電量滴定法による金属およびガラス表面の水分， ならびにベリリウム中の水素の定量

吉 森 孝 良* 石 割 修 一** 渡 辺 良 雄*
原 田 孝* 山 田 正 二*

Takayoshi Yoshimori, Shuiti Ishiwari, Yoshio Watanabe, Takashi Harada and Shoji Yamada : Coulometric Microdetermination of Surface Water on Metals or Glasses and of Hydrogen in Beryllium. Water absorbed on the surface of a sample was determined by the carrier gas extraction followed by the coulometric titration method (ref. 3, 4). The water was extracted from a heated sample into argon, and was transferred to NH_3 with NaNH_2 . The NH_3 was titrated with the electrolytically generated BrO^- ion.

The absorbed water on the surfaces of steels differed depending on the roughness of the surfaces. The amounts of it on the filed and electropolished samples were $0.5 \sim 0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ and $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectively. These results show that the disturbance of the surface water on the sample is almost negligible in the determination of hydrogen in steel. Fractional determination of the surface water and hydrogen in a stainless steel was also possible. The water was first determined by heating the sample at $100^\circ \sim 120^\circ\text{C}$, hydrogen in the sample was extracted at 1100°C , and then determined after oxidation to water.

Hydrogen in beryllium was extracted into argon by heating the sample at 1100°C and determined by the same method. A sample contained 4.8 ppm of hydrogen. The water evolved from the same metal was also determined, and a considerable amount of water (21~23 ppm) was observed by heating the sample at 400° or 800°C .

The water evolved from glasses by heating the sample at 300°C was determined by this method. A soft glass evolved $4 \sim 7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ of water, and many hard glasses (Pyrex or others) evolved $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ of it. The water on the surface of quartz was only $0.05 \sim 0.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

(Received April 24, 1971)

I. 結 言

金属表面に生成している酸化皮膜中の水分，あるいは吸着等によって付着している水分が，酸素の定量結果に与える影響は，すでに神森ら⁽¹⁾によって検討されており，試料の表面をヤスリで仕上げた程度でも，あまり誤差は大きくならないことが知られている。またアルミニウムの水素を分析するときに，その表面の処理法が，結果に大きな影響を与えることが，後藤らによって検討された⁽²⁾。

しかしこれらの検討においては，試料から放出される全酸素または全水素の定量値の増減から結論を導びいており，試料から出た水分のみを定量することはまだ試みられていない。これは鋼等中の水素含有量が極めて少なく，また同時に水分定量に対する従来の方法の感度はあまり高いとはいえないために，一般の水素または水分の定量法をこの問題の解決に利用することは極めて困難なためと思われる。またたんに試料金属中の水素を定量する場合においても，全酸素の分析によって得られた試料表面の処理法

に関する結果を，そのまま利用できるかどうかを確かめておくことは必要と思われる。

さきに著者らは，鉄鋼その他の金属中の水素の定量に，試料を加熱して水素をアルゴン気流中に抽出したのちこれを酸化して水に変え，さらにその水をナトリウムアミドと反応させて，そこで発生したアンモニアを電量滴定することにより，金属中の水素⁽³⁾，あるいは天びんの分銅に付着した水分を定量した⁽⁴⁾。この方法によると，たとえば鉄鋼等を加熱してキャリアガス中に水素と水の混合物が抽出されても，ナトリウムアミドは水とだけしか反応しないから，ある程度高温に加熱しても水分だけを単独に定量できる。そこでこの特長を鉄鋼試料などの表面の水分の定量に利用し，その表面処理法による水分測定結果との関係をしらべた。また同時に，従来測定結果の少ない金属ベリリウム中の水素および水分を定量した。さらにまたガラス等を加熱するとかなりな量の水が発生することがあるが，その程度を種々のガラスについて測定したので，それらの結果を報告する。

* 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Tokyo)

** 東京理科大学大学院，現在：株式会社日立製作所 武蔵工場 (Graduate School, Science University of Tokyo. Present address: Musashi Works of Hitachi, Ltd., Kodaira)

(1) 神森，山口，鈴木：金属学会誌，**32** (1968)，1190.

(2) 後藤，細谷，大高：金属学会誌，**29** (1965)，876.

(3) T. Yoshimori and S. Ishiwari : Talanta, **17** (1970), 349.

(4) T. Yoshimori and S. Ishiwari : Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969), 1282.

II. 実験方法

1. 装置および試薬

表面水分の定量に使用した装置の概略は Fig.1 に示した。まずアルゴン中の水素または水素化合物(有機物と思われる)を除去するために、酸化銅(600°C)で酸化したのち二酸化炭素および水分を吸収除去する。このアルゴンをさらにスポンジチタン(700°C)で精製したのち、試料を入れた抽出炉の石英管中に送入した。試料はポート上部のコック(内径 10 mm)部からアダプター(ロート状)を用いて投入し、分析後の試料は、磁性を持つものはやはりコック I を通して磁石で引き出し、また磁性を持たない試料はコック下部のスリ合わせをはずして取り出した。ただし金属試料の場合は前回の分析後の試料がポート上に残っている上に次の試料を加えていっても、後で加えた試料の分析値に影響を与えることはなかった。したがってポートをやや大型(幅 10 mm, 長さ 50 mm)にし、5~6 回連続して試料を加えて分析したのちに、まとめて全部を取り出すこともできる。もちろん後藤ら⁽²⁾の装置のようにするのもよいと思われる。

Fig.1 Apparatus for extraction of water and conversion to ammonia

- 1: CuO furnace 2: NaOH 3: Mg(ClO₄)₂ 4: P₂O₅
5: Ti sponge 6: Magnet 7: Quartz boat
8: Sample inlet 9: Sample heater 10: NaNH₂
11: Oil bath I-III: Cock

キャリアガス中の水をアンモニアに変えるナトリウムアミドは、径約 5 mm, 長さ約 10 cm の U 字管に石英ウールと交互につめ、U 字管は油浴に入れて 80±0.1°C に保った。電量滴定に用いたセルおよび装置は Fig.2 に示した。指示電極対は径 0.5 mm, 長さ約 5 mm の白金線を用い、発生極は 10 mm 角の白金板、発生対極は径 0.5 mm, 長さ約 50 mm の白金線をコイル状に巻いたものである。隔膜はガラス戸過板(径約 10 mm)を用いた。定電流装置は従来とほぼ同様の真空管式のもの⁽⁵⁾であり、時間の測定は同期電動機を使用した時間計(日本サーボ社製タイマー)によった。

コックその他のスリ合わせ部のグリースは、Apieson L を用い、装置の電気炉中に入るところは石英製、またそれ以外の部分はすべてパイレックスガラス製とし、連結はすべてスリ合わせである。これらは空試験値を小さくするために極めて重要な注意事項である。

試薬はすべて特級品を使用し、溶液は次の方法で作った。ホウ酸ナトリウム緩衝溶液: ホウ酸ナトリウム 38.1 g

(5) 吉森, 日野, 武内: 分析化学, 15(1966), 1234.

Fig.2 Cell for coulometric titration

- 1: Generating electrode 2: Auxiliary electrode
3: Indicator electrode pair 4: μ A meter
5: Magnetic stirrer 6: Bunsen valve

を水 1 L にとかし、過塩素酸を滴加して pH 8.6 に調節する。電解液: 臭化ナトリウム溶液(5 M) 25 mL に、上記緩衝溶液 50 mL を加え、水で 125 mL にうすめて用いる。

2. 実験操作

試料の表面処理: 試料はヤスリおよびエメリー紙などで仕上げるほかに、酸化クロムエマルジョンを用いた鏡面仕上げおよび電解研磨法などの種々の方法で表面を磨いたのち、アセトンで洗浄し、さらにソックスレー抽出装置を用いてエチルエーテルで約 30 分間洗浄したものを、デシケーター中に保存した。電解研磨の方法は、他の報告⁽¹⁾に示されたものとほぼ同様である。

装置の準備: はじめにアルゴンを 200 mL/min の速さで流しながら Fig.1 の電気炉 1 を加熱し、つぎに脱水剤等の入った U 字管部を除く全ガラス部を、スリ合せ部とともに、フレキシブルヒーターで約 110°C に加熱する。同時に電気炉 5 および 9 も加熱しはじめ、また定電流装置のスイッチを入れる。このときのアルゴンはコック II から放出する。電気炉がほぼ所定の温度に近づいたところで油浴の温度を約 110°C とし、コック II および III を操作して、アルゴンをナトリウムアミドの U 字管を通したのち、コック III から放出する。この状態を約 30 分間保ったのち、油浴の温度を 80±0.1°C まで下げ、電解液を入れた電解セルを連結し、アルゴンの流速を 100 mL/min にして電解液中に吹き込む。また電解セルの指示電極間に、加電圧装置を用いて 0.2 V の電圧を加え、フレキシブルヒーターをとりはずす。

空試験値の測定: セル中の電解液を 2~5 mA の間の一定電流で電解酸化し、指示回路の μ A 計に 0.4 μ A 程度の電流が流れるに至らせる。ちょうど 5 分間後にふたたび電解をはじめ、指示電流が前の値(0.4 μ A)に上昇するまで定電流電解を行ない、電解時間と電解電流を測定する。この 5 分間ごとの電解を、電解時間が一定値になるまで繰り返す。

返し、これを5分間あたりの空試験値とする。ふつうこの空試験値は数十分間後に一定になるが、これが一定になりにくかったり、またアルゴンの精製が完全であるのに空試験値が増大したとき、あるいは逆に極めて小さくなった場合は、ナトリウムアミドが劣化したのであるから、これを新しいものと取りかえる。ふつうナトリウムアミドは数十回の使用に耐える。

試料表面の水分の測定：あらかじめ精ひょうし、デシケーター中に保存しておいた試料を、足が太くて長いロートをアダプターに使用してコックⅠからポート上に落とし、磁石を操作してポートを所定温度の電気炉内にそう入する。ポート上への試料そう入の操作は、30秒間以内にすませば、大気中の水蒸気の影響は認められなかった。つぎに空試験のときと同じ操作で、5分間ごとに電解液に吸収されたアンモニアを定量する。20～30分間後に、試料を入れたポートを炉の加熱部から一たんコックⅠの付近まで引き出し、電解時間を測定したのちふたたびポートを高温部へそう入して加熱し、水の放出が完全かどうかを確かめるとよい。電解時間が空試験のときと一致したところで実験を終了する。

水素の定量：金属中の水素は、Fig.1の電気炉9とコックⅡとの間に、酸化銅をつめた反応管を入れて、これを電気炉で600℃に加熱して水素を水に酸化すれば定量できる。定量の操作はさきの水分の定量のときと同じである。

III. 実験結果と考察

1. ステンレス鋼試料の分析

はじめに水素含有量の変化が少ないといわれるステンレス鋼試料 (20.0% Cr, 10.5% Ni) について検討した。またこの場合には II.2. の最後にのべたように水素抽出炉の次に酸化銅をつめた電気炉を入れてある水素定量用装置を利用し、最初に試料を抽出炉の入口近くのところで100°～120℃に加熱してまず表面の水分だけを放出させて定量し、次に試料を1100℃に加熱して、発生した水素を定量する方法によって、表面の水と試料内部の水素の分別定量を行なった。その結果は Table 1 に示した。

Table 1 Fractional determination of the hydrogen in a stainless steel and the water on its surface (Sample : 10.5% Ni, 20.0% Cr)

Surface treatment	No. of determinations	Water on the surface ^(a) ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Hydrogen in the sample ^(b) (ppm)	Total hydrogen	
				(ppm)	δ
Filing {	4 ^(c)	0.55	3.86	3.94	0.15
	5 ^(c)	0.71	3.81	3.93	0.09
Emery paper { No.320	2	0.52	3.84	3.92	0.06
	No.1000	2	3.66	3.73	0.09
Buff with Cr ₂ O ₃	3	0.40	3.62	3.68	0.13
Electropolishing	5	0.30	3.84	3.89	0.11

(a) : The water was extracted by heating the sample at 100°～120℃, and the results were calculated from the apparent surface area

(b) : The sample was heated at 1100℃ after the determination of the water

(c) : Analyzed by different analysts

Table 1の結果から明らかなように、試料表面の平滑度が増すにつれて吸着している水分は減少している。しかしその量はもともと少ないものであり、また減少の程度もわずかであるから、これら吸着水が水素の定量結果に与える影響は、きわめてわずかである。さきに神森らが、酸素を分析して本研究と同様の検討をしたときに⁽¹⁾、多くの鋼試料においてはヤスリ仕上げのときも電解研磨などの仕上げを行なっても、あまり差がなかったという結果を得ているが、Table 1の結果はそれを裏書きしたものといえよう。

以上の実験結果における多少の問題点として、試料を最初に約100℃に加熱したとき、表面の水分とともに内部の水素も幾分抽出されるおそれがあることと、もう一つは表面に酸化皮膜が生成しているとき、それと結合した水が100℃程度では完全に抽出されないのではないかという点が考えられる。それでこれらのことを確かめるために、装置を本来の Fig.1 のとおりにして、水素は定量されないようにし、試料をより高温 (400° および 800℃) に加熱して、発生した水分だけを定量した結果を Table 2 に示した。

Table 2 Determination of the water on the surfaces of the stainless steel

Surface treatment	Heating temperature (°C)	No. of determinations	Water on the surface ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	δ
Filing {	800	5	0.80	0.09
	400	5	0.57	0.21
Electropolishing	400	4	0.25	0.05

この表の実験結果は、Table 1 のそれぞれ同じ仕上げをしたものについて得たと比較して、あまり差があるとはいえない。したがって上述のような問題点は、ステンレス鋼試料においては、ほとんど考慮しなくてもよいと思われる。

試料加熱温度をより高く、800℃にしたときは、やや高値を得ているが、これは試料中の酸素と水素とが反応して、水として放出されたためではないかとも考えられる。しかしその差はわずかであり、明確な結論を出すことはで

きなかった。

いずれにせよステンレス鋼試料の表面吸着水は、 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ をこえることはなく、しかも水素に換算すればさらにその $1/9$ になるから、とくに手数をかけて試料表面を研摩する操作は、一般には必要ないとしてよいであろう。

2. 炭素鋼試料表面の水の定量

次に炭素鋼を試料として、Table 2 のときと同様の方法で表面の水分を定量した。その結果を Table 3 に示す。

Table 3 Determination of the water on the filed surface of a carbon steel
(Sample ; C : 0.07%, Si : 0.01%, Mn : 0.52%)

Heating temperature (°C)	Water found ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	Mean ^(a)	σ
800	0.53	0.16
400	0.41	0.03

(a) : Mean value of 4 determinations

この結果から明らかなように、炭素鋼においてもその表面の吸着水はステンレス鋼の場合と大差はなかった。また抽出温度を高くした場合にも同様にやや高値を与える傾向がみられた。

いずれにせよ Table 1~3 に示した実験結果は、さきに報告した⁽⁴⁾板状分銅の表面吸着水の測定結果と同程度の値であり、金属表面の吸着水の量は、多くの場合この程度と考えてよいように思われる。

なお実験結果は省略するが、炭素鋼の表面を電解研摩した場合には、研摩後の水洗や乾燥等の処理中にさびが発生して、異常な高値を与えることがしばしばあった。したがって古谷⁽⁶⁾のようにとくに高純度試料を扱う場合はともかく、一般のさびやすい試料においては、電解研摩などの方法によらず、たんにヤスリで仕上げる程度にしておいたほうが、かえって安全であるといえる。

3. 金属ベリリウム中の水素および水の定量

金属ベリリウムに含まれている水素の定量例はあまり見当たらないので、これについて検討した。すなわち Fig.1 の装置において、試料加熱炉とナトリウムアミドを入れた U 字管との間に酸化銅反応管 (電気炉で 600°C に加熱) を入れ、試料の加熱により発生した水素を水にかえたのち、本法で定量した。また Fig.1 の装置をそのまま用いて、金属ベリリウムを 100°C ないし 800°C に加熱したときに発生する水分を定量した。それらの結果を Table 4 に示す。

このようにベリリウム中 (またはその表面) には、他の金属に比較して、多量の水分が存在しており、しかもそれは多少の加熱によって比較的容易に放出されるようである。ここで使用した試料は、棒状の材料から切りとったのちアセトンで洗浄したものである。また試料をさらに高温に加

Table 4 Determination of the hydrogen and the water in a beryllium metal

Heating temp. (°C)	No. of determinations	Water found (ppm)	Total hydrogen found (ppm)
1100	5	—	4.83
100	3	9.4	—
200	2	15.8	—
400	1	20.1	—
800	2	23.3	—

熱すれば、水素の定量結果もより大きくなるかも知れないが、装置のつごうでこれ以上の検討は行なわなかった。

いずれにしても金属ベリリウム中またはその表面には、他の金属の表面に吸着されている水分に比較して、異常に多くの水分が存在していると考えられる。

4. 加熱したガラスが放出する水分の定量

真空装置等を使用するガラスは、なるべく高級なものかあるいは石英ガラスなどがよく用いられる。このようなガラスを用いた場合に、実際にどの程度の水が放出されるのかを測定した。すなわち試料は種々のガラス管を約 1 cm の長さに切り、クロム硫酸中に一時間浸せきしたのち水洗した。これをさらに 110°C で約 3 時間加熱乾燥してから、室温 ($20^\circ\sim 25^\circ\text{C}$) に保った臭化ナトリウムなどの溶液を入れたデンケーター中に、24 時間保存したものをを用いた。試料加熱温度は 300°C としたが、この温度でガラス中の結合水が全部放出されるとは考えられない。しかし実際にガラス管等を各種装置に用いたときは、この程度の温度以上に加熱する場合は比較的少ないことと、比較のために一定温度をとる必要があったためにこの温度を採用した。

実験結果は Table 5 に示したとおりで、並ガラスはこの

Table 5 Determination of the water evolved from various glasses by heating at 300°C

Kind of glass	Relative humidity* (%)	Water found ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Quartz	53	0.03
	68	0.05
Hard glass	53	0.16
	68	0.19
Pyrex	53	0.20
	68	0.24
Soft glass	53	4.1
	68	7.1
Vycor glass	58	0.27
Heatron T**	58	0.30
Heatron W**	58	0.23

* Approximate values

** Produced by Fuji Film Co.

(6) 古谷, 菊地, 鎌田: 分析化学, 17(1968), 770.

程度の温度で $4\sim 7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の水分を放出するのに対して、JIS 1 級程度の硬質ガラスやバイレックスガラスの水分放出量はそれよりも一桁少なく、石英ガラスはさらに一桁少なく、従来の文献値ともかなりよく合った結果を得た⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

ガラス中の水分は、表面吸着水として存在するよりも、むしろ結合水として存在している場合が多いようである

(7) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell : *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd. Ed., p.144, Macmillan-Maruzen (1964) .

(8) K. R. Lange : *J. Colloid Sci.*, **20** (1965), 231.

が、Table 5 の実験結果から見て、この程度の温度ではバイレックスガラス級の硬質ガラスからは、ほとんど表面の吸着水程度の水が放出されるにすぎない。したがって電気炉で加熱される部分は石英ガラスを用い、常温付近で使用する部分はバイレックスガラス製とした Fig.1 の装置の構成は、一応妥当なものといえよう。

もちろんこの実験では加熱温度が低いため、ガラス中の結合水などがすべて定量できたものとはいえない。しかしこれらの結果は実際に各種の装置等を組み立てるような場合に、有用な知見を与えるものと考え