鑄鉄中微量鉛の光度定量法

太田 一男* 森 茂*

Kazuo Ota and Shigeru Mori: Spectrophotometric Determination of Small Amounts of Lead in Cast Iron. The existing method for the direct photometric determination of small amounts of lead in cast iron by dithizone extraction involves the warming of the solution with $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, Rochelle salt and KCN, for masking Fe(III) present as the principal constituent, but this warming may cause variable results due to incompleteness of the masking. The authors herein show an accurate procedure in which the warming of the solution is avoided by first reducing Fe(III) with $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ at the pH 2.5~3.0 and then adding Rochelle salt and KCN. One extractoin is effective enough by using C_6H_6 instead of CHCl_3 or CCl_4 as solvent of dithizone even in the presence of large amounts of Fe. The proposed method is suitable for cast iron and also carbon steel containing 0.0003 to 0.04 % of Pb.

(Received September 24, 1958)

I. 緒 言

最近鑄鉄（銑鉄）中に存在する種々の微量元素が重視され⁽¹⁾，その分析が要望されるようになったが，含有量が微量のため外的条件に影響されることが多いので，種々検討を要する点が多々ある。

鉄鋼中微量 Pb の定量方法についてはすでに若松⁽²⁾⁽³⁾の報告があり，また JIS 改正案⁽⁴⁾としても決定されてい

る。これらは Fe を酒石酸， Na_2SO_3 および KCN など で隠蔽するとき加熱しているが，加熱温度および冷却温度の影響が大きいので，前者には 70~80°，後者には 20~25° を採用している。そこで著者らは先に鉛快削鋼中 Pb の直接光度定量法⁽⁵⁾として，Fe などの隠蔽に加熱を行わない迅速分析方法を提出したが，この方法は鉛快削鋼の如く試料溶液中の共存 Fe 量が少ない（20mg 程度まで）場合には好適であるが，微量 Pb 定量の場合には試料採取量を多くするため共存 Fe 量が多く（100 mg 程度）なり，適用困難であつた。

* トヨタ自動車工業株式会社技術部

(1) 森田：金属，27(1957)，778 等。

(2) 若松：学振報告，19 委（1955），3918。

(3) 若松：分析化学，5(1956)，509。

(4) JIS G 1229(1958) 鉄鋼化学分析方法。

(5) 太田，森：学振報告，19 委（1958），4974。

著者はこれを検討し、酸度調節法、試薬添加順序および量などを改良することにより、微量 Pb 定量に対して好適なる条件を見出したので報告する。なお鉛快削鋼もこの改良法によつて分析可能であるが、操作がやや複雑であるため、前法⁽⁵⁾による方が得策である。

また別に最初共存する Fe をエーテル、イソプロピルエーテル⁽⁶⁾ などであらかじめ抽出する目的で予備実験を行つたが、大量の HCl を使用するため、空実験値が高く、またバラつき好結果を得なかつた。

なお最近同様にジチゾンを用いる鉄鋼中微量 Pb 定量法を記載した著書⁽⁷⁾ も見られるが、最初 Pb の予備的分離抽出を行い、これを酸で分解後再び抽出を行つているので操作が煩雑である。

II. 実 験

1. 試薬および装置

(1) Pb 標準溶液 (1 mL = 10 γ Pb)

Pb 地金 (99.99%) 0.100g を HNO_3 (1+1) 20 mL に加温溶解し、煮沸して亜硝酸ガスなどを除去、冷却後メスフラスコに移し入れ、水で正確に 1 L にうすめて標準原液を調製し、この原液をさらに HNO_3 (1+100) で正確に 10 倍にうすめて標準溶液を調製した。

(2) ジチゾン溶液 (0.01 %)

先の鉛快削鋼⁽⁵⁾ およびホワイトメタル⁽⁸⁾ のとき行つた簡易精製法は冬期にはなんら差支えなかつたが、気温上昇とともにジチゾンがやや酸化される傾向が認められたので、 NH_4OH に酸化防止剤として Na_2SO_3 (1:2:3) を加えることにより好結果を得た。

すなわちジチゾン (市販特級品) 約 10 mg をベンゼン約 20 mL によくかきまぜて溶解し、不溶解物があるときは濾別したのち、水 100 mL に NH_4OH 1 mL および Na_2SO_3 0.5~1.0 g を含有する溶液を入れた分液ロートに移す。よくふりまぜてジチゾンを水溶液層に移したのち 1 夜間放置する。下の水溶液層を別の分液ロートに移し、 HCl (1+1) を滴加して微酸性としてジチゾンを遊離させたのち、ベンゼン 100 mL を加えてよくふりまぜ、ジチゾンをベンゼン層に移し、水溶液層はすてる。水滴を十分除去したのち、ベンゼン層をロートの口から取出し褐色ビンに入れ冷暗所に保存する。

(3) その他の試薬

いずれも市販特級品を精製することなくそのまま使用したが、測定に支障を来す程大なる空実験値は見られなかつた。

(4) 装 置

日立分光光度計 EPB-U 型、セル 1 cm.

(6) R.W.Dodson, G.J. Forney and E.H.Swift: J. Amer. Chem. Soc., 58(1936), 2573.

(7) G.Iwantscheff: *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*, (Verlag Chemie), (1958), p.192.

(8) 太田, 森: 分析化学, 5(1956), 442.

2. 実験操作

さきの鉛快削鋼の場合には $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, ロッセル塩, NH_4OH および KCN を単にこの順序に加えるだけで 20 mg 程度の鉄を隠蔽することができたが、微量鉛定量の場合には試料採取量を多くするため共存鉄量も多く (100 mg 程度) なり、実験の結果は抽出液がジチゾン鉛の赤色を呈さずに黄色を呈した。この黄色抽出液は Fe^{+++} または $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ によるジチゾンの酸化生成物であると思われるが、その分光吸収特性を示せば Fig.1 の如く 440 m μ に

Fig.1. Absorption spectra of yellow extract and lead dithizonate.

において最大吸収を示し、ジチゾン鉛が最大吸収を示す 520 m μ においても若干の吸収があり、しかもこの時の吸光度のバラツキが大きいので、結果的にみて微量 Pb 定量の場合には Pb 定量値がバラツ

いた。

また $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, ロッセル塩, KCN による鉄の隠蔽は酸度との間に微妙な相関関係があると思われるので、 NH_2OH の還元力が酸度の弱いとき効力を発揮する点に着眼して、まず Fe が沈澱しない範囲でなるべく中性側に近い pH の 2.5~3.0 で最初還元したのちに隠蔽剤を添加することにした。

すなわち NH_4OH を滴加して Fe の沈澱が生ずる手前まで中和し、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ を加えたのち、さらに NH_4OH を滴加してチモールブルー試験紙により pH 2.5~3.0 に調節する。ついでロッセル塩および KCN を加えて Fe を完全に隠蔽したのち、Snyder 法⁽⁹⁾ により NH_4OH を添加して強アルカリ性としジチゾンを添加抽出した結果、抽出液はジチゾン鉛の赤色を呈した。

またこのさい試薬添加順序にして、 NH_4OH を加えて強アルカリ性としたのちに KCN を加えた場合には Fe の隠蔽が不完全で、抽出液は黄色を呈したので、Fe を完全に隠蔽したのちに強アルカリ性にする必要がある。

III. 分析操作および結果

1. 操 作

試料 1 g に HCl (1+1) 20 mL および HNO_3 (1+1) 20 mL を加えて加熱分解する。これに水約 50 mL を加え 2~3 min 間煮沸して遊離塩素などを除去する。冷却後不溶解物を濾過し、濾液は 250 mL メスフラスコに入れ、水を加えて標線までうすめる。

(9) L.J.Snyder: Anal. Chem., 19(1947), 684.

これより正しく 25 mL を 200 mL 分液ロートにとり、 NH_4OH を滴加して水酸化鉄の沈澱が生ずる手前まで中和し、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (12 %) 10 mL を加えてふりまぜ、さらに NH_4OH を滴加してチモールブルー試験紙により pH 約 2.0 に調節したのち、 NH_4OH (1+5) を滴加して pH 2.5 ~ 3.0 に調節する。このとき微量のニゴリが現われることがあるが、次の操作で溶解するので差支えない。つぎにロッセル塩溶液 (20 %) 5 mL および KCN 溶液 (20 %) 10 mL を加える。このとき HCN が発生するので通風室内で行う。数分間放置し流水で冷却したのち、 NH_4OH 10 mL およびジチゾン溶液 (0.01 %) 10 mL を加え約 1 min 間激しくふりまぜしばらく静置して下の水溶液層をすてたのち、ベンゼン層に水 10 mL を加え約 30 sec 間ふりまぜて洗浄する。下の水層をすて、上のベンゼン層の一部を取出して 520 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作成し

Fig.2 Working curve.

0~20mL を加え、本文の操作によつて処理し、空実験値を差引いた吸光度を求めて検量線を作成する。Fig.2にその一例を示す。

2. 分析結果

実際試料に一定量の Pb 標準溶液を添加して分析し、そ

の再現性を検討した結果は Table 1 の如く良好であつた。

Table 1 Reproducibility of the presented method.

Sample	Pb added (γ)	Pb found (γ)	Recovery (%)
Pig iron free from Pb	5.0	4.9	98
	5.0	5.0	100
	15.0	14.8	98
	15.0	14.9	99

つぎに本法により実際試料を分析した結果は Table 2 の如くであつた。なお本法は鑄鉄を対象としたものであるが低合金鋼にも適用し得ると思われる。

Table 2 Results on actual samples.

Kind of sample	Absorbancy (-log T)	Pb found (%)
Charcoal pig iron		Not found
Pig iron (A)	0.035	0.001 ₃
	0.034	0.001 ₃
	0.035	0.001 ₃
Pig iron (B)	0.009	0.000 ₄
	0.010	0.000 ₄
	0.010	0.000 ₄
Carbon steel (A)	0.052	0.001 ₉
	0.052	0.001 ₉
	0.052	0.001 ₉
Carbon steel (B)	0.047	0.001 ₈
	0.049	0.001 ₈
	0.049	0.001 ₈

IV. 総 括

(1) さきに報告した鉛快削鋼中 Pb の迅速光度定量法の酸度調節法、試薬添加順序および量などを改良して鑄鉄中の微量 Pb の定量に対し好適なる操作を定めた。

(2) Fe 100 mg 程度の共存は pH 2.5~3.0 で $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ により還元したのち、ロッセル塩および KCN の隠蔽剤を加えることにより加熱することなしに隠蔽し得た。

(3) さきに報告したジチゾンの簡易精製法の一部を改良した。

(4) 実際の鑄鉄、炭素鋼を分析して Pb 含有量を求めた。終りにのぞみ社外発表を許可された当社梅原重役、知久技術部長、入谷次長ならびに原稿の御校閲を頂いた東大教授平野先生に深甚の謝意を表する次第である。