銅ベリリウム合金中のベリリウムの半微量定量法

柿 田 八 千 代*

Yachiyo Kakita : Semimicro Determination of Beryllium in Copper Beryllium Alloy. A simple method for analysis of Be in Cu-Be alloy with a minute amount of the sample was studied. After Be separation from Cu and others by precipitating with guanidine carbonate, Be was determined colorimetrically with "Aluminon". In this method most suitable procedure was presented.

(Received May 25, 1950)

I. 緒 言

銅ベリリウム合金中のベリリウムの定量法として一般に用いられる方法は硫化水素で銅を除去した後、濾液より種々の方法でベリリウムを定量する。これによると操作の複雑と、その間にベリリウムの損失が考えられ、また長時間を要する。試料の量も多く要し極めて小さい部品に使用することの多い、これ等の合金の場合出来るだけ少量の試料で分析を行うことが必要である。著者はこれ等の点を考え少量の試料にて簡易に定量を行うため研究を行った。即ち炭酸グアニジンによりベリリウムを銅その他から沈澱分離しこれをアルミノンを用いて比色する方法を研究した。炭酸グアニジンによるベリリウムの定量⁽¹⁾はすでに報告せられている。これを検討し更に微量のベリリウムに用い得ることを知った。アルミノンによる比色法は⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾主としてアルミニウムに用いられ、ベリリウムにはあまり用いられていない。これを研究し適当な条件を定めた。これらについて報告する。

II. アルミノンによるベリリウムの定量

アルミノンによる比色法は主としてアルミニウムについて行われ、ベリリウム⁽⁴⁾についてはあまり行われていない。アルミノンによるベリリウムの呈色はむしろアルミニ

ウムより鋭敏であるためこれを用いベリリウムの比色定量を行った。アルミノンはベリリウムと赤色のレーキをつくる。この赤色をプルフリッヒ光度計を用い測定し実験を行った。

1. 試 薬

ベリリウム溶液；金属ベリリウムを少量の 6N HCl に溶解した後水で稀釈する。オキシ法により定量し、これを水で稀釈して 1 cc 中 Be 0.01 mg のものをつくり使用した。(HCl 約 0.01N)。

醋酸ソーダ溶液；20%水溶液、アルミノン溶液：0.05 % 水溶液。

2. 吸収曲線 実験に使用する濾光板を決定するために吸収曲線を求める。ベリリウム 0.01 mg をとり醋酸ソーダ 2 cc、アルミノン溶液 2 cc 全量 20 cc となし (pH 6.4) 発色せしめ、2 cm の液槽に入れ、光源は白熱電燈を用い透光率を測定する。結果を Fig. 1 に示す。なお試薬のみの空実験も合せて示す。

Fig. 1

Fig. 1 に示すように S₅₅ の緑色の濾光板が最も透光率が少いためこれを使用する。空実験値は何れもあまり変化がない。

3. 発色と pH の関係 ベリリウム 0.01 mg、醋酸ソーダ

* 東北大学金属材料研究所

(1) A. Jikk, J. Kota, Z. Anal. Chem., **87** (1932), 422.

(2) L. Hammet, C. Sottery, J. Amer. Chem. Soc., **47** (1925), 142.

(3) G. Lundell, H. Knowles, Ind. Eng. Chem., **18** (1926), 60.

(4) A. Middleton, J. Amer. Chem. Soc., **48** (1926), 2125.

(5) J. Joe, W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., **49** (1927), 2395.

(6) P. Roller, J. Amer. Chem. Soc., **55** (1933), 2437.

にて種々の pH となしアルミノン溶液 4 cc を加え全量 20 cc となし発色せしめ約 40 分後測定を行つた。結果を Fig. 2 に示す。図示のように pH 6.2~6.6 の間に一定の値を示している。したがって pH 6.2~6.6 にて比色することが必要である。

4. アルミノンの量 ベリリウム 0.01 mg, 醋酸ソーダを加えて pH 6.4 とし, アルミノン溶液の量を変化して添加し, 全量 20 cc にて発色せしめ約 40 分後測定を行つた。結果を Fig. 3 に示す。0.05% アルミノン溶液は 4 cc 以上必要である。

Fig. 2

Fig. 3

5. 放置時間 ベリリウム 0.01 mg, pH 6.4, アルミノン溶液 4 cc, 全量 20 cc にて発色せしめ, 即ち試薬添加混合後直ちに時間をはかり測定を行う。1 分間より 5 時間の間につき測定を行つた。結果の表示は省略するが試薬添加後時間がたつにしたがい呈色は少しずつ増加を示している。30 分~1 時間の間に比色することが最も適当と思われる。

6. ベリリウム量と吸光係数との関係 ベリリウムの種々の量とり, 醋酸ソーダを加え pH 6.4 となし, アルミノン溶液 4 cc, 全量 20 cc にて発色せしめ, 約 40 分後測定した結果を Fig. 4 に示す。ベリリウムの量と吸光係数は直線関係を示し, 定量的に発色することを示している。

7. 永久標準溶液 ブルッ・リッヒ光度計を使用せず, ウケナ比色計等を用いて定量を行う時のために永久標準溶液の作製を行つた。このためにメチルレッドの酸性色に第二鉄イオンを加えた色がよく一致する。

A 液: 20% 鉄明礬溶液, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 20 g を $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ に溶解して 100 cc とする。

B 液: 0.001% メチルレッド溶液, 0.01% 溶液をつくり, これを使用の都度水で正確に 10 倍に希釈し, 0.001% 溶液として用いる。メチルレッド 0.01 g を精秤し, 少量の水に約 0.5N NaOH 3 滴を加えたものに溶解し, 水を加えて全量 100 cc とする。A 液及び B 液の一定量を取り混合し, 全量 20 cc としその色調をベリリウムのアルミノンによる呈色とウケナ比色計により比較した。結果を Table 1 に示す。

Fig. 4

Table 1

Be γ	0.001% Methyl-red Sol. cc	20% Ferric Ammonium Sulphate Sol. cc	Total Vol. cc
0	0	2	20
2.86	0.47	2	20
5.72	0.94	2	20
8.58	1.41	2	20
11.44	1.88	2	20
14.30	2.35	2	20
17.16	2.82	2	20
20.02	3.30	2	20

す。Table 1 に示すようにベリリウムの量に関係なく鉄明礬溶液は 2 cc を要し, メチルレッド溶液はベリリウムの量に比例した量を要する。これにより鉄明礬は試薬のみの色を示し, メチルレッドはベリリウムの呈色を示していると考えられる。また Table 1 の結果より 0.001% メチルレッド溶液 1 cc は Be 4.255 γ に相当する。

Ⅲ. 炭酸グアニジンによるベリリウムの沈澱

炭酸グアニジンによるベリリウムの定量⁽¹⁾はすでに報告されている。これによれば得た沈澱をやいて酸化物として秤量し, かなりベリリウム量の多い時に用いている。これを更にベリリウム量の少い時使用出来るかどうか検討した。

1. 炭酸グアニジンによるベリリウムの沈澱 炭酸グアニジンはベリリウムと白色沈澱をつくる。A. Jilek 及び J. Kota⁽¹⁾ による沈澱操作によつて実験を試みたが, 著者が試みようとした程度の少量のベリリウムにては, この方法では沈澱せしめ得なかつた。したがってその沈澱のための条件を求めた。先ずベリリウム 0.143 mg, 3% 酒石酸アンモン 10 cc, 炭酸グアニジン 1 g を加え全量 20 cc にした

時沈澱せずベリリウム 0.286 mg の時はこの条件で沈澱するため次の実験を行い定量的に沈澱すかどうか試みた。ベリリウムの微 HCl 溶液に 3% 酒石酸アンモン 10 cc を加え 0.05% メチルレッド溶液を指示薬として NaOH にて中和し、微酸性とし、これに炭酸グアニジン 1 g を加えよく振盪し試薬を溶解せしめると共に沈澱を生ぜしめる。これを一夜放置後濾紙にて濾過し洗滌液 (4% 炭酸グアニジン 300 cc + 3% 酒石酸アンモン 100 cc) にて洗滌する。沈澱に濾紙上より 0.2N HCl 10 cc を加え溶解し、濾過水洗して濾液を 100 cc とし、その 5 cc をとり II の方法にて発色せしめ光度計にて測定する。結果を Table 2 に示す。

Table 2

Be Taken mg	Transmission Coefficient	Be Found mg	Error mg
0.2860	0.620	0.2860	0.0000
0.2860	0.619	0.2860	0.0000
0.3575	0.732	0.3560	-0.0015
0.3575	0.734	0.3580	+0.0005
0.4290	0.834	0.4290	0.0000
0.4290	0.836	0.4292	+0.0002

(Blank test 0.110)

すなわち何れもよく一致した値を示している。

2. アルミニウム及びホルマリンの添加 A. Jilek 及び J. Kota⁽¹⁾ によれば共存するアルミニウムの沈澱を防ぐためにホルマリンを加えている。然しこれはアルミニウムの多いものであつて、著者が試みようとするような少量のものでも必要かどうか実験を試みた。ベリリウム 0.3575 mg をとり、3% 酒石酸アンモン 10 cc を加えホルマリンを加え以下同様にして沈澱せしめ測定した。結果の詳しい表示は省略するが、ホルマリン 1 cc を加えたものは非常に低値を示し、0.5 cc 加えたものでも低値を示す傾向がある。アルミニウム 2 mg を加えホルマリンを加えないものも、この程度アルミニウムの時はアルミニウムのために増量を示さず、したがってホルマリンの添加は必要ないものと考えられる。

3. 銅よりベリリウムの沈澱分離 ベリリウム溶液に 2~20 mg の銅溶液 (CuSO_4) を加え 3% 酒石酸アンモン 10 cc を加えて後 NaOH にて微酸性とし、これに炭酸グアニジンを加え沈澱せしめる。以下 I の実験と同様にして、その 5 cc をとり同様に発色せしめ測定した。結果の表示は省略するが、ベリリウム 0.3575 mg または 0.2860 mg の時銅が 10 mg 以下の時沈澱は完全であり 20 mg 加えた時は不完全で低値を示している。また炭酸グアニジンの量を 2 g に増しても沈澱不完全である。したがって次にベリリウムを多くとつた時それにしたがって銅をまじ全量は同じにして実験を行つた。この時得た沈澱を 0.2N HCl 20 cc に溶解し 100 cc とし、その 2.5 cc または 1.25 cc をとり比色に用いた。結果を Table 3 に示す。

Table 3 に示すようにベリリウムの量がますますしたがって銅による妨害作用が少くなる。

4. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の影響 ベリリウム 0.286 mg, 銅 10 mg に Na_2SO_4 , NaNO_3 または NaCl を加えて同様に実験を行つた。結果を Table 4 に示す。

Table に示すように SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- による影響は大きく全量 20 cc 中 0.1 g までは影響がないが 0.5 g になると非常に影響が大きく沈澱を妨害する。

Table 3

Be Taken mg	Cu Added mg	Transmission Coefficient	Be Found mg	Error mg
0.5720	20	0.662	0.5760	+0.0040
	20	0.621	0.5720	0.0000
	40	0.621	0.5720	0.0000
	40	0.623	0.5800	+0.0080
"	60	0.581	0.5400	-0.0320
	60	0.576	0.5160	-0.0560
1.0725	100	0.602	1.0769	+0.0044
	100	0.601	1.0769	+0.0044
"	160	0.601	1.0769	+0.0044
	160	0.598	1.0692	-0.0033

(Blank test 0.110)

Table 4

Be Taken mg	Salt Added	Amount Added of Salt g	Transmission Coefficient	Be Found	Error mg
0.2860	Na_2SO_4	2	no precipitation		
	NaNO_3	2			
	NaCl	2			
"	Na_2NO_4	0.5	0.369	0.1160	-0.1700
	"	0.5	0.371	0.1200	-0.1660
"	NaSO_3	0.5	0.509	0.2120	-0.0740
"	"	0.5	0.511	0.2140	-0.0720
"	NaCl	0.5	0.240	0.0300	-0.2560
"	"	0.5	0.241	0.0300	-0.2560
"	Na_2SO_4	0.1	0.620	0.2860	0.0000
"	"	0.1	0.623	0.2880	+0.0020
"	NaNO_3	0.1	0.619	0.2840	-0.0020
"	"	0.1	0.621	0.2860	0.0000
"	NaCl	0.1	0.623	0.2880	+0.0020
"	"	0.1	0.622	0.2880	+0.0020

(Blank test 0.110)

5. 錫の存在について 錫は弱酸性溶液にとけている程度の少量でも酒石酸アンモンを加えると加水分解して沈澱する。また錫は弱酸性溶液にて煮沸すると加水分解して沈澱し、この沈澱は稀薄な HCl に溶解しない。以上のことより錫の存在する時 HCl, HNO_3 に溶解後水で稀釈し煮沸して沈澱を析出せしめる。こゝに沈澱する錫にベリリウムが吸着されないかどうかたしかめるために後にのべる試料ベリリウム青銅 I を溶解し、錫の沈澱しないうちにベリリウム 0.286 mg を加え次に煮沸して錫を沈澱せしめ以下後述の分析操作にしたがいベリリウムを定量し得た結果を Table 5 に示す。加えたベリリウムの量だけ試料中のベリリウムより多く出ているため少量の錫により吸着されないと考えられる。

IV. 銅合金中のベリリウムの定量法

以上の基礎実験により得た結果より次のような分析操作を考案した。

1. 分析操作 (ベリリウム 1~数%) 試料 0.02~0.05 g

をとり、6N HCl 3 cc, 6N HNO₃ 3 cc 及び水 4 cc に加熱溶解しこれを蒸発して殆んど乾涸近くする。次に水約 2 cc を加え溶解後再び殆んど乾涸し出来るだけ酸を除去する。水約 10 cc を加え加熱溶解し、もし錫が存在する時はよく煮沸して錫を沈澱せしめる。冷却後 3% 酒石酸アンモン 10

Table 5

Sample	Be Added mg	Transmission Coefficient	Be Found μ g	Be in Be-Bronze mg	Difference mg
Be-Bronze I (Be 1.43) (0.0400) taken	0.286	0.622	0.858	0.572	0.286
	〃	0.620	0.857	〃	0.285
	〃	0.621	0.857	〃	0.285

(Blank test 0.110)

cc を加える。メチルレッド指示薬を加え稀薄な NaOH にて中和し(赤色にてやゝ黄色をおび始める点)炭酸グアニジン約 1g を加えよく振盪して溶解せしめる。更によく振盪し沈澱を生成する。これを 1 夜放置して後小型の濾紙にて濾過し洗滌液(4% 炭酸グアニジン+3% 酒石酸アンモン 100 cc にて洗滌する。次に沈澱を濾紙の上から 0.2N HCl 10 cc (または 20 cc, 40 cc) に溶解し水で洗滌する。濾液を 100 cc としこの中より 5 cc (2.5 cc, 1.25 cc) をとり 20% 醋酸ソーダ 4 cc, 0.05% アルミノン 4 cc, 全量 20 cc となし(pH 6.4) 発色せしめ 30~50 分後比色を行う。空実験を行つてさしひく。

2. 比色の方法

ブルフリッヒ光度計使用 既知量のベリリウムを含む溶液例えば II においてのべたようなものを用いてその種々の量を取り中和し、20% 醋酸ソーダ 4 cc, 0.05% アルミノン 4 cc 全量 20 cc (pH 6.8) となし発色せしめ 30~50 分後にブルフリッヒ光度計を用いて吸光係数を測定する。使用する濾光板は S_{53} (530 m μ) の緑色、液槽は 2 または 3 cm を用いる。なおベリリウムを加えず試薬のみにて空実験を行い、先に測定した吸光係数から空実験値をさしひき、これより吸光係数とベリリウム量との関係図表をつくる。試料につき測定した吸光係数と試料と同様にして行つて得た空実験値とから得た吸光係数よりこの図表を用いベリリウム量を求める。

ウケナ比色計使用 永久標準溶液、A 液: 20%, 鉄明礬溶液、B 液: 0.001%, メチルレッド溶液、A 液 B 液共に II においてのべたものと同様である。B 液 1 cc はベリリウム 0.04255 mg に相当する、ウケナ比色計の比色管に B 液の種々の量

をとり、これに A 液 2 cc 宛を加え全量 20 cc として標準に用いる。

3. 分析結果 上述の方法によつて二、三の試料について分析を行った結果を Table 6 に示す。この方法による結果は普通の重量法によるものと近い値を示している。

Table 6

Sample	By Oxin Method Be %	By Present Method Be %	Sample Taken g
Be-Copper I	5.023	5.19	0.0200
Be-Copper II	5.106	5.25	0.0200
Be-Bronze I	1.442	1.43	0.0400
Be-Bronze II	1.369	1.28	0.0400
Synthetic sample	0.00684	0.00714	5.0000

本法によるものは唯一度の沈澱分離によるため非常に簡易に行われる。また極めて少量の試料で行うことが出来るため試料を多くとりにくい場合に都合がよい。

V. 総 括

(1) アルミノンによるベリリウムの比色定量法を光度計を用いて研究し、全量 20 cc につき 0.05% アルミノン溶液 4 cc 以上、pH 6.2~6.6 であることが必要である。(2) 試薬添加後放置する時間により呈色は幾分まし、30 分~1 時間において比色を行うのがよい。(3) ベリリウム量と吸光係数との関係は直線関係を示し、定量的に発色することを示している。(4) 永久標準溶液の作製を行い 0.001% メチルレッド溶液の一定量に 20% 鉄明礬溶液を 2 cc 加え全量 20 cc としたものが適当である。(5) 炭酸グアニジンによるベリリウムの沈澱について研究し、銅よりベリリウムを沈澱分離する時の適当な条件を定めた。(6) 少量のアルミニウムの存在は影響なく、少量の錫の存在も加水分解により沈澱せしめれば影響ないことを知った。(7) SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ の存在はベリリウムの沈澱を妨害し極めて少量の時のみ影響しない。(8) 銅合金中のベリリウムの定量に以上の結果を應用し、先ず銅合金中より炭酸グアニジンを沈澱分離した後これにつきアルミノンにて比色定量する分析操作を記述した。(9) 二、三の試料について本法を用いてベリリウムを分析した結果を示した。

終りに終始御懇切な御指導を賜つた後藤秀弘先生に厚く感謝致します。なお本研究は文部省科学研究費によることを記して謝意を表します。