アルミニウム中の微量のナトリウムおよび窒素の定量法の研究

北 野 幸 雄* 秋 山 和 一*
秋 山 吉 夫* 尾 崎 剛**

Determination of trace sodium and nitrogen in aluminium
(UDC 545.82:546.33/17:669.71)

KITANO Yukio* AKIYAMA Kazuichi*
AKIYAMA Kichio* OZAKI Tsuyoshi**

The determination of sodium in aluminium by flame photometry linear extrapolation method and heat extraction method as well as that of nitrogen in aluminium by photometric method using Nessler's reagent have been studied. Results summarized are as follows:

- (1) The emission intensity curves of sodium in aluminium on the flame photometry were measured using electric recorder, and it was found that back ground intensity of sodium in $589\text{ m}\mu$ could be obtained by investigating those of 580 and $600\text{ m}\mu$, and calibration curve of aluminium hydrochloric acid solution with varying amounts of sodium was linear at the range of 0 to 7 ppm of sodium, suggesting that the linear extrapolation method in the determination of sodium in aluminium should be applicable.
- (2) The heat extraction method as a simple method was discussed, and it was found that almost all amounts of sodium in shaving sample could be extracted by reheating for five times at 950°C for 30 minutes.
- (3) With Nessler's reagent photoelectric method for determination of nitrogen, the sample solution should be slowly poured in sodium hydroxide solution, and measurements should not be played until a complete distillation of ammonia was observed.

(Received Apr. 12, 1957)

1. 緒 言

アルミニウム中の不純物としては一般に鉄、銅、ケイ素、チタン等が分析の対象となるが、これ以外の微量な不純物が次第に問題となつて来ている。ごく微量不純物の分析、不純物の化合状態の解明等は製造および加工技術等の進歩に伴つて要求の度合が強くなり、次第に解決されて行き、或る意味で両者はシーソーゲームを続けているようにも思われる。アルミニウム中の微量不純物の成分も数多いが、本報ではナトリウム、窒素の分析法の検討結果を報告する。

アルミニウム中のナトリウムの定量法として最も推奨

されると思われるのは焰光法で、池田¹⁾、Haurigan²⁾等の研究がある。又、加熱抽出法として Bridges³⁾ および Scheuer 等⁴⁾ の方法がある。その他塩化物としてアルミニウムを晶出除去した後、 $\text{Ni-}\text{UO}_2\text{-Ac}^-$ を用いて間接比色を行う方法⁵⁾ も挙げられる。

窒素の定量法は主に鉄鋼の場合について多く研究されている。分解法は酸分解法が多く、中和滴定法が一般に行われ、比色法としては主にネスラー試薬が用いられ、⁶⁾ 石炭酸-次亜塩素酸による方法^{6) 7)} 又ピリジン-ピラゾン試薬による方法^{9) 10) 11)} も発表されている。

本報ではナトリウムは、焰光法でナトリウム不含有のアルミニウムを必要としない方法 および簡単な加熱抽

* 昭和電工株式会社中央研究所 ** 同喜多方工場

* Showa Denko Co., Ltd. Central Research Laboratory

**

〃

Kitakata Factory

出法を検討し、化合物窒素はネスラー試薬による光電光度法を検討してそれぞれ好結果を得たので報告する。

2. ナトリウムの定量法

2.1 焰光法

2.1.1 主な装置および試薬

日立 EPB-V 型分光光電光度計でナトリウムの輝度は $589\text{ m}\mu$ で測定した。

日立 F-H-1 型焰光装置で酸素素焰で発光せしめた。

日立 S-1 型記録装置

容器類は加熱を要する場合は透明石英製品他は大部分ポリエチレン製品を使用した。

標準塩化ナトリウム溶液は G. R. (E. メルク) を溶解し 0.10 mg Na/ml のものを調整し貯蔵原液とした。

塩酸は特級、硝酸は1級品を使用した。

2.1.2 酸素および水素の圧力

酸素および水素の圧力の変化は発光温度、試料溶液の消費量等に影響し輝度を変化させると考えられる。しかしアトマイザーの構造諸元によつて変つて来ると考えるから注意する必要がある。

ナトリウム 5 ppm 単純溶液 (1.2N 塩酸酸性) を用い酸素および水素圧を変えて輝度の変化を調べた。圧力の読みは附属圧力計により、スリット巾は 0.5 mm で測定した。back ground を差引いた結果は Fig. 1 のようになり、

Fig. 1 Relation of emission intensity and H_2 , O_2 pressure.

Fig. 2 Relation of emission intensity and O_2 , H_2 pressure.

酸素圧 0.8 , 水素圧 0.24 kg/cm^2 附近が適当である。又、アルミニウム (試料 O) 2 g を塩酸 $(1+1)20\text{ ml}$ に溶解し、硝酸 $(1+1)5\text{ ml}$ を加え $2\sim 3$ 分間煮沸後濾過し 100 ml に稀釈したナトリウム 3 ppm (アルミニウム中のナトリウムは考慮しない) アルミニウム溶液について調べた結果は Fig. 2 のようになり、単純溶液程変化は大きくないが矢張り $0.8:0.24\text{ kg/cm}^2$ 附近が適当なので以後はすべてこの条件で発光させた。

2.1.3 輝度曲線

ほぼ同一品位の内外 4 社 5 種類のアルミニウム地金試

Fig. 3 Relation of emission intensity and wave length.

料被検液の $589\text{ m}\mu$ 附近の輝度曲線を記録装置で調べた。なお一試料について $380\sim 800\text{ m}\mu$ 迄の輝度曲線を調べたがナトリウム以外の不純物は全く現われなかつた。

記録計附属のメーターの感度は本体のものとほぼ同様であつた。

2.1.4 各試料より検量線の作製

上記 5 種類のアルミニウム試料溶液に標準塩化ナトリウム溶液を $0, 1, 3, 5, 7\text{ ppm}/100\text{ ml}/2\text{ g Al}$ となるように加えたものおよび単純溶液を発光させ輝度を測定した。

測定は分光光電光度計附属のメーターで行つた。又同一銘柄の試料溶液は所要量を一時に溶解したものから分取し、サンプリングおよび酸濃度の変動を避けた。結果を Fig. 4 に示した。

各調製溶液によるナトリウム濃度と輝度との関係は良好な直線性を示した。これは輝度軸との交点から横軸に迄容易に外挿できる事を示し、各試料の検量線とする事ができる。即ちそれぞれ原点に平行移動したものを Fig. 5 に示した。感度はナトリウム単純溶液が最も良くアルミニウムの存在時は試料により少からぬ差があるが感度を低下させている。

Fig. 4 Calibration curves of various samples added Na.

Table 1 Analysis of various sample

Sample Name	No.	$I_0\%$	$B_{580,600}(\%)$	$I_0 - (B_{580,600} + B_R^*)$	Na(%)
A	1	24.7	1.0	20.5	0.0088
	2	24.3	1.0	20.2	0.0086
	3	24.5	1.0	20.3	0.0087
	4	24.2	1.0	20.0	0.0085
	$\bar{X}$				0.0086
	R				0.0003
B	1	19.3	1.0	15.1	0.0067
	2	19.0	1.0	14.8	0.0065
	3	19.0	1.0	14.8	0.0065
	4	19.5	1.0	15.3	0.0068
	$\bar{X}$				0.0066
	R				0.0003
C	1	15.3	1.0	11.2	0.0050
	2	15.5	1.0	11.3	0.0051
	3	15.7	1.0	11.5	0.0053
	4	15.0	1.0	10.8	0.0048
	$\bar{X}$				0.0050
	R				0.0005
D	1	9.3	1.0	5.1	0.0019
	2	9.5	1.0	5.3	0.0020
	3	9.7	1.0	5.5	0.0021
	4	9.5	1.0	5.3	0.0020
	$\bar{X}$				0.0020
	R				0.0002
E	1	10.0	1.0	5.8	0.0023
	2	10.3	1.0	6.1	0.0025
	3	10.2	1.0	6.0	0.0024
	4	10.0	1.0	5.8	0.0023
	$\bar{X}$				0.0023
	R				0.0002

(B_R : Emission intensity of Na in all reagent was 3.2)

Fig. 5 Parallel transformed figure of the each curves in Fig. 4.

2.1.5 アルミニウム地金中のナトリウムの定量法 および結果

以上の結果からアルミニウム地金中のナトリウムの定量方法を次のように定めた。

試料 5g を塩酸 (1+1)50ml に徐々に添加、必要ならば少量の硝酸を加えて加温溶解後ろ過し、正しく 100ml とする。これから 10 ml 宛分取した溶液に別に調製した塩化ナトリウム溶液 (0.10 mg Na/ml) を適当量加えて 25 ml に希釈し、それぞれ 0 (試料のみ), 1, 2, 3, 4, 5, 7 ppm Na 溶液を調製する。

塩化ナトリウム単純溶液 7 ppm Na のものが輝度 90% を示すように 589m μ で調節した後各被検液を測定する。平行移動して原点を通らしめ検量線とする。又試料のみの物につき 580, 600m μ で測定し、平均値を back ground とする。

空値およびその back ground を求め空値中のナトリウム輝度を求める。以上の諸結果からナトリウム量を求める。

特に試料のみのものにつき 4 回宛測定して得た定量結果を Table. 1 に示した。正確度、精度共に良好と思われる。これによれば試料中の不純物の interference、真の酸の濃度の差の影響等を相殺できる。

2.1.6 総 括

焰光法によるアルミニウム地金中のナトリウム定量法で、ナトリウムを含有せぬアルミニウムを必要としない直線外挿法を、ベックマン型分光光度計、焰光装置、記録装置を使用検討し次の結果を得た。

(1) 酸素、水素圧はそれぞれ 0.8, 0.24 kg/cm² 附近が適当である。

(2) 記録装置による 589 m μ 附近のナトリウムの輝度曲線の裾の拡がりは一様で 580, 600 m μ の平均輝度を以てその back ground とみなす事が出来る。

(3) 五種類のアルミニウム地金の塩酸溶解液に所定量

Table 2 Relation of sample from and extracted Na (Na %)

Times of extracted Sample from		1	2	3	4	5	6~12	13	Total
Block	No.1	0.00016	0.00013	0.00009	0.00013	0.00013	...	0.00011	0.0014
	No.2	0.00016	0.00013	0.00007	0.00016	0.00011	...	0.00009	0.0013
Plote	1 sheet	0.00243	0.00108	trace	trace				0.00351
	2 sheets	0.00152	0.00055	0.00028	—*				0.00235
	3 sheets	0.00071	0.00071	0.00045	—*				0.00187
Shaving	No.1	0.00099	0.00131	0.00131	0.00033	trace			0.00394
	No.2	0.00131	0.00099	0.00131	trace				0.00361
	No.3	0.00164	0.00099	0.00099	0.00066	trace			0.00428
	No.4	0.00263	0.00033	0.00033	trace				0.00329

* Natrium can be extracted more.

Table 3 Effect of temp. and remelt time (Na%)

remelt time	Exp. No.	850°C	950°C
10 min	1	0.0041	0.0030
	2	0.0039	0.0028
20 min	1	0.0053	0.0048
	2	0.0051	0.0053
30 min	1	0.0044	0.0051
	2	0.0055	0.0055

Table 4 The number of remelt time at 850, 950°C (Na %).

remelt temp.	850°C	950°C
remelt time min		
10	7	4
20	6	5
30	6	5

の標準ナトリウム溶液を加えて検量線を作製し 7ppm 程度迄直線関係が得られた。この検量線から外挿して地金中のナトリウムを定量する事ができる。

(4) ナトリウムの定量法を定め、良好な正確度、精度で定量する事ができた。

2. 2 加熱抽出法

2.2.1 要 旨

特別な装置薬品等を要しない方法としてアルミニウム地金を高温加熱すると、ナトリウムが表面に拡散してくる性質を利用した加熱抽出法を確立するため、予め次の定量法を設定した。

アルミニウム片を鉄製ボートにはかりとり、950°C で 30 分間加熱する。

冷後ボート内に熱水を充し、メタル表面に浮びたナトリウム（酸化した状態）を溶出する。

溶出液はビーカーに移し、冷後 B. C. G. を指示薬と

して、N/100 HCl で滴定する。

ボートならびに内容物は、乾燥したのちナトリウムの溶出を認めなくなる迄同一操作を繰返し、総量のナトリウム量を求める。以後定量法は、これに準ずる

2.2.2 試料の形状

塊状の場合（略 12×12×33mm）、板状の場合（略）60×15×0.3

mm）、削屑の場合（JIS アルミニウム地金分析法 H1301（1956）について定量した。

表面積の大きい削屑が最良の結果を示したので以下は削屑を用いた。

2.2.3 加熱温度と時間、抽出回数

加熱温度を 850°, 950°C 時間を 10, 20, 30 分として定量比較した結果を **Table 3** に、ナトリウムが認められなくなる迄続けて加熱抽出した結果を **Table 4** に示した。溶融条件は 950°C 30 分間がよいと思われる。

2.2.4 ナトリウムの溶出法

削屑の大きさ形状によつて変ると思われるが、ナトリウム溶出液をなるべく少量にする必要があるので、

(1) 試料並にボート内面を熱水で洗滌する。

(2) ボート内に熱水を充し、暫時放置後ビーカーを熱水で洗滌する。二方法について比較したが、(2)の方法が良好な結果を示した。

2.2.5 アルミニウム地金中のナトリウムの定量法

および結果

以上のような結果から、アルミニウム地金中のナトリウムの定量方法を次のように定め分析した。

(1) 試薬並びに器具

塩酸規定液 (N/100) は、N/10 規定液 (JIS K8006) を 10 倍に稀釈する。標準は炭酸ソーダ (標準試薬) 0.1~0.15g を正しくはかりとり、水約 20 ml. を加えて本液で滴定する。（指示薬ブロム、フェノール、ブルー溶液、終点附近で煮沸して炭酸を追出し、冷後滴定を続ける）。

リメルト容器は適当な削屑 2g を容れられる鉄製ボートを用いる。ニッケル製ではアルミニウムが融着し良くない。

(2) 操 作

削屑 1g を鉄製ボートにはかりとり、950°C で 30 分間加熱する。

冷後ボート内に熱水を充し、約 2 分間放置する。

Table 5 Results of analysis. (Na %)

Exp. No.	In-side				Out-side			
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0.0028	0.0021	0.0021	0.0021	0.0046	0.0044	0.0044	0.0039
2	0.0030	0.0018	0.0018	0.0018	0.0044	0.0044	0.0041	0.0039

溶出液はビーカーに移し、ポート内面並に試料を温水で洗滌する。

冷後直ちに B, C, G, を指示薬として、マイクロビュレットを用い塩酸規定液 (N/100) で滴定する。(注1)

鉄製ポート並に試料は、乾燥した後ナトリウムの溶出が認められなくなる迄(注2) 同一操作を反覆する。

滴定液量の合計よりナトリウム含有量を求める。

なお全操作にわたって空試験を行う。

注1) 空試験と本操作に用いる水は、同一のものを同一量としないと誤差を生ずる恐れがある。

注2) 削屑の場合加熱抽出を5回反覆することにより略々ナトリウムの溶出は、痕跡程度となる。

(3) 定量結果

1個のアルミニウムインゴット(通常分析による純度99.7%)の内部(A, B, C, D)および外部(E, F, G, H)より試料をはかりとり、上記方法により2回宛定量した結果をTable5に示す。

2.2.6 総括

特別な機器、薬品類を必要としない加熱抽出法によるアルミニウム地金中のナトリウムの定量法を検討し次の結果を得た。

(1) 試料の形状は、削屑が最もよく板状、塊状の順に、抽出回数を増さなければならない。

(2) 加熱抽出条件は950°C, 30分がよく、略々5回反覆すればナトリウムは殆んど認められなくなる。

(3) ナトリウムの溶出法を検討した。

(4) 定量法を定め、アルミニウム地金の内部および外部の分析を行い良好な結果を得た。

この両者間にかなりの差があることから何れの分析法に依つても試料採取法に注意しなければならないことを示した。

3. 窒素の定量法

3.1 ネスラー試薬光電光度法

3.1.1 主な装置及び試薬

コタキ5D光電光度計でS43フィルターを使用した。

試料分解装置はJIS(G1228)によつた。

蒸溜装置は小容量とする為簡単な蒸溜フラスコ(500

ml) リービツヒコンデンサー(30cm)等で組立てた。吸収はメスフラスコ(50ml)を用いた。

特級塩酸(1+1)、特級水酸化ナトリウム(50%)、ネスラー試薬はJIS(K1228)より調製した。塩化アンモン標準溶液は0.01mg/mlのものを調製した。

3.1.2 要 旨

削屑試料をベンゾール、アルコール、エーテルの順に洗滌した後乾燥する。この試料約5gを分解フラスコに採り、塩酸(1+1)100mlを加え分解し、予め水酸化ナトリウム溶液(50%)を入れた蒸溜フラスコに加え、加熱蒸溜して溜出液を水10mlを予め加えたメスフラスコ中に受けネスラー試薬1mlを加えて50mlに稀釈する。フィルターS43を用いて吸光度を測定する。予め作製した検量線により窒素量を求める。なお中和滴定法も検討したが空値及び変動がやや大きく良好な結果は得られなかつた。

3.1.3 溶解液の注入速度

溶解した試料塩酸溶液を水酸化ナトリウム溶液に注入する場合、混液を絶えずアルカリ性に保つ事により気泡、ミストの発生を防止し分析誤差を減ずる事が出来るものと考え、注入速度を30分及び60分で比較したが後者の方が良好な結果を得たので以下は60分で行つた。

3.1.4 空値について

ネスラー試薬による場合でも中和法と同様に空値を極力低下させねばならない。これを見る為、試料と同一条件および煮沸した水酸化ナトリウムを煮沸後使用した場合について行つたものをTable6に示した。

Table 6 Blanc value.

NaOH sol.	Transmittancy (-log T)	N. (mg)
Normal	0.023	0.012
	0.025	0.013
	0.025	0.013
	0.025	0.013
Boiled	0.024	0.013
	0.025	0.013
	0.025	0.013
	0.025	0.013

結果は期待したように低い値であり、繰り返し精度も良好であつた。しかし水酸化ナトリウムの煮沸の影響は認められなかつた。

3.1.5 溜出液量

誤差要因を減ずる為の一つとして、溜出液量或いは蒸溜時間を一定にする等の考慮が払われねばならないが、

Table 8 Volume of distilled solution
(Total volume of solution, 250 ml)

N Added (mg)	N Found				
	Transmittancy (-log T)		N(mg)		
	Found (A)	Blank (B)	Found (A)	Blank (B)	(A)-(B)
0.010	0.047	0.026	0.025	0.014	0.011
0.020	0.070	0.026	0.037	0.014	0.023

Table 8 Analysis of various samples

Sample name	Transmittancy (-log T)			N(mg)	N (ppm)
	Found (A)	Blank (B)	(A)-(B)		
C	0.050	0.025	0.025	0.014	2.8
D	0.055	0.030	0.025	0.013	2.6
B	0.055	0.023	0.027	0.017	3.4
A	0.055	0.025	0.030	0.016	3.2
A	0.065	0.040	0.025	0.014	2.8
E	0.047	0.024	0.023	0.012	2.4
E	0.047	0.025	0.022	0.012	2.4

室内の雰囲気の影響等を避ける為に、また含有量が極微量の場合には光電光度法では所要溜出液量が少量である事が望ましい。溜出液量を少量とする文献¹²⁾も見られるので溜出液量 30ml として溜出が完全が否かを見た結果は **Table 7** に示した。

以上の様に全液量 250 ml に対し 30 ml の溜出液量で 100% 溜出する事が明かとなった。

3.1.6 アルミニウム地金中の窒素の定量法および結果

以上の結果等より定量法を定めた。

(1) 試薬装置は前同様

(2) 前同様処理した試料 5g を分解フラスコにとり、塩

酸 (1+1)100ml を加え外気と遮断し分解する。略50分要する。

(3) 分析操作

蒸溜フラスコに水酸化ナトリウム(50%)を入れて装置をセットし、受器は 50 ml メスフラスコを用い、これに水 10ml を入れ、コンデンサーの先端が液中に入るようにする。次に前記溶解液を分解装置に非常に緩かに注入し水で洗滌後、蒸溜する溜出液が 30 ml となる迄続ける。この溶液を 45 ml としネスラー試薬を正しく加えて発色、50 ml 標線に合せる。フィルター S 43 を用い吸光度を測定する。予め作製した検量線より窒素量を求める。

(4) 定量結果

2.1.3 等を使用した 5 種類のアルミニウム試料中の窒素定量結果を **Table 8** に示した。

窒素含有量は略々 ppm のオーダーであり精度も満足し得ると思われる。

参 考 文 献

- 1) 池田; 日本化学雑誌, 76, 6(1955)
- 2) H. F. Haurigan and J. W. Robinson; Anal. Chem. Acta 13, 179(1955)
- 3) R. W. Bridges; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 4, 264(1932)
- 4) E. Scheuer; Z. Metallkunde 25, 139(1933), 27, 83 1935)
- 5) 重松、木村; 金属学会誌 16, 525(1952)
- 6) P. G. Scheuer; Anal. Chem. 27, 1616(1955)
- 7) E. D. Noble; Anal. Chem. 27, 1413(1955)
- 8) H. F. Beehly; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 14, 137(1942)
- 9) R. I. Nicholson; Analyst. 66, 189(1941)
- 10) J. Epstein; Anal. Chem. 19, 272(1947)
- 11) 鎌田、佐藤; 分析化学 6, 151(1957)
- 12) 高野、井樋、堤; 金属学会誌 18, 494(1944)

(64Pより)

4.7 装 填 量

装填量はレット加熱容積と装填物の容積比0.5~0.7が適当であり、これ以上の原料タブレットの装填は収率の低下をきたす。

4.8 純 度

分析結果から、マグネシウム中の不純物はFe, Al, Siであり、これらは普通化学分析にかゝらぬ程微量である。(昭和31年11月大会で講演済み)

参 考 文 献

- 1) Hansgirg; German pat. 529, 120(1929)
- 2) 松浦梁作; 工化 43 271 (1940)

- 3) W. Moschel; Angew. Chem. 63 385 (1951)
- 4) A. Schneider; Z. Metallkunde 7 205 (1950)
- 5) L. M. Pidgeon; Diss, Farady. soc. No. 4 197 (1948)
- 6) 永井彰一郎; 日塩誌 8. No. 6 280~282
- 7) E. Cremer; Z. Electrochemie 59 407 (1955)
- 8) J. Gregg; J. Chem. Soc. Jan. p 51 (1955)
- 9) L. M. Pidgeon; Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs 159 315~352 379~381(1944)
- 10) 日本分光学会; 炎光分光分析(1954)
- 11) Feigl; Spot Test I, Inorganic application(1950)