炭素鋼中のアルミニウムの迅速光度定量法

若 松 茂 雄*

Shigeo Wakamatsu: Rapid Photometric Determination of Al in Carbon Steel.
A rapid photometric method has been developed for the determination of Al in carbon steel. The method is based on the reaction of Al with eriochrome cyanine-R to form a violet-red colored complex. The procedure is as follows; Dissolve 0.5 g of the sample with 20 mL of 1 to 1 HCl and 1 mL of conc. HNO₃. Evaporate to 10 mL. Transfer the cooled solution to a separatory funnel, add 10 mL of 2 to 1 HCl and 20 mL of methyl iso-butyl ketone, and shake for 1 min to

* 東都製鋼株式会社技術部

extract the Fe. Allow the layers to separate and drain the lower acid layer into a 100 mL volumetric flask, dilute to mark with water. Transfer a 10 mL, or 20 mL aliquot to a 100 mL beaker, add 5 mL of 1% ascorbic acid and 5 mL of 0.07% eriochrome cyanine-R solution. After 1 min, add 5 mL of 40% sodium acetate solution. Adjust to pH 7.0 ± 0.1 with 1 to 1 NH_4OH or 1 to 3 HNO_3 using a pH meter. Transfer the solution to a 50 mL volumetric flask, dilute to mark with water. Measure the absorbance against blank at 535 m μ .

(Received October 14, 1959)

I. 緒 言

鉄鋼中の Al の光度定量法としては、従来アルミノン法⁽¹⁾、およびオキシソルベンゼン抽出法⁽²⁾が一般に行われ、最近クロムアズロール S による方法⁽³⁾も報告されている。これらはいずれも良好な結果を得ることができ、とくにオキシソルベンゼン抽出法は 0.1% 以上の Al を定量する場合、Fe の分離を必要とせず迅速に定量できる利点がある。しかし再現性にやや難があり相当熟練を要するのが欠点である。また 0.1% 以下の Al を定量する場合は水銀陰極電解法などで予め Fe その他を分離する必要があるのも不便である。その他の方法はいずれも分析に 60 min 以上を要し時間的に難がある。

これに対して Hill⁽⁴⁾がエリオクロムシアニン R による鋼中の Al の簡易な光度定量法を発表している。とくに炭素鋼および低合金鋼に対しては Fe をアスコルビン酸で還元し、Fe その他共存のまま Al をエリオクロムシアニン R によつて呈色させ、迅速に光度定量を行つている。よつてこの方法について追試を行つたところ、アスコルビン酸によつて Fe の還元を行つても Fe が多量のため完全にその影響を防止することは困難で、空実験値が過大になり、かつバラツキが大きく、良好な結果を得ることができなかった。そこで予め Fe をメチルイソブチルケトンで抽出分離したのち、さらに若干操作に改良を加え本法を適用したところ満足すべき結果を得ることができた。分析所要時間も約 30 min で従来の諸法よりも時間的に有利であつた。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

HCl(1+1)および(2+1)	1 級
HNO_3 (比重 1.38)	1 級
無水 Na_2CO_3	特級
メチルイソブチルケトン	1 級

アスコルビン酸溶液：1% 水溶液。使用のたびに調製する。ただし 1 週間程度は使用しうる。

エリオクロムシアニン R 溶液：0.07% 水溶液

酢酸ナトリウム溶液：40% 水溶液

Al 標準液：純金属 Al 0.5g を HCl(1+1) 20 mL で分解し、水を加えて 1 L とする。これより一定量を分取してオキシソルベンゼンによる重量法で Al 含有量を求める。この標準液を 100 倍にうすめて使用する。

2. 装 置

ロ板光電光度計(日立 EPO-A 型)：ロ板は主波長 535 m μ 附近のものをを用いる。吸収セルは 1 cm のものを用いる。ガラス電極 pH メーター(東洋理化学工業 G-A 型)。

III. 分 析 操 作

炭素鋼試料 0.5 g を 100 mL ビーカーにはかりとり、HCl(1+1) 20 mL および HNO_3 1 mL を加え加熱分解する(備考 1)。ひきつづき加熱して液量を約 10 mL に蒸発濃縮する。冷却後、溶液を分液ロートに移し、HCl(2+1) 10 mL でビーカーを洗いながら分液ロートに加える。これにメチルイソブチルケトン 20 mL を加え約 1 min はげしく振りまぜ Fe を抽出分離する。静置して 2 層に分離後下層の酸溶液を別の分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 20 mL を加え、ふたたび前と同様に Fe の抽出を行う。静置して 2 層に分離後下層の酸溶液を 100 mL メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 10~20 mL をビュレットを用い正確に分取し 100 mL ビーカーに入れる。アスコルビン酸溶液 5 mL およびエリオクロムシアニン R 溶液 5 mL を加える。1 min 後酢酸ナトリウム溶液 5 mL および NH_4OH (1+1)あるいは HNO_3 (1+3)を加え pH を 7.0 ± 0.1 に調節する。これを 50 mL メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。空実験液(備考 2)を対照として吸光度を測定し予め作製してある検量線(備考 3)より Al 量を求める。この操作による場合分析所要時間は約 30 min である。

備考 1：酸不溶性 Al を定量する場合は試料分解後温水 20 mL を加え、緻密な口紙を用いて口過し HCl(1+10) および温水で洗浄する。残分は白金ルツボへ入れ強熱灰化し少量の無水 Na_2CO_3 で溶解する。融塊を HCl(2+1) 10 mL および少量の温水で溶解する。冷却後 50 mL メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 10~25 mL ビュレットを用いて正確に分取し 100 mL ビーカーに入れる。アスコルビン酸溶液 5 mL およびエリオクロムシアニン R 溶液 5 mL を加える。以下本文に従つて処理し酸不溶性 Al 量を求める。

備考 2：Al を含まない Fe 溶液の少量を 100 mL ビーカーにとり、本文と同様に操作して空実験液とする。

備考 3：HCl(2+1) 20 mL に水を加えて 100 mL とする。これより 10 mL づつ数個を 100 mL ビーカーに分取し、Al 標準液の種々の量(Al として 0~50 γ の範囲)を加える。これにアスコルビン酸溶液 5 mL およびエリオクロムシアニン R 溶液 5 mL を加える。以下本文と同様に処理し、Al 標準液を加えないものを対照として吸光度を測定し、Al 量と吸光度との関係曲線を描く。

IV. 実 験 お よ び 検 討

(1) JIS, G. 1224(1958).

(2) 柿田, 横山: 分析化学, 2(1953), 106.

(3) 後藤, 柿田, 細谷: 学振報告 19 委 5520(1959).

(4) U. T. Hill: Anal. Chem., 31(1959), 429.

1. 試料の分解ならびに Fe の抽出分離

試料の分解ならびにメチルイソブチルケトンによる Fe の抽出分離までの操作は、後藤ら⁽³⁾の方法に準じて行つた。ただし後藤らの方法では全 Al を定量するようになっていたが、最近では酸可溶性 Al と酸不溶性 Al の分別定量を要求されることが多いので別個に定量を行うことが出来るようにした。

普通炭素鋼中には Si 含有量はおおむね 0.5 % 以下の少量であつて、操作の妨害とはならなかつたので Si の除去操作は省略した。ただしバネ鋼などのように Si 含有量の多い場合は試料分解後蒸発乾固し、大部分の Si を分離する必要がある。

メチルイソブチルケトンで Fe を抽出分離したあと、酸溶液中に溶け込んでいるメチルイソブチルケトンは後述するように本法の場合、ならぬ妨害とはならなかつたので駆除する操作を省略した。このために分析所要時間を 20~30 min 短縮することができた。

抽出分離は 2 回行うことによつてチオン酸塩によつて Fe³⁺ を検出し得ない程度に分離することができた。空実験液の場合は 1 回の抽出分離でよい。2 回行うとメチルイソブチルケトンと酸溶液の分離が困難になり、失敗することがある。

2. pH の影響

Al-エリオクロムシアニン R 錯塩は pH 6 で最高の吸収を示し、pH 5.5~6.5 の範囲で吸光度の測定を行うのがよい⁽⁵⁾とのことであり、Hill⁽⁴⁾も炭素鋼の場合は pH を 5.5 に調節するように規定している。

しかし Table 1 にみるように pH 6 ではまだ試薬自体の

けることが大であるから、pH の調節は pH メーターを用いて常に正しく一定とすることが必要である。少なくとも分析操作で規定したように pH 7.0±0.1 の範囲に調節しなければならない。

3. アスコルビン酸による Fe の隠蔽

前述のように炭素鋼中の Al の定量の場合、Hill は多量の Fe をアスコルビン酸で隠蔽して Fe その他共存のまま、pH 5.5 の溶液でエリオクロムシアニン R によつて Al を呈色させているが、この pH では試薬による空実験値が高いばかりでなく、Fe の隠蔽も完全ではなく、空実験値が過大になり良好な結果が得られなかつた。pH をさらにあげれば試薬による空実験値を下げることはできるが、この方法のように多量の Fe が共存する場合、Fe の一部が酸化されアスコルビン酸による隠蔽の効果が一層減殺され Fe の妨害が大になる。よつて本法では前記のようにメチルイソブチルケトンで予め大部分の Fe を分離することとした。メチルイソブチルケトンによる Fe の抽出分離を本法の条件で 2 回行うと、通常チオン酸によつて Fe を検出し得ない程度に分離できるから、アスコルビン酸の使用は必要ないようにも考えられるが、場合によつては Fe の微量が残存することがあり、さらにアスコルビン酸は Fe に対してばかりでなく、後述のように Cu に対しても効果があるのでこれの使用を省略することはできない。

大部分の Fe を予め分離する本法の場合、アスコルビン酸溶液の適当な使用量を見いだすためにつぎの実験を行つた。すなわち電解鉄 0.5 g をはかりとり、これに Al 標準液を加えたのち前記分析操作に従つて処理し吸光度を測定した。ただしアスコルビン酸溶液の使用量を 5~15 mL の

Table 1 Effect of pH on absorbancy.

Al added (r)	Absorbance					
	pH 6.0			pH 7.0		
	Al-complex + Dye*	Dye*	Al complex**	Al-complex + Dye*	Dye*	Al-complex**
3	0.248	0.220	0.028	0.106	0.080	0.026
23	0.445	0.220	0.225	0.282	0.080	0.202
53	0.73	0.220	0.51	0.55	0.080	0.47

* Compared with water; ** (Al-Complex + Dye) - (Dye).

吸収が大きく吸光度の測定に不便であるのと、本法の条件では pH 7 でも Al-エリオクロムシアニン R 錯塩の吸光度の低下は pH 6 の場合に比して微小であつて、光度定量に支障をきたさないの、本法では pH 7.0 で吸光度の測定を行うこととした。

Table 1 の実験は電解鉄 0.5 g に Al 標準液を加え、前述の分析操作に従つて操作し、pH のみを変化させ吸光度を測定した結果である。ただし試料溶液、空実験液とも水を対照として吸光度を測定した。また Al 添加量中には電解鉄中に含有している Al をも加算してある。Table 1 からわかるように本法では試薬自体の吸収は pH の影響を受

範囲で変化させ、また吸光度の測定にあつては水を対照とした。この結果を Table 2 に示す。なお Table 2 中の

Table 2 Effect of ascorbic acid.

1% Ascorbic acid added (mL)	Absorbance		
	Al: 23 r(1)*	Blank(2)*	(1) - (2)
5	0.282	0.080	0.202
10	0.311	0.110	0.201
15	0.327	0.125	0.202

* Compared with water.

Al 添加量は電解鉄中の Al 量を加算してある。

本実験の期間中 2~3 mg の Fe の残存を認める場合があつたが、アスコルビン酸溶液の使用量が 5~15 mL の範囲ではいずれの場合も Fe の隠蔽は完全であつた。Table 2

(5) L.C.Jkenberry, A.Thomas: Anal. Chem., **23** (1951), 1806.

によつてアスコルビン酸を多量に使用すると、空実験値を増大させる傾向のあることがわかつた。よつてこの使用量を 5 mL とした。

4. 検量線の作製

電解鉄 0.5 g を HCl(1+1) 20 mL および HNO₃ 1 mL で分解し、前述の分析操作に従つて処理し、メチルイソブチルケトンで Fe を抽出分離したあと、溶液を 100 mL としたもの、および分析操作の備考 3 のごとく HCl(2+1)20 mL に水を加えて 100 mL としたものからそれぞれ 20 mL づつ

Table 3 Comparison of two methods on absorbancy.

Al added (γ)	Absorbance	
	A*	B**
23	0.201	0.202
53	0.47	0.47

* Al added in 20 mL of 2 to 1 HCl following methyl iso-butyl ketone extraction of Fe

** Al added in 20 mL of 2 to 1 HCl

を分取し、これに Al 標準液を加え、以下ふたたび分析操作の本文に従つて操作し、それぞれ Al 標準液を加えず上記と同様に操作して得た溶液を対照として吸光度を測定した。この結果をに Table 3 に示す。

Table 3 に見るように本法では Al 単独の溶液から直ちに呈色させた結果と、Fe をメチルイソブチルケトンで抽出

Fig.1 Calibration curve. Measured in 1cm cells at 535mμ.

分離したあとの微量の Fe および酸溶液中に溶けこんだメチルイソブチルケトン共存のままの溶液に Al を加え呈色させた結果はいずれも等しい測定値が得られた。すなわち前述のように微量の Fe はアスコルビン酸によつて隠蔽でき、メチルイソブチルケトンの共存も影響のないことがわかつた。よつて分析操作では前記のようにメチルイソブチルケトンで 2 回 Fe を抽出分離したあと、直ちに呈色操作に移ることとし、検量線の作製は備考 3 の如く Al 単独の溶液から作製することとした。備考 3 に従つて作製した検量線を Fig.1 に示す。

5. 酸不溶性 Al の定量

炭素鋼試料を HCl および HNO₃ で分解すれば低炭素鋼はもちろん、高炭素鋼でもほとんど完全に分解する。これを緻密な濾紙を用いて濾過し、Di1.HCl および温水で洗浄し強熱すれば残分は多くの場合白または灰白色を呈し、Fe の付随してくる量はごく微量である。したがつて他の方法と同様本法でも、これをアルカリで溶融分解したあと HCl

で溶解し、Fe を分離することなく直ちに呈色操作に移つても支障なく Al の定量が可能であると考えられる。これをたしかめるために炭素鋼試料 0.5g を上記の方法で分解し、残分を濾別したあと残分について本法備考 1 および JIS 法(アルミノン法)⁽¹⁾で酸不溶性 Al を定量したところ、Table 4 に示すごとく両者一致した値が得られた。なお全 Al

Table 4 Determination of acid insoluble Al in carbon steels.

Sample	Sample taken (g)	Recommended method		Aluminon method
		Absorbance	Al (%)	Al (%)
Carbon steel-1	0.5×25/50	0.042 0.045	0.002 0.002	0.002
Carbon steel-2	0.5×25/50	0.110 0.105	0.005 0.005	0.005

の定量を必要とする場合は残分を溶融分解後主液に合わせればよい。

6. 共存成分の影響

前述の Fe および Si のほか普通炭素鋼中に含有されている成分についてその影響をしらべた。

Mn:1.5% までは影響がなかつた。それ以上については検討していない。

Cu: アスコルビン酸を使用しない場合、微量の存在も Al 同様エリオクロムシアン R によつて呈色し妨害となる。しかし、アスコルビン酸を使用した場合 Cu は呈色せず、1% までは影響がなかつた。

その他、Ni, Cr, Sn, Ti, As など炭素鋼に不純物として含有されている程度、すなわち 0.1% 以下では、いずれも影響がなかつた。

7. 分析例

数種の炭素鋼試料につき本法および JIS 法(アルミノン法)⁽¹⁾で酸可溶性 Al を定量した結果を Table 5 に示す。

Table 5 Determination of acid soluble Al in carbon steels.

Sample	Sample taken (g)	Recommended method		Aluminon method
		Absorbance	Al (%)	Al (%)
Carbon steel-1	0.5×20/100	0.125 0.120	0.015 0.014	0.014
〃 2	0.5×20/100	0.185 0.175	0.021 0.020	0.020
〃 3	0.5×20/100	0.390 0.395	0.044 0.045	0.045
〃 4	0.5×10/100	0.360 0.370	0.082 0.084	0.085

分析所要時間は約 30 min であつた。Table 5 にみるように JIS 法の約 1/3 の短時間で JIS 法に比して遜色のない良

好な結果が得られた。

V. 結 言

炭素鋼を対象として簡易迅速な Al の光度定量法について検討し、予め大部分の Fe をメチルイソブチルケトンで抽出分離したのち酸溶液中に溶けこんでいる抽出剤共存のままアスコルビン酸によつて残存する Fe, Cu などを隠蔽

し、pH 7.0 においてエリオクロムシアニン R によつて Al を呈色させ、酸可溶性 Al および 酸不溶性 Al を 分別光度 定量する、簡易な分析操作を確立した。

この方法は従来のおキシン塩ベンゼン抽出法⁽²⁾に比して時間的に遜色なく、かつ定量範囲も広くなっている。また JIS 法(アルミノ法)⁽¹⁾に比して精度において遜色がない。