鉄鋼中の微量ホウ素の抽出光度定量法

後 藤 秀 弘* 武 山 主 郎*

Hidehiro Gotô and Shurô Takeyama: Spectrophotometric Determination of Micro-Amount of Boron in Iron and Steel by Solvent Extraction. The micro-amount of boron in iron and steel was determined rapidly by a solvent extraction method. The sample was dissolved with sulfuric acid and hydrogen-peroxide in a soft-glass test tube. After boiling out the excess hydrogen peroxide by gentle heating, the solution was filtered through filter paper into a polyethylen separating funnel. Hydrofluoric acid was added and then allowed to stand for an hour at room temperature. Then methylene blue solution was added, the solution was extracted with dichloroethane, and the soluble boron was determined by measuring the absorbance of organic layer at $660\text{m}\mu$ against dichloroethane. The residue on the filter paper was ashed and fused with anhydrous sodium carbonate in a platinum

* 東北大学金属材料研究所

crucible. The content was dissolved with sulfuric acid, transferred into a polyethylene separating funnel, and spectrophotometric determination of insoluble boron was carried out with the same procedure as in the case of the soluble boron after addition of hydrofluoric acid. Other common constituents contained in iron and steel did not interfere. The time required for this method was two hours.

(Received May 27, 1961)

I. 緒 言

鉄鋼中の微量ホウ素の定量法としては従来ホウ酸メチルとして蒸溜し⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾,あるいは水銀陰極電解⁽¹⁾⁽⁵⁾,イオン交換樹脂⁽¹⁾⁽⁴⁾などによる予備的分離を行つて他元素からホウ素を分離した後,カーミンレッド¹⁾(4)(5)またはクルクミン⁽²⁾⁽³⁾を用いて光度定量しているが,いずれも操作に長時間を要し,しかも多数の試料を同時に処理することはなかなか困難である。

Laszlo pasztor および Daniel Bode⁽⁶⁾はホウ素を BF_4^- にかえた後メチレン青を加え生成した錯塩をジクロロエタンで抽出して鋼中の微量ホウ素を定量した。この方法はとくに分離を必要とせず,操作も簡単で多数の試料を同時に処理出来るので,この方法をもととして更に検討をおこない,日常分析法として操作簡単な方法を確立した。今回種々の鉄鋼試料に応用して満足すべき結果をえたので報告する。

II. 装 置, 器 具 お よ び 試 薬

装置: 日立分光光度計 EPU-2 型, 液槽 10 mm.

器具: ポリエチレン製ビーカー, ロート, 分液ロートおよびビュレット, 軟質試験管, 軟質ビーカー, 有栓目盛付試験管。

試薬: ホウ素標準溶液: 熔融ホウ酸 1.6943 g を水にとかして 500 mL にうすめ, 5 mL をとり水で 500 mL にうすめる。(10.537 B/mL) メチレン青溶液: 0.001 M 水溶液 メチレン青 3.739 g を水にとかして 1 L にうすめ, 100 mL をとり水で 1 L にうすめる。ジクロロエタン: 一級品; HF (特級): 5% 水溶液; H_2SO_4 (特級): 5 N; H_3PO_4 (特級): 5 N; 混酸: 5N H_2SO_4 と 5N H_3PO_4 等量混合液; H_2O_2 : 30%; 無水炭酸ナトリウム: 一級品

III. 実 験 結 果

Pasztor は試料を H_2SO_4 と H_3PO_4 の混酸に溶解し, 濾過して濾液に 5% HF を加えて 2 時間放置した後 KMnO_4 を加えて Fe^{2+} を酸化し, 過剰の KMnO_4 を 4% Fe^{2+} 溶液で還元し, 0.001 M メチレン青溶液を加えてジクロロエタンで抽出した。また残渣は灰化してから Na_2CO_3 で溶融し, 混酸に溶解した後濾液と同様処理し, おのおの抽出液

の一部をとつて, ジクロロエタンでうすめた後, 660 m μ で吸光度を測定した。そこで著者らは H_2SO_4 と H_3PO_4 の影響, HF 添加量, HF 添加後の放置時間, Fe^{2+} の酸化, メチレン青添加量および残渣処理などについて検討した。

1. H_2SO_4 と H_3PO_4 の 影 響

B 12.6 γ に 5 N H_2SO_4 また 5 N H_3PO_4 の種々量を含む溶液 20 mL に 5% HF 5 mL を加えて 3 時間放置した後全容を 50 mL とし, 0.001 M メチレン青溶液 10 mL を加え, ジクロロエタン 25 mL で抽出し, 抽出液の 5 mL をとり, ジクロロエタンで 25 mL とした後 660 m μ における吸光度を測つた。各酸量と吸光度との関係を Fig. 1 に示す。図示

Fig. 1 Effect of sulfuric acid and phosphoric acid
○ H_3PO_4 ——— Boron 12.6 γ + blank
● H_2SO_4 - - - - - Reagent blank
————— Boron 12.6 γ

のようにメチレン青- BF_4^- 錯塩は H_3PO_4 の場合 H_2SO_4 にくらべて高い吸光度を示し, 両者ともにその使用量をますにつれ吸光度は次第に減少した。感度を高めるためには H_3PO_4 を使用したほうがよいが, H_2SO_4 より試料の溶解速度がおそく, またリン酸鉄は加水分解し易いため, H_2SO_4 と併用,あるいは H_2SO_4 のみを試料溶解が速やかで空実験値の大きくない 5 mL 程度使用するのが適当である。

2. HF 添加量の影響

5% HF 添加適量を知るため B 10.53 γ に混酸 5 mL, また H_2SO_4 5 mL を含む溶液 20 mL に各々 5% HF の種々量を加えて 25 mL とし 3 時間放置した後 50 mL とし, メチレン青溶液を加え III-1 に準じて操作して吸光度を測つた。吸光度と HF 量との関係を Fig. 2 に示す。図示のように混酸, H_2SO_4 いずれの場合にも HF 添加量をますにつれ吸光度は増大するが, 同時に空実験値もまし, その方がはるかに大きく増加するので, メチレン青- BF_4^- 錯塩の吸光

- (1) JIS G 1227 (1954), 鋼および銑鉄のホウ素分析方法
- (2) ASTM Methods: Chemical Analysis of Metals, (1956), 132.
- (3) C.L. Luke: Anal. Chem., **27** (1955), 1150.
- (4) 塩川, 佐藤: 本誌, **15** (1951), 284.
- (5) 桐山, 岸: 住友金属, **6** (1954), 171.
- (6) L. Pasztor and J.D. Bode: Anal. Chem., **32** (1960), 277.

度は結局次第に減少する。したがって HF 添加量は空実験値の大きくない 5 mL 以下が適当である。

3. HF 添加後の放置時間の影響

Fig. 2 Effect of hydrofluoric acid
○ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ● H_2SO_4
--- Boron 10.53 γ + blank
--- Boron 10.53 γ
--- Reagent blank

Fig. 3 Effect of time on BF_4^- formation B 10.53 γ .

を知った。HF 2.5 mL のときは吸光度は増加するが放置時間は長くする必要があった。

4. Fe^{2+} の酸化について

試料を酸にとかした時に生じた Fe^{2+} はメチレン青を還元して妨害するため Pasztor はメチレン青を添加する前に Fe^{2+} を KMnO_4 で酸化して Fe^{3+} とし、過剰の KMnO_4 は 4% 硫酸第 1 鉄アンモニウムの少量で還元しているが、多数の試料を同時に処理するときには操作に手間がかかる。故に適当な酸化剤で試料を溶解する際に Fe^{2+} を酸化しておけばこの処理を簡略化出来ると思われる。 Fe^{2+} の酸化剤として一般には HNO_3 , H_2O_2 が用いられるが、過剰の酸化剤はメチレン青を分解するため完全に除去しなければならない。 H_2O_2 は鉄の存在で煮沸すると容易に分解するので、試料を溶解する際には Fe^{2+} を H_2O_2 で酸化することとし、生じた Fe^{3+} が BF_4^- の生成および抽出に影響するかと

うかを知るため次の実験を行った。

B を含まぬ Fe 0.1 g を 5N H_2SO_4 5 mL とかし、 H_2O_2 で Fe^{2+} を酸化し、煮沸して H_2O_2 を分解した溶液と、 H_2SO_4 のみ 5 mL にそれぞれ B 一定量を加えて水で 20 mL とし、5% HF 5 mL を加えて 1 時間放置した後 50 mL とし、メチレン青を加え III-1 に準じて操作して吸光度を測った。いまその結果を Table 1 に示す。表示のように多量の

Table 1 Influence of ferric iron on the formation and extraction of boron complex compound.

B added (γ)	Absorbance	
	without Fe^{3+}	with 0.1 g Fe^{3+}
10.53	0.443 0.448	0.450 0.447
21.06	0.795 0.793	0.799 0.805

Fe^{3+} の存在は定量に影響なく、 Fe^{2+} を初めに H_2O_2 で酸化することにより操作を簡略化出来ることを知った。

5. メチレン青添加量について

メチレン青- BF_4^- 錯塩生成に必要なメチレン青量を知るため 5N H_2SO_4 5 mL, B 21.06 γ , 5% HF 5 mL を含む溶

Fig. 4 The relation between absorbance and methylene blue.

ので 10 mL を用いることとした。

6. 錯塩抽出液の安定度

メチレン青- BF_4^- 錯塩のジクロロエタン抽出液の吸光度は 5 時間後においても一定値を示した。表示は省略する。

7. 残渣処理について

試料を溶解した時生じた残渣は濾別後、白金ルツボ中で灰化し、 Na_2CO_3 と熔融した後酸で抽出溶解して可溶性として、その中の B を不溶性 B として定量しなければならない。この際 Na_2CO_3 の添加により酸濃度が低下するので、その影響を知るため次の実験を行った。

Na_2CO_3 1.0 g を混酸 5 mL, また H_2SO_4 5 mL にとかし溶液, および Na_2CO_3 を含まぬ混酸, H_2SO_4 5 mL 宛に各々一定量の B および 5% HF 5 mL を加えて 25 mL とし, 混酸のとき 2 時間, H_2SO_4 のとき 1 時間放置した後 III-1 に準じて操作して吸光度を測った. いまその結果を Table 2 に示す. 表示のように混酸の場合 Na_2CO_3 を含む

Table 2 Influence of sodium carbonate on the absorbance.

B added (γ)	Absorbance			
	Mixacid solution		Sulfuric acid solution	
	without Na_2CO_3	with 1 g Na_2CO_3	without Na_2CO_3	with 1 g Na_2CO_3
10.53	0.507 0.493	0.365 0.351	0.443 0.448	0.445 0.445
21.06	0.900 0.875	0.730 0.725	0.795 0.793	0.804 0.794

ものは添加しないものにくらべて低い吸光度を示したが, H_2SO_4 の場合は吸光度の変化は殆んどなく影響しないことを知った. このことから H_2SO_4 を使用すれば可溶性 B と不溶性 B 定量用検量線は同一のものを使用出来る.

8. 検量線の作成

ポリエチレン分液ロートに 5 N H_2SO_4 5 mL およびホウ素標準溶液の異なる量を取り, 水を加えて 20 mL とし, 5% HF 5 mL を加えて攪拌した後 20~23°C に 1 時間放置する. 水を加えて 50 mL とし, メチレン青溶液 10 mL,

Fig. 5 Calibration curve for Boron.

9. 共存元素の影響

鋼種の異なる試料溶液に一定の B を添加して共存元素の影響について知るため次の実験を行った.

細片試料 0.1 g をとり 5 N H_2SO_4 5 mL に溶解し, H_2O_2 1 mL を加えて鉄を酸化し, 煮沸して H_2O_2 を分解した溶液を濾過し, 濾液に一定量の B を添加して 20 mL とし HF 5 mL を加えた後 III-8 に準じて操作して吸光度を測り, 予め作成した検量線より B 量を求めた. その結果を Table 3 に示す. 表示のように Cr 25%, Ni 8%, Cu 0.18%, C 0.25%, Si 0.5%, Mn 0.4%, P 0.012%, S 0.02% の存在は影響

しなかった. また Mo^{6+} は 3 mg 迄の存在は影響しないが, Cr^{6+} , V^{5+} の存在は高値を示すので, メチレン青溶液を添

Table 3 Determination of boron in synthetic sample.

Sample	B added (γ)	B found (γ)	Error (γ)
Mild steel C 0.079, Si 0.16 Mn 0.39, P 0.012 S 0.023, Cu 0.18 Ni 0.046, Cr 0.47, Mo 0.04	5.26	5.30 5.35 5.20	+0.04 +0.09 -0.06
	15.80	15.90 15.90 15.95	+0.10 +0.10 +0.15
Ni-Cr steel C 0.25, S 0.020 Ni 3.42, Cr 1.25	5.26	5.30 5.20 5.25	+0.04 -0.06 -0.01
	15.80	16.20 16.30 16.10	+0.40 +0.50 +0.30
Cr-Ni steel Cr 24.81 Ni 8.21	5.26	5.05 5.35 5.03	-0.21 +0.09 -0.23
	15.80	16.70 16.20 15.65	+0.90 +0.40 -0.15

加する前に Fe^{2+} で還元する必要がある, この際添加する Fe^{2+} は 12 mg まで影響なかった.

IV. 分 析 操 作

試料 0.1 g を軟質試験管にはかりとり, 5 N H_2SO_4 5 mL を加えて静かに加熱して溶解し, H_2O_2 1 mL を加えて Fe^{2+} を酸化し, 静かに煮沸して H_2O_2 を分解する. ポリエチレンロートを用いて濾紙で濾過し, 濾紙上の残渣は少量の水で洗浄し, 濾液および洗液はポリエチレン分液ロートにうける.

1. 可溶性ホウ素の定量操作

濾液および洗液は水を加えて 20 mL とし, ポリエチレンビュレットを用いて 5% HF 5 mL を加えて 20~23°C に 1 時間放置する. 次に水を加えて 50 mL とし, 0.001 M メチレン青溶液 20 mL を加えてふりまぜ, ジクロロエタン 25 mL を加えて 1 分間はげしくふりまぜる. 2 層に分離した後ジクロロエタン層の 5 mL を有栓目盛付試験管にとり, ジクロロエタンを加えて 25 mL とししてふりまぜる. この一部を光度計の液槽に移し, ジクロロエタンを対照として 660 m μ における吸光度を測り, 予め作成してある検量線より B 量を決定する.

2. 不溶性ホウ素の定量操作

残渣および濾紙は白金ルツボに移し, 出来るだけ低温で灰化する. 冷却後無水 Na_2CO_3 1.0 g を加えて加熱熔融する. ルツボは冷却後ポリエチレンビーカーに移し, 5 N H_2SO_4 5 mL を加えて内容物を溶解した後ルツボを水洗して除く. 溶液はポリエチレン分液ロートに移し, 水を加えて 20 mL とし HF 5 mL を加えて以下 IV-1 に準じて操作して B 量を求める.

B を含まぬ Fe 0.1 g をはかりとり試料と全く同様に操作して吸光度を測り空実験値として補正する.

3. 全ホウ素の定量操作

全ホウ素量を求める場合に可溶性と不溶性Bをおのおの

鉄鋼中の微量ホウ素の溶媒抽出光度法について検討し、

操作が簡単に迅速に定量出来る方法を確立した。

Table 4 Determination of boron in iron and steel samples.

Method \ Sample	Proposed metod				Pasztors method			Other method
	Method I			Method II	Soluble B (%)	Insoluble B (%)	Soluble B tinsoluble B (%)	
	Soluble B (%)	Insoluble B (%)	Soluble B tinsoluble B (%)	Total B (%)				
NBS 151 Boron steel	0.0020 0.0021 0.0020	0.0007 0.0007 0.0008	0.0027 0.0028 0.0028	0.0028 0.0028 0.0028	0.0014 0.0017 0.0020	0.0014 0.0012 0.0007	0.0028 0.0029 0.0027	0.0027*
Carbon steel				0.0052 0.0052 0.0053	0.0006 0.0006 0.0004	0.0052 0.0049 0.0048	0.0058 0.0055 0.0052	0.0400**
Cast iron Si 1.93, Mn 0.37, P 0.012, S 0.010, Te 0.004, Ti 0.11	0.0167 0.0178 0.0176	0.000 0.000 0.000	0.0167 0.0178 0.0176	0.0178 0.0181 0.0178	0.0153 0.0154 0.0153	0.0010 0.0011 0.0002	0.0163 0.0165 0.0155	0.0170**
Cr-Ni steel C 0.25, Si 0.64, Mn 0.048, P 0.013, Cr 21.30, Ni 20.24, Al 0.11, Ti 0.005	0.118 0.121 0.119	0.0008 0.0010 0.0011	0.119 0.122 0.120	0.121 0.126 0.120	0.118 0.116 0.115	0.0014 0.0016 0.0020	0.119 0.118 0.117	0.118**
Chromium steel C 0.041, Si 0.16, Mn 0.26, Cr 12.86, Al 0.007	0.0104 0.0102 0.0102	0.0062 0.0061 0.0058	0.0166 0.0163 0.0166	0.0179 0.0184 0.0180	0.0044 0.0046 0.0046	0.0137 0.0133 0.0130	0.0181 0.0179 0.0176	0.0185**
Cr-Mo steel C 0.1, Si 0.2, Mn 0.5, Cr 2.25, Mo 1.0	0.0010 0.0009	0.0015 0.0015	0.0025 0.0024		0.0008 0.0009	0.0016 0.0016	0.0024 0.0024	
Cr-Mo steel	0.0268 0.0268	0.0094 0.0095	0.0362 0.0363	0.0358 0.0365	0.0256 0.0260	0.0072 0.0070	0.0328 0.0330	

* NBS value.

** Spectrophotometrically determined by carmine red method after distillation.

Method I: Soluble B and insoluble B were determined individually.

Method II: Total B was determined with single procedure.

Pasztor's method: Laszlo pasztor, J. Daniel Bode, anal. chem., **32**(1960), 277.

定量して合計することは2回の抽出操作を必要とし、時間を要するので次の如く操作する。

試料 0.5 g を軟質ビーカーにはかりとり、5 N H_2SO_4 25 mL を加えて加熱溶解し、 H_2O_2 2 mL を加えて Fe^{2+} を酸化し、静かに煮沸して H_2O_2 を完全に分解する。ポリエチレンロートを用いて濾紙で濾過し、残渣は少量の水で洗浄し、濾液および洗液は 100 mL のメスフラスコに受ける。

残渣および濾紙は白金ルツボに移した後 IV-2 と全く同様操作して溶液とし、100 mL メスフラスコ中の主液に合し水で 100 mL にうすめる。20 mL をポリエチレン分液ロートにとり HF 5 mL を加えた後 IV-1 に準じて操作して III-8 の検量線より B 量を求める。B を含まぬ Fe 0.5 g をとり試料と全く同様操作して空実験を求めて補正する。

V. 分 析 結 果

以上の分析操作によつて数種の試料を分析してえられた結果を Table 4 に示す。表示のように NBS 標準値、原法混酸溶解-KMnO₄酸化法、またカーミンレッド法による値と一致した結果をえた。

VI. 概 括

(1) 使用酸に H_2SO_4 を用いたとき混酸にくらべて感度は低下するが、HF 添加後の放置時間を1時間に短縮出来た。5N H_2SO_4 、5% HF 使用量は 5 mL、またメチレン青溶液は 10 mL が適当であつた。

(2) Fe^{2+} 酸化に原報に発表した KMnO_4 - Fe^{2+} 処理を試料溶解時 H_2O_2 を用いることにより操作を簡略化出来た。

(3) 残渣熔融に用いる Na_2CO_3 の添加は混酸の場合 Na_2CO_3 を含まぬときより低い吸光度がえられたが、 H_2SO_4 の場合吸光度の変化はなく、酸濃度変化は BF_4^- 生成、メチレン青錯塩抽出に影響なかつた。

(4) 1~3 により本法は原報混酸溶解-KMnO₄酸化法にくらべて操作が簡略され、より迅速に行うことが出来、また可溶性および不溶性ホウ素定量に同一検量線を用いることが出来た。

(5) 合成試料による共存元素の影響について検討した結果、普通鋼中に含まれる程度の共存量では影響なかつたが、 Cr^{6+} 、 V^{5+} の存在は高値を与えた。

(6) 分析操作を定め実際試料に応用して満足すべき結果をえた。本法の分析所要時間は約2時間であつた。