吸光光度法による高合金鋼中の微量スズの定量

榊

隆*

Takashi Sakaki : On the Determination of Microamounts of Tin in High Alloy Steel by the Spectrophotometric Method. An experiment was carried out to establish a simple and accurate method for the determination of microamounts of tin in high alloy steel.

The tin was separated from various elements by coprecipitating the tin with beryllium as hydroxide in an ammoniacal solution containing EDTA and extracting the tin as iodide with benzene in a sulfuric acid solution containing tartaric acid. By using jointly these separation methods, microamounts of tin could be separated accurately from large amounts of chromium, cobalt, copper, iron, molybdenum, niobium, nickel, tantalum, titanium, tungsten, vanadium, zirconium and others.

The separated tin was determined by the spectrophotometric method with quercetin. The tin-quercetin complex is formed quantitatively in an acetic acid-sodium acetate medium having pH 4.8 to 5.5 containing L-ascorbic acid. This complex is extracted quantitatively and readily with benzene and is dissolved well in ethyl alcohol. The absorption maximum of this complex in benzene-ethyl alcohol is at a wavelength of 393 nm. Aluminum, antimony, copper, molybdenum, niobium, tantalum, titanium, tungsten, vanadium and zirconium interfere with the determination of tin by the spectrophotometric method with quercetin. (B-E is an abbreviation for benzene-ethyl alcohol as reference solution in the figures.)

As a result of the experiment, the present author succeeded in establishing a method in which 0.0005 to 0.025% of tin in high alloy steel can precisely be measured without difficulty.

The tin contents in synthetic and actual samples were measured by this method with satisfactory results.

(Received August 13, 1971)

I. 緒 言

鉄鋼中のスズの定量法には各種の方法^{(1)~(15)}があるが、いずれの方法もモリブデン、ニオブ、タンタル、チタン、バナジウム、タングステンなどを多量に含有する高合金鋼

中の微量スズ定量への適用が困難である。そこでケルセチンによる吸光光度法^{(16)~(18)}の基礎条件を検討するとともにヨウ化物抽出分離法^{(13)~(15)}および水酸化ベリリウム共沈分離法^{(5)~(14)}の基礎条件を検討して高合金鋼中の微量

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

(1) 後藤, 柿田: 金属学会誌, **17**(1953), 223.

(2) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 (1956), 231~241 (丸善).

(3) 若松: 金属学会誌, **21**(1957), 450.

(4) 並木: 分析化学, **10**(1961), 900.

(5) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, **10**(1961), 1335.

(6) 渡辺, 佐藤: 学振 19 委 (1961), 6453.

(7) 若松: 分析化学, **11**(1962), 115.

(8) JIS G 1226 (1963) 鉄および鋼のスズ分析方法

(9) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書第 6 巻 (1963), 137~156 (日刊工業新聞社)

(10) 垂水, 佐々木, 江藤: 学振 19 委 (1963), 7095.

(11) 須藤, 小川: 金属学会誌, **28**(1964), 421.

(12) 榊: 金属学会誌, **29**(1965), 835.

(13) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 (続) (1966), 219~231, 533~541 (丸善).

(14) 陰山, 蔵田: 学振 19 委 (1966), 8157.

(15) JIS G 1226 (1969) 鉄および鋼中のスズ定量方法.

(16) K. Liska: Sb. czechoslovakia khim. rabot., **21**(1956), 1439.

(17) A. K. Babko and T. N. Nazarchuk: Zh. Analit. Khim., **14**(1959), 174.

(18) T. N. Nazarchuk: Zh. Analit. Khim., **14**(1959), 696.

スズ定量への応用を試み、定量法の確立を図った。その結果、高合金鋼中に含有される 0.0005~0.025% の微量スズを比較的簡単に、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=10 μ g Sn): 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 100 倍にうすめて標準溶液を調製した。

(2) ケルセチン溶液 (0.1%): ケルセチン 0.2000 g にエチルアルコール約 150 mL を加え、水浴上で加熱して溶解し、冷却したのちエチルアルコールで正確に 200 mL にうすめて調製した。

(3) L-アスコルビン酸溶液 (1%): L-アスコルビン酸 1 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。

(4) 緩衝溶液 (pH 5): 酢酸ナトリウム ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 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。

(5) ヨウ化カリウム溶液 (5 M): ヨウ化カリウム 83 g を適量の水に溶解し、水で 100 mL にうすめて調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(6) 洗浄液: ヨウ化カリウム溶液 (5 M) 1 容と硫酸 (1+3) 5 容を混合して調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(7) ベリリウム溶液 (1 mL=1 mg Be): 硫酸ベリリウム ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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。

(8) EDTA 溶液 (10%): エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50 g を適量の水に溶解し、水で 500 mL にうすめて調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(9) ニオブ溶液 (1 mL=10 mg Nb): 金属ニオブ 1 g を白金ざらにはかりとり、硝酸 10 mL を加え、フッ化水素酸 (46%) を滴加して分解し、冷却したのちフッ化水素酸 (1+10) で 100 mL にうすめて調製した。

(10) タンタル溶液 (1 mL=10 mg Ta): 金属タンタル 1 g を白金ざらにはかりとり、硝酸 10 mL を加え、フッ化水素酸 (46%) を滴加して分解し、冷却したのちフッ化水素酸 (1+10) で 100 mL にうすめて調製した。

その他硫酸 (1+1, 1+3, 1+10, 1+70), 酒石酸溶液 (20%), 水酸化ナトリウム溶液 (20%), アンモニア水 (1+50), ベンゼン-エチルアルコール混合溶液 (1+1) などを調製した。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. ケルセチンによる吸光光度法

スズ標準溶液の一定量を 100 mL のビーカーに分取し、硫酸 (1+70) 20 mL を加えたのち L-アスコルビン酸溶液 (1%) および緩衝溶液 (pH 5) を加え、水酸化ナトリウム溶液 (20%) を滴加して pH を調整 (pH メーター使用) する。この溶液を 200 mL の分液漏斗に移し、水で液量を約 100 mL としたのちケルセチン溶液 (0.1%) を加えてふりまぜる。ベンゼン 10 mL を正確に加えて振とうし、しばらく静置したのち下相の水溶液相をすて、エチルアルコール 10 mL を正確に加えてふりまぜる。この溶液の一部を 10 mm の液槽にとり、ベンゼン-エチルアルコール混合溶液 (1+1) (Fig. 1~5 に B-E と略記する) を対照として吸光度を測定する。

2. スズの分離法

(1) ヨウ化物抽出分離法

スズ標準溶液の一定量を 50 mL のメスフラスコに分取し、硫酸 (1+1) および酒石酸溶液 (20%) を加え、水で正確に 50 mL とする。これより 25 mL を 100 mL の分液漏斗に分取し、ヨウ化カリウム溶液 (5 M) 5 mL を加えてふりまぜたのちベンゼン 20 mL を加えて 2 min 間振とうする。しばらく静置したのち下相の水溶液相をすて、分液漏斗内を洗浄液で洗浄する。洗浄液をすてたのち硫酸 (1+70) 10 mL を加えて 1 min 間振とうする。しばらく静置したのち下相の水溶液相を 100 mL のビーカーに移し、分液漏斗内を硫酸 (1+70) 5 mL で 2 回洗浄し、洗浄液を主溶液に合せる。以下 1 のケルセチンによる吸光光度法により処理し、スズを定量する。

(2) 水酸化ベリリウム共沈分離法

純鉄 0.5 g を 200 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およびニオブまたはタンタル溶液 (ニオブおよびタンタル溶液の必要量を白金ざらに分取し、硫酸 5 mL および硫酸アンモニウム 2 g を加え、白煙処理して硝酸およびフッ化水素酸を除去した溶液) を加え、さらにベリリウム溶液 (1 mL=1 mg Be) 10 mL および EDTA 溶液 (10%) 38 mL を加え、水で液量を約 100 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、5~6 min 間煮沸する。水約 10 mL を加えたのちアンモニア水 10 mL を加え、1~2 min 間煮沸する。流水中で約 30 min 間冷却したのちろ紙 (5 種 A または B) を用いてろ過し、アンモニア水 (1+50) で 5~6 回洗浄する。沈殿をろ紙を開いてもとのビ

ーカーに少量の水で洗い移し、ろ紙を少量の硫酸(1+10)および水で洗浄する。硫酸 12 mL および硝酸 2~3 滴を加え、加熱して白煙を発生させ、ニオブまたはタンタルを溶解する(溶解しない場合は硫酸カリウム 2 g を加えて白煙処理する)。冷却したのを流水中で冷却しながら酒石酸溶液(20%) 10 mL を加えてふりまぜ、水で正確に 50 mL とする。これより 25 mL を 100 mL の分液漏斗に分取する。以下(1)のヨウ化物抽出分離法および 1 のケルセチンによる吸光度法により処理し、スズを定量する。

IV. 基礎実験

1. ケルセチンによる吸光度法の基礎条件

(1) 吸収曲線と波長の選定

スズ 20 μg を分取し、pH 5.0, ケルセチン溶液(0.1%)の添加量を 3 mL として生成させ、抽出したスズ-ケルセチン錯塩および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 に示すように空実験溶液の吸収極大は波長 375 nm 付近にあるが、スズ-ケルセチン錯塩の吸収極大は空実験溶液を対照とした場合、波長 393 nm にある。したがって吸光度の測定波長として 393 nm を選んだ。

Fig. 1 Absorption curves

(2) pH の影響

スズ 20 μg を分取し、スズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の pH を 4.5~5.5 として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 2 に示すように pH の上昇とともに吸光度はわずかに増加するが、同 pH の試料溶液(Sn : 0)より抽出した空実験溶液を対照とした吸光度は pH 4.8~5.5 で一定である。したがってスズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の pH として 5.1 を選んだ。

(3) ケルセチン溶液(0.1%)添加量の影響

スズ 25 μg を分取し、ケルセチン溶液(0.1%)の添加量を 1.0~5.0 mL として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 3 に示すようにケルセチン溶液(0.1%)添加量の増加とともに吸光度は増加するが、同量のケルセチン溶液(0.1%)を添加した試料溶液(Sn : 0)より抽出した

空実験溶液を対照とした吸光度は 2~5 mL で一定である。したがってスズの測定範囲は 0~25 μg とし、ケルセチン溶液(0.1%)の添加量は 2.5 mL とした。なおこの添加量は十分規正する必要がある。

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

Fig. 3 Effect of the amount of quercetin solution(0.1%) added on absorbance of Sn-quercetin complex

(4) ケルセチン溶液(0.1%)添加後の放置時間の影響

スズ 10 μg を分取し、ケルセチン溶液(0.1%)添加後の放置時間を 0.5~10 min として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、2 min 間以上放置することにより一定の吸光度が得られ、10 min 間放置しても影響のないことを確認した。したがってケルセチン溶液(0.1%)添加後の放置時間は 3 min 間とした。

(5) L-アスコルビン酸溶液(1%)添加量の影響

ヨウ素および鉄などの還元を用いる L-アスコルビン酸溶液(1%)の添加量を 0~10 mL として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、1~10 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 L-アスコルビン酸溶液(1%)の添加量は 3 mL とした。

(6) 緩衝溶液(pH 5)添加量の影響

スズ 10 μg を分取し、緩衝溶液(pH 5)の添加量を 5~25

mL として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 4 に示すように緩衝溶液 (pH 5) 添加量の増加とともに吸光度は減少するが、同量の緩衝溶液 (pH 5) を添加した試料溶液 (Sn : 0) より抽出した空実験溶液を対照とした吸光度は 13~25 mL で一定である。したがって緩衝溶液 (pH 5) の添加量は 15 mL とした。なおこの添加量は十分規正する必要がある。

Fig. 4 Effect of the amount of buffer solution (pH 5) added on absorbance of Sn-quercetin complex

(7) 液温の影響

スズ 10 μg を分取し、スズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の液温を 10~40°C として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig. 5 に示すように 20~28°C で一定の吸光度が得られた。したがってスズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の液温は 20~28°C に規正する必要がある。

Fig. 5 Effect of temperature on absorbance of Sn-quercetin complex

(8) 振とう時間の影響

スズ 25 μg を分取し、スズ-ケルセチン錯塩抽出時の振とう時間を 15~120 sec 間として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、30 sec 間以上振とうすることによ

り一定の吸光度が得られることを確認した。したがってスズ-ケルセチン錯塩抽出時の振とう時間は 60 sec 間とした。

(9) 各種酸の影響

pH を調整する前の試料溶液に塩酸 (1+1)、硝酸 (1+1)、硫酸 (1+1) および過塩素酸 (60%) それぞれ 1 mL を添加して実験を行ない、これらの酸の影響を検討した。その結果、これらの酸は吸光度をわずかに増加させるが、同量の酸を添加した試料溶液 (Sn : 0) より抽出した空実験溶液を対照とした吸光度はいずれも一定であることを確認した。酒石酸は妨害する。

(10) スズ-ケルセチン錯塩の安定性

ベンゼンで抽出し、エチルアルコールに溶解したスズ-ケルセチン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。その結果、スズ-ケルセチン錯塩溶液を液槽内に放置した場合は 10 min 間以上経過すると吸光度はしだいに減少するが、分液漏斗内に密栓をして放置した場合は少なくとも 2 hr は安定であることを確認した。

(11) 共存元素の影響

スズ 10 μg を分取し、各種元素の硫酸溶液 (硫酸または硫酸と硫酸ナトリウムを用いて白煙処理し調製した溶液) を添加して実験を行ない、共存元素の影響を検討した。結果は Table 1 に示すように分取した試料溶液中にヒ素 1 mg、ベリリウム 0.3 mg、ビスマス 0.1 mg、コバルト 2 mg、クロム 2 mg、鉄 1 mg、マンガン 2 mg、ニッケル 2 mg、鉛 1 mg までは共存しても影響はない。アルミニウム、銅、モリブデン、ニオブ、アンチモン、タンタル、チタン、バナジウム、タングステンおよびジルコニウムは妨害する。

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なように、ケルセチンによる吸光光度法を高合金鋼中の微量スズの定量に適用するためにはスズを予め他元素から分離する必要がある。鉄鋼中のスズの分離法には各種の方法^{(1)~(15)}があるが、本実験においてはコバルト、クロム、モリブデン、ニオブ、ニッケル、タンタル、チタン、バナジウムおよびタングステンなどを多量に含有する高合金鋼を対象としているので水酸化ベリリウム共沈分離法^{(5)~(14)}およびヨウ化物抽出分離法^{(13)~(15)}を併用することとし、これらの方法の基礎条件について改めて実験を行ない、最適条件を求めた。

(1) ヨウ化物抽出分離法の基礎条件

ヨウ化物抽出分離法の基礎条件についてはすでに数多く検討されているが^{(13)~(15)}、本実験においてはニオブおよびタンタルの加水分解を防止するため試料溶液調製時酒石酸を添加することにしたので酒石酸共存時のスズの抽出条件について改めて実験を行なった。

(i) 酒石酸の影響：抽出時の試料溶液中の酒石酸量を

Table 1 Effect of the coexisting elements

Sn taken (μg)	Element added (mg)	Absorbance	Sn found (μg)	Difference
10.0	0	0.295	10.0	0
	Al 0.005 0.010	0.295 0.300	10.0 10.2	0 +0.2
	As 1.0	0.295	10.0	0
	Be 0.3 0.4	0.295 0.270	10.0 9.2	0 -0.8
	Bi 0.1	0.295	10.0	0
	Co 2.0 5.0	0.295 0.260	10.0 8.8	0 -1.2
	Cr 2.0 5.0	0.295 0.215	10.0 7.3	0 -2.7
	Cu 0.01 0.02	0.300 0.355	10.2 12.0	+0.2 +2.0
	Fe 1.0 2.0	0.295 0.310	10.0 10.5	0 +0.5
	Mn 2.0	0.295	10.0	0
	Mo 0.01 0.02	0.300 0.315	10.2 10.7	+0.2 +0.7
	Nb 0.005	0.360	12.2	+2.2
	Ni 2.0 5.0	0.295 0.260	10.0 8.8	0 -1.2
	Pb 1.0	0.295	10.0	0
	Sb 0.01	0.360	12.2	+2.2
	Ta 0.005 0.010	0.295 0.310	10.0 10.5	0 +0.5
	V 0.01 0.02	0.295 0.380	10.0 12.9	0 +2.9
	W 0.01 0.05	0.295 0.350	10.0 11.9	0 +1.9
	Zr 0.005	0.370	12.6	+2.6

0~2g として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、抽出時の試料溶液中に酒石酸 2g が共存しても影響のないことを確認した。

(ii) 硫酸濃度の影響：抽出時の試料溶液の硫酸濃度を 3~10 N として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、ヨウ化スズは硫酸濃度 6.5~8 N にて定量的に抽出されることを確認した。したがってヨウ化スズ抽出時の硫酸濃度は 7 N とした。

(iii) ヨウ化カリウム濃度の影響：抽出時の試料溶液のヨウ化カリウム濃度を 0.3~2 M として実験を行ない、その影響を検討した。その結果、ヨウ化スズはヨウ化カリウム濃度 0.5~1.5 M にて定量的に抽出されることを確認し

Table 2 Separation of tin from various elements by extracting as Sn-iodide with benzene

Sn taken (μg)	Element added (mg)	Sn found (μg)	Difference (μg)
10.0	0	10.0	0
	Al 10	10.0	0
	Be 10	10.0	0
	Co 100	10.0	0
	Cr 100	10.0	0
	Cu 3 5	10.0 10.4	0 +0.4
	Fe 100	10.0	0
	Mo 5 10	10.0 10.4	0 +0.4
	Nb 25	10.0	0
	Ni 100	10.0	0
	Sb 0.25	10.0	0
	Ta 25	10.0	0
	Ti 25	10.0	0
	V 25	10.0	0
	W 5	10.0	0
	Zr 10	10.0	0

た。したがってヨウ化スズ抽出時のヨウ化カリウム濃度は 1 M とした。

(iv) 共存元素の除去：スズ 20 μg および各種の元素溶液を 100 mL のビーカー（ニオブおよびタンタル溶液は白金ざら）に分取し、硫酸 12 mL または硫酸 12 mL と硫酸カリウム 2g を加えて白煙処理し、酒石酸溶液 (20%) 10 mL を加えて試料溶液を調製し、実験を行なった。結果は **Table 2** に示すように分取した試料溶液中にアルミニウム 10 mg、ベリリウム 10 mg、コバルト 100 mg、クロム 100 mg、銅 3 mg、鉄 100 mg、モリブデン 5 mg、ニオブ 25 mg、ニッケル 100 mg、アンチモン 0.25 mg、タンタル 25 mg、チタン 25 mg、バナジウム 25 mg、タングステン 5 mg およびジルコニウム 10 mg が共存しても一回の抽出で除去することができた。なおスズの回収率はほぼ 100% であった。

(2) 水酸化ベリリウム共沈分離法の基礎条件

水酸化ベリリウム共沈分離法の基礎条件についてはすでに数多く検討されているが^{(5)~(14)}、ニオブおよびタンタル含有鋼中のスズの分離に適用した例は報告されていないのでニオブおよびタンタル共存時のスズの分離条件について改めて実験を行なった。

(i) ニオブおよびタンタルの影響：ニオブおよびタンタルそれぞれ 50 mg を含有する試料溶液を調製して実験を行ない，それらの影響を検討した．その結果，スズはニオブおよびタンタルが共存してもそれらとともに定量的に沈殿することを確認した．なお F^{1-} は水酸化ベリリウムおよびスズの沈殿生成を妨害するのでニオブおよびタンタルのマスクに F^{1-} を用いることはできない．

(ii) ろ紙の選定：水酸化ベリリウムと共沈したスズの沈殿は通常ろ紙(5種A)を用いてろ過している^{(5)~(14)}が，スズ量が 50 μg 以下になるとその回収率が低下する傾向が認められたのでろ紙(5種B)を用いて実験を行ない，その適否を検討した．その結果，ろ紙(5種B)を用いることにより 50 μg 以下の微量スズもほぼ 100% 回収できることを確認した．したがって本実験においてはろ紙(5種B)を用いることにした．

(iii) 沈殿の処理：水酸化ベリリウム共沈分離法においてはベリリウム，スズとともにニオブ，タンタルのほかモリブデン，チタン，バナジウムなどの一部が沈殿するが，これらの元素は Table 1 に示したようにケルセチンによるスズの吸光光度定量を妨害する．そこで本実験においてはこれらの元素を除去するため(1)のヨウ化物抽出分離法を適用することにしたが，ヨウ化スズ抽出時の最適硫酸濃度は 7N なので水酸化ベリリウム共沈分離法により分離した沈殿は硫酸 12 mL または硫酸 12 mL と硫酸カリウム 2 g を用いて白煙処理し，溶解することにした．なお試料溶液は白煙処理後の溶液にニオブ，タンタルの加水分解を防止するため酒石酸溶液(20%)10 mL を加え，水で正確に 50 mL として調製した．

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. 分析操作

試料およびスズを含有しない純鉄(空実験用)0.5 g を 200 mL のビーカーにはかりとり，王水 50 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に約 2 min 間白煙を発生させる．冷却したのち水約 20 mL を加えて塩類を溶解し，ベリリウム溶液 10 mL および EDTA 溶液(10%)38 mL を加え，水で液量を約 100 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，5~6 min 間煮沸する．水約 10 mL を加えたのちアンモニア水 10 mL を加え，1~2 min 間煮沸する．流水中で約 30 min 間冷却したのちろ紙(5種B)を用いてろ過し，アンモニア水(1+50)で 5~6 回洗浄する．沈殿をろ紙を開いてもとのビーカーに少量の水で洗い移し，ろ紙を少量の硫酸(1+10)および水で洗浄する．硫酸 12 mL および硝酸 2~3 滴を加え，加熱して白煙を発生させ，沈殿を溶解する(溶解しない場合は硫酸カリウム 2 g

を加えて白煙処理する)．冷却したのち流水中で冷却しながら酒石酸溶液(20%)10 mL を加えてふりまぜ，水で正確に 50 mL とする．

(1) 0.01% 以下の場合

25 mL を 100 mL の分液漏斗に分取し，ヨウ化カリウム溶液(5 M)5 mL を加えてふりまぜたのちベンゼン 20 mL を加えて 2 min 間振とうする．しばらく静置したのち下相の水溶液相をすて，分液漏斗内を洗浄液 10 mL で 3 回洗浄する．洗浄液をすてたのち硫酸(1+70)10 mL を加えて 1 min 間振とうする．しばらく静置したのち下相の水溶液相を 100 mL のビーカーに移し，分液漏斗内を硫酸(1+70)5 mL で 2 回洗浄し，洗浄液を主溶液に合わせる．L-アスコルビン酸溶液(1%)3 mL を加えてふりまぜたのち緩衝溶液(pH 5)15 mL を正確に加えてふりまぜ，水酸化ナトリウム溶液(20%)を滴加して pH を 5.1 に調整(pH メーター使用)する．この溶液を 200 mL の分液漏斗に移し，水で液量を約 100 mL としたのちケルセチン溶液(0.1%)2.5 mL を正確に加えてふりまぜ，3 min 間放置する．ベンゼン 10 mL を正確に加えて 1 min 間振とうする(スズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の液温は 20~28°C とする)．約 5 min 間放置したのち下相の水溶液相を注意してすて，エチルアルコール 10 mL を正確に加えてふりまぜる．この溶液の一部を 10 mm の液槽にとり，ベンゼン-エチルアルコール混合溶液(1+1)を対照として波長 393 nm 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．

(2) 0.01~0.025% の場合

10 mL を 100 mL の分液漏斗に分取し，空実験溶液 15 mL を加える．以下，(1)の操作と同様に処理してスズ量を求める．

2. 検量線の作成

スズを含有しない純鉄 0.5 g を 200 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，引き続き加熱して約 2 min 間白煙を発生させる．冷却したの

Fig.6 Calibration curve for tin

ち水約 20 mL を加えて塩類を溶解し、スズ標準溶液 0~5 mL (Sn : 0~50 μ g) を加える。以下、1-(1) の操作と同様に処理してスズを分離したのち吸光度を測定し、スズ量と吸光度との関係を求め検量線とする。

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スズ標準溶液を添加した合成試料およびスズ含有量既知の実際試料中のスズを定量した。結果は Table 3 および 4 に示すようにいずれも良好な結果が得られた。

Table 3 Results of the determination of tin in the synthetic samples

Sample	Sample taken (g)	Sn added (%)	Aliquot	Absorbance	Sn found (%)
Heat resisting alloy Udimet 500 (Sn : 0.000%)*	0.5000	0.0000	25/50	0.065 0.055	0.0009 0.0008
		0.0020	25/50	0.210 0.220	0.0029 0.0030
		0.0040	25/50	0.360 0.370	0.0049 0.0050
Heat resisting alloy M 252 (Sn : 0.001%)*	0.5000	0.0000	25/50	0.070 0.075	0.0010 0.0010
		0.0020	25/50	0.225 0.220	0.0031 0.0030
		0.0040	25/50	0.380 0.370	0.0052 0.0050

* Results of the determination of tin by the spectrophotometric method with stilbazo⁽¹²⁾

VII. 結 言

(1) ケルセチンによる吸光光度法の基礎条件を検討するとともにヨウ化物抽出分離法および水酸化ベリリウム共沈分離法の基礎条件を検討して高合金鋼中の微量スズ定量への応用を試み、分析操作を規定した。

(2) ベンゼンで抽出し、エチルアルコールに溶解したスズ-ケルセチン錯塩の吸収極大は波長 393 nm にある。したがって吸光度の測定波長として 393 nm を選んだ。

(3) スズ-ケルセチン錯塩は pH 4.8~5.5 の酢酸-酢酸ナトリウム溶液中において定量的に生成され、ベンゼンにより定量的に、しかも容易に抽出される。この錯塩はエチルアルコールによく溶解する。したがってベンゼンで抽出したスズ-ケルセチン錯塩は水溶液相をすてたのちエチルアルコールを添加して溶解することにした。なおスズ-ケルセチン錯塩の生成および抽出時の液温は 20°~28°C とする必要がある。

(4) 分取した試料溶液中にヒ素 1 mg, ベリリウム 0.3

Table 4 Results of the determination of tin in the actual samples

Sample	Sample taken (g)	Aliquot	Absorbance	Sn found (%)
NBS 50 c W-Cr-V steel (Sn : 0.018%)	0.5000	10/50	0.530 0.520	0.0180 0.0176
NBS 101 E 18 Cr-9 Ni steel (Sn : 0.020%)	0.5000	10/50	0.630 0.645	0.0214 0.0219
NBS 160 A 19 Cr-14 Ni-3 Mo steel (Sn : 0.013%)	0.5000	10/50	0.380 0.385	0.0129 0.0131
High speed steel EBBH (Sn : 0.016%)*	0.5000	10/50	0.460 0.470	0.0156 0.0159
High speed steel AISI M 2 (Sn : 0.013%)*	0.5000	10/50	0.370 0.380	0.0125 0.0129
High speed steel MZ 100 (Sn : 0.011%)*	0.5000	10/50	0.365 0.350	0.0124 0.0119
Heat resisting alloy S 816 (Sn : 0.008%)*	0.5000	25/50	0.620 0.600	0.0084 0.0081
Heat resisting alloy S 816 (Sn : 0.015%)*	0.5000	10/50	0.445 0.455	0.0151 0.0154

* Results of the determination of tin by the spectrophotometric method with stilbazo⁽¹²⁾

mg, ビスマス 0.1 mg, コバルト 2 mg, クロム 2 mg, 鉄 1 mg, マンガン 2 mg, ニッケル 2 mg, 鉛 1 mg までは共存しても影響はない。アルミニウム, 銅, モリブデン, ニオブ, アンチモン, タンタル, チタン, バナジウム, タングステンおよびジルコニウムは妨害する。

(5) ヨウ化物抽出分離法におけるヨウ化スズ抽出の最適条件は硫酸濃度 7 N, ヨウ化カリウム濃度 1 M であり、ニオブおよびタンタルの加水分解の防止に用いる酒石酸はヨウ化スズの抽出を妨害しない。この分離法によれば多量に共存するニオブおよびタンタルなどより微量のスズを精度よく分離することができる。

(6) 水酸化ベリリウム共沈分離法においてはニオブおよびタンタルが共存してもスズは定量的に沈殿し、沈殿のろ過にろ紙(5 種 B)を用いれば 50 μ g 以下の微量スズもほぼ 100% 回収することができる。

(7) 本法は高合金鋼中に含有される 0.0005~0.025% の微量スズの定量に適している。

(8) 本法を合成試料および実際試料中のスズの定量に適し、満足すべき結果を得た。