熱水蒸気分解—定電流電量分析法による 鉄鋼中ホウ素の迅速定量法*

吉森孝良** 三輪智夫** 武内次夫***

Takayoshi Yoshimori, Tomoo Miwa and Tsugio Takeuchi: Rapid Determination of Boron in Steel by the Pyrohydrolysis and Constant Current Coulometry. In this report, an accurate and simple method for the determination of boron in steel was described. The pyrohydrolytic separation method of boron was applied for the boron steel. The sample was heated in the furnace at 1350°~1400°C, and aqueous vapour pre-heated at 900°C was introduced into the reaction tube at the rate of 2~3.5 mL/min as the liquid water. The aqueous vapour was condensed at the end of the reaction tube, using water jacket condenser, and collected in the dilute solution of sodium hydroxide.

By the above procedure, boron in the sample was completely caught in the collect in 20~40 min, and the element was determined by the constant current coulometry. The coulometric micro-determination of boron using mannitol [H. Iinuma, T. Yoshimori, H. Takeuchi: Japan Analyst, 7 (1958), 8], was satisfactory for this purpose.

Accurate results were obtained for several boron steels containing 0.0002~0.01% of boron within 30~50 min.

(Received February 23, 1963)

I. 緒 言

鉄鋼中に含まれるホウ素は一般に極めて微量であるにもかかわらず、熱処理の性質に大きな影響を与えるため、その定量は極めて重要な課題である。従来このような微量のホウ素の化学分析法としては、試料を酸で分解してからメタノールを用いてホウ酸をメチルエステルとして蒸留分離したのち、種々の発色試薬を用いてホウ素を発色させて比色定量する方法が行なわれ⁽¹⁾、著者らも金属ウラン中のホウ素の定量に利用し、報告した⁽²⁾⁽³⁾。しかし一般にこれらの方法は、操作が極めて複雑であり、長時間を要するうえにじゅうぶんに熟練した分析者による場合以外は結果の信頼性の点で必ずしも満足できない場合が多い。ことに試料中には酸不溶性のホウ素化合物が含まれているため、これを熔融処理によって溶解する必要がある、操作をさらに複雑にしている。

試料を高温に加熱し、これに加熱水蒸気を通してホウ素をホウ酸として揮発させて分離する熱水蒸気分解法は^{(4)~}

(6)、ここ数年来窯業材料などに含まれるホウ素の定量に利用され、また原子炉材料関係の金属材料にも一部応用した報告もある⁽⁶⁾。しかしこれらの報告は試料から分離したホウ酸をマンニットを用いた容量分析法によって定量しているため、その定量下限は高く、一般のホウ素鋼中のホウ素を定量するに至っていない。

著者らは 1~500 μg 程度のホウ素の定量法として、定電流電量分析法を提案し⁽⁷⁾⁽⁸⁾、メタノールを用いて試料からホウ素を蒸留分離する方法と組み合わせて、鉄鋼中のホウ素を定量できることを示した。しかしこの場合も試料は塩酸で分解したためその使用量が制限され、酸不溶性のホウ素などの問題はやはり残っていた。その後前記の熱水蒸気分解法によって鉄鋼中ホウ素を分離したのち、定電流電量分析法によってホウ素を定量する方法について検討したところ、きわめて短時間 (30~50 分間) 内にホウ素を定量できることがわかったので報告する。

II. 装置ならびに試薬

1. 試料分解装置

試料分解に使用した装置は Fig. 1 に示した通りである。図のうち水蒸気発生から反応管をへて冷却器に至る部分はすべて石英製とし、留出した液はポリエチレン製または石英製ビーカー中に集めた。電気炉は一般に鉄鋼中のイオ

** 岐阜大学工学部工業化学科 (Faculty of engineering, Gifu University, Gifu)

*** 名古屋大学工学部工業分析化学教室 (Institute of Techno-Analytical Chemistry Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1962 年 11 月日本化学会東海支部大会 分析化学研究発表会に一部発表

(1) ASTM: *Methods of Chemical Analysis of Metals*, p.132(1956); C. L. Luke: *Anal. Chem.*, **30**(1958), 1405; JIS G-1227(1954); 若松: *分析化学*, **7**(1958), 372; 神森, 二村, 池上: *鉄と鋼*, **44**(1958), 253; 荒川: *本誌*, **25**(1961), 539. その他多数。

(2) 吉森, 武内: *分析化学*, **9**(1960), 354.

(3) 武内, 吉森: 同上, **9**(1960), 780.

(4) J. P. Williams, D. E. Campbell and T. S. Magliocca: *Anal. Chem.*, **31**(1959), 1560.

(5) V. R. Wiederkehr and G. W. Goward: *ibid*, **31**(1959), 2102.

(6) G. W. Goward and V. R. Wiederkehr: *U. S. A. E. C. Rept.*, TID-7606, p. 73~4.

(7) 飯沼, 吉森, 竹内: *分析化学*, **7**(1958), 8.

(8) 飯沼, 吉森: *分析化学*, **10**(1960), 826.

ウの定量に用いられているものであり、また予熱炉から反応炉へ至る距離はなるべく短くなるように注意した。

- A: Quartz jacket condenser.
- B: Quartz reaction tube.
- C: Sample inlet.
- D: Quartz T-connector tube.
- E: Quartz round-bottomed flask (1L)
- F: Reaction furnace.
- G: Preheat furnace.
- H: Heating mantle.
- I: Quartz or polyethylene beaker.

Fig. 1 Apparatus for pyro-hydrolysis.

試料燃焼用ポートは市販低炭素用をじゅうぶん予備処理をして使用した。すなわちブラシなどを用いて水洗したのち塩酸 (1+1) 中で約 15 分間加熱する。これを水洗後蒸留水中で数分間煮沸して塩酸を除いてから乾燥し、試料を分解するときと同一条件で約 30 分間空焼きしてから使用した。このように処理した場合、ポートからの空試験値はせいぜい $1\mu\text{g}$ ないしそれ以下であり、半融アルミナ製のものを同様に処理した場合とも、ほとんど空試験値に差はなかった。

水蒸気の留出速度は、Fig.1 の石英製フラスコを加熱するフラスコヒーターの電圧をスライダックで加減して調節した。またフラスコ中には蒸留水に 2~3 g/L の水酸化ナトリウムを加えた溶液を入れ、突沸を防ぐために数個の石英の破片を入れた。

2. 定電流量分析装置

定電流量分析に使用した装置は Fig.2 に示した。すなわち著者らがマンニットを使用したホウ素の電流量分析法に、はじめに使用したもの⁽⁵⁾と似ているが、電解槽、塩橋、磁気かきまぜ機の回転子および窒素吹込管などはポリエチレン製あるいは石英製のものを使用して、ガラスの溶解などによる影響を防いだ。発生回路の電極には両極ともに白銅板 (1×1 cm) を使用した。

このような装置を用いてホウ素を定量する場合、その定量下限や正確度は使用する pH 計の精度によつて決まるといえる。ここでは日立・堀場製ガラス電極 pH 計 P 型 (精度: ± 0.01 pH) を使用した。この場合とくに注意すべきことは、すぐそばにかなり高電圧の電解用電源があるた

め、pH 計の精度がよいものほど洩電や誘導などの電氣的妨害を受けて、pH 計の指示が変化することである。この

- Pt : Pt-electrode (1×1 cm).
- mA : Milliammeter (1 mA or 10 mA).
- VR : 25 K Ω ~500 K Ω , Variable resistor.
- C.V : D.C. Constant voltage source (250V, 150 mA).
- SW : Switch.
- M : pH meter with glass electrode.

Fig. 2 Apparatus for coulometric titration.

現象は発生回路に電流を流さない場合にも起る場合があり、定量にさいして著しく大きな誤差を生じることがある。これを防ぐために、電解セルのゴム栓は銅板で捲いてこれを接地してしやへいし、またゴム栓やガラス電極の上部から 2/3 程度の部分にシリコングリースをうすくぬりつけて絶縁をよくするなどの処理をした。その結果 pH 計の指示は少なくとも十数分間は完全に安定し、満足な精度でホウ素を定量することができた。なお、これらの点にじゅうぶん注意し、また電極の位置などを変えても、発生回路に電流を通じた場合は、pH 計の指示は変化することが多い。このため後述するように pH 計の指示を読むときは発生回路の電流を切り、pH 計の指示が安定してから読むようにする必要があつた。このほか発生回路の直流定電圧電源や、これと直列に入れた可変抵抗器などは、磁製碍子などでささて接地しない状態で使用したほうがよい結果を得た。

3. 試 薬

試薬類は特別の場合以外はすべて特級品を使用した。この方法においては、マンニットについて特に注意する必要があつた。すなわちその中に微量に含まれている酸性物質が、この方法の空試験値の大部分を占めるのが常である。したがつて、多くの製品を比較使用して、とくに空試験値の小さいものを選んで使用しなければならない。著者らの場合では特級品よりもむしろ一級品のほうが、酸性物質に関するかぎりではよい結果を得たものがあつた。

その他使用した溶液の作製方法をつぎに示す。

臭化ナトリウム電解液 (0.2 M): 市販臭化ナトリウム約 21 g を水にとかし、1 L にうすめてつくつた。

ホウ素標準溶液: ホウ酸ナトリウム (メルク社製、緩衝液用) 約 3.8 g を正確にはかりとり、これを水にとかして正確に 1 L にうすめたものを保存用標準溶液とする。使用にさいしては、これをさらに水で一定割合にうすめた。

このほか使用した蒸留水や塩酸は、すべて石英製冷却器を付けた蒸留装置で蒸留して精製した。また溶液はすべてポリエチレン製試薬ビン中に保存した。

本法では電解液中に炭酸ガスなどが混入して誤差が入るのを防ぐために、窒素ガスを通じたが、これの精製にはとくに注意する必要があつた。すなわち、水酸化ナトリウム溶液を用いた場合など、とくに水洗をじょうぶにしないとアルカリ性の飛まつが電解液に混入して誤差の原因となる。したがって、固体水酸化ナトリウムを用いて洗浄したのち、蒸留水を入れた洗ビン約3本通して水洗したのちを使用した。

III. 分離および定量操作

試料 0.5~3 g (ホウ素量にして 10~100 μ g 程度) を前記のとおり前処理した燃焼ボートにはかりとり、石英製反応管 (Fig.1, B) 中に入れ、1350~1400°C に加熱する。これに石英製フラスコ (Fig.1, E) で発生させた水蒸気を、予熱炉 (Fig.1, G) で約 900°C に加熱してから、留出液量毎分 2~5 mL の流速で通して試料を分解する。反応管を通つた水蒸気は、石英製冷却器 (Fig.1, A) で凝縮させ、あらかじめ水約 15 mL に水酸化ナトリウム溶液 (0.5 N) 3~5 滴を加えた石英製またはポリエチレン製ビーカー (200 mL) (Fig.1, I) 中に集める。この状態を 20~40 分間保つて分解を完了する。この分解時間は、炉の温度が 1400°C のときは 20 分間、1350°C のときは 40 分間でじょうぶである。留出液は必要があれば加熱濃縮して液量を約 100 mL に調節し、冷却したのち電解槽 (Fig.2) に移して、電極などを Fig.2 のように装置する。溶液をかきまぜながら、臭化ナトリウム約 3 g を加えてとかし、窒素ガスを通しながら塩酸 (0.5 N) を滴加して pH を約 2 にする。これに水酸化ナトリウム溶液 (0.5 N および 0.01 N) を加えて pH を 6.0~6.5 に調節し、大部分の酸を中和したのち窒素ガスを止める。つぎに発生回路のスイッチ (Fig.2, Sw) で電解電流を断続して溶液を電解中和し、その pH を 6.70 付近の値にする。このとき同時に可変抵抗器 (Fig.2, VR) を調節して、電解電流を 1~5 mA 付近の一定値にする。この溶液にマンニット 6.00 g を加えてとかし、数分間窒素ガスを通して炭酸ガスを除く。つぎに発生回路のスイッチを入れると同時にストップウォッチを押して電解を始め、マンニットの添加によつて変化した pH がちようどもとの値にもどつたところで電解電流を切り、同時にストップウォッチを止める。ただしこの場合電解電流を通じたときは、pH 計の指示が不安定になつたり、また変化することが多い。したがって終点に近づいたときは、電解電流を切つてから pH 計の指針の動きが安定するのを待つて、溶液の pH を読みとり、ふたたび電解電流を通すようにする。この操作をくり返して、マンニット添加前の pH と一致したところを終点とする。

このようにして測定した電解時間と電解電流値とから、つぎの式によつてホウ素量を算出する。

$$B(\%) = \frac{1.082 \times i(\text{mA}) \times t(\text{sec})}{9.6500 \times 10^4 \times \text{sample taken (g)}}$$

なお全実験を通じて空試験を行ない、上の結果からさし

引く必要がある。

空試験値のうちで最も大きい部分を占めるものは、マンニット中に含まれる酸性物質であるから、マンニットは調剤天秤などでできるだけ正確にはかりとつて加える必要がある。空試験値のその他の部分はせいぜい 1 μ g にすることが可能である。また試料はエタノールおよびエーテルで順次洗浄したのち乾燥し、表面を塩酸 (1+2) で洗浄後水洗し、ふたたびエタノールおよびエーテルで順次洗浄したものを約 50°C で乾燥したものを使用した。

IV. 実験結果

1. マンニットの必要量について

ホウ酸がマンニットと反応して生じる一塩基性強酸については種々検討されており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、また著者らも前報⁽⁷⁾において、ホウ酸の量が微量になると、マンニットの濃度を高くしなければならないことを明らかにして報告した。しかし本研究においては、総液量などの点で多少条件が相違した点があつたので再度検討した。すなわち前報と同様に電解液臭化ナトリウム溶液 (0.2 M) 120 mL にホウ素標準溶液一定量を加え、これにマンニットを少量づつ加えていつたときの pH の変化を pH 計で追跡し、Fig.3 に示す結

Fig. 3 Decrease on pH of the electrolyte containing boric acid by the addition of mannitol.

A: Electrolyte 120mL boron 50 γ

B: Electrolyte 120mL boron 100 γ

果を得た。すなわちホウ素 50~100 μ R に対してはマンニット約 6 g 以上加えたとき、電解液の pH の下降曲線はほぼ平衡に達し、マンニットとホウ酸との錯酸の生成がほぼ完結したことを示している。しかし前記のようにマンニットは一般に微量ながら酸性物質を含んでいるのが普通であるから、あまり多量に加えては、空試験値が増大するのでかえつて好ましくない。したがって以後の実験では電解溶液 100~120 mL に対して、マンニットの添加量は 6.00 g とした。

2. 終点の pH について

さきの実験操作で述べたように、電解液の pH はマンニットの添加前と終点では微酸性になつている。この値が適当でないと、結果にかなり大きい誤差を生じることは従来

(9) Gmelin: "Handbuch & anorg. Chemie", "Bor", 8 Aufl., s.96(1926).

(10) P.A.Webster: J. Am. Ceram. Soc., 34(1951), 305.

の研究においてもよく認められるところである。したがってその最適範囲を求めるために、マンニット添加前すなわち終点の pH 値を種々変化し、一定量のホウ素を定量したときの実験結果を Table 1 に示した。この結果によると

Table 1 Effect of pH of the electrolyte before addition of mannitol and at the end point on boron determination.

pH at the end point	Boron taken (γ)	Boron found (γ)	Difference	
			(γ)	(%)
5.91	50.3	44.0	-6.3	-12.5
6.31	〃	45.8	-4.5	-8.9
6.50	〃	50.5	+0.2	+0.4
6.80	〃	50.2	-0.1	-0.2
6.97	〃	48.1	-2.2	-4.4
6.05	10.1	7.5	-2.6	-25.8
6.31	〃	8.3	-1.8	-17.8
6.50	〃	9.2	-0.9	-8.9
6.80	〃	9.9	-0.2	-2.0
7.00	〃	9.7	-0.4	-4.0

pH 6.50~6.80 の間で好ましい結果が得られ、著者らがさきにいくぶん多量のホウ素について検討したときの結果に近い値になった。

3. 水蒸気留出速度について

石英製反応管に通す水蒸気の流速は、Fig.1, H のフラスコヒーターの電圧を加減して調節したが、これを速くすると留出液量が増大して、マンニットを多量に加えねばならず、いきおい空試験値が増大して好ましくないで、留出液を濃縮することが必要となつて不便である。またこの場合ホウ素を逃がさないという目的で、多量のアルカリを加えて石英製ビーカーで長時間加熱したときは、ホウ酸塩が、溶出したケイ酸塩と反応してマンニットと反応しない形になるらしく、結果は低値になりやすいので注意が必要である。また逆に留出速度を遅くしすぎると、ホウ素が反応管から出たところで凝縮するおそれがある。

この点を検討するために、III節に示した実験操作において試料分解温度を 1350°C、分解時間を 30 分間に一定にし、試料上を通す水蒸気流速を種々変化してホウ素を分離し、

Table 2 Effect of the rate of steam on boron determination.

Rate of steam (mL/min)	Recovery of boron (%)
5	98.5
4	99.4
3	100.0
2	102.2

定量した。その結果は Table 2 に示した通りで、蒸気流速は毎分 2~5 mL の間ではあまり結果には影響がないようである。

4. 分解温度および分解時間の影響

炉の温度が高ければ分解時間が短かくてよいことは一応想像されるが、この点を確かめるために NBS 標準試料 1.5 g をとり、III節に示した方法において水蒸気留出速度を毎分

2~5 mL とし、1150~1400°C の各温度で時間を種々変化してホウ素を定量した。その回収率を Fig.4 に示した。

Fig. 4 Recovery of boron as function of separating time and separating temperature.

この結果から分解温度が 1400°C、1350°C、1250°C、1150°C のときの分解時間はそれぞれ 15 分間、30 分間、50 分間、90 分間でよいことがわかった。もちろんこの分解時間は試料中

Table 3 Determination of boron in NBS and BAS standard samples.

NBS and BAS standard sample	Certified value for boron (%)	Wt. of sample taken (g)	Boron found (%)
NBS No. 151 C	0.0027	1.545	0.0027
		1.490	0.0026
		1.553	0.0025
		1.474	0.0028
		1.553	0.0029
BCS No. 271	0.013	0.518	0.0132
		0.565	0.0123
		0.559	0.0126
〃 274	0.0080	0.525	0.0081
		0.526	0.0081
		0.598	0.0081
〃 275	0.0010	1.321	0.0009
		1.344	0.0011
〃 276	0.0045	1.005	0.0044
		1.104	0.0043
		1.063	0.0041
〃 277	<0.001	1.583	0.00012
		3.304	0.00020

Table 4 Determination of boron in boron steels.

Sample	Boron content (%)	Boron found (%)
A	0.0027 (colorimetric method)	0.0026, 0.0028
		0.0031, 0.0027
		0.0026, 0.0028
B	about 0.003	0.0034, 0.0036
		0.0035, 0.0036
C	about 0.003	0.0035, 0.0035
		0.0037, 0.0036

のホウ素量、試料の粒度などの条件で変るが、ある程度細かい旋盤屑で、試料中のホウ素量が 0.002% 以上ならば前記の条件の程度でよいようで、それ以下のときは多少分解時間を長くした方がよいと思われる。

5. NBS および BAS 標準試料, および ホウ素鋼中のホウ素の定量

以上の結果をもとにして NBS 標準試料 No. 151 C および BAS 標準試料 BCS. No. 271, No. 274~277 中のホウ素を定量した。結果は **Table 3** に示した通りで満足すべき値を得た。さらに数種の実際のホウ素鋼中のホウ素をも同

様にして定量した。結果は **Table 4** に示した。試料 A については某社において比色法によつて定量された値とよく一致した値を得ることができ、従来きわめて長時間を必要とした鉄鋼中の全ホウ素を 30~50 分間で定量できることが明らかになった。