響

Table 1 に示すごとくほとんど影響しないが、Bi, W は 3 mg, Sb 5 mg, Zr 7 mg, Hf 7 mg までは影響しない。なおこれより多くなると、Wは正の誤差、Hf, Zr は負の誤差を与える。少量の Nb, Ta は影響しないが多くなると沈殿する。硝酸は影響しないが過塩素酸はDAMと沈殿を生成し、リン酸は発色をおくらせる傾向がある。フッ素が共存すると発色しなくなる。EDTAは影響しない。したがってマスキング剤として用いることが可能である。アルミニウム合金中のチタンを定量する場合、銅、クロム等の着色イオンが共存しても、DAMのみを加えない可検溶液を対照液として測定すれば分析例に示すごとくその影響をさけることができる。またシュウ酸の妨害が大きく、ついでクエン酸、酒石酸の順に影響する。しかし Polyak⁸⁾ は、ニオブを酒石酸溶液に溶解しその中のチタンを定量しているが、このようなときは酒石酸量を常に一定にすることが必要である。なお鈴木⁹⁾ は、アルミニウムは 1 g 以上共存しても影響がな

いと報告している。

3.8 分析例

標準試料とアルミニウムおよびその合金中のチタンの分析結果を **Table 2, 3** に示す。**Table 2** をみると B.C.S. および N.B.S. の標準値と本法による分析値とがよく一致していることがわかる。**Table 3** は試料を塩酸に溶解し、不溶解残サのあるときはこしわけ、塩酸に可溶性のチタンと残サ中に残存するチタンを定量した結果を示す。Ti-Boride を添加した合金以外は分析誤差範囲内なので考慮する必要がない。

4. 結 言

DAMは発色時の酸濃度範囲が広く、完全発色すれば錯体は非常に安定である。他の方法と比較し優れた点は、妨害元素が少なく高感度であることである。したがって現行微量チタンの定量法としては最良の方法であると思われる。

本報告では、Ti-DAM 錯体の発色のおくれる原因が

Table 1 Effect of diverse ions.

Added diverse ions		Ti mg		
Name	Added (mg)	Added	Found	Error
		0.036	0.036	
Ni. Cu. Cr. Mn. Mo. V. Co. Fe. Zn. Ca. Mg. Pb. Cd. Sn. P. Be. B. Ce. Li. Sr	25mg	0.036	0.036	0.000
K. Na	1.0 g	0.036	0.036	0.000
	25mg	0.036	0.051	+0.015
W	5mg	0.036	0.038	+0.002
	3mg	0.036	0.036	0.000
Bi	5mg	—	ppt	—
	3mg	0.036	0.036	0.000
Sb	7mg	—	不溶	—
	5mg	0.036	0.036	0.000
Nb. Ta	—	—	ppt	—
	20mg	0.036	0.015	-0.021
Zr	8mg	0.036	0.034	-0.002
	7mg	0.036	0.036	0.000
	25mg	0.036	0.010	-0.026
Hf	10mg	0.036	0.028	-0.008
	7mg	0.036	0.034	-0.002
	6mg	0.036	0.036	0.000
Pt	0.3mg	0.036	0.036	0.000
Al	500mg	0.036	0.036	0.000

Fig. 8 Calibration curve.

Fig. 9 Calibration curve.

Table 2 Analytical results of standard sample.

Sample name	Composition %	Analyses of BCS		Analyses of recommended method	
			Ti %	Measurement No.	Ti %
Al-11% Si alloy (B.C.S. No. 182/1)	Si 11.5, Cu 0.20, Fe 0.44, Mn 0.28, Mg 0.08, Ni 0.04, Zn 0.10, Pb 0.05, Sn 0.015, Ca 0.04	$\bar{x}$	0.05	1	0.045
		R	0.02	2	0.045
		—	—	$\bar{x}$	0.045
Duralumin alloy (B.C.S. No. 216)	Cu 4.4, Mg 0.74, Si 0.74, Mn 0.73, Fe 0.40, Zn 0.11, Ni 0.06, Pb 0.05, Sb 0.05, Sn 0.05	$\bar{x}$	0.10	1	0.10
		R	0.03	2	0.092
		—	—	$\bar{x}$	0.096
Al-10% Mg alloy (B.C.S. No. 262)	Cu 0.03, Mg 10.57, Si 0.10, Fe 0.19, Mn 0.06, Zn 0.05, Cr 0.06	$\bar{x}$	0.10	1	0.095
		R	0.03	2	0.095
		—	—	$\bar{x}$	0.095
Aluminum alloy (wrought) (N.B.S. 85 B)	Cu 3.99, Mg 1.49, Mn 0.61, Fe 0.24, Cr 0.21, Si 0.18, Ni 0.084, Zn 0.030, Pb 0.021, Ga 0.019, V 0.006	$\bar{x}$	0.022	1	0.022
		R	0.004	2	0.022
		—	—	$\bar{x}$	0.022

Table 3 Analytical results of Aluminum and its alloys.

Sample name	Composition %	Measurement No.	Ti %	
			Soluble in HCl	in residue
Refined aluminum (99.99 up)	Si<0.005, Fe<0.005, Cu<0.005	1	0.0006	—
		2	0.0006	—
		$\bar{x}$	0.0006	—
Aluminum (99.5 up)	Si<0.2, Fe<0.25, Cu<0.02, Mn<0.01	1	0.0045	—
		2	0.0045	—
		$\bar{x}$	0.0045	—
AC2B casting alloy	Cu 4.0, Si 5.0, Mg<0.5, Zn<1.0, Fe<1.0, Mn<0.5, Ni<0.3	1	0.083	0.0008
		2	0.084	0.0009
		$\bar{x}$	0.084	0.0009
Al-Zn-Mg alloy	Si<0.3, Mg 2.0, Fe<1.0, Mn 0.2, Zn 6.0	1	0.067	—
		2	0.067	—
		$\bar{x}$	0.067	—
Aluminum alloy (added Ti-Boride)	B 0.01	1	0.196	0.020
		2	0.195	0.020
		$\bar{x}$	0.196	0.020
	B 0.07	1	0.160	0.036
		2	0.157	0.035
		$\bar{x}$	0.159	0.036

塩酸濃度, DAM添加量および液温にあることを確め,
塩酸濃度を1 N以下, DAM 1 %溶液の添加量を最終液
量ごとに定め, 液温を20~30℃で発色することとした。
またDAMを稀塩酸に溶解し安定するとともに, 共存イ
オンの許容量を求めた。

終りに, 本定量法の検討に際し種々助言をいただいた

同仁薬化学, 今村部長に深く感謝する。

文 献

- 1) T. C. J. Ovenston, C. A. Parker and C. G. Hatchard: Anal. Chimica. Acta., 6 (1952) 7.

(p. 40 へつづく)

(p. 45 より)

- 2) J. H. Yoe and A. R. Armstrong: Anal. Chem., **19** (1947) 100.
- 3) 後藤, 柿田, 並木: 日化 **78** (1957) 373.
- 4) M. Ziggler and O. Glemson: Z. Anal. Chem., **139** (1953) 92.
- 5) L. Ya. Polyak: J. Anal. Chem., USSR, **17** (1962) 205.
- 6) P. G. Jefery and G. R. F. C. Gregory: Analyst,

90 (1965) 177.

- 7) 武井, 二村, 大羽: 分化講演要旨集 (於八幡) (1964) 5.
- 8) L. Ya. Polyak: Zhurnal Analiticheskoi Khimii, **12** (1964) 1468.
- 9) 鈴木, 小山内: 軽金属協会微量分析委員会資料 No. 10 (1965).
- 10) V. N. Podchainova and A. D. Dolgorev: Zhm. Anal. Khim., **20** (1965) 1059.