吸光度法による鉄鋼中のスズの定量*

榊

隆**

Takashi Sakaki : On the Determination of Tin in Iron and Steel by the Spectrophotometric Method. This experiment was carried out on the spectrophotometric method with stilbazo, in order to establish a simple and accurate method for the determination of the tin content in iron and steel.

The tin (IV) reacts with stilbazo in an acetic acid-sodium acetate medium to give a complex which shows an absorption maximum at the wave length of 505 milli microns. This complex is stable for 30 min. At the wave length of 505 milli microns, the relation between the amounts of tin and the absorption follows Beer's law in the range from 0 to 100 γ /100 mL of tin. The absorption of this complex is constant at pH 5.0~6.0, when absorption was measured against a blank solution. In this method, there is no significant effect even in case 2 mg each of iron, chromium and beryllium, 5 mg each of manganese, nickel and cobalt, 0.2 mg each of copper and bismuth, 1 mg each of arsenic and lead are contained in the separated sample solution. Aluminium, antimony, molybdenum, niobium, tantalum, titanium tungsten, vanadium and zirconium interfere.

The tin was separated from various elements by co-precipitation of the tin with beryllium hydroxide in an ammonical solution containing EDTA, and precipitation as the tin-thionalide complex in a sulfuric acid solution containing tartaric acid.

As a result of the experiment, the author succeeded to establish a method in which less than 0.1% of tin in iron and steel can be measured easily and accurately. The tin content in actual samples was measured by this method with satisfactory results.

(Received March 2, 1965)

** 日本特殊鋼株式会社研究所 (Japan Special Steel Co., Ltd., Research Laboratory, Tokyo)

* 1964 年 10 月本会富山大会に発表

I. 結 言

鉄鋼中のスズの定量法にはポーラログラフ法⁽¹⁾⁽²⁾、容量法としてヨウ素滴定法⁽¹⁾、キレート滴定法⁽³⁾、吸光光度法としてカコテリン法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、キナリザリン法⁽⁶⁾、酸化ヘマトキシリン法⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、フェニルフルオロン法⁽⁹⁾、モリブデン青法⁽¹⁰⁾などがある。これらの方法のうち一般に用いられている方法は JIS 法として規定されているポーラログラフ法⁽¹⁾、ヨウ素滴定法⁽¹⁾および酸化ヘマトキシリン法⁽¹⁾である。しかしポーラログラフ法およびヨウ素滴定法はスズの分離に二酸化マンガン共沈分離法を用いているので、高合金鋼への適用が困難であり、しかも微量のスズを定量するには精度上問題がある。酸化ヘマトキシリン法は妨害成分が多く、定量条件がきびしいので相当の熟練を要するなど問題点が多い。その他の方法も共存元素の影響、呈色試薬および錯塩の安定性などに問題があり、実用化するにはさらに検討を要するものと考えられる。そこで Nazarchuk⁽¹¹⁾が酸化タングステン中のスズの定量に応用し、また石橋ら⁽¹²⁾が基礎実験を行なつたスチルバゾによる吸光光度法の基礎条件を検討して鉄鋼中のスズ定量への応用を試み、定量法の簡略化を図つた。その結果、水酸化ベリリウム共沈分離法⁽¹⁾およびチオナリド分離法⁽¹³⁾を併用することにより比較的簡単に、しかも精度よく定量し得る方法を確立することができたので報告する。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

(1) スズ標準溶液 (1 mL=0.10 mgSn): 金属スズ (99.9%) 1.0010 g を硫酸 200 mL を用いて加熱分解し、白煙処理したのち冷却し、水で正確に 1 L にうすめて標準原液を調製し、これを硫酸 (1+10) で正確に 10 倍にうすめて標準溶液を調製した。

(2) スチルバゾ溶液 (0.10%): スチルバゾ (東京化成製) 0.2000 g を適量の水に溶解し、水で正確に 200 mL にうすめて調製した。

(3) 緩衝溶液 (pH 5): 結晶酢酸ナトリウム 450 g を適量の水に溶解し、酢酸 200 mL を加えたのち水で 1 L にうすめて調製した。

(4) L-アスコルビン酸溶液 (1%): L-アスコルビン酸 1 g

- (1) JIS G. 1226 (1963) 鉄および鋼のスズ分析方法。
- (2) 須藤, 小川: 本誌, 28 (1964), 421.
- (3) 若松: 分析化学, 11 (1962) 1151.
- (4) 後藤, 柿田: 本誌, 17 (1953), 223.
- (5) JIS G. 1226 (1958) 鋼および鉄鉄のスズ分析方法。
- (6) 若松: 本誌, 21 (1957), 450.
- (7) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 10 (1961), 1335.
- (8) 垂水, 佐々木, 江藤: 学振 19 委 (昭和 38), 7095.
- (9) 渡辺, 佐藤: 学振 19 委 (昭和 36), 6453.
- (10) 並木: 分析化学, 10 (1961), 900.
- (11) T. N. Nazarchuk: Zh. Analit. Khim., 14 (1959), 696.
- (12) 石橋, 山本, 轟: 分析化学, 10 (1961), 1272.
- (13) Z. S. Mukhina, I. A. Zhernchuzhnaya and G. S. Kotova: Zh. Analit. Khim., 17 (1962), 170.

を水 100 mL に溶解し調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(5) アラビアゴム溶液 (2%): アラビアゴム粉末 2 g を水 100 mL に溶解し調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(6) ベリリウム溶液 (1 mL=1 mg Be): 硫酸ベリリウム-4 水塩 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 19.7 g を適量の水に溶解し、硫酸 (1+1) 20 mL を加えたのち水で正確に 1 L にうすめて調製した。

(7) チオナリド溶液 (2%): チオナリド 2 g に酢酸 100 mL を加え、水浴上で加温して溶解し調製した。

(8) 洗浄液: 硫酸 (1+50) 1 L に酒石酸 10 g を加えて溶解し調製した。

その他 EDTA 溶液 (10%), 水酸化ナトリウム溶液 (20%), 酒石酸溶液 (30%), 硫酸 (1+1) を調製した。なお試薬はすべて特級品を使用した。

2. 装 置

- (1) 日立製分光光度計 EPU-2 A 型, 液槽 10 mm
- (2) 東亜電波製ガラス電極 pH メーター HM-5 A 型

III. 実 験 方 法

1. スチルバゾによる吸光光度法

スズ標準溶液の一定量を 50 mL のメスフラスコに分取し、過塩素酸 (60%) 10 mL を加え水で正確に 50 mL とする。これより 10 mL または 20 mL を 100 mL のビーカーに分取し、L-アスコルビン酸溶液 (1%) 2 mL および緩衝溶液 (pH 5) 15 mL を加えたのち水酸化ナトリウム溶液 (20%) を滴加して pH を調整する (pH メーター使用)。この溶液を 100 mL のメスフラスコに移し、アラビアゴム溶液 (2%) 3 mL を加えてふりまぜたのち、スチルバゾ溶液 (0.10%) 3 mL を正確に加え水で正確に 100 mL とする。この溶液の一部を 10 mm の液槽にとり、同条件にて調製した空実験溶液を対照として吸光度を測定する。

2. スズの分離法

(1) 水酸化ベリリウム共沈分離法

純鉄 0.3~0.5 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、塩酸 10 mL および硝酸 5 mL を加え加熱分解したのち各種の元素溶液および過塩素酸 (60%) 15 mL を加え引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却したのちスズ標準溶液の一定量を加え、さらにベリリウム溶液 10 mL および EDTA 溶液 (10%) 35 mL を加え水で液量を約 120 mL とする。これにアンモニア水を滴加して pH を 3~4 に調整 (pH メーター使用) し、数分間煮沸する。水で液量を約 150 mL としたのちアンモニア水 10 mL を加え 1~2 min 間煮沸する。流水中で 30 min 間冷却したのちろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、アンモニア水 (1+50) で 5~6 回洗浄する。沈澱をろ紙とともにもとのビーカーに移し、硝酸および過塩素酸 (60%) をそれぞれ 10 mL 加え加熱してろ紙などを分解し、引続

き加熱して白煙を発生させる。冷却したのち水で正確に 50 mL とし試料溶液とする。これより 10 mL を 100 mL のビーカーに分取し、以下 1 により処理しスズを定量する。

(2) チオナリド分離法

スズ標準溶液の一定量を 300 mL のビーカーに分取し、硫酸(1+1)および酒石酸溶液(30%)を加え水で液量を 200 mL とする。これにチオナリド溶液(2%)5 mL を滴加し、よく振とうして沈澱を凝集させる。しばらく放置したのちろ紙(6種)を用いてろ過し、洗浄液で7~8回洗浄する。沈澱をろ紙とともにものビーカーに移し、以下(1)と同様に処理しスズを定量する。

IV. 基 礎 実 験

1. スチルバゾによる吸光光度法の基礎条件

(1) 吸収曲線

スズ 100 γ , pH 5.0 にて生成させたスズ-スチルバゾ錯塩、およびスチルバゾ溶液(空実験溶液)の吸光度を測定し吸収曲線を求めた。結果は Fig.1 に示すようにスズ-スチルバ

Fig.1 Absorption curves.

ゾ錯塩の吸収極大は水を対照とした場合明確でないが、スチルバゾ溶液(空実験溶液)を対照とした場合波長 505 $m\mu$ にある。したがって実験においてはスチルバゾ溶液(空実験溶液)を対照とし、505 $m\mu$ にて吸光度を測定することにした。

(2) pH の影響

スズ-スチルバゾ錯塩生成時の pH を 3.5~6.5 とし、その影響を検討した。結果は Fig.2 に示すように空実験溶液を対照とした吸光度は pH 5.0~6.0 で一定である。したがって pH 5.20 にて錯塩を生成させることにした。

(3) スチルバゾ溶液(0.10%)添加量の影響

スチルバゾ溶液(0.10%)の添加量を 1~5 mL とし、その影響を検討した。結果は Fig.3 に示すように空実験溶液を対照とした吸光度は 2~5 mL で一定である。したが

ってスチルバゾ溶液(0.10%)の添加量は 3 mL とし、十分規正することにした。

Fig.2 Effect of pH on absorbance of Sn-stilbazo complex.

Fig.3 Effect of the amount of stilbazo solution added on absorbance of Sn-stilbazo complex.

(4) L-アスコルビン酸溶液(1%)添加量の影響

鉄などの還元に用いる L-アスコルビン酸溶液(1%)の添加量を 0~5 mL とし、その影響を検討した。その結果、L-アスコルビン酸を添加すると吸光度は若干低下するが、その影響は 1~3 mL で一定であることを確認した。したがって L-アスコルビン酸溶液(1%)の添加量は 2 mL とした。

(5) 緩衝溶液(pH 5)添加量の影響

緩衝溶液(pH 5)の添加量を 5~25 mL とし、その影響を検討した。その結果、8~20 mL で一定の吸光度が得られることを確認した。したがって緩衝溶液(pH 5)の添加量は 15 mL とした。

(6) アラビアゴム溶液(2%)添加量の影響

保護膠質を添加せず、スズ-スチルバゾ錯塩を生成させたところ混濁し不安定であつたので保護膠質としてアラビアゴム溶液(2%)を用いることとし、その影響を検討した。その結果、2 mL 以上添加すればよく、10 mL 添加しても影響のないことを確認した。したがってアラビアゴム溶液(2%)の添加量は 3 mL とした。

(7) 液温の影響

スズ-スチルバゾ錯塩生成時の液温を $10^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$ とし、その影響を検討した。その結果、 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ で一定の吸光度が得られることを確認した。したがって pH 調整時の中和熱により液温が 30°C 以上になることがあるので、スチルバゾ溶液(0.10%)を添加し水で正確に 100 mL としたのち流水中で冷却することにした。

(8) 過塩素酸の影響

後に述べるように水酸化ベリリウム共沈分離法、あるいはチオナリド分離法により分離したスズの沈澱は口紙とともに硝酸および過塩素酸で処理して試料溶液とすることにしたので、過塩素酸量を種々変えて実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 4 に示すように同量の過塩素酸

Fig. 4 Effect of perchloric acid concentration on absorbance of Sn-stilbazo complex.

酸を含有する空実験溶液を対照とした吸光度は 0~5 mL で一定である。

(9) スズ-スチルバゾ錯塩の安定性

スズ-スチルバゾ錯塩の経時変化について実験を行ない、その安定性を検討した。結果は Fig. 5 に示すようにスチルバゾ溶液(0.10%)添加後 3 min 間で最大の吸光度に達し、その後 30 min 間は安定である。

(10) 共有元素の影響

結果は Table 1 に示すように分取した試料溶液中に鉄 2 mg, マンガン 5 mg, ニッケル 5 mg, クロム 2 mg, 銅 0.2 mg, コバルト 5 mg, ヒ素 1 mg, 鉛 1 mg, ビスマス 0.2 mg が共存しても影響はない。後に述べるスズの分離にコレクターとして用いるベリリウムは 2 mg まで影響な

いがそれ以上は吸光度を増加させる。しかし同量のベリリウムを含有する空実験溶液を対照とした吸光度は 10 mg

Fig. 5 Stability of Sn-stilbazo complex.

まで一定である。モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、アルミニウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウムおよびアンチモンは妨害する。

2. スズの分離

Table 1 に示した共存元素の許容量からも明らかのように、スチルバゾ法を鉄鋼中のスズの定量に適用するためにはスズを他元素から分離する必要がある。鉄鋼中のスズの分離には一般に JIS 法⁽¹⁾として規定されている二酸化マンガ共沈分離法および水酸化ベリリウム共沈分離法が用いられているが、この実験においてはまづ水酸化ベリリウム共沈分離法を適用し、この分離法によつて除去し得ない元素の影響を排除するためチオナリドによる分離法⁽¹³⁾の適用を試みた。

(1) 水酸化ベリリウム共沈分離法

(i) 共存元素の除去: 結果は Table 2 に示すように 1 回の分離で大部分の元素を除去することができた。バナジウム、チタンおよびジルコニウムはその含有量がそれぞれ 1, 0.2, 0.6% 以上になるとその一部が共沈して妨害する。ニオブおよびタンタルは加水分解して沈澱するので分離できない。

(ii) 沈澱の処理: EDTA はスズ-スチルバゾ錯塩の生成を妨害するので完全に除去する必要がある。JIS 法⁽¹⁾においては再沈澱操作を行なつて除去しているが 1 回の分離で大部分の元素を除去することができるので、沈澱を口紙とともに硝酸および過塩素酸で処理して EDTA を分解し、再沈澱操作の省略を試みた。その結果、沈澱を硝酸および過塩素酸で処理してもスズの析出は見られず良好な結果が得られることを確認した。

(iii) タングステンの影響とその除去: タングステンは Table 1 に示すようにスズの定量を妨害するので除去する

必要がある。JIS 法⁽¹⁾その他の方法⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾においては析出したタングステン酸を予めロ別するよう規定しているが、

Table 1 Effect of the coexisting elements.

Sn taken (γ)	Element added (mg)	Absorbance	Sn found (γ)	Difference (γ)
	0	0.235	50.0	0
50.0	Fe 2.0	0.235	50.0	0
	3.0	0.225	48.0	- 2.0
	Mn 1.0	0.230	49.0	- 1.0
	5.0	0.235	50.0	0
	Ni 5.0	0.235	50.0	0
	10.0	0.265	56.5	+ 6.5
	Cr 1.0	0.235	50.0	0
	2.0	0.240	51.0	+ 1.0
	Mo 0.05	0.235	50.0	0
	0.1	0.265	56.5	+ 6.5
	Cu 0.2	0.235	50.0	0
	1.0	0.340	72.5	+ 22.5
	W 0.05	0.255	54.5	+ 4.5
	0.1	0.265	60.5	+ 10.5
	V 0.01	0.260	55.5	+ 5.5
	0.05	0.320	68.5	+ 18.5
	Co 3.0	0.230	49.0	- 1.0
	5.0	0.235	50.0	0
	Ti 0.01	0.400	85.0	+ 35.0
	Al 0.01	0.255	54.5	+ 4.5
	0.1	0.300	64.0	+ 14.0
	As 0.5	0.230	49.0	- 1.0
	1.0	0.220	47.0	- 3.0
	Pb 1.0	0.230	49.0	- 1.0
	Nb 0.02	0.240	51.0	+ 1.0
	0.05	0.300	64.0	+ 14.0
	Ta 0.01	0.225	48.0	- 2.0
	0.05	0.210	45.0	- 5.0
	Zr 0.01	0.255	54.5	+ 4.5
	0.02	0.285	60.5	+ 10.5
	Be 2.0	0.235	50.0	0
	3.0	0.245	52.0	+ 2.0
	Bi 0.2	0.240	51.0	+ 1.0
	0.5	0.285	60.5	+ 10.5
	Sb 0.01	0.235	50.0	0
	0.05	0.265	54.5	+ 4.5

タングステン酸をロ別することは操作が繁雑になるばかりでなく、タングステン酸へのスズの吸着について考慮する必要がある。そこで操作の簡略化と精度の向上を目的として析出したタングステン酸をロ別せず共存のまま操作することの適否について実験を行なった。その結果、タングステン酸は過塩素酸で処理してタングステン酸としておけば、

100 mg 程度共存してもロ別する必要のないことを確認した。しかし微量のタングステンが付随してくるので得られ

Table 2 Separation of tin from various elements by coprecipitation of tin with beryllium hydroxide.

Sn taken (mg)	Element added (mg)	Sn found (mg)	Difference (mg)
0.200	Fe 500	0.195	- 0.005
	Ni 200	0.195	- 0.005
	Cr 200	0.195	- 0.005
	Mo 10	0.195	- 0.005
	25	0.200	0
	50	0.203	+ 0.005
	100	0.210	+ 0.010
	Cu 50	0.195	- 0.005
	W 100	0.200	0
	V 5	0.195	- 0.005
	10	0.215	+ 0.015
	Co 200	0.195	- 0.005
	Ti 1	0.195	- 0.005
	2	0.215	+ 0.015
	Al 5	0.195	- 0.005
	10	0.195	- 0.005
	Zr 1	0.195	- 0.005
	2	0.195	- 0.005
	3	0.200	0
	4	0.250	+ 0.050

た試料溶液を乾燥口紙(6種)でろ過して除去することにした。

(2) チオナリド分離法

(i) 硫酸(1+1)添加量の影響: 硫酸(1+1)の添加量を0~80 mLとし、その影響を検討した。結果は Table 3 に

Table 3 Effect of the amount of sulfuric acid added on the formation of Sn-thinalide complex.

Sn taken (mg)	Sulfuric acid (1+1) added (mL)	Sn found (mg)	Difference (mg)
0.200	0	0.125	- 0.075
	5	0.195	- 0.005
	10	0.195	- 0.005
	20	0.200	0
	30	0.195	- 0.005
	40	0.190	- 0.010
	50	0.195	- 0.005
	60	0.195	- 0.005
	70	0.195	- 0.005
	80	0.185	- 0.015

示すように5~70 mLで定量的に沈澱することを確認した。なお硫酸(1+1)の添加量はチタンの共存を考慮して50 mLとした。

(ii) 酒石酸溶液(30%)添加量の影響: 酒石酸溶液(30%)

の添加量を 0~50 mL とし、その影響を検討した。その結果、5 mL 以上添加すればよいことを確認した。したがって

Table 4 Effect of the amount of thionalide solution added on the formation of Sn-thionalide complex.

Sn taken (mg)	Thionalide solution (2%) added (mL)	Sn found (mg)	Difference (mg)
0.500	1	0.255	-0.245
	2	0.390	-0.110
	3	0.480	-0.020
	4	0.490	-0.010
	5	0.485	-0.015
	6	0.490	-0.010
	7	0.490	-0.010
	10	0.485	-0.015
	13	0.485	-0.015
	15	0.490	-0.010

て酒石酸溶液 (30%) の添加量は 10 mL とした。

(iii) チオナリド溶液 (2%) 添加量の影響: スズ 0.50 mg を分取し、チオナリド溶液 (2%) の添加量を 1~15 mL とし、その影響を検討した。結果は Table 4 に示すように 3 mL 以上添加することにより定量的に沈殿することを確認した。したがってチオナリド溶液 (2%) の添加量は 5 mL とした。

(iv) チオナリド溶液 (2%) 添加後の放置時間の影響: チオナリド溶液 (2%) 添加後の放置時間を種々変えて実験を行ない、その影響を検討した。結果は Table 5 に示すよ

Table 5 Effect of standing time after the addition of thionalide solution on the formation of Sn-thionalide complex.

Sn taken (mg)	Standing time (min)	Sn found (mg)	Difference (mg)
0.200	3	0.160	-0.040
	5	0.188	-0.012
	8	0.195	-0.005
	10	0.200	0
	15	0.195	-0.005

Table 6 Separation of tin from various elements by precipitation as Sn-thionalide complex.

Sn taken (mg)	Element added (mg)	Sn found (mg)	Difference (mg)
0.200	0	0.195	-0.005
	V 100	0.195	-0.005
	Ti 2.5	0.195	-0.005
	5	0.195	-0.005
	10	0.195	-0.005
	20	0.195	-0.005
	25	0.200	0
	30	—	—
	Zr 100	0.195	-0.005

うに 8 min 以上放置する必要があることを確認した。

(v) EDTA の影響: 水酸化ベリリウム共沈分離法によ

り分離した沈殿を硫酸に溶解し、試料溶液とするので微量ではあるが EDTA が吸着されてくる。そこで EDTA 溶液 (10%) を種々添加して実験を行ない、その影響を検討した。その結果、EDTA 溶液 (10%) は 3 mL まで共存しても影響のないことを確認した。

(vi) 共存元素の除去: 水酸化ベリリウム共沈分離法においてその一部が共沈して妨害するバナジウム、チタンおよびジルコニウムをそれぞれ添加して実験を行なった。結果は Table 6 に示すように、バナジウムは 100 mg チタンおよびジルコニウムはそれぞれ 25 mg 共存しても完全に除去することができた。ニオブおよびタンタルは加水分解して沈殿するので分離できない。

(vii) スズの回収率: チオナリド分離法によるスズの回収率は 96~98% である。したがって検量線は全操作を行なつて作成する必要がある。

V. 分 析 操 作

以上の実験結果から分析操作をつぎのように定めた。

1. バナジウム 1%, チタン 0.2%, ジルコニウム 0.6% 以下の場合

試料 0.5 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、塩酸 20 mL および硝酸 5 mL を加え加熱分解する。過塩素酸 (60%) 15 mL を加え引き続き加熱して白煙を発生させクロムを重クロム酸に酸化したのち、さらに約 1 min 間白煙を発生させる。冷却したのちベリリウム溶液 10 mL を正確に加え、さらに EDTA 溶液 (10%) 35 mL を加えて液量を約 120 mL とする。アンモニア水を滴加して pH を 3~4 に調整 (pH メーター使用) し、数分間煮沸する。水で液量を約 150 mL としたのちアンモニア水 10 mL を加え 1~2 min 間煮沸する。流水中で 30 min 間冷却しのちろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、アンモニア水 (1+50) で 5~6 回洗浄

Fig. 6 Calibration curves for tin.

する。沈殿をろ紙とともにもとのビーカーに移し、硝酸および過塩素酸 (60%) をそれぞれ 10 mL 加え加熱してろ紙

Table 7. Results of the determination of tin by the procedure 1.

Sample	Sample taken (g)	Procedure 1		
		Aliquot	Absorbance	Sn found (%)
NBS 20 f (Sn : 0.021%)	0.5000	20/50	0.180	0.020
			0.165	0.019
			0.170	0.019
			0.180	0.020
NBS 32 e (Sn : 0.011%)	0.5000	20/50	0.100	0.011
			0.100	0.011
			0.110	0.012
			0.009	0.010
NBS 50 c (Sn : 0.018%)	0.5000	20/50	0.185	0.021
			0.195	0.022
			0.195	0.022
			0.180	0.020
NBS 51 a (Sn : 0.011%)	0.5000	20/50	0.100	0.011
			0.095	0.011
			0.110	0.012
			0.110	0.012
NBS 51 b (Sn : 0.008%)	0.5000	20/50	0.080	0.009
			0.070	0.008
			0.080	0.009
			0.070	0.008
NBS 101 d (Sn : 0.009%)	0.5000	20/50	0.080	0.009
			0.090	0.010
			0.080	0.009
			0.090	0.010
NBS 101 e (Sn : 0.020%)	0.5000	20/50	0.170	0.019
			0.160	0.018
			0.165	0.019
			0.160	0.018
NBS 152 (Sn : 0.036%)	0.5000	20/50	0.320	0.036
			0.320	0.036
			0.310	0.035
			0.305	0.034
NBS 160 a (Sn : 0.013%)	0.5000	20/50	0.120	0.014
			0.115	0.013
			0.115	0.013
			0.120	0.014
NBS 170 a (Sn : 0.006%)	0.5000	20/50	0.050	0.006
			0.050	0.006
			0.055	0.006
			0.045	0.005

などを分解し、引続き加熱して白煙を発生させる。冷却したのち水で正確に 50 mL とし、乾燥口紙 (6 種) を用いてろ過する。これより 10 mL または 20 mL を 100 mL のビーカーに分取し、L-アスコルビン酸溶液 (1%) 2 mL および緩衝溶液 (pH 5) 15 mL を加えたのち水酸化ナトリウム溶液 (20%) を滴加して pH を 5.20 に調整 (pH メーター使用) する。この溶液を 100 mL のメスフラスコに移し、アラビアゴム溶液 (2%) 3 mL を加えてふりまぜたのちスチルバゾ溶液 (0.10%) 3 mL を正確に加えて水で正確に 100 mL とする。この溶液の一部を 10 mm の液槽にとり、同条件にて調製した空実験溶液を対照として 505 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてスズ量を求める。

Table 8 Results of the determination of tin by the procedure 2.

Sample	Sample taken (g)	Sn added (%)	Procedure 2		
			Aliquot	Absorbance	Sn found (%)
NBS 50 c (Sn : 0.018%)	0.5000	0	20/50	0.175	0.020
				0.180	0.021
				0.175	0.020
				0.185	0.021
NBS 101 e (Sn : 0.020%)	0.5000	0	20/50	0.155	0.018
				0.150	0.018
				0.160	0.019
				0.150	0.018
NBS 152 (Sn : 0.036%)	0.5000	0	20/50	0.310	0.036
				0.300	0.035
				0.300	0.035
				0.295	0.034
High Speed Steel SKH 2 (Mo : 1%)	0.5000	0	20/50	0.070	0.008
		0.020	20/50	0.245	0.028
High Speed Steel SKH 2 (Zr : 0.8%)	0.5000	0	20/50	0.085	0.010
		0.020	20/50	0.250	0.029
High Speed Steel M 2	0.5000	0	20/50	0.060	0.007
		0.020	20/50	0.225	0.026
High Speed Steel T 15	0.5000	0	20/50	0.045	0.005
		0.020	20/50	0.220	0.026
Heat Resisting Steel M 252	0.5000	0	20/50	0.015	0.001
		0.005	20/50	0.055	0.006
		0.010	20/50	0.095	0.011
		0.020	20/50	0.185	0.021
		0.040	20/50	0.355	0.041
Heat Resisting Steel Udinet 500	0.500	0	20/50	0.005	0.000
		0.005	20/50	0.045	0.005
		0.010	20/50	0.085	0.010
		0.020	20/50	0.180	0.021
		0.040	20/50	0.355	0.041

2. パナジウム 1%, チタン 0.2%, ジルコニウム 0.6% 以上の場合

1 の操作において水酸化ベリリウムと共沈させて分離したスズの沈澱を口紙上よりもとのビーカーに移し、口紙を水および硫酸 (1+10) でよく洗浄する。硫酸 (1+1) 50 mL および酒石酸溶液 (30%) 10 mL を加えて沈澱を完全に溶解したのち水で液量を約 200 mL とし、流水中で室温まで冷却する。これにチオナリド溶液 (2%) 5 mL を滴加し、よく振とうして沈澱を凝集させる。約 10 min 間放置したのち口紙 (6 種) を用いて口過し、洗浄液で 7~8 回洗浄する。沈澱を口紙とともにもとのビーカーに移し、以下、1 の操作と同様に処理してスズ量を求める。

3. 検量線の作成: 純鉄 0.5 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、過塩素酸 (60%) 15 mL を加えて加熱分解し、引続き加熱して白煙を発生させる。冷却したのちスズ標準溶液 0~5 mL (Sn: 0~0.50 mg) を加える。以下、1 および 2 の操作と同様に処理して吸光度を測定し、スズ量と吸光度との関係を求めそれぞれの検量線とする。

検量線の一例を Fig. 6 に示す。

VI. 合成試料および実際試料中のスズの定量結果

上記の分析操作により NBS 標準試料およびスズ標準溶液を添加した合成試料中のスズを定量した。結果は Table 7 および 8 に示すように標準値および添加量とよく一致した結果が得られた。

VII. 結 言

(1) スチルバゾによる吸光光度法の基礎条件およびスズの分離法について実験を行ない、分析操作を規定した。

(2) スズ-スチルバゾ錯塩の吸収極大は、空実験溶液を対照とした場合波長 505 m μ にある。したがって吸光度は空実験溶液を対照とし、505 m μ にて測定することにした。この波長においてはスズ 0~100 γ /100 mL の範囲でベールの法則が成立した。

(3) スズ-スチルバゾ錯塩の空実験溶液を対照とした吸光度は、pH 5.0~6.0 で一定であつた。したがって錯塩生成時の pH として 5.20 を選んだ。

(4) スチルバゾ溶液の添加量も錯塩の吸光度に影響する。したがってその添加量は十分規正する必要がある。

(5) 分取した試料溶液中に、鉄 2 mg, マンガン 5 mg, ニッケル 5 mg, クロム 2 mg, 銅 0.2 mg, コバルト 5 mg, ヒ素 1 mg, 鉛 1 mg, ベリリウム 2 mg, ビスマス 0.2 mg, が共存しても影響はない。モリブデン, タングステン, パナジウム, チタン, アルミニウム, ニオブ, タンタル, ジルコニウムおよびアンチモンは妨害する。

(6) スズは水酸化ベリリウム共沈分離法およびチオナリド分離法によつて分離したが、これらの分離法を併用することによりスチルバゾ法を高速度鋼あるいは耐熱鋼などの高合金鋼中のスズの定量に適用することができた。

(7) 本法は鉄鋼中に含有される 0.1% 以下のスズの定量に適用している。

(8) 本法を実際試料中のスズの定量に適用し、満足すべき結果を得た。