ステンレス鋼中のベリリウムの吸光光度定量法*

若 松 茂 雄**

Shigeo Wakamatsu: Spectrophotometric Determination of Beryllium in Stainless Steels. The spectrophotometric method for quantitatively determining minute amounts of Be is based on the reaction of Be with aluminon in the presence of a sequestering agent which acts to remove interferences (Al, V, etc.). A red-colored complex is formed having an absorption peak at $530\text{m}\mu$. The system obeys Beer's law between the limits of 0.01 and 0.1mg of Be. The method is accurate and precise. A satisfactory procedure for determining Be in stainless steels was developed. The interfering effect caused by large amounts of Fe, Ni, Cr, etc. were eliminated by the magnetic mercury cathode method.

(Received May 6, 1959)

I. 緒 言

強力 Ni-Cr ステンレス鋼の需要が高まるとともに、よりすぐれた性能が要求され、最近では従来の冷間加工による強力ステンレス鋼から、いわゆる析出硬化型ステンレス鋼に需要が移りつつある傾向にある。析出硬化型ステンレス鋼は周知のように基合金の耐食性、耐熱性、耐酸性に加えて析出硬化に寄与する少量の元素、たとえば Cu, Al, Mo, Ti, Nb などを加えて高力化をはかったものであるが、この目的のために Be も使用されている。したがってステンレス鋼中の Be の定量を必要とすることが多くなってきた。

従来、鉄鋼中の Be の定量は主として吸光光度法によって行われ、Silverman⁽¹⁾は Fe その他の妨害成分を水銀陰極電解法で除去し、さらに残った Ti, V, Al などをタンニンによって分離したのち、キナリザリンによって定量した。向江脇⁽²⁾は H_2O_2 を含む NaOH 溶液で Fe その他

を沈澱分離したのち、アルミノンによって定量した。Hill⁽³⁾は Fe その他を EDTA で隠蔽し、Fe その他共存のままエリオクロムシアニン R によって定量した。

しかし、これらの方法はいずれも一長一短がある。すなわち、Silverman の方法は 2 回の分離操作を必要とし、操作の繁雑、分析に長時間を要するなどの難点がある。向江脇の方法は Fe その他の沈澱への Be の吸着のおそれがあり、かつ、Ni-Cr ステンレス鋼のように Cr を多量に含有する場合は、Cr を別に除去しなければならない不便もある。Hill の方法は炭素鋼を対象としたもので合金鋼には適用できない。

よって著者は磁気水銀陰極電解法で Fe その他の妨害成分を分離したのち、アルミノンによって Be を吸光光度定量する方法を試み、良好なる結果を得、従来の方法よりも難点の少ない分析方法を確立することができた。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

(3) U.T.Hill: Anal. Chem., 30(1958), 521.

** 東都製鋼株式会社技術部

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) L.Silverman: Iron Age, 163(1949), 88.

(2) 向江脇: 学振報告 19 委 5211, (1953).

HCl(1+1); HNO₃(比重 1.38); HClO₄(60%); H₂O₂(30%); EDTA 溶液(0.5%); 酢酸アンモニウム溶液(50%)

アルミノン溶液: アルミノン 0.2 g を水 100 mL に溶解した溶液に, アラビアゴム 3 g を水 100mL に溶解した溶液を加え, 1~2 min 煮沸したのち冷却する. この溶液は冷暗所に保存しておけば約 10 日間使用できる.

Be 標準液: BeSO₄·4H₂O 9.9 g を適量の水に溶解し, もし必要あればろ過し, 水を加えて 500mL とする. この標準液中の Be 含有量はつぎの方法によつて決定した. すなわち EDTA 共存のもとにアンモニアによつてアルカリ性(pH 7~8)とし, Be を沈澱させ, 重量法によつて Be を定量する⁽⁴⁾. 試薬はすべて 1 級品以上のものを使用した.

2. 装 置

磁気水銀陰極電解装置: 自製

分光光光度計: 日立 EPB-V 型, 吸収セルは 1cm のものを使用.

III. 実 験

Be を含むステンレス鋼は通常 Ni 8~10%, Cr 18~20% のほか, Si, Cu, Mo, Al など 1~3% の範囲で含有している. そして, Be はおおむね 0.3% 以下であるから, 上記のようにあらかじめ妨害成分を適当の方法で分離したのち, 吸光光度法で定量するのが最も安全で確実である. よつて本研究でもこの方針で検討を行った.

1. アルミノンによる Be の吸光光度定量

Be の呈色試薬としては, 前記のキナリザリン, アルミノン, エリオクロムシアニン R のほか, クルクミン, P-ニトロベンゼンアゾオルシノール, スルホサリチル酸, その他数多くのものが知られ, 最近ではクロムアズロール S⁽⁵⁾も使用されている. しかし, いずれも妨害成分が多く特異的ではない. 著者はキナリザリン, エリオクロムシアニン R, およびアルミノンについて検討した結果, これらのうちではアルミノンが最も妨害成分が少なく, 操作も容易であつたのでアルミノンを使用することとした.

アルミノン法で Be を定量する場合, 測定波長として従来 515 mμ⁽⁴⁾, 530 mμ⁽²⁾, 540 mμ⁽⁶⁾などが使用されているので吸収曲線をしらべた.

Be 標準液より Be 0.08 mg を 50 mL メスフラスコに採り, HClO₄(1+1) 1 mL, EDTA 溶液 5 mL, 酢酸アンモニウム溶液 5 mL および水 20mL を加える(このさい溶液の pH は約 6 となる)湯浴中に入れ, 液温が 80~90° の範囲になつてから 2~3 min 加熱する. これにアルミノン溶液 5 mL を加え, ひきつづき 1~2 min 加熱したのち 20±0.5° に冷却する. 水を加え標線に合わせる.

(4) C.L.Luke, M.E.Campbell: Anal. Chem., **24** (1952), 1056.

(5) L.Silverman, M.E.Shideler: Anal. Chem., **31** (1959), 152.

(6) 堂谷: 本会第 41 回大会講演概要, (1957), 100.

水を基準としてこの溶液の各波長における吸光度を測定する. なお, 試薬のみの吸収曲線も測定した. この結果は Fig.1 にみるように, 530mμ に吸収極大があることがわ

Fig.1 Absorption spectra of beryllium-aluminon.

1: Beryllium 0.08mg/50mL

2: No beryllium

かつたので, この波長を使用することとした.

アルミノンによつて Be を呈色させるさいの溶液の pH は 5~7 の範囲では一定の吸光度を示し, この範囲の pH が適当であつた. pH 5 以下では試薬の空実験値が大となり, pH 7 以上では吸光度が減少した. また, アルミノンと Be の反応は常温では迅速に進行せず, 最高の吸収を示すまでに約 20min を要した. しかし, これを 80~90° で加熱すれば 1~2 min で最高の吸収を示すにいたることがわかつた.

この呈色は温度によつて影響され, 液温の低下とともに吸光度も減少したが, 20° 附近では ±0.5° の範囲では液温の影響は無視できる程度であつたので, 吸光度の測定は 20±0.5° で行うこととした. 液温を 20±0.5° の範囲に保持した場合, 1 hr までは吸光度に変化がなかつた.

Be の種々の量(0.01~0.10mg)を 50mL メスフラスコに採り, 以下吸収曲線の測定の場合と同様に操作し, アルミノンによつて

Fig.2 Calibration curve.

Wave length: 380mμ; Cell:

1cm; Temp.: 20±0.5°

Be を呈色させたのち, 水を基準として 530mμ の波長における吸光度を測定し検量線を作製する.

この結果は Fig.

2 に示した通りで, 測定した範囲では Beer の法則

にしたがう.

2. 共存成分の分離および隠蔽

Si は Be 含有ステンレス鋼に普通 1~3% の範囲で含有している. Si がこの程度含有していると, Be を呈色させた場合 Si が析出し, 吸光度の測定の障害となるから, あらかじめ分離しておく必要がある. Si の分離には HClO₄ を用いた.

Si 2% を含有するばね鋼 (JIS 7 種) 0.5g を HCl お

よび HNO_3 で分解したあと、Be 0.1% 相当量および HClO_4 7mL を加え、加熱蒸発し濃厚な HClO_4 白煙を発生させケイ酸を析出させる。冷却後水 20 mL を加え塩類を溶解し、2~3 min 煮沸する。これをろ過し温 $\text{HClO}_4(2+100)$ および温水で洗浄する。このようにして得た沈澱中の Be を定量したところ、Be はアルミノンによつて検出し得なかつた。

多量の Fe, Ni, Cr などから Be を分離する方法には、磁気水銀陰極電解法のほか、前述の H_2O_2 を含む NaOH 溶液による方法もあるが、これはすでに指摘したように Cr の分離が困難で適当でない。その他、有機溶媒による抽出分離法もある。最近広く利用されているメチルイソブチルケトンについて検討したが、これは Ni が抽出できず、かつ HCl 酸性溶液でないと抽出が行われないので適当でなかつた。

磁気水銀陰極電解法では Fe を完全に除去するには相当長時間を要するが、本法の場合後述するように少量 (5mg 程度) の Fe の残存は許されるので、約 30 min で Fe, Ni, Cr その他を後の操作の障害とならない程度に分離することができる。よつて本法ではこの方法によつて Fe その他を分離することとした。

水銀陰極電解法では周知のように Al, Ti, V などが分離できず、Mn も一部残る。また、電解時間を 30 min におさえると Fe, Ni, Cr など少量残存することが考えられる。しかし、これらの多くのものは EDTA によつて隠蔽することができる。

Be 標準液より Be 0.08 mg を採り、これに Table 1 に示す各種金属溶液を加え、以下吸収曲線の測定の場合と同様に操作し、アルミノンによつて Be を呈色させたのち、水を基準として 530 m μ の波長における吸光度を測定する。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effect of diverse ions.

Diverse ion		Absorbance Be added: 0.08mg
Ion	Added(mg)	
—	—	0.250
Al^{3+}	0.5	0.250
	1.0	0.251
	5.0	0.251
Fe^{2+}	0.5	0.249
	1.0	0.251
	5.0	0.251
Ni^{2+}	0.5	0.248
Cr^{3+}	0.5	0.252
Mn^{2+}	1.0	0.250
Ti^{4+}	5.0	0.251
V^{4+}	3.0	0.250

Table 1 にみるように、いずれも添加した量の範囲では影響がなかつた。ただし Al の場合、EDTA を加えたあと、ただちにアルミノン溶液を加えると高値を得る事実が認められた。これは冷溶液では Al と EDTA の反応がおそいためであると考えられる。本法のように EDTA 溶液を加えたあと 80~90° で加熱して、EDTA と Al を完全に反応させ、しかるのちアルミノン溶液を加えること

が必要である。

以上の結果から、磁気水銀陰極電解法で Fe その他を分離したあと、残存する妨害成分を EDTA で隠蔽すれば共存成分の影響なく Ni-Cr ステンレス鋼中の Be の定量が可能であることがわかつた。

つぎに、アルミノンによる Be の呈色は EDTA によつて若干影響を受けることが指摘⁽¹⁾されているので、これについて検討を行った。

Be 標準液より Be 0.08mg を採り、以下吸収曲線の測定の場合と同様に操作 (ただし EDTA 添加量を 0~15mL の範囲で変えた) し、アルミノンによつて Be を呈色させたのち、水を基準として 530m μ の波長における吸光度を測定する。

Table 2 Effect of EDTA.

EDTA added (mL)	Absorbance Be added: 0.08 mg
—	0.259
5	0.250
10	0.233
15	0.221

この結果は

Table 2 に示

した通りで、

EDTA の存在

は吸光度を低下

させる。したが

つて EDTA の

添加量は常に一定であることが必要である。本法では EDTA の添加量を 5mL とした。

IV. 分析操作および分析例

1. 分析操作

以上の実験結果から、本法による分析操作をつぎのようにきめた。

操作: 試料 0.5 g を 100 mL ビーカーにはかりとり、 HCl 20 mL および HNO_3 2 mL を加え加熱分解する。 HClO_4 7 mL を加え、ひきつづき加熱蒸発して濃厚な HClO_4 白煙を発生させ HNO_3 を駆除する。冷却後水 20 mL を加え加熱して塩類を溶解する。 H_2O_2 を滴加して Cr を還元する。これは完全に還元する必要はない。若干 Cr^{6+} の色が残存していてもよい。煮沸して過剰の H_2O_2 を分解したのち、ろ紙を用いてろ過し、温 $\text{HClO}_4(2+100)$ および温水で洗浄する。ろ液および洗液を磁気水銀陰極電解装置に移す。このさい液量を約 80 mL とする。電流 (15~20 A) を通し、Fe, Ni, Cr その他を電解分離する。溶液が無色となり、赤血塩による Fe^{2+} の反応がほぼ認められなくなつたならば (この間約 30 min を要する) 電流を断ち、溶液を 100 mL メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより正確に 10 mL を分取して 50 mL メスフラスコへ入れる。これに EDTA 溶液 5mL、酢酸アンモニウム溶液 5mL および水 20mL を加える (以上の条件で行つた場合、溶液の pH は約 6 となる)。これを湯浴中に入れ、溶液の液温が 80~90° の範囲になつてから 2~3min 加熱する。つぎにアルミノン溶液 5 mL を加え、ひきつづき 1~2min 加熱する。冷却後標線まで水を加える。液温 $20 \pm 0.5^\circ$ に調節 (夏期などでこの温度を保ちがた

い場合は $25 \pm 0.5^\circ$ としてもよい。ただしこの場合は検量

Table 3 Determination of Be in stainless steels.

Sample	Be added (%)	Absorbance	Be found (%)
Stainless steel	—	0.030	0.000
C: 0.05%	—	0.030	0.000
Si: 0.8 %	0.030	0.070	0.031
Mn: 1.5 %		0.068	0.030
Ni: 9.2 %		0.069	0.030
Cr: 18.5%	0.080	0.142	0.080
		0.144	0.082
		0.142	0.080
	0.150	0.235	0.149
		0.235	0.149
		0.236	0.150
Stainless steel containing Be		0.211	0.130
C: 0.06 %		0.215	0.134
Si: 0.5 %			
Mn: 0.8 %		0.210	0.130
Cr: 15 %			
Ni: 7 %		0.213	0.132
Mo: 2.5 %			
Al: 1 %		0.211	0.130

線も同じ温度で作製する)し、水を基準として $530 \text{ m}\mu$ の波長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 Be 量を求める。

分析所要時間は 50~60 min である。

2. 分 析 例

本法により実際試料および Be 標準液を添加したステンレス鋼中の Be を定量した結果を **Table 3** に示す。

Table 3 にみるごとく、Be 標準液を加えたステンレス鋼の場合は理論値と等しい値を得、実際試料の場合は再現性のよい値を得、本法によつてステンレス鋼中の Be の定量が可能であると考えられる。

V. 結 言

ステンレス鋼中の Be の吸光光度定量方法について検討し、Fe その他の共存成分を磁気水銀陰極電解法で分離し、なお残存する Al その他の妨害成分を EDTA で隠蔽したのち、アルミノンによつて Be を呈色させ、Be を吸光光度定量する方法を確立した。