高マンガン-亜鉛合金中ベリリウムの光度定量法

太 田 一 男*

Kazuo Ota : Spectrophotometric Determination of Beryllium in High Manganese Zinc Alloy. Acetylacetone-chloroform extraction involving the use of ethylenediamine-tetraacetate as a masking agent for foreign metals has been applied to the determination of beryllium in a high manganese zinc alloy, and the rapid spectrophotometric method is established with good accuracy and reproducibility in the range of 0.002 to 1.0% of beryllium.

Some factors affecting the absorbance are investigated. Suitable pH for extraction is 7.2 to 9.4, and its adjustment is simplified by using phenol red indicator.

The stabilized period of absorbance of the extracted acetylacetonate phase varies with the coexisting time of aqueous and organic phases after extraction. Maximum stability is obtained at the coexisting time 5 to 10 minutes, but the absorbance measured in 5 minutes gives a correct result even without the coexisting time.

As the salting-out agent any of NaCl, Na₂SO₄ or NaNO₃ is successfully used.

(Received January 20, 1964)

I. 緒 言

最近高マンガン亜鉛合金に微量のベリリウムを添加して性質を改良することが行なわれるようになり、その定量が必要となつたが、この種合金中のベリリウムについてはまだ良好な定量方法が報告されていない。

従来微量ベリリウムの定量にはスルホサリチル酸、アルミノン、エリオクロムシアニンRなど水溶液で発色させる吸光光度法が報告されているが、これらは発色の際の pH の厳密な調節を必要とするなど種々の難点があるので、操作の迅速性、簡易性を考慮に入れ、かつ分離、濃縮の意味もかねて抽出吸光光度法によつて定量する方針をたてた。

ベリリウムはβ-ジケトン類とくにアセチルアセトンと有機溶媒抽出に適する錯体を作り、EDTA いんべい剤の使用により特異的になることが Adam⁽¹⁾ およびその他⁽²⁾ ⁽³⁾ によつて報告されて以来、金属材料ではすでに鉄鋼⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾、アルミニウム合金⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾、マグネシウム合金⁽⁸⁾ に対して応用されており、最も良好であると考えられたので、高マンガン亜鉛合金に適用する立場から諸条件の検討を行なつて、安全範囲が広くかつ迅速性、正確度、精度の良好な分析方法を確立することが出来た。

II. 試 料 お よ び 装 置

1. 試 薬

(1) ベリリウム標準溶液 (1 mL=1 γ Be) : 特級硫酸ベリリウム (BeSO₄·4 H₂O) 1.964 g を塩酸 (1+3) に溶解し、正確に 1 L にうすめて標準原液 (1 mL=100 γ Be) を調製した。この原液 100 mL をとり、酸化ベリリウム重量法で標

定した結果、正確に 100 γ Be/mL であつた。さらにこの原液を使用の当日水で正確に 100 倍にうすめて標準溶液を調製した。

(2) アセチルアセトン溶液 (5%) (以下 AA と略記する) : 市販特級品を水とよくふりまぜて溶解した。

(3) EDTA 溶液 (5%)、NaOH 溶液 (1 N および 0.1 N) : いずれも市販特級品を用いて調製し、ポリエチレン瓶に貯えた。

(4) クロロホルム : 市販特級品をそのまま使用した。

(5) その他の試薬 : いずれも市販特級品を用いた。

2. 装 置

(1) 分光光電光度計 : 日立 EPU-2A 型, 1 cm 石英セル

(2) pH メーター : 柳本 42-A 型

III. 基 礎 実 験

1. 操 作

従来の文献を参考として、つぎの操作を立案し、これによりとくに影響をおよぼすと考えられる諸条件について検討を行なつた。

ベリリウム標準溶液 2 mL を 100 mL 分液ロートにとり、塩化ナトリウム溶液 (10%) 5 mL を加える。これに他金属に対するいんべい剤として EDTA 溶液 (5%) 10 mL を加え、さらに AA 溶液 (5%) 1 mL および水 10 mL を加える。水酸化ナトリウム溶液 (1 N) を滴下して pH を調節したのち、クロロホルム 20 mL を正確に加え、1 分間ふりまぜてベリリウム・アセチルアセトン錯体を抽出する。静置後下のクロロホルム相を別の分液ロートに移し、水酸化ナトリ

* 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc., Nagoya)

(1) J.A. Adam, E. Booth and J.D.H. Strickland: Anal. Chim. Acta, **6** (1952), 462.

(2) W.Z. Jablonski and E.A. Johnson: Analyst, **85** (1960), 297.

(3) H. Freiser: Chemist-Analyst, **52** (1963), 55.

(4) 前川, 米山: 分析化学, **10** (1961), 732; 学振 19 委 (1960), 5975.

(5) 日本製鋼所室蘭製作所 (小林): 学振 19 委 (1962), 6963.

(6) 重松, 田伏: 日化, **80** (1959), 162.

(7) 田中: 住友金属技報, **2** (1961), 288.

(8) 須藤, 小川: 1964 年 4 月本会東京大会に発表

ウム溶液 (0.1 N) 50 mL と 1 分間よくふりまぜて洗浄し、その一部を乾燥口紙でろ過して混入する水分を除去したの

としても塩酸、硫酸、硝酸のいずれを使用してもさしつかえない。この場合は試料分解の容易な塩酸を主体とし、かつ含有する銅をも溶解する目的で硝酸を併用し、また塩析剤としては塩化ナトリウム 0.5 g (10% 溶液 5 mL) を加えることにした。

つぎにこのときのベリリウムの抽出率を測定した結果、Table 2 のごとく 1 回の抽出により 99% 程度が抽出されることを認めた。

4. 抽出 pH

抽出時の pH については従来の報告では多少差異があるので、この条件について改めて検討した。すなわち pH 調節のさいの水酸化ナトリウム溶液 (1 N) の添加量をかえて種々の pH とし、ベリリウム・アセチルアセトンの抽出を行ない吸光度を測定した。また溶液の pH は抽出後の水相について測定した。結果は Fig. 2 のごとく pH 7.2~9.4 の範囲内で一定の吸光度を得、この範囲外では低値となつた。

そこで pH 調節の手段として操作の簡易化の見地から中和指示薬を用いることとし、変色の確認の容易なフェノールレッド (アルコール溶液) (黄 6.8~8.4 赤) を添加し、黄色から赤色に変わるまで水酸化ナトリウム溶液 (1 N) を滴下することにしたが、pH 範囲が上記のように相当広いので赤変点を多少過ぎてもさしつかえない。この

Fig. 1 Absorption curves.

ち、セルにとりクロロホルムを対照液として吸光度を測定する。

2. ベリリウム・アセチルアセトン錯体の吸収特性

ベリリウム・アセチルアセトンのクロロホルム抽出液につき紫外部における吸光度を測定して、Fig. 1 の曲線 1 に示すごとく吸収曲線を得た。この極大吸収は 294~295 mμ にあつたので、295 mμ において吸光度を測定することにした。そのほか 244 mμ にも AA のアルカリ型⁽⁶⁾といわれている極大吸収が認められた。これらは諸文献と一致している。

また空実験溶液では曲線 2 のごとく 295 mμ においてもなお残存する AA の吸収が多少認められるが、その吸光度は一定値をとり再現性も良好であつたので空実験値として使用し結果を補正することにした。

曲線 3 は AA のクロロホルム溶液の吸収曲線で、274 mμ 付近に極大吸収があるが、前記操作のごとくアルカリ洗浄をすれば空実験液の曲線 2 と同じになり、同様に 244 mμ にアルカリ型といわれている極大吸収を生じた。

3. 塩析剤

ベリリウム・アセチルアセトンの抽出には塩類の添加が有用であるとされており、このうち塩化ナトリウムが一般に使用されている。これについて追試の結果、抽出率の向上に役立つことを認めたが、さらに試料の分解に使用する酸の種類をも決定する目的も含めて塩化ナトリウム以外に硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムの影響を検討した結果、Table 1 のごとくいずれも実験した範囲内では影響が認められなかつた。したがって塩析剤としてはいずれを用いてもよく、また試料分解酸

Table 1 Effect of salting-out agents (Be 2.00 γ).

Salt	Amount added (g)	Absorbance (-log T)
NaCl	0.5	0.407, 0.407
"	1.0	0.405, 0.404
Na ₂ SO ₄	0.5	0.403, 0.402
NaNO ₃	0.5	0.407, 0.405

Table 2 Extractibility of beryllium (Be 2.00 γ).

Times of extraction	Absorbance (-log T)
1	0.363
2	0.004
3	0
4	0

Fig. 2 Effects of pH (Be 2.00 γ).

ように条件範囲の広いことは本法の特徴であると考えられる。

5. ベリリウム・アセチルアセトン抽出相の洗浄

ベリリウム・アセチルアセトン抽出相中には過剰の AA を含有しており、295 m μ においても相当の吸収があつて妨害となるので水酸化ナトリウム溶液によつて洗浄除去することが必要である。洗浄液の濃度および回数については AA の添加量とも関連があるが、ここでは使用した水酸化ナトリウム溶液 (0.1N) 洗浄液について洗浄回数を検討した。その結果は **Table 3** のごとく 1 回の洗浄では残留 AA のため吸光度が高くかつバラつき、2 回の洗浄で一定吸光度となるので、このとき AA 残留量も一定になるものと考えられる。

6. ベリリウム・アセチルアセトンの安定度

抽出相を密栓した三角フラスコ内に放置して吸収曲線の経時変化を測定した。結果は **Fig. 3** のごとく時間の経過とともに吸光度が低くなつた。この原因については 277 m μ 付近に等吸収点があることからみて、平衡状態にある光分解と考えられるが、とくに追求しなかつた。

また従来の報告のでも少なくとも 2 時間までは安定であるといわれているが、検討の結果 **Table 4** のごとく、安定度は抽出相と水相との共存時間によつて影響を受け、静置して 2 相に分離したのち 5~10 分間共存させた場合が

Table 3 Washing times with sodium hydroxide soln. (0.1N) (Be 2.00 γ).

Washing times	Absorbance ($-\log T$)	
1	0.528,	0.504
2	0.398,	0.400
3	0.400,	0.399

Table 4 Stability of color of Be-AA (Be 2.00 γ , at 28°).

Coexisting time of aq. layer and org. layer after extn. (min)		0.5	2	5	10	25	40
Absorbance ($-\log T$)	Time after taking out org. layer (min)						
	1	0.403	0.400	0.403	0.402	0.394	0.381
	2	0.403	0.400	0.403	0.402	—	—
	3	0.402	0.400	0.403	0.402	—	—
	4	0.400	0.400	0.403	0.402	—	—
	5	0.399	0.399	0.402	0.402	—	—
	6	0.398	0.398	0.402	0.402	—	—
	8	0.397	0.398	0.401	0.402	—	—
	10	0.397	0.397	0.400	0.402	—	—
	15	0.396	0.395	0.400	0.402	—	—
	20	0.395	0.393	0.400	0.402	—	—
	25	0.395	0.394	0.400	0.402	—	—
	30	0.394	0.393	0.400	0.402	—	—
	40	0.393	0.393	0.400	0.401	—	—
	45	0.392	0.393	0.400	0.401	—	—

最も安定であつた。5 分間以内共存の場合は安定度がやや悪いが、分離後 5 分以内に吸光度の測定を終了すればとく

に問題はない。また 25 分程度水相と共存させたものではすでに分解を起しているらしく低値を得た。

Fig. 3 Change of Be-AA absorption curve on standing.

7. 共存元素の影響

高マンガン亜鉛合金に含有されている元素は亜鉛が主成分で、これにマンガン、銅および少量のアルミニウムが配合されている。このうちアルミニウムは分液後は非常に少量となつて EDTA により容易にいんべいされ、とくに問題はないので、マンガン、銅および亜鉛の溶液を加えて操作を行ない、この条件におけるこれら元素に対するいんべい効果を検討した。結果は **Table 5** のごとくこの試料中に含有されている程度の量ではいずれも完全にいんべいされて無影響であつた。

8. ベリリウム量と吸光度との関係 (検量線)

ベリリウム標準溶液の 0.4, 1.0, 1.6 および 2.0 mL を

それぞれ 100 mL 分液ロートにとり、以上のごとく決定した諸条件により操作し、空実験値を差引き、Be 量と測定し

た吸光度との関係を図示すれば Fig. 4 のごとくで、少なくとも $2\gamma/20\text{ mL}$ までは良好な比例性を得た。

Table 5 Effect of foreign elements (Be 2.00 γ).

Elements added	Amt. added (mg)	Form added	Absorbance (-log T)	Be detned. (γ)	Diff (γ)
Zn	2	ZnSO ₄	0.365	2.00	± 0
Mn	1	MnCl ₂	0.362	1.98	-0.02
Cu	1	CuSO ₄	0.365	2.00	± 0
Zn	2	ZnSO ₄			
+ Mn	1	+ MnCl ₂	0.362	1.98	-0.02
+ Cu	1	+ CuSO ₄

Fig. 4 Working curve

IV. 実 際 試 料 の 分 析 操 作 お よ び 結 果

1. 操 作

以上の検討実験によりつぎの操作を決定した。

試料 0.1 g を塩酸 (1+1) 20 mL に加温しながら出来るだけ分解し、つぎに硝酸 5 mL を加えて完全に分解する。煮沸して遊離塩素、窒素酸化物などを除去したのち、室温に冷却し、正確に 250 mL (ベリリウム含有量 0.1% 未満のとき) または 500 mL (ベリリウム含有量 0.1~1.0% のとき) にうすめる。

これより 5 mL (ベリリウム含有量 0.1% 未満のとき) または 1 mL (ベリリウム含有量 0.1~1.0% のとき) を正しく 100 mL 分液ロートにとり、塩化ナトリウム溶液 (10%) 5 mL, EDTA 溶液 (5%) 10 mL, AA 溶液 (5%) 1 mL, 水 5 mL およびフェノールレッド (0.1%, アルコール溶液) 2 滴を加える。つぎに水酸化ナトリウム溶液 (1N) を滴下して赤色とし、クロロホルム 20 mL を正しく加え 1 分間よくふりまぜる。

静置後下のクロロホルム相を別の分液ロートに移し、水酸化ナトリウム溶液 (0.1N) 50 mL と 1 分間よくふりまぜて洗浄する。クロロホルム相を他の分液ロートに移してふたたび水酸化ナトリウム溶液 (0.1N) 50 mL と 1 分間よくふりまぜて洗浄し、5 分間以内にその一部を乾燥口紙でろ過し、クロロホルムを対照液として 295 mμ における吸光度を測定する。

別に 100 mL 分液ロートに塩化ナトリウム溶液, EDTA 溶液などをとり同様に操作して空実験値を求め、これからの吸光度より差引き、検量線よりベリリウム量を求める。

2. 合 成 試 料 に よ る 分 析 結 果

ベリリウム不含有の高マンガノ亜鉛合金をとり、これにベリリウム標準溶液の各種量を加えて上記操作によりベリリウムを定量した結果は Table 6 のごとく正確度、精度ともに良好であつた。

Table 6 Recovery of beryllium on synthetic samples.

Sample taken (g)	Be added		Aliquot (mL)	Be detned.		Diff. (%)
	(γ)	(%)		(γ)	(%)	
0.100	5	0.005	5/250	0.08	0.004	-0.001
				0.08	0.004	-0.001
				0.06	0.003	-0.002
0.100	10	0.010	5/250	0.20	0.010	± 0
				0.21	0.011	$+0.001$
				0.18	0.009	-0.001
0.100	100	0.100	5/250	1.96	0.098	-0.002
				1.98	0.099	-0.001
				2.02	0.101	$+0.001$
0.100	500	0.50	1/500	1.02	0.51	$+0.01$
				0.97	0.49	-0.01
				0.98	0.49	-0.01
0.100	900	0.90	1/500	1.78	0.89	-0.01
				1.76	0.88	-0.02
				1.80	0.90	± 0

3. 実 際 試 料 の 分 析 結 果

この方法により実際のベリリウム含有試料を分析した結果の一例を Table 7 に示す。

Table 7 Results on actual samples.

No. of sample	Sample taken (g)	Aliquot (mL)	Absorbance ($-\log T$)	Be detned. (%)
5	0.100	5/250	{0.045	{0.012
			{0.046	{0.012
			{0.040	{0.011
			{0.043	{0.012
2	0.100	5/250	{0.200	{0.055
			{0.198	{0.054
			{0.202	{0.055
			{0.201	{0.055
8	0.100	5/250	0.082	0.022
			0.081	0.022
			0.080	0.022
38	0.100	1/500	0.261	0.72
			0.270	0.74
1	0.100	1/500	0.111	0.30
			0.105	0.29

なお、操作の簡易化の目的で抽出溶媒として水より重いクロロホルムのかわりに水より軽いベンゼンの使用も文

献^{(9)~(11)}を参考として実験したが、抽出率不良のため中止した。

V. 結 言

(1) 高マンガン亜鉛合金中のベリリウムをアセチルアセトン抽出吸光光度法で定量するための基礎条件を検討して分析操作を確立した。

(2) ベリリウム・アセチルアセトン錯体のクロロホルム溶液の極大吸収は 294~295 m μ にある。この波長では少量残留するアセチルアセトンの吸収もあるので、これを空実験値として差引くことが必要であつた。

(3) 塩析剤としては塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムのいずれを用いてもよく、また試料分解酸としても塩酸、硫酸、硝酸のいずれを使用してもさしつか

えない。

(4) 抽出に適する pH は 7.2~9.4 で相当広く、その調節はフェノールレッド指示薬を使用することにより簡易化された。

(5) ベリリウム・アセチルアセトン抽出相の呈色の安定度は抽出相と水相との共存時間によつて影響されるが、5分間以内に吸光度を測定すればさしつかえない。とくに精密を要するときには水相と 5~10 分間共存させればよい。

(6) 高マンガン亜鉛合金中に共存する程度の量の亜鉛、銅、マンガンおよびアルミニウムはいんべいされて無影響であつた。

(7) 本法は高マンガン亜鉛合金中に含有されている 0.002~1.0% のベリリウムを良好な正確度、精度で定量するのに適しており、操作上特別の注意を要しない点が特徴である。所要時間は約 25 分。

最後にこの研究に対して深いご理解と発表の許可をいただいた当所知久副所長ならびに吸収スペクトルの解釈に対して有益な助言をいただいた市村主任研究員に深甚なる謝意を表する。

(9) R. A. Bolomey and A. Broide: ORNL-196 (1948).

(10) I. P. Alimarin and Yu. A. Zolotov: Talanta, **9** (1962), 891.

(11) J. Starý and E. Hladký: Anal. Chim. Acta, **28** (1963), 227.