

フェニールフルオロンによる鉄鋼中のスズの吸光光度定量法

Photometric Determination of Tin in Steel with Phenylfluoron

高 堂 千 代 吉* 長 野 則 満*

Chiyokichi Kōdō

Norimitsu Nagano

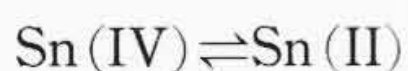
内 容 梗 概

鉄鋼中に 0.00 n ~ 0.0 n % 含まれている微量のスズの定量法について研究した。すなわちフェニールフルオロンによるスズの発色条件を検討し、特に特殊鋼に適用するため、硫化水素分離、二酸化マンガンの共沈分離および水酸化第二鉄による共沈分離などを行った。またこの方法はフェロタンングステンのような合金鉄の分析にも用いることができた。

1. 緒 言

鉄鋼中に 0.0 n % 程度含まれているスズは、ヒ素、イオウ、リンなどとともに鉄鋼の性質に大きな影響を及ぼすといわれており、その定量範囲に対する要望も次第に高度のものになってきた。

微量スズの分析には主としてカコテリン吸光光度法およびヨウ素容量法⁽¹⁾が行われているが、ともに



の酸化還元反応によるものであるため、妨害元素も多く、還元剤の選定、還元条件など問題点も多い。著者らは酸化還元反応によらないスズの分析法としてフェニールフルオロンによる方法を研究した。

フェニールフルオロンを微量スズの分析に使用することについては石橋氏ら⁽²⁾の報告があるが、著者らはこの方法を二酸化マンガンの共沈分離法と組み合わせて鉄鋼中の微量スズに応用し、好結果を得た。

2. 器具および試薬

分光光電光度計：日立 E P U-2 A 形

光 電 光 度 計：日立 E P O-B 形

pH メーター：島津ガラス電極 G U-3 形

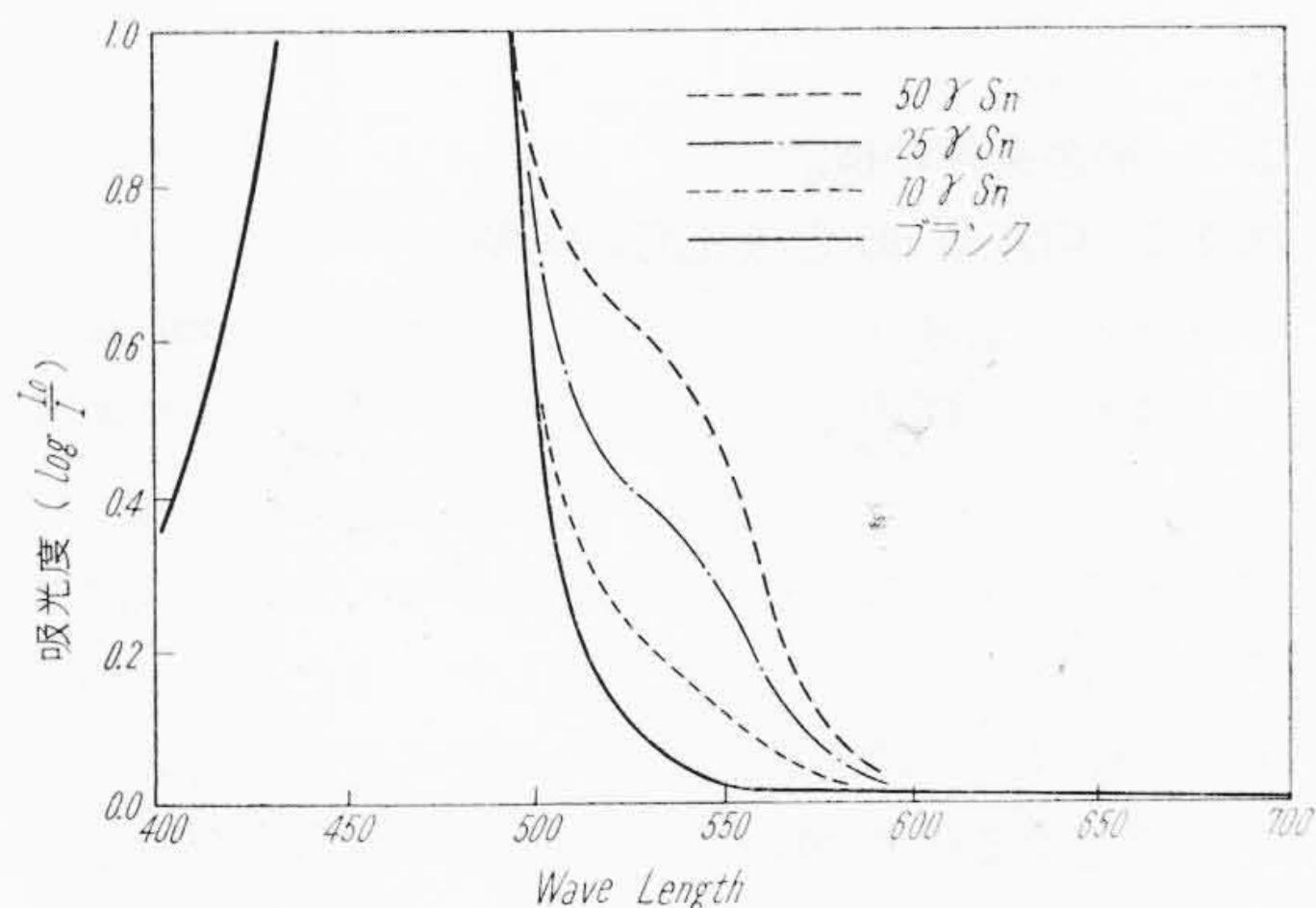
スズ標準溶液 (5 μ /ml)：金属スズ 0.5 g を濃硫酸 50 ml に加熱溶解し、水 50 ml で注意しながらうすめる。室温まで冷却後硫酸 (1+1) で 500 ml にし、この 25 ml を取り硫酸 (1+1) で 500 ml とする。さらにこの 50 ml を分取して硫酸 (1+1) 50 ml を加え、水で 500 ml にうすめてスズ標準溶液とする。この標準溶液は 100 ml 中に硫酸 (1+1) 20 ml が含まれている。

ブランク用硫酸：硫酸 (1+1) 20 ml を水で 100 ml にした。

フェニールフルオロン溶液：フェニールフルオロン (9-Phenyl-2, 3, 7-trioxy-6-fluoron) 0.075 g を硫酸 1 ml に溶解し、エチルアルコールで 500 ml にした。

アラビヤゴム溶液：粉末アラビヤゴム 1 g を熱湯 100

* 日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所



第 1 図 吸収スペクトルカーブ

ml に溶解し、冷却後脱脂綿でろかする。

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝溶液：水酸化ナトリウム 120 g を水に溶解し、水冷しながら酢酸 360 ml を加え、水で 1 l にうすめる。この緩衝溶液の pH は 5.0 である。

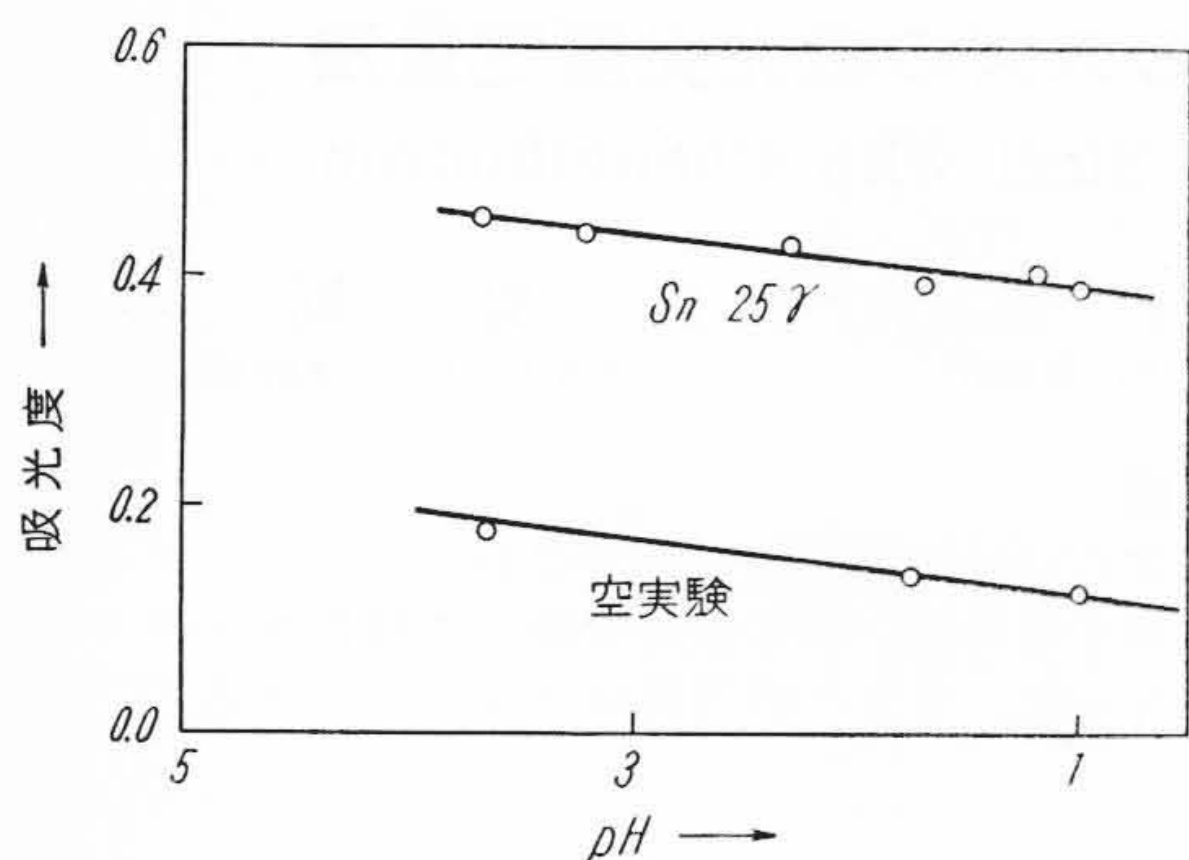
10% 酒石酸溶液

3. 実 験

3.1 吸収スペクトルの選定

50 ml メスフラスコにスズ標準溶液 2, 5, 10 ml を取り、ブランク用硫酸にて液量を 10 ml にしたのち、緩衝溶液 10 ml, アラビヤゴム溶液 2 ml, 酒石酸溶液 1 ml およびフェニールフルオロン溶液 5 ml を順次加え、よく振りまぜてから湯浴中で 50°C に 5 分間加温する。これを水冷して塩酸 (1+10) で標線までうすめ、400 mμ から 700 mμ までの吸収スペクトルを測定した。その結果を第 1 図に図示する。

スズ—フェニールフルオロンの吸収は 510 ~ 540 mμ であり、添加したスズの量にしたがって吸光度も変化していることが認められる。したがって著者らは分光光電光度計による場合は 530 mμ, 光電光度計による場合は主波長 500 mμ の S 50 緑色フィルタを使用することにした。



第2図 溶液の pH と吸光度の関係

3.2 発色条件の検討

3.2.1 溶液の pH と吸光度の関係

スズ標準溶液 5 ml にブランク用硫酸 0~5 ml および水を加え、緩衝溶液、酒石酸溶液、アラビヤゴム溶液およびフェニールフルオロン溶液を加え、吸収スペクトルを測定した時と同様に発色させて光電光度計 S 50 フィルタによる吸光度を測定した。またスズを加えないで酸濃度だけを同じようにかえて空実験をおこない、発色する前の pH および発色後の吸光度を測定して、吸光度と pH の関係を検討した。その結果を第2図に示す。

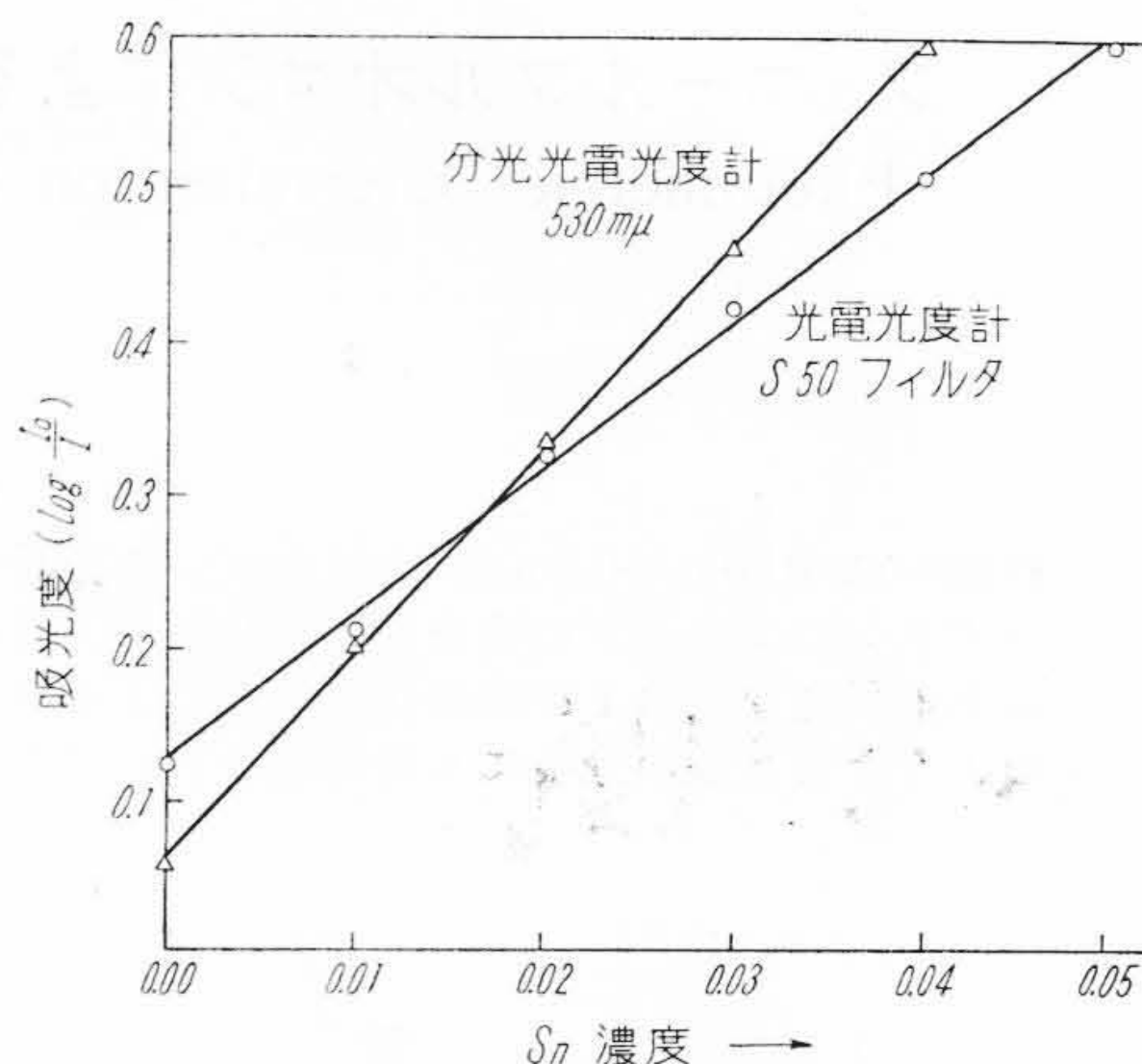
この結果によると、スズ-フェニールフルオロンの吸光度は pH の影響を受け、pH が高くなるほど吸光度も大きくなっているが、スズを加えないで発色させた空実験値も同様な傾向を示しているため、その吸光度の示差はほとんどかわらない。したがって著者らは空実験値が小さく、操作が比較的楽な pH 1 の点をとることにした。すなわちこの点では試料 1 g を処理してスズを分離したのち、硫酸(1+1) 20 ml を加え、水で 100 ml とし、これよりピペットで 10 ml を分取した場合と同様になるからである。

3.2.2 緩衝溶液添加量の影響

緩衝溶液として添加する酢酸-酢酸ナトリウム溶液の添加量の影響について検討するために、緩衝溶液 2~14 ml を加えた場合について、1 規定硫酸および水酸化ナトリウムを用いて pH を一定にしたのち発色させたが、6 ml 以上ではほとんど影響はなく、一定の吸光度を示した。よって著者らはピペットで添加するのに都合のよい 10 ml を用いることにした。

3.2.3 発色試薬添加量の影響

発色試薬フェニールフルオロンの添加量の影響について検討するために、フェニールフルオロン溶液の添加量を 1~10 ml とした場合についてそれぞれ発色させた。その結果添加量とともに吸光度は増加するが、



第3図 スズ検量線

3~6 ml の範囲ではほぼ一定であった。したがって著者らは 5 ml をビュレットから加えることにした。

3.2.4 酒石酸およびアラビヤゴム添加量の影響

スズの溶存状態の安定剤として酒石酸の添加が効果がある。この量が多くなると吸光度が減少する。10% 酒石酸添加量 0~5 ml の場合について検討したが、まったく加えない場合は退色がはやく、酒石酸の量がふえるにしたがって同一スズ濃度で吸光度は減少した。よって著者らはビュレットより 1 ml を添加することにした。またアラビヤゴム溶液は試薬および呈色体の沈澱をふせぐために添加するが、2 ml 以上ではほとんど影響がなかった。

3.2.5 その他の条件

フェニールフルオロンを加え、加温、冷却したのち全容を標線までうすめるとき水を用いると呈色体がゲル状になって沈澱するので、塩酸を用いなければならない。塩酸濃度 0.8 規定以下では沈澱が生成して吸光度が増大し、1.5 規定以上では吸光度が減少する。

また加温時間は 50°C 10 分間で完全に発色し、それ以上ではほとんど変化しない。

3.2.6 発色後の時間の影響

呈色の安定時間は約 10 分間であって、以後放置しておくともやや退色する。

3.3 検量線の作製

以上検討した条件にしたがって検量線を作製した。すなわちスズ標準溶液 0~10 ml を 50 ml メスフラスコに取り、ブランク用硫酸を加えて酸濃度を調整し、緩衝溶液 10 ml、酒石酸溶液 1 ml、アラビヤゴム溶液 2 ml およびフェニールフルオロン溶液 5 ml を順次よく振りまぜて加え、湯浴中で 50°C に約 10 分間加温後水冷する。これを塩酸(1+10)で標線までうすめて光電光度計により S 50 フィルタでの吸光度を、また分光光度計では

第1表 共存元素の影響

元 素	添 加 量 (mg)	Sn 添加量 (mg)	吸 光 度 (S50フィル タ)	Sn 検出量 (mg)
Fe	10	0.03	0.425	0.031
	100	0.03	0.491	0.038
Cr	5	0.03	0.462	0.035
	10	0.03	0.530	0.042
Ni	5	0.03	0.405	0.029
	10	0.03	0.443	0.033
Co	1	0.03	0.443	0.033
Mn	5	0.03	0.396	0.028
	10	0.03	0.426	0.031
Mo	0.05	0.03	0.521	0.041
	0.1	0.03		0.055
Ti	0.05	0.03	0.501	0.039
	0.1	0.03		0.063
V	0.05	0.03	0.434	0.032
	0.1	0.03	0.482	0.037
Cu	0.5	0.03	0.426	0.031
—	—	0.03	0.415	0.030

530 m μ における吸光度を測定し測定をそれぞれ3回繰り返し、その平均値を求めた。スズ濃度との関係を第3図に示す。

実験の範囲で Beer の法則に一致する。

3.4 共存元素の影響および分離法の検討

3.4.1 共存元素

鉄鋼中に含まれている各種金属イオンをスズ標準溶液とともに添加してその影響について検討した。その結果を第1表に示す。

この結果によるとモリブデン、チタン、バナジウムが微量でも著しく影響し、鉄、ニッケル、クロムも多量共存すると影響する。一方マンガンは多量共存してもさしつかえない。

3.4.2 分離法の検討

第1表に示されているように、マンガンはかなり共存しても影響が少ないので、過マンガン酸カリウムによる二酸化マンガン分離法が適用できる。これをたしかめるために次の実験をおこなった。すなわちスズ標準溶液 0~100 ml を 300 ml ビーカーに取り、硝酸 (1+1) 20 ml, 10% 硫酸マンガン溶液 5 ml を加え、水で全容を 150 ml として煮沸する。これに約1規定過マンガン酸カリウム溶液 3.5 ml を滴下して二酸化マンガン沈澱を生成させ、ろかし湯で洗浄する。沈澱を硫酸 (1+1) 20ml, 3% 過酸化水素水 10 ml に溶解し、洗浄液とあわせ、約 50 ml に濃縮する。冷却後 100 ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめ、その 10 ml をピペットで取りこれをフェニールフルオロンで発色して S50フィルタで吸光度を測定した。そ

第2表 二酸化マンガン共沈分離法におけるマンガンの影響

Sn 添 加 量		吸 光 度 S50フィルタ	Sn 検 出 量 mg
ml	mg		
0	0	0.062	Tr.
20	0.1	0.200	0.10
40	0.2	0.331	0.22
60	0.3	0.431	0.31
100	0.5	0.590	0.48

の結果を第2表に示す。

次にモリブデン、チタン、バナジウムの妨害元素の分離状態について以下に述べる方法で検討した。すなわちモリブデン、チタン、バナジウムのおおの 0.1 mg/ml の溶液を作り、スズ含有量のわかった炭素鋼にそれぞれ 0~100 ml を添加したものについて次の分離法を適用したのち、フェニールフルオロンで発色し、S50フィルタで吸光度を測定して検量線よりスズ回収率を求めた。

- (A) MnO₂ 分離 1 回を行った場合
- (B) MnO₂ 分離 2 回を行った場合
- (C) MnO₂ 分離 2 回後、Fe(OH)₃ 分離 1 回、MnO₂ 分離 1 回の場合
- (D) MnO₂ 分離 2 回後、Fe(OH)₃ 分離 2 回、MnO₂ 分離 1 回の場合
- (E) H₂S 分離後 Fe(OH)₃ 分離 1 回、MnO₂ 分離 1 回の場合
- (F) H₂S 分離後 Fe(OH)₃ 分離 2 回、MnO₂ 分離 2 回の場合

それぞれの場合についての結果を第3表に示す。

この結果によると、チタン、バナジウム、モリブデンをほとんど含まない試料の場合は(B)の方法によってもよいが、普通の場合(C)または(D)の方法によらなければならない。またチタン 0.1% 以上、バナジウム 0.5% 以上のものは(E)の方法によって硫化水素分離を行わなければならない。さらにモリブデン 0.05% 以上が共存する場合は(F)の方法がよい。

4. 実試料への応用

4.1 分 析 法

4.1.1 チタン、バナジウムを含まない試料

試料 1 g を硝酸 (1+1) 20 ml または王水 20 ml に溶解し、過塩素酸 10 ml を加えて引きつづき加熱して過塩素酸の白煙をはげしく発生させてクロムを酸化し、塩類が析出しはじめたら放冷する。この中に水 100 ml を加えて塩類を溶解し、10% 硫酸マンガン 5 ml を添加し煮沸させながら約1規定の過マンガン酸カリウム溶液 4 ml を滴下して二酸化マンガン沈澱を生成させ

第3表 妨害元素と分離法

妨害元素		Sn 分析値 (%)					
元素名	分析法 添加量 (%)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
—	—	0.032	0.030	0.030	0.028	0.029	0.030
モリブデン	0.01	0.068	0.065	0.033	0.028		
	0.05				0.030		
	0.10				0.031		
	0.30				0.029		
	1.00				0.030	0.032	0.029
チタン	0.01	0.035	0.031	0.033	0.032	0.029	0.030
	0.05		0.030				
	0.10		0.035			0.030	0.029
	0.30						0.032
	1.00						0.030
バナジウム	0.05	0.031	0.031	0.032	0.030	0.029	0.030
	0.10	0.032	0.030				
	0.30	0.034	0.029				
	0.50	0.039	0.035			0.030	0.030
	1.00					0.028	

注: Sn 標準値 0.030%

る。これをろか温湯で洗浄し、沈澱はもとのビーカーに洗い込み、ろ紙上の沈澱は熱硝酸(1+1)15 ml と3%過酸化水素水10 ml にて溶解し、温湯で十分洗浄する。ろ液、洗液はもとのビーカーに集め、煮沸して過酸化水素を分解したのち、水を加えて100 ml とし、煮沸させながら過マンガン酸カリウム溶液 3.5 ml を滴下して二酸化マンガンの沈澱を生じさせる。ろか洗浄後、硝酸と過酸化水素水に溶解し、煮沸して過酸化水素水を分解する。冷却後5%塩化第二鉄溶液 5 ml を加え、よくかきまぜながらアンモニア水で十分アルカリ性として水酸化第二鉄を沈澱させる。加温して沈澱を完成させ、ろかし温湯で洗浄後、ろ紙上の沈澱をビーカーに水で流し込み、少量の熱硝酸(1+1)で溶解し、ふたたびアンモニア水でアルカリ性にする。同様にろか洗浄して熱硝酸(1+1)15 ml に溶解する。このとき硝酸に溶解しない黒い残さが残ったら3%過酸化水素にて溶解する。水を加えて液量を100 ml とし、10%硫酸マンガン溶液 5 ml を加え煮沸させながら約1規定の過マンガン酸カリウム溶液 3.5 ml を滴下する。生成した二酸化マンガン沈澱はろかし温湯にて十分洗浄して硫酸(1+1)20 ml と3%過酸化水素水10 ml に溶解し、温湯で洗浄したのちろ液および洗液を50 ml に濃縮する。これを100 ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめてこの中よりピペットで10 ml を取って50 ml メスフラスコに入れる。これに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 10 ml, アラビアゴム溶液 2 ml, 酒石酸溶液 1 ml とフェニールフルオロン溶液を正確に 5 ml 加え、ふりまぜたのち50°Cの湯浴中で約10分間あ

第4表 分析例

試料	標準値 (%)	分析値 (%)			平均 (%)	標準偏差
炭素鋼 NBS51A	0.011	0.013	0.012		0.0125	—
炭素鋼 NBS170	0.019	0.022	0.023		0.0225	—
Cr-W-V 鋼 NBS50B	0.025	0.025	0.026	0.026	0.0252	0.00075
		0.024	0.025			
Cr-W-V 鋼	—	0.008	0.007	0.006	0.0072	0.00075
		0.008	0.007			
Sn 添加 Cr-W-V 鋼	0.035	0.035	0.035	0.034	0.0344	0.00049
		0.034	0.034			
FeW	—	0.015	0.016		0.0155	

たため、水冷して塩酸(1+10)で標線までうすめる。

5分後に光電光度計 S50 フィルタまたは分光光電光度計 530 m μ で吸光度を測定して検量線よりスズの量を求める。

4.1.2 チタン、バナジウム (チタン 0.1%, バナジウム 0.5% 以上) およびタングステンを含む試料

試料 1 g を 500 ml 三角フラスコに取り、塩酸(1+1)20 ml に溶解し、硝酸で酸化後硫酸(1+1)20 ml を加えて加熱し硫酸白煙をたたしめる。冷却後水 100 ml で塩類を溶解し、酒石酸 5 g を加えアンモニア水でアルカリ性にする。硫酸(1+1)でふたたび酸性にしその 20 ml を過剰に加えこれに硫化水素ガスを30分間はげしく通じる。生じた硫化物の沈澱はろかし、水 500 ml につき硫酸(1+1)20 ml, 酒石酸 10 g を加え硫化水素で飽和した洗浄液で洗浄する。沈澱はろ紙とともに 200 ml ビーカーに移し、硫酸-硝酸で分解し、この中に5%塩化第二鉄溶液 5 ml を加え、アンモニア水でアルカリ性にして以下 4.1.1 と同様に水酸化第二鉄分離 2 回、二酸化マンガン分離 1 回を行い、フェニールフルオロンで発色させる。

4.1.3 その他の試料

この方法はフェロニッケル、フェロクロム、フェロタングステンなどの合金鉄にも適用できる。フェロニッケル、フェロクロムの場合は炭素鋼の場合と同様に操作すればよい。またフェロタングステンの場合はフッ化水素酸-硝酸-硫酸またはシュウ酸-過酸化水素-硫酸で分解したのち、タングステン鋼と同様に操作する。

4.2 分析例

以上の方法にしたがってアメリカ鉄鋼協会標準試料および日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所においてスズを添加して作製した試料そのほかの試料を分析して第4表の結果を得た。

5. 結 言

フェニールフルオロンによる鉄鋼中の微量スズ分析における発色条件，分離法などについて検討した。分離法としては硫化水素分離法，水酸化第二鉄共沈分離法および二酸化マンガ共沈分離法を組み合わせ，特殊鋼にも適用できた。

定量限界は0.001%で，0.025%のもので誤差±0.001%

5回測定の標準偏差は0.00075であった。

本研究にあたりご指導いただいた日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所長小柴博士に謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) JIS G1226-1958
- (2) 石橋，重松，山本，井上：分析化学，7，473 (1958)

日立製作所社員社外寄稿一覧

(その1)

(昭和34年5，6月受付分)

寄 稿 先	題 目	所 属	執 筆 者
日本資材管理者協会	技 術 革 新 と 資 材 管 理	トランジスタ研究所	宮 城 精 吉
関西電気協会	デ ィ ジ タ ル 制 御 の あ ら ま し	大阪営業所	岡 本 博
日本産業機械工業会	自 動 車 の 冷 房 装 置 に つ い て	本 社	服 部 尚 弘
鉄道電化協会	C C B, E C B, A B B.....	本 社	高 橋 英 一
技術出版社	日 立 全 低 圧 式 空 気 分 離 装 置	本 社	海老原 常 吉
外務省情報文化局	海 外 に 進 出 す る 日 立 製 作 所	本 社	村 上 博 一
電気試験所	家 庭 電 気 応 用	本 社	吉 山 喜 久 次
日本建設材料協会	空 気 調 和 に つ い て	本 社	岡 田 尚 弘
朝日新聞社	日 立 No. 21½ 数 値 制 御 堅 フ ラ イ ス 盤	本 社	服 部 英 一
日本事務能率協会	企 業 に お け る 実 施 例	本 社	小 島 永 満
照明学会	グ ロ ス タ ー タ に つ い て	日立ランプ	福 大 野 展 義
電気学会	Transfer Function of the Chopper Modulator	日立ランプ	高 沼 倉 俊 郎
電気学会	Method of the Low Speeded Recording of the High Speed Repetitive Wave Form	中央研究所	三 浦 武 雄
電気通信学会	非等方性を有する弾性振動体の電氣的等価回路	戸塚工場	橘 篤 志
電気通信学会	スピーカ回転対称磁気回路の計算法	戸塚工場	二 見 二 郎
電気通信学会	試作磁心マトリックス記憶装置について	中央研究所	高 田 昇 平
		中央研究所	大 西 淑 弘
		中央研究所	真 島 秀 泰
		中央研究所	安 藤 文 雄
		中央研究所	井 立 田 義 春
		中央研究所	島 田 正 三
テレビジョン学会	日立スザンナ“FY-350”14型テレビ受信機	横浜工場	福 間 英 夫
照明学会東大理学部内	電 気 ル ミ ネ セ ン ス の 応 用	横浜工場	大 波 康 男
日本物理学会	On Galvanomagnetic Effects in P-Type Crystals of PbTe	中央研究所	中 村 純 之 助
日本物理学会	Spectroscopic Measurements of the Hydrogen Plasma	中央研究所	生 源 寺 希 三 郎
応用物理学会	日立中央研究所における線形電子加速装置	中央研究所	山 本 学
高分子学会	高 分 子 の 酸 化 に よ る グ ラ フ ト 重 合	中央研究所	前 川 明 嗣
高分子学会	金 属 の 接 着	中央研究所	川 松 俊 治
高分子学会	高 分 子 絶 縁 材 料 の 現 況	本 社	福 村 勉 郎
日本分析化学会	鉄鋼ガス分析値の水銀リフト法試料導入による誤差	中央研究所	日 月 紋 次
日本分析化学会	金 属 中 微 量 ガ ス の 迅 速 定 量 装 置	中央研究所	関 道 治
日本分析化学会	金 属 中 ガ ス の 自 動 記 録 分 析 装 置	中央研究所	関 道 治
日本潤滑学会	かたいはめあいをされたころがり軸受軌道輪のクリープについて	亀有工場	今 井 正 也
総合生産技術研究所	生産工程に進出する工作オートメーションの実用性について	本 社	腰 山 己 代 治

(次頁へ続く)

(その2)

(昭和34年6月受付分)

— 100 —