EDTA 滴定法による鑄鉄中の Mg の定量

若 松 茂 雄*

Shigeo Wakamatsu: Determination of Mg in Cast-Iron by EDTA Titration Method. EDTA titration method for the determination of Mg in cast iron was developed. The procedure was as follows: Weigh a sample of 0.25 to 0.5 g. Add HCl and HNO₃ and evaporate to dryness. Cool and take up the residue by adding 6N HCl. Filter off SiO₂ and G.C Transfer the filtrate to a separatory funnel. The solution is adjusted to an acidity of 6 N with HCl. Add methyl-isobutyl-ketone and shake for 1 min. (iron is extracted in the solvent layer). Drain off the aqueous layer. Add HNO₃ and evaporate to dryness. Add HCl and water and swirl to dissolve the salts. Add ammonium oxalate and NH₄OH until the solution is alkaline. Filtered on a filter paper, Al, Ti, Cr and Ca remains on the filter paper. The filtrate is adjusted to pH 10 with NH₄OH. Add KCN and Mg is titrated with EDTA using EBT as an indicator.

(Received March 30, 1960)

I. 結 言

最近では鑄鉄に Mg を添加した、いわゆる球状化黒鉛鑄鉄が多く使用されるようになり、鑄鉄中の Mg の定量を要求されることがしばしばある。

従来、鑄鉄中の Mg を定量するには、多量の Fe その他の妨害成分をエーテル分離法、磁気水銀陰極電解法、フェロシアン錯塩法などで分離したのち、Mg₂P₂O₇ による重量法⁽¹⁾、Mg のオキシソル塩を Br₂ 滴定による容量法⁽²⁾、このオキシソル塩を HCl で溶解したのちスルファニル酸および NaNO₂ によつて呈色させる間接吸光光度法⁽³⁾、チタン黄による吸光光度法⁽³⁾、キシリジルブルーによる吸光光度法⁽⁴⁾などで定量している。しかしいずれの方法によつても分析に長時間を要し、しかも複雑な操作と熟練が必要である。

最近、これに対して EDTA 滴定法が応用され⁽⁵⁾ているが、Mg の分離に従来の方法と同様磁気水銀陰極電解法を利用しているので、分析時間の短縮にはあまり成功していないばかりでなく、試料採取量、酸の使用量等の制限があり広範囲の試料の適用に困難がある。さらに装置の関係で多数の試料を処理する場合にも不便である。

そこで著者はメチルイソブチルケトンで Fe その他を抽出分離したのち、EDTA 滴定法で Mg を定量する方法を試みたところ、従来の諸法より著しく分析時間を短縮することができ、精度においても満足し得る結果が得られた。以下この経過を報告する。

II. 試 薬

* 東都製鋼株式会社技術部

- (1) 学振編：鉄鋼化学分析全書(下巻)(1952)360(日刊工業新聞社)
- (2) JIS, G 1230(1958).
- (3) 後藤、柿田、鈴木：金属材料の光度定量法(1956), 108(丸善).
- (4) 池上、神森、実松：分析化学, 7(1958), 641.
- (5) 松尾、徳永：学振報告, 19 委 5545, (1959).

HCl(6N)および(比重 1.38)

HNO₃(比重 1.38)HClO₄(60%)

メチルイソブチルケトン

シュウ酸アンモニウム溶液(飽和)

NH₄OH(1+1)

KCN 溶液(20%)

0.01M EDTA 標準液: Blaedel ら⁽⁶⁾の方法で精製したエチレンジアミン 4 酢酸ナトリウム(2 水塩) 3.7225 g を正確に水 1L に溶解する。

EBT 溶液: エリオクロムブラック T 0.5 g および NH₂OH·HCl 4.5 g をアルコール 100 mL に溶解する。

Mg 標準液: MgO 4.145 g を HCl(6N) 40 mL で溶解し、水を加えて正確に 1L とする。

試薬類はすべて特級品あるいはそれ以上のものを使用した。水はイオン交換樹脂による脱塩水を使用した。また pH の調節にはガラス電極 pH メーターを用いた。

III. 分 析 操 作

試料 0.25~0.5 g (Mg 0.2% 以上は 0.25 g, 0.2% 未満は 0.5 g) をビーカーにはかり取り、HCl(6N) 20 mL および HNO₃ 3 mL を加え加熱分解し、ひきつづき加熱して蒸発乾固する。

もし Cr 5 mg 以上を含有している場合は試料を HCl(6N) 5 mL および HClO₄ 10 mL で分解したのち、HClO₄ の濃厚な白煙を発生するにいたらせ、これに HCl(比重 1.18) 1 mL を数回に分けて少量ずつ加え Cr を揮散させる。ひきつづき加熱して、ほとんど乾固近くまで蒸発する。

冷却後、温 HCl(6N) 20 mL を加え、加熱して塩類を溶解する。ろ紙を用いてろ過し温 HCl(1+10) で洗浄する。

- (6) W.J.Blaedel, H.T.Knight: Anal. Chem., 26 (1954), 741.

ロ液洗液を合せ加熱蒸発して液量を約 10 mL とする。冷却後、分液ロートに入れ 10 mL の HCl(6N) で容器を洗い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 分間はげしく振りまぜ Fe その他を抽出する。静置して二層に分離後下層の酸溶液を別の分液ロートに移し、再び同量のメチルイソブチルケトンを加え、前と同様に残存する Fe を抽出する。静置して二層に分離後下層の酸溶液をビーカーに移し、HNO₃ 2~3 mL を加え加熱して蒸発乾固する。このさい炭化物の残存を認めたならば HNO₃ 1~2 mL を追加して再び蒸発乾固する。

冷却後、HCl(6N) 20 mL を加え加熱して塩類を溶解する。水 50 mL およびシュウ酸アンモニウム溶液 5 mL を加える。NH₄OH を加えて微アルカリ性とし加熱して 2~3 分間煮沸する。少量の Al, Ti, Cr, Ca などの沈澱をロ紙を用いてろ過し温水で洗浄する。ロ液および洗液を合せこれに KCN 溶液 15 mL および NH₄OH を加えて pH を約 10 に調節する(液温を約 30° 以上に保つ)。約 5 分間放置して Mn その他を隠蔽したのち、EBT 溶液 4~5 滴を加え 0.01 M EDTA 標準液で滴定し、赤色より青色に変わった点を終点とし、つぎの式によって Mg 量を算出する。ただし、全操作にわたり空実験を行ない補正することが必要である。

$$\text{Mg}(\%) = \frac{0.01\text{M EDTA 標準液使用量 (mL)} \times 0.02432}{\text{試料 (g)}}$$

IV. 検 討

1. 試料の分解その他

球状化黒鉛鋳鉄中には 5 成分および Mg のほか、Ni, Cr, Mo などを含み、不純物として Cu, Ca, As, Sn, Ti など普通鉄鋼中に不純物として含有されていると同じ成分を少量含有している。このうち主な成分の含有量は C 3~4%, Si 2~3%, Mn 0.2~0.6%, P 0.02~0.15%, S 0.005~0.015%, Ni 1~2%, Cr 0.5~1%, Mo 0.3~0.5%, Mg 0.1~0.5% 程度であるから、試料の分解には別に問題はない。前記分析操作で記述した方法によって完全に分解できる。試料分解後蒸発乾固し、Si を不溶性としロ別すれば G.C と Si が除去できる。Cr は前記のように 1% 以内の含有が普通であるが、一応 5 mg (試料 0.5 g 採取として 1% 相当) 以上含有する場合は駆除するように規定した。後述するように Cr 5 mg までは操作の障害とはならなかった。Cr の揮散には、普通 NaCl が用いられているが、NaCl 中には Mg を含むおそれがあるから HCl を使用することとした。Cr 5% 程度存在していても HCl 1 mL で障害とならない程度に除去できた。

2. メチルイソブチルケトンによる Fe の抽出

メチルイソブチルケトンによる Fe その他の抽出分離については、すでに詳細な報告のがあり、本法の条件ではほとんど 100% 近くの Fe³⁺, As⁵⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Cr⁶⁺, Mo⁶⁺

などが抽出されることが知られている。しかし、多量の Fe 中から Mg を分離するのに利用された例がないので、この点について検討を行なつた。すなわち電解 Fe 0.5 g に Mg 標準液を加えたものを、前記分析操作に従つて処理して、メチルイソブチルケトンで 2 回 Fe を抽出分離したのち、下層の酸溶液中より Mg をオキシンの容量法で、Fe

Table 1 Separation of Mg from Fe with methyl-isobutyl-ketone extraction.

Fe added (mg)	Mg added (mg)	Fe found (mg)	Mg found (mg)
500	1.25	0.00	1.23
		0.00	1.24
	2.50	0.00	2.48
		0.00	2.50

をスルホリチル酸による吸光光度法でそれぞれ定量した。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 にみるように本法の条件で 2 回抽出分離を行なうと Fe は 100% 抽出され、酸溶液中からは検出されないに反し、Mg は定量的に酸溶液中に残り、完全に分離されることを確認した。その他 Sn, Sb, As, Mo などとはもとと含有量が少ないから完全に抽出されなくとも問題にならない。たとえ、相当量残つたにしても Sn, Sb などは後の操作で分離され、また As, Mo などは共存しても障害とはならないので検討は行なわなかった。

3. Ca その他の分離

Fe その他を分離したあとの溶液中には Mn, Cu, Al, Ti, Ni, Cr, Mo, Ca などが残っている。

このうち Al, Ti および Cr を NH₄OH によって水酸化物として、Ca をシュウ酸アンモニウムによってシュウ酸塩として分離することとしたが、操作を二つに分けて行なうと時間を要するので、これらの分離を 1 回で行なうこととした。すなわち Al, Ti, Cr, Ca および Mg を含む HCl 酸性溶液に水を加えて約 100 mL とし、これにシュウ酸アンモニウム溶液 5 mL を加える。さらに NH₄OH を加えて微アルカリ性とし加熱して 2~3 分間煮沸する。以下 III. の分析操作に従つて処理し、EDTA 滴定法によって Mg を定量する。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 Determination of Mg following separation.

Ions added (mg)*	Mg added (mg)	Mg found (mg)
Al ³⁺ 0.5	1.25	1.25
Ti ⁴⁺ 0.5		1.24
Cr ³⁺ 5.0	2.50	2.49
Ca ²⁺ 0.2		2.51

* Separation with NH₄OH and ammonium oxalate.

Table 2 に見るように、NH₄OH とシュウ酸アンモニウムを用いて、Al, Ti, Cr, Ca などを同時に分離しても、Mg の定量結果に悪影響を及ぼす事実は認められなかった。もちろん、これらの共存量の多い場合は、吸着などによる誤差の生じることが考えられるが、鋳鉄中では Cr 以外の成

分は不純物として微量に含有されているにすぎないから、Table 2 で実験した量以上含有されるおそれはない。Cr は 5 mg までは影響がなかった。それ以上含有する場合は前述のように予め揮散させることとした。なお、Cr⁶⁺ に酸化して Fe とともにメチルイソブチルケトンで抽出させることも可能であるとも考えられるが、抽出条件が難かし

Table 3 Determination of Mg in the presence of diverse ions.

Diverse ions (mg)	Mg found (mg) (Mg added: 1.25 mg)
Mn ²⁺ * 5.0	1.25
Cu ²⁺ * 1.0	1.23
Mi ²⁺ * 10.0	1.24
Mo ⁶⁺ 3.0	1.25
PO ₄ ³⁻ 1.0	1.25
As ⁵⁺ 1.0	1.24
V ⁵⁺ 1.0	1.26
Zn ²⁺ * 1.0	1.24
Co ²⁺ * 1.0	1.25
Cd ³⁺ * 1.0	1.25

* Masked with KCN.

Table 4 Determination of Mg in cast irons.

Sample	Sample taken (g)	Recommended method		JIS method
		Volume of EDTA* (mL)	Mg found (%)	Mg found (%)
Cast iron 1	0.5	1.45	0.071	0.070
		1.47	0.072	
Cast iron 2	0.5	2.53	0.123	0.126
		2.50	0.122	
Cast iron 3	0.25	2.68	0.261	0.260
		2.70	0.263	

* EDTA 1 mL = 0.002432 g Mg

くなるおそれがあるのでこの方法は利用しなかった。

4. KCN による Mn その他の隠蔽

Ca その他を分離したあとの溶液中には Mn, Cu, Ni, Mo

などが残っている。Mo を除き他の成分は KCN によつて隠蔽することとした。Mn は従来 KCN によつて隠蔽できないようにいわれているが⁽⁸⁾、過剰の KCN とともに温溶液において約 5 分間放置して反応させれば Mn(CN)₆³⁻ となつて隠蔽することができることが確かめられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

周知のように、このほかに Zn, Co, Cd などが存在していても KCN によつて隠蔽できる。PO₄³⁻ の多量の共存は有害であるが、鑄鉄中に含まれている程度では影響がない。また Mo, As, V などは EDTA と反応せず妨害とはならない。これらに関する実験結果を Table 3 に示す。

5. 実際試料の分析例

本法によつて実際試料中の Mg を定量した結果を Table 4 に示す。

Table 4 にみるように再現性よく、JIS 法と比較してカタヨリも少なく良好な結果が得られた。分析所要時間は約 50 分であつた。

V. 結 言

EDTA 滴定法による鑄鉄中の Mg の定量法について検討し、メチルイソブチルケトンによる抽出分離法を応用し、Fe その他を除去し、さらに NH₄OH およびシュウ酸アンモニウムで Ti, Al などを沈殿させ分離する。残る妨害成分を KCN で隠蔽したのち、pH 10 の溶液で EBT を指示薬として EDTA 標準液で Mg を滴定する方法を確立した。

本法は従来の諸法よりも分析所要時間が短かく、操作も簡易である。したがつて多数の試料を処理する場合便利である。

(8) 上野：キレート滴定法，(1956)，104. (南江堂)

(9) 遠藤，谷原，服部：分析化学，6(1957)，224.

(10) 若松：同上，5(1956)，295.