

鉄鋼中セレンの分析法

—塩化第一スズ還元吸光度法—

An Analytical Method of Selenium in Steel Stannous

—Chloride Reduction-Colorimetric Method—

長野 則 満*

Norimitsu Nagano

内 容 梗 概

セレン快削鋼に添加される 0.01% のセレンの定量法について検討し、比較的簡単な方法をみい出した。すなわち試料を適当な酸に溶解したのち亜硫酸水素ナトリウムで還元してセレンを析出分離する。これを硝酸に溶解して硝酸—塩酸酸性中で塩化第一スズで還元し、生じたコロイド状セレンの吸光度を測定してセレンの量を求める。この方法によって 0.5~0.005% のセレンを定量することができる。

1. 緒 言

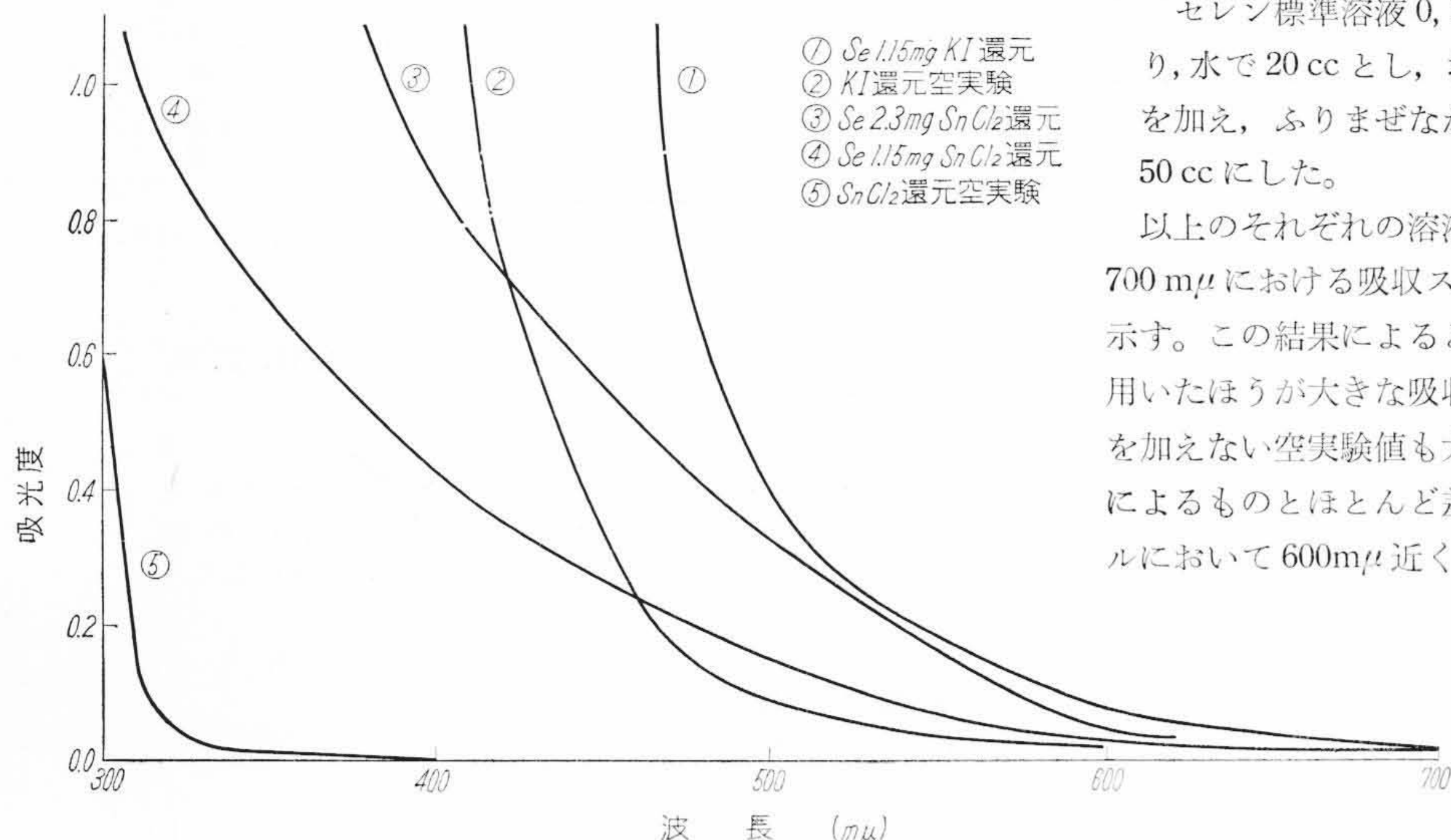
オーステナイト系の不銹鋼、高合金工具鋼など被切削性の悪い合金鋼に 0.5~0.05% のセレンを添加すると、その被切削性が改善され、硫黄や鉛を添加した場合のように機械的性質が低下しないことから、最近いわゆるセレン快削鋼が作成されている。しかし鋼中のセレン分析法は JIS には規格化されておらず、ASTM⁽¹⁾においてもニッケルクロム鋼のみについて述べられているだけで、タングステン鋼については述べられていない。

また ASTM の方法は亜硫酸還元、ヨウ素—チオ硫酸ナトリウム容量法であるため、かならずしも終点判別は明瞭でない。

一般のセレン分析法としては吸光光度法もおこなわれており、大別してセレンを含む溶液を適当な方法で還元して析出したコロイド状セレンの吸光度を測定する方法⁽²⁾と、発色剤によって発色したのち有機溶媒で抽出する方法⁽³⁾である。鉄鋼中のセレンの場合はその含有量範囲からコロイド状セレン吸光光度法で十分であるので、筆者は亜硫酸ガス還元のかわりに塩酸酸性溶液中で亜硫酸水素ナトリウムの結晶を用い、塩化第一スズ還元吸光度法によって鉄鋼中のセレンを定量し好結果を得た。またタングステン鋼の場合はリン酸を用いることによってその妨害を除去することができた。

2. 器具および試薬

分光光電光度計 日立 EPU-2A 形

第1図 KI と SnCl₂ による還元と吸収スペクトルの関係

セレン標準溶液 関東化学鹿印特級無水亜セレン酸をデシケータ中で乾燥し、その 1.63 g を水に溶解し、正確に 500 cc にした。よくふりまぜたのち、この 10 cc を取り、 $\frac{1}{10}$ 規定チオ硫酸ナトリウム標準溶液で標定し、その濃度 2.3 mg/cc を定めた。使用に際してはこの溶液を水で正確に 20 倍にうすめて 0.115 mg/cc とした。

10% 塩化第一スズ溶液 結晶塩化第一スズ 20 g を塩酸 20 cc に溶解したのち、水で 200 cc にうすめた。

1% アラビアゴム溶液 粉末アラビアゴム 1 g を熱湯 100 cc に溶解し、冷却後ろ過した。

3. 実験-1 発色法

3.1 還元剤と吸収スペクトルの関係および吸収スペクトルの選定

セレン溶液を還元してコロイド状セレンを生成させるためには、メタ亜硫酸塩、塩化第一スズ、次亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヨウ化カリウム、塩化第一水銀、ピロールなどがあるが、筆者の手にあるもののうち塩化第一スズとヨウ化カリウムについて検討した。

(1) 塩化第一スズの場合

セレン標準溶液 0, 10, 20 cc をそれぞれ 50 cc メスフラスコにとり、水で 20 cc とし、塩酸 (1+1) 20 cc, 1% アラビアゴム溶液 2 cc を加え、ふりまぜながら 10% 塩化第一スズ溶液 1 cc を加え水で 50 cc にした。

(2) ヨウ化カリウムの場合

セレン標準溶液 0, 10, 20 cc をそれぞれ 50 cc メスフラスコにとり、水で 20 cc とし、塩酸 (1+1) 10 cc, 1% アラビアゴム溶液 2 cc を加え、ふりまぜながら 10% ヨウ化カリウム溶液 5 cc を加え水で 50 cc にした。

以上のそれぞれの溶液の一部を 10 mm の吸収セルにとり、300—700 mμ における吸収スペクトルを測定した。その結果を第1図に示す。この結果によると、同量のセレンに対してヨウ化カリウムを用いたほうが大きな吸収を示すことが認められるが、同時にセレンを加えない空実験値も大きくなり、示差を考えた場合塩化第一スズによるものとほとんど差がない。したがって空実験の吸収スペクトルにおいて 600 mμ 近くまで吸収があらわれるヨウ化カリウムより、400 mμ 以上では吸収をあらわさない塩化第一スズのほうがすぐれている。

次にこの吸収スペクトルは普通の発色剤によるものと異なって、還元析出したセレンのアラビアゴムによる保護コロイドによるものであるため、明確な吸収は認められないので、分析に用いる波長は

* 日立金属工業株式会社安来工場

第1表 塩酸濃度と吸光度の関係

Se 量 mg	HCl (1+1) 添加量 c.c.	発色後の 時間	吸光度 $\log(100/T)$		
			20 min	60 min	24 h
1.15	0		0.062	0.077	
1.15	5		0.432	0.441	0.443
1.15	10		0.432	0.444	0.387
1.15	15		0.419	0.428	0.351
1.15	20		0.400	0.411	0.345
1.15	25		0.413	0.423	
1.15	30		0.410	0.416	

第2表 塩化第一スズ濃度と吸光度の関係

Se 量 mg	10% SnCl ₂ 添加量 c.c.	発色後の 時間	吸光度 $\log(100/T)$		
			20 min	60 min	24 h
1.15	1		0.409	0.424	0.425
1.15	2		0.420	0.434	0.426
1.15	3		0.431	0.439	0.412
1.15	4		0.432	0.440	0.462
1.15	5		0.439	0.444	0.424

任意のものをもって使用してよい。筆者は空実験による吸収がほとんどなくなる 400 m μ を使用することにした。

3.2 各種試薬添加量の発色に及ぼす影響

3.2.1 塩酸濃度の影響

セレン標準溶液 10 cc (Se 1.15 mg) に塩酸(1+1) 0~30 cc, 1%アラビヤゴム溶液 2 cc を加え, ふりまぜながら10%塩化第一スズ溶液 1 cc を加えて発色させ, 水で全容を 50 cc にして 400 m μ における吸収を測定した。その結果を第1表に示す。

3.2.2 塩化第一スズ添加量の影響

セレン標準溶液 10 cc (Se 1.15 mg) に塩酸(1+1) 10 cc, 1%アラビヤゴム溶液 2 cc を加え, ふりまぜながら10%塩化第一スズ溶液 1~5 cc を加えて発色させ, 水で全容を 50 cc にして 400 m μ における吸収を測定した。その結果を第2表に示す。

3.2.3 アラビヤゴム溶液添加量の影響

アラビヤゴム溶液を加えない場合は析出したセレンが無定形になって白濁してしまうが, 1%溶液 2 cc 以上では差がみられない。

3.3 発色における加温の効果

第1, 2表に示されているように, 塩化第一スズを加えてから吸収測定までの時間によって吸収の大きさが変化しており, 時間が長くなるほど吸収が大きくなっている。これは塩化第一スズによって還元されて単体セレンが析出する反応速度が常温ではおそいためであると考えられるので, 塩化第一スズを加えたのち加温してその効果を検討した。

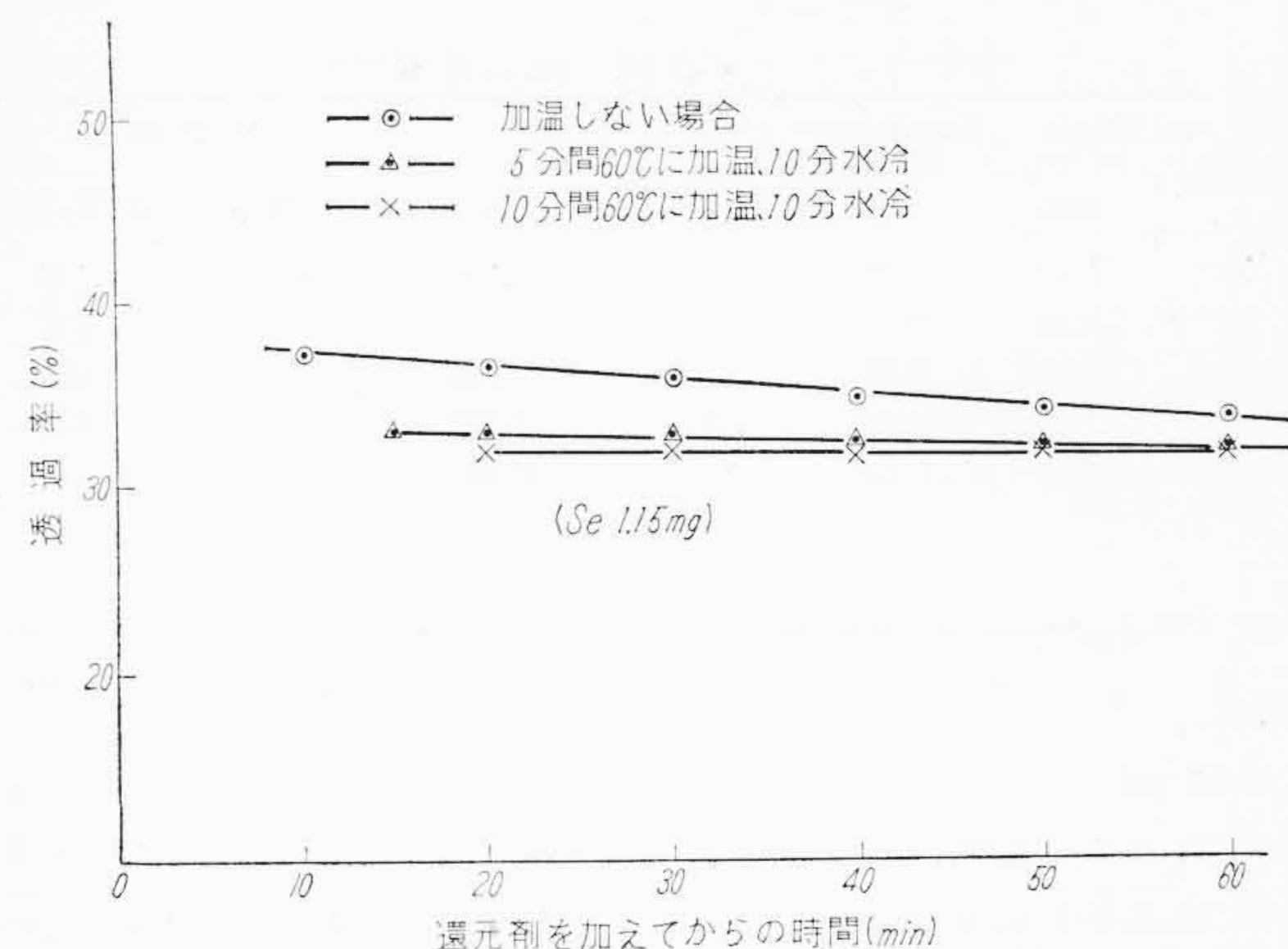
セレン標準溶液 10 cc (Se 1.15 mg) に塩酸(1+1) 10 cc, 1%アラビヤゴム溶液 5 cc を加え, よくふりまぜながら 10% 塩化第一スズ溶液を 5 cc 加えたのち水で全容を 50 cc とし, 60°C の湯浴中で 5~10 分間加温した。これを流水中で冷却したのち吸収を測定し, 加温しなかった場合と比較した。その結果を第2図に示す。

3.4 発色に及ぼす硝酸の影響

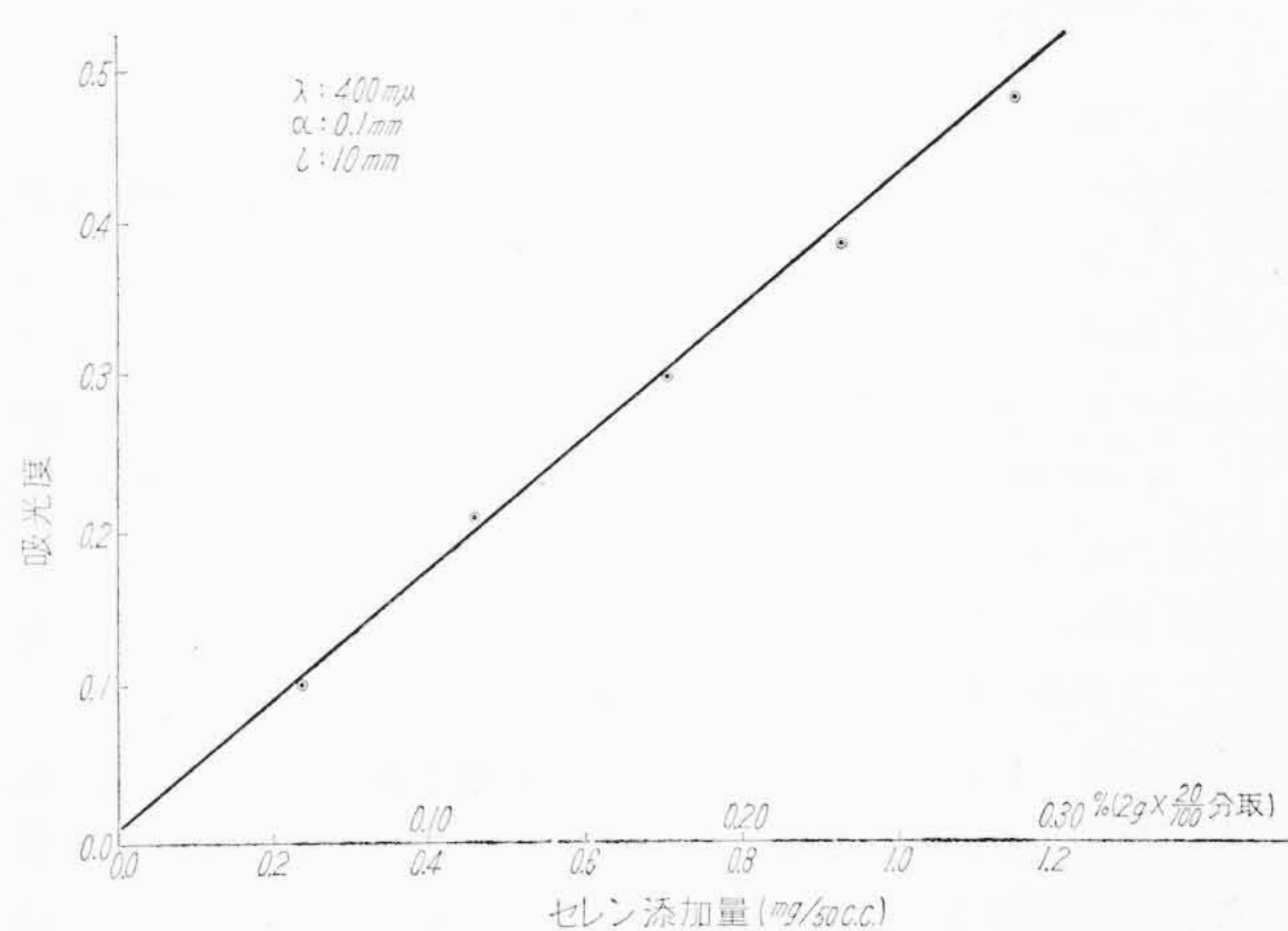
後述するように本法による鉄鋼中のセレン定量法は, セレンを単体セレンとして析出させて, 鉄, ニッケル, クロムなど大部分の元素から分離し, この単体セレンを硝酸に溶解して塩化第一スズで還元発色させるので, 発色液の中に硝酸も含まれていることになる。筆者の実験では前に述べた条件において, 塩酸と同時に硝酸を加えた場合吸光度が減少した。しかし硝酸を加えたのち尿素を加えてよくかきまぜれば硝酸 5 cc までは影響を及ぼさなかった。また加える尿素は10%溶液 5 cc で十分であった。

3.5 検量線の作成

以上の実験結果にしたがって検量線を作成することにした。鋼に



第2図 発色における加温の影響



第3図 セレン検量線

添加されるセレンは普通 0.3% 以下であるから, 試料 1 g を採取した場合セレンの量は 3 mg になる。一方塩化第一スズ還元法では 1.2 mg 以下でなければならないので, 試料の採取量を少なくするか, 分取しなければならない。筆者は取りあつかいと酸濃度調整の容易さから, 試料 2 g を処理し, 発色に際してその 1/5 を分取することにし, 検量線もこれに準じて作成した。

セレン標準溶液 10, 20, 30, 40, 50 cc をそれぞれ 300 cc ビーカーに取り, 温湯を加えて約 50 cc とし, 硝酸 20 cc を加え, 液温を約 50°C としたのち10%尿素溶液 10 cc を加えて激しくかきまぜる。水冷後 100 cc メスフラスコに洗い込み, 水で標線までうすめ, この中から 20 cc を分取して 50 cc メスフラスコに入れる。塩酸(1+1) 10 cc, 1%アラビヤゴム溶液 5 cc を加え, ふりまぜながら 10%塩化第一スズ溶液 5 cc を加え, 水で標線までうすめたのち60°Cの湯浴中で 10 分間加温後水冷し, 400 m μ における吸光度を測定した。その結果第3表および第3図に示すように実験の範囲において Beer の法則に一致する。

4. 実験-2 分離法

4.1 タングステンを含まない試料

セレン酸性溶液からほとんどの還元剤によって還元析出されるが, 亜硫酸はセレンを特異的に還元析出させる。筆者はこの亜硫酸を使用するかわりに, 塩酸酸性溶液で亜硫酸水素ナトリウムを用いて以下の実験を行った。

4.1.1 亜硫酸水素ナトリウム添加量および塩酸濃度

第4表に示すセレン標準試料のうち SUS7-Se 試料 2 g を 300 cc ビーカーに取り, 王水 30 cc に加熱溶解後, 過塩素酸 20 cc を加え

第 3 表 セレン濃度と吸光度の関係

Se の全添加量		分取液中の Se 量 mg	第 1 回		第 2 回	
標準溶液 c.c.	mg		透過率%	吸光度	透過率%	吸光度
10	1.15	0.23	78.4	0.106	78.3	0.106
20	2.30	0.46	63.2	0.199	63.5	0.197
30	3.45	0.69	51.3	0.290	51.0	0.292
40	4.60	0.92	40.5	0.393	41.4	0.383
50	5.75	1.15	33.1	0.480	33.8	0.471

第 4 表 標準試料

成分 試料	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	V	Co	Se
SUS7-Se	0.08	0.51	1.32	9.13	18.44		0.29			0.23 [*]
SKH3-Se 1	0.78	0.21	0.30		4.01	17.72	0.49	0.96	5.15	(0.15) ^{**}
SKH3-Se 2	0.74	0.22	0.29		4.11	17.86	0.51	0.97	4.90	(0.07) ^{**}

注：* A.S.T.M.規格 亜硫酸分離，ヨウ素容量法によった。

** 分析値でなく，試料作成の目標値である。

ほかの分析値は日立金属工業株式会社冶金研究所の分析によった。

て加熱し，過塩素酸の激しい白煙を発生させ残サなどを分解した。冷却後鉄塩などを水 50 cc に溶解し，塩酸 50 cc を加え，亜硫酸水素ナトリウム 2～10 g を加え，50～60°C の湯浴中で 2 時間加温したのち，還元析出した単体セレンをアスベストをつめたグーチルツボで吸引ろ過する。水で 10 回洗浄して沈でんをアスベストとともに 200 cc ビーカーに移し，熱濃硝酸 20 cc に溶解し，温湯 30 cc を加え，かきまぜながら 10% 尿素溶液 10 cc を加える。冷却後メスフラスコ中で正確に 100 cc にし，ヒダ付ろ紙でろ過してそのろ液から 20 cc を分取し，以下検量線の場合と同様に発色，吸収の測定をおこない，検量線よりセレンの量を求める。その結果第 5 表に示すように，亜硫酸水素ナトリウムの添加量を多くすると，セレン検出量は減少する。これは亜硫酸塩が過剰になると，塩酸濃度が減少するためと思われるので，次にこれについて検討した。

試料 2 g を前述のとおり処理し，還元する時の塩酸の濃度をかえた場合，亜硫酸塩添加後の塩酸濃度が 6 規定以下ではセレンの析出は不十分であり，塩酸濃度が十分高い場合は亜硫酸塩添加量はセレンの検出量に影響を及ぼさなかった。

4.1.2 亜硫酸水素ナトリウムの量と還元時間の関係

セレン入り標準試料 2 g を前述のとおり処理し，亜硫酸水素ナトリウムの添加量を 2, 5, 10 g にするとともに還元時間を 30 分～2 時間としてセレン検出量との関係を調べた。その結果を第 6 表に示す。

4.2 タングステンを含む試料

SKH 3 (JIS 規格 Cr-W-V-Co 高速度鋼) 試料 2 g を王水に溶解し，これにセレン標準溶液 10～40 cc を加えたものについて，不溶性タングステンをろ過した場合，フッ化水素酸または酒石酸などによってタングステンを陰べいした場合について検討したが，いずれも失敗した。

次にタングステンの陰べい剤としてリン酸の使用を試みた。すなわち試料 2 g を王水およびリン酸 5 cc に加熱溶解し，以下タングステンを含まない試料と同様に操作してセレンを定量する。この方法にしたがって SKH 3 試料にセレン標準溶液を加えた合成試料，および第 4 表に成分を示す標準試料のうち，特に日立金属工業株式会社冶金研究所においてセレンを添加して作成した SKH 3-Se 試料を分析した。その結果を第 7 表に示す。この結果によると，タングステンを含まない試料にくらべてややばらつきは大きい，満足すべき結果であるといえる。

5. 分 析 操 作

以上の実験結果から次に示す分析法を定めた。試料 2 g を硝酸ま

第 5 表 亜硫酸水素ナトリウムの量による検出 Se 量の変化

NaHSO ₃ 添 加 量 g	Se 検 出 量 %		
	合成試料 Se 0.115%	合成試料 Se 0.23%	SUS7-Se 標準試料 0.23%
2	0.115	0.222	0.224
4	0.100	0.219	0.222
6	0.079	0.210	0.218
8	0.055	0.188	0.206
10	0.056	0.184	0.200

第 6 表 亜硫酸水素ナトリウムの量と還元時間の関係

NaHSO ₃ 添加量 g	Se 検 出 量 %			
	30 min	60 min	90 min	120 min
2	0.155	0.205	0.231	0.233
5	0.185	0.225	0.228	
10	0.212	0.230		

注：試料標準値 0.23%

第 7 表 リン酸溶解法によるタングステン鋼中のセレン分析値

	標準溶液添加量 c.c.	Se %	Se 分析値 %
合 成 試 料	10	0.058	0.055
	20	0.115	0.121
	30	0.173	0.170
	30	0.173	0.169
	40	0.230	0.231
標 準 試 料	SKH3-Se 1		0.185
	SKH3-Se 2		0.091

たは王水に加熱溶解し，過塩素酸 20 cc を加えて加熱を続け，過塩素酸の白煙をたたせて残サなどを分解するとともにクロムを重クロム酸に酸化する。タングステンを含む試料は王水とともにリン酸 5 cc を加え，以下同様に処理する。冷却後析出した塩類を水 20～40 cc に溶解し，塩酸 80 cc を加え，この中に亜硫酸水素ナトリウム 2～5 g を加えて 60°C の湯浴中で 2 時間加温する。析出したセレンをアスベストをつめたグーチルツボで吸引ろ過し，水で数回洗浄したのちアスベストとともに 200 cc ビーカーに移して熱濃硝酸 20 cc を溶解する。温湯 30 cc でうすめ，よくかきまぜながら 10% 尿素溶液 10 cc を加え，冷却後メスフラスコ中で 100 cc にし，これをヒダ付ろ紙でろ過する。ピペットでろ液から 20 cc を分取して 50 cc メスフラスコに入れ，塩酸 (1+1) 10 cc，1% アラビアゴム溶液 5 cc，10% 塩化第一スズ溶液 5 cc を加え，水で 50 cc にしてよくふりまぜる。メスフラスコを 50～60°C の湯浴中で約 10 分間加温し，水冷したのち溶液の一部を 10 mm 吸収セルにとり，400 mμ における吸光度を測定して検量線よりセレンの量を求める。

6. 結 言

亜硫酸水素ナトリウム還元分離，塩化第一スズ還元吸光度法による鉄鋼中のセレンの分析法について検討した。亜硫酸塩による還元析出，グーチルツボによる吸引口過にまだかなり時間を要するのがやや難点である。

フエロセレンのように含有量が多い場合は重量法によればよく，また含有量が非常に少ない場合は現在必要性がないのでふれなかった。

終りにいろいろご指導いただいた日立金属工業株式会社冶金研究所長小柴博士に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) A. S. T. M., Methods of Chemical Analysis of Metals, E 30-56 p. 93 (1956)
- (2) Snell and Snell, Colorimetric Methods of Analysis, Vol. 2 p. 776 (1958)
- (3) 稲荷田：日化 80, 273 (1959)