クロムアズロール S を用いる鉄鋼中の 微量 Al の光度定量*

後藤 秀弘** 柿田八千代** 細谷 稔**

Hidehiro Goto, Yachiyo Kakita and Minoru Hosoya: Spectrophotometric Determination of Micro-Amounts of Aluminium in Iron and Steel with Chrome Azurol S. Fundamental experiments were carried out to determine the micro-amounts of aluminium by spectrophotometry, using chrome azurol S, a reagent used in complexometric titration of copper, zirconium and aluminium. By this new method, most part of the iron content was separated by methyl isobutyl ketone and the remaining iron and copper was masked by thioglycolic acid and after adjusting the pH to 5.6~6.8, the absorbance of the aluminium chelate compound was measured at 550 m μ . This method requires only a few reagents and does not need warming for promoting coloration, nor does it require the protecting colloid in contrast with the aluminon method. Since this reagent presents very sensitive color reaction even in micro-amounts of aluminium, it can be determined in 0.002 to 0.1 per cent with good reproducibility.

(Received August 4, 1959)

I. 諸 言

従来、鋳鉄および鋼中の微量の Al の光度定量法としてはアルミノン法およびオキシソル抽出法などが行われているが、テルミノン法は Fe その他の分離のために電解に長時間を要し感度もあまり良好でない。またオキシソル抽出法は Fe その他を分離せずに KCN で陰蔽して行うことが出来るが、あまり微量の際は電解分離を

必要とするためアルミノン法と同様長時間を要する。クロムアズロール S は従来 Al の錯滴定指示薬として用いられた⁽¹⁾、またこの試薬と反応する金属イオンについても報告されているが⁽²⁾、著者らはこの試薬を利用して鋳鉄および鋼中の Al の光度法を試み良好な結果を得たので報告する。

II. 試 薬 お よ び 装 置

** 東北大学金属材料研究所

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) M. Theis: Z. anal. Chem., **144**, (1955) 106, 275.

(2) 松尾: 1958 年 10 月 分析化学会に講演。

1. 試薬

クロムアズロール S 0.1% 溶液; クロムアズロール S 0.1g を 100 mL の水に溶解して使用する. この試薬は安定で少くとも 1 週間は使用することが出来る. チオグリコール酸 10% 溶液; チオグリコール酸の特級品を 10 倍に水でうすめて褐色瓶に保存する. メチルイソブチルケトン; 化学用 1 級品. Al 標準溶液; 金属 Al 0.5g を HCl (1+1) に溶解した後 HNO_3 の数滴を加えて酸化し冷却後 1 L とする. これより一定量を分取しオキシシンによる重量法で Al の濃度を標定する. その他 Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Mg, Ca, Ti^{3+} , V, W, Ni, Co, Sn, Be, Zr 溶液を準備し共存元素の影響を調べるために使用した.

2. 装置

日立分光光度計 EPU-2 型および 10 mm セル;
東亜電波 HM-5 ガラス電極 pH メーター.

III. 実 験

1. 吸収曲線

クロムアズロール S は Theis⁽¹⁾ らにより Al, Cu, Zr の指示薬として紹介されたが, この指示薬も一種の pH 指示薬で pH 4 以下では黄色であるが 4 になると赤橙色を示す. pH 5 以上では Al と可逆的に反応して青色のキレート化合物を生成するが色素自体はこの pH では黄色であるため鮮明な変色を示す. Fig. 1

Fig. 1 Absorption spectra of the dye and its Al chelate compound.

0.2 M 溶液 1.9 mL, 酢酸ナトリウム 0.2 M 溶液 1.8 mL を加えクロムアズロール S 0.1% 溶液 2 mL を添加し, 水を加えて 100 mL として測定した.

2. pH と吸光度との関係

Al 10 γ /100 mL ($3.72 \times 10^{-6} \text{M}$) の溶液を使用し上記緩衝液で pH を変化して吸光度を 550 m μ で測定し Fig. 2 の結果を得た. Al キレート化合物は pH 5.6~6.8 におい

て一定値を示しこの間における試薬自体は黄橙色である.

3. 試薬の添加量

Fig. 2 Effect of pH on absorption of Al chelate compound at 550 m μ .

Fig. 3 Effect on absorption by varying the amount of reagent.

次に試薬の添加量を調べるためにモル比法により測定した. すなわち Al 濃度 25 γ /100 mL ($9.28 \times 10^{-6} \text{M}$) に対しクロムアズロール S 0.02% 溶液を用い添加量を変えて吸光度を測定した. なお pH は 5.6 とした. 結果は Fig. 3 に示す如く Al: クロムアズロール S は 1:2 M の比でキレート化合物をつくり, Al 30 γ 以下においてはクロムアズロール S 0.1% 溶液の 2 mL の添加で充分である.

4. Al キレート化合物の安定度

次に Al キレート化合物の安定度を測定するために試薬を添加した後 pH を調節し 100 mL とした後の時間の経過に対する吸光度の変化を測定した. 結果は Table 1 に示す如く大約 20 分程

Table 1 Stability of color of Al chelate compound.

Time (min)	Absorbance		
	(Al chelate)	(Reagent)	Difference
5	0.249	0.032	0.217
10	0.262	0.029	0.233
20	0.275	0.029	0.246
30	0.275	0.028	0.247
40	0.276	0.028	0.248
50	0.277	0.028	0.249
60	0.275	0.025	0.250
70	0.275	0.025	0.250
80	0.275	0.025	0.250
90	0.270	0.023	0.247
100	0.271	0.023	0.248
110	0.272	0.023	0.249
120	0.268	0.022	0.246

Al: $3.72 \times 10^{-6} \text{M}$ Chrome Azurol S: 0.1% solution 1 mL pH 6.0.

度で一定の吸光度に達し 2 時間程度までは安定である. また試薬自体も安定であるから保存液として使用することが出来る.

5. Al の濃度と吸光度との関係

Al 0~30 γ を 100 mL メスフラスコに分取し緩衝溶液として酢酸 0.2 M および酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ 0.5 mL, 10 mL (pH 6) を加え, これにクロムアズロール S

0.1% 溶液 2 mL を添加した後水を加えて 100 mL とし 55 m μ の波長で測定し、Al と吸光度との関係を求めた。

Fig. 4 Calibration curve.

この結果 Fig. 4 に示すように Beer の法則に従って直線関係が得られた。

6. 共存元素の影響

(1) 陽イオン

Fe³⁺, Cu などはずで Theis らにより Al 滴定の試薬と反応することが報告されているのでこれらにつき検討した結果 Fig. 5

Fig. 5 Absorption spectra of chelate compounds of Fe³⁺, Cu, and Be at pH 6.0.

に示す如く、いずれも Al と同様青色の化合物をつくり、Al の測定波長において吸収を示すため著しい妨害を示す。

す。Be は普通鋼鉄および鋼中には存在しないから特に問題とはならないが、Fe³⁺ は 550 m μ における分子吸光係数が 33,500 で試薬と鋭敏に反応するから完全に Fe²⁺ に還元するか、陰蔽または除去する必要がある。影響のないものとしては Mn, Cr⁶⁺, Mo, Pb, Zn, Cd, Mg, Ca, W, V, P でこれらは Al 10 γ に対し 10 mg 程度存在しても支障なく、Cr³⁺, Ni は 1 mg 以下、Co は 3 mg 以下ならば影響はない。妨害元素としては前記の Fe³⁺, Be, Cu の他に Sn, Ti, Th, Zr などがあるが、Sn はメタスズ酸として分離することが出来る。Ti は加水分解させて分離するか、HCl 濃度を 3~4N とし、クッペロン溶液を加え、ベンゼン・クロロホルムまたはベンゼン、エーテルの混合溶液 (1:1) で抽出して除去する必要がある。

(2) 陰イオン

妨害陰イオンとしては酒石酸およびその塩、クエン酸およびその塩であるが、これらの Al 化合物は試薬との結合能力よりも安定であるから、補助キレートとして添加することは出来ない。その他弗化物、過酸化水素もこの反応を妨害する。塩化物、硫酸塩、炭酸塩、チオ硫酸塩、酢酸塩、亜硫酸塩などは妨害しない。

7. チオグリコール酸による Fe³⁺, Cu の還元陰蔽

上記の如く Fe³⁺ および Cu の共存は Al と同様に青色

のキレートをつくつて妨害するため、これらの陰蔽にチオグリコール酸を使用して陰蔽効果をしらべた。その結果 Table 2 及び 3 に示したように、Cu はチオグリコール酸により完全に陰蔽される。しかし Fe³⁺ は酸性溶液中で完全に Fe²⁺ に還元されても pH 6 附近の中性溶液に近い状態では一部酸化され、これがチオグリコール酸と紫色の錯塩をつくりその吸光度は Table 3 に示すように Fe³⁺ の添加量と共に若干増加するから、予め Fe の大部分を除去する必要がある。Table 4 はメチルイソブチルケトンを用い

Table 2 Masking effect of thioglycolic acid for copper.

Amounts of Cu (mg)	Absorbance	
	When not added	When added
0.10	0.033	—
0.20	0.095	0.002
0.30	0.175	0.003
0.40	0.194	0.002
0.50	0.235	0.003

Table 3 Masking effect of thioglycolic acid for ferric ion.

Amounts of Fe ³⁺ (mg)	Absorbance	
	When not added	When added
0.20	0.249	0.014
0.40	*	0.015
0.60		0.011
0.80		0.033
1.00		0.030

* Chelate precipitates.

Table 4 Masking effect of thioglycolic acid for iron after extraction of Ferric ion.

Amounts of Fe ³⁺ (g)	Amounts of methyl-isobutyl keton (mL)	Extraction (times)	Absorbance (550 m μ)
0.5	30	1	0.003
0.5	20	2	0.003
1.0	30	2	0.005
1.0	40	2	0.003
1.0	50	2	0.004

て Fe を抽出⁽⁴⁾ した後前記同様チオグリコール酸により残留する少量の Fe を還元陰蔽した結果である。これは電解鉄 0.5g を HCl に溶解し酸化して Fe³⁺ とし HCl の濃度を 7N とし、メチルイソブチルケトンを用いてこれを抽出し HNO₃ を加えて乾固した。後再び少量の HCl に溶解して 100 mL とした。これより 20 mL を分取し、チオグリコール酸 10% 溶液 1 mL を加え pH を 6.0 に調節し 100 mL とし 550 m μ で測定した。なお、使用した電解鉄には Al が存在するからクロムアズロール S は添加しなかつた。以上の結果メチルイソブチルケトンによる Fe の抽出法を併用することにより Fe³⁺ の妨害を充分除き得ることを確かめ得た。

8. チオグリコール酸の Al-キレートの吸光度におよぼす影響

(3) A. Musil and M. Theis: *ibid.*, **144**, (1955), 427.

(4) 後藤, 柿田, 古川: 日化誌, **79**(1958), 1513.

チオグリコール酸の添加による Al-キレート吸光度の変化をしらべた結果 Fig. 6 に示す如く吸光度は若干低下することがわかった。従つて検量線を作製する際には正確に添加してつくる必要がある。

IV. 鉄鋼試料の分析操作

試料 0.5 g をはかりとり HCl (1+1) 20 mL に溶解し HNO₃ 1 mL を加えて酸化し引続き加熱して蒸発乾固する。

次に冷却後 HCl (1+1) 20 mL を加え塩類を加温溶解し SiO₂ および残渣を濾過し残渣は HF で処理した後 K₂S₂O₇ により溶融して濾液に合わせる。濾液は

Fig. 6 Effect of addition of thioglycolic acid on absorption.

再び加熱し 10mL 程度まで濃縮し、7 N HCl で分液ロートに移しメチルイソブチルケトン 20 mL で 2 回抽出する。酸層を元のビーカーに移し加熱乾固し、冷却してから HCl+HNO₃ (王水) 5 mL を加え 2~3 分間煮沸し再び乾固してから HCl(1+1) 5 mL を加えて溶解し冷却した後 100 mL メスフラスコに移し水を加えて標線に合わせる。これより 10~20 mL を 100 mL ビーカーに分取しこれにチオグリコール酸(10%)1 mL を加え、ついでクロムアズロール S 溶液 (0.1%) 2 mL を添加した後 NH₄OH(1+1) 酢酸および酢酸ナトリウム 0.2M 溶液で pH メーターを用いて pH を 5.6~6.8 に調節し 100mL メスフラスコに移し水を加えて 100mL とし 20 分後 550 mμ の波長で吸光度を測定し予め作製した検量線から Al 量を求める。なお空実験はメチルイソブチルケトンと溶液の分離を良好ならしめるため Al を含まない鉄の溶液を少量添加し試料と同様に操作して対称溶液とする。

V. 分析結果

1. 合成試料による分析結果

前記分析操作に基づき合成試料により Al の定量を行った。Table 5 はその結果を示す。なお、Fe は電解鉄を使用した。1 g の場合にはメチルイソブチルケトン 30mL で 2 回抽出した後定量した。分液量は 100 mL 中より 20 mL 分液して行つたが電解鉄 0.2 g 中 3.7% の Al が含まれていたから Al の検出量はこの値を差引いたものである。

2. 実際試料による分析結果

本法により数種の鋳鉄および鋼中の Al を定量した結果は Table 6 に示したが、これらの試料はすべて 0.5g をはかりとり $\frac{1}{10} \sim \frac{2}{10}$ を分液して定量したもので別法における重量法とは試料 3~5 g をはかりとりメチルイソブチルケ

トンにより大部分の Fe を抽出分離した後 NaOH 分離により従来のオキシン法(重量法)によつて定量した結果で、これらの方法とよく一致した良好な結果が得られた。

Table 5 Results of determination of Al in synthetic samples.

Added elements (mg)	Al added (r)	Absorbance (-Blank)	Al found (r)	Error (r)
Fe 1000	50	0.245	48.8	-1.2
		0.249	49.5	-0.5
		0.247	47.5	-2.5
Fe 1000 Mn 6.7	25	0.135	25.1	+0.1
		0.131	25.0	
		0.133	25.0	
Fe 500 Mn 6.7, Mo 8.9, Cu 5.0	50	0.263	52.0	+2.0
		0.265	52.5	+2.5
		0.261	51.5	+1.5

Table 6 Results of determination of Al in iron and steel samples.

Sample	Absorbance (-Blank)	Al found (r)	This method (%)	Conventional method (%)
Electrolysis iron	0.039	3.0	0.003	—
	0.042	3.2	0.003	
Cast iron	A	0.245	12.5	0.027**
		0.259	13.3	
	B	0.197	10.3	0.020**
		0.192	10.0	
Steel	A	0.277	14.2	0.015**
		0.282	14.5	
	B	0.079	5.0	0.006**
		0.074	4.8	
Cr-Steel		0.103	6.1	0.007*
		0.115	6.5	
Ni-Cr Steel		0.070	4.5	0.004*
		0.065	4.3	
Fe-Mo Steel		0.325	16.1	0.082**
		0.330	16.3	

* The results of Cr steel and Ni-Cr steel were obtained from both this method and conventional aluminum method after separation by mercuric cathode electrolysis.

** These results are obtained from the conventional oxine gravimetric method after extraction of the most of iron from solution of 3~5g sample by hexone.

VI. 総括

(1) Al, Cu, Zr の錯滴定金属指示薬であるクロムアズロール S を用いて微量の Al の光度定量を試み、これらに必要な基礎実験を行いメチルイソブチルケトンにより Fe の大部分を分離した後 Cu および残存する Fe はチオグリコール酸により陰蔽し液性を pH 5.6~6.8 に調節した後 Al-キレート化合物の青色の吸光度を 550 mμ で測定する新しい分析法を案出した。

(2) 本法によれば添加試薬は二三種のみで、かつアルミノン法の如く発色時に加温するなどの操作および保護コロイドなどを必要としないから操作が簡便で微量の Al に対してもすこぶる鋭敏な反応を示すから 0.002~0.1% 程度の Al を再現性で良く定量することが出来た。