

## 高純度アルミニウムの一迅速分析法

小林 武\*

## A Rapid Analysis of High Purity Aluminium

By Takeshi Kobayashi  
Taga Works, Hitachi, Ltd.

## Abstract

Rapid but sufficiently accurate method for analysing impurities contained in high purity aluminium such as silicon, iron and copper has long been looked for ; the writer studied this problem and obtained satisfactory results recently.

Silicon may be determined either by gravimetric or colorimetric procedure. The former, given by J.E.S., is quite accurate but unsuitable for daily, treatment of numerous samples as it requires a long time.

Iron may be determined by volumetric method, and copper by electrolytic method, as shown by J.E.S.

The, molybdisilicic acid method is generally used for determination of silicon in aluminium alloys. But similar method with slight modifications is developed by the for the same purpose with expected results and a few advantages ; for iron, sulfa-salicylic acid procedure was successfully applied.

Copper is determined by direct electrolytic procedure, for which two hours are necessary, and the same results can be proved with silicon and iron.

## [ I ] 緒 言

アルミニウム地金中でその純度 99.9% 以上の高純度品の不純物は珪素 0.05% 以下、鉄 0.05% 以下、銅 0.03% 以下であつて、分析はいつれの方法でも不純物を定量し、その和を 100 より差引き純度とすることは、周知であり、従来は JES 法<sup>(1)</sup>によるのが多い。これによれば定量値は正確であるが操作の繁雑と約 2 日の長時間とを要するため、多くの試料を消化するところでは是非共迅速法を用いねばならない。

迅速法にはいろいろあるが珪素、鉄は比色法、銅は直接電解法<sup>(6)</sup>によるのがよいと思う。所がこれらの方法はいつれも二三検討しなければならない所がある。例えば珪素を珪モリブデン酸として呈色させ、ピクリン酸溶液と比色する場合に、ピクリン酸の珪素相当量が第 1 表に示す如く発表者<sup>(2)</sup>によつて相違している。これは恐らく呈色させる時の検液の酸の種類、酸の濃度、呈色に要す

第 1 表 発表者によつて異なるピクリン酸の Si 相当量

Table 1. Silicon Equivalentents of Picric Acid, Differential by Several Researches

発表者名	ピクリン酸 1 mg に換算した Si 相当量 (mg)
Dienert	0.59
Tharger	0.58
King	0.91
成 井	0.73
高 野	0.65

る時間等に影響されると想像されるから、これを確め一定とする必要がある。

鉄は比色法として発表<sup>(3)(4)(5)</sup>されているものの内で、比較的に入手容易なスルフォサリチル酸法を用いたがこの場合、検液の pH, 呈色試薬量及び呈色に要する時間等によりその値が著しく相違するといわれているから、

\* 日立製作所多賀工場

これらの条件を出来るだけ一定とする必要がある。又銅についてはアルミ合金における直接電解法があるが、これをそのまま地金類に適用出来るかどうかは検討しなければならない。

上記二、三の点を検討すれば、恐らく所期の目的に添い得る迅速定量法を確立することが出来ると考えて実験を行つたところ、JES 法に比し精度も遜色なく、且つ 1/8 の所要時間で済む方法を確立し得たので以下その内容を簡単に述べる。

## 〔II〕 珪素比色定量法の検討

珪素の比色法は既にアルミニウム合金等に迅速法として採用されているが、その含有率 0.05% 程度で果して満足な結果が得られるかどうかを [I] に述べた種々の点について検討した。

### (1) ピクリン酸溶液の珪素相当量の決定

珪素は硫酸又は硝酸の溶液でモリブデン酸アンモンにより黄色を呈することが知られ<sup>(7)</sup>ているが、どの酸に就ても同じであるかを知る必要があり、デュボスク型比色計によつてその点を確めた。

#### (A) 珪素標準溶液

##### a. 硫酸酸性法

純度既知の  $\text{SiO}_2$  0.2g を正確にニッケル皿にとり、少量の水と NaOH 固体 5g とで溶解し、ビーカーに移し、フェノールフタレイン (0.1%) 溶液を指示薬として  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) で中和し、更に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%) 溶液 10cc を加え、500cc のメスフラスコに移し刻線迄水で希釈する。その 15cc を 100cc のメスフラスコにとり、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%) 溶液 4.7cc を加え、液量を約 90cc とした後、モリブデン酸アンモン (10%) 溶液 5cc を加えた後、水で刻線迄希釈する。20 分間放置し (B) に記したピクリン酸溶液と比色した。

##### b. 硝酸酸性法

a. の場合と同様にして得た珪素アルカリ溶液を  $\text{HNO}_3$  (1:1) 溶液で中和し、更にその 35cc を加える。メスフラスコに移し、硫酸酸性法の場合と同様にし、その 15cc に  $\text{HNO}_3$  (1:1) の 6cc を加えてこれを 100cc に希釈する。この場合呈色試薬は比色計のカップに 5cc を添加し比色した。

#### (B) ピクリン酸標準溶液

メルク社製ピクリン酸 0.0548g を 500cc のメスフラスコに溶解し、刻線迄水を加え、その 25cc を 100cc のメスフラスコに移し刻線迄水で希釈する。これを標準溶液とした。

上記の珪素標準溶液によつてピクリン酸の珪素相当量は第 2 表に示す如く、硫酸又は硝酸の何れによつても相

第 2 表 硫酸又は硝酸々性に於けるピクリン酸の Si 相当量

Table 2. Silicon Equivalents of Picric Acid Mixed with Sulphuric Acid and Nitric Acid

酸	中和後添加 (cc/100cc)	ピクリン酸濃度 (mg/cc)	Si 相当量 (mg/cc)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (10%)	5	0.0274	0.0234
$\text{HNO}_3$ (1:1)	7	0.0274	0.0234

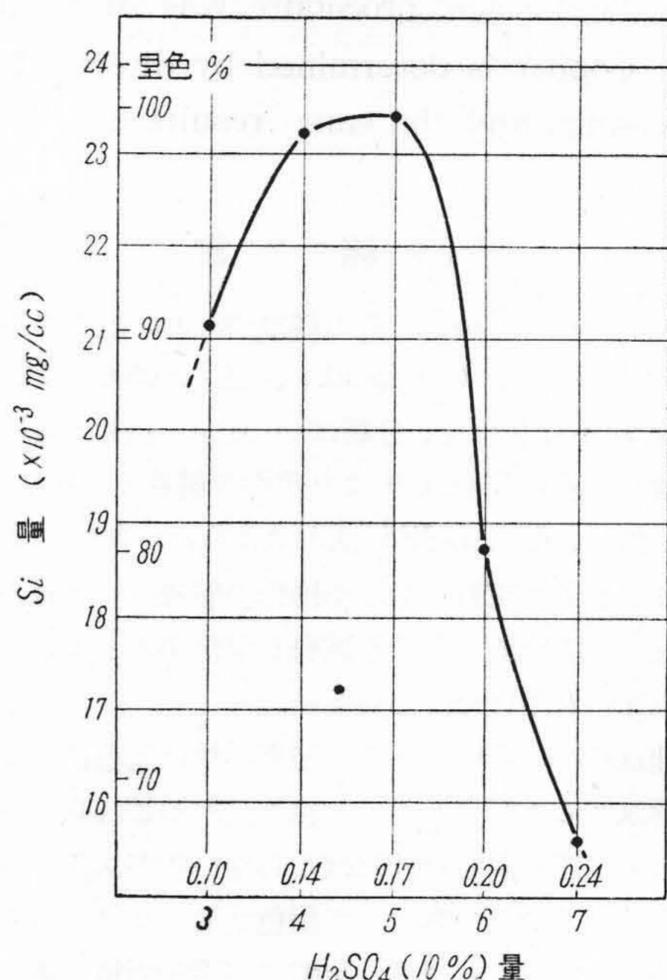
違のないことを知つた。

### (2) 苛性ソーダ試薬中の珪素量について

使用する苛性ソーダ中に珪素を含む懸念があるので上記硫酸酸性法で定量したところ固体中に 0.03% の珪素を含んでいた。よつて使用する苛性ソーダはあらかじめその含有量を知る必要がある。

### (3) 呈色に及ぼす酸濃度の影響

酸の濃度によつて珪素の呈色に差のあることは今迄も指摘されているが、詳細な再検討を必要とみとめ、次の如く行つた。毎 cc 中に珪素の 0.183 mg を含む珪素標準溶液 15cc をとり硫酸酸性法で、中和後の酸添加量をそれぞれ 3.0cc, 4.0cc, 5.0cc, 6.0cc, 7.0cc, として全容 100cc の呈色の差異を求めた結果は第 1 図に示す如く、5cc の過剰添加時、即ち 0.16~0.17 N が最適で添加量の増減はいちぢるしく呈色に影響することがわか



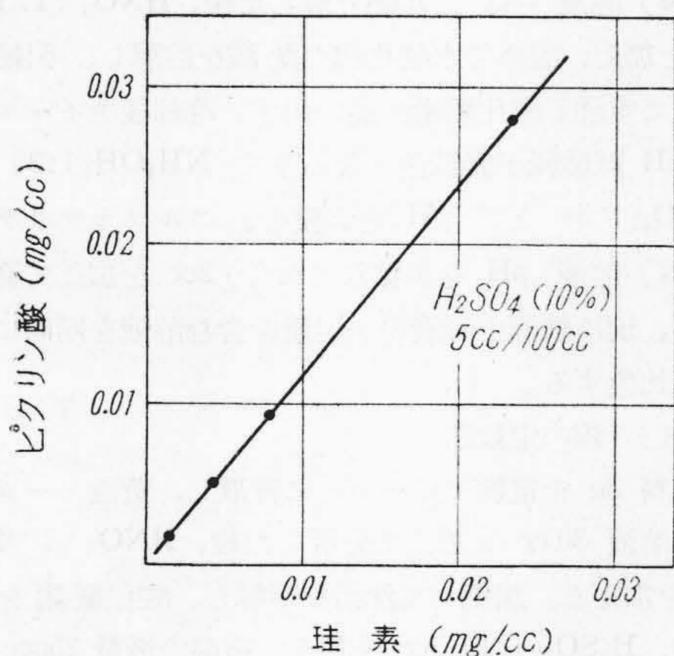
第 1 図 珪モリブデン酸呈色に及ぼす酸濃度の影響

Fig. 1. Influence of Acid Concentration to Silicomolybdate Color

つた。

(4) ピクリン酸濃度と珪素相当量との関係

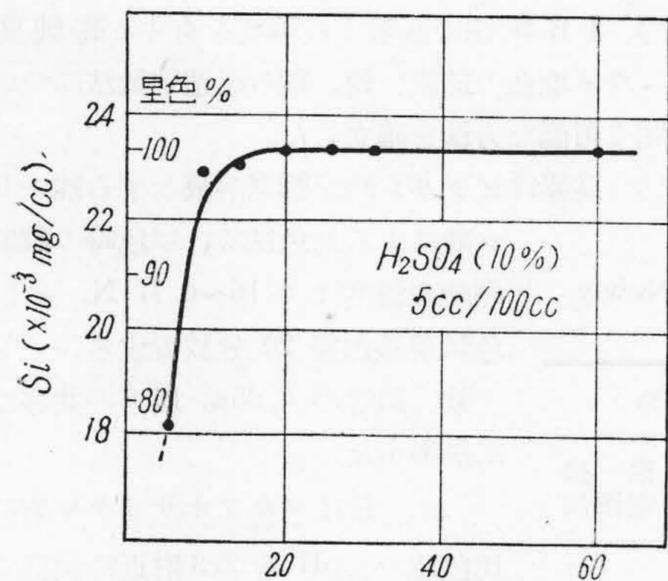
定量の際はピクリン酸溶液の濃度が珪素量に比例すること、即ちベールの法則が成立する状態でなければならないこと勿論であり、ここで問題とする珪素量はアルミニウム地金中に 0.05% 以下を含むものとして試料を 1~2g 採取の場合をとれば毎 cc 中に 0.004mg 以下となる。この量附近での実験の結果は第 2 図に示す如くピクリン酸溶液と珪素の呈色は正比例し、十分その目的が達せられることを確めた。



第 2 図 ピクリン酸の呈色と Si 含量との関係  
Fig. 2. Relation between Picric Acid Color and Silicon Contents.

(5) 珪モリブデン酸の呈色と時間経過の影響

珪素相当量 0.023mg/cc のピクリン酸溶液を標準とし 0.023mg/cc の珪素標準溶液を硫酸酸性法によつて呈色させ、時間の経過による変化を求めてこれを第 3 図に示



第 3 図 珪モリブデン酸の呈色に及ぼす時間経過の影響  
Fig. 3. Influence of Time to Silicomolybdate Color

した。即ちこの条件では 20 分後に一定呈色を示し、1 時間経過後も褪色等の変化は認められなかつたから比色は 20 分で十分である。

(6) 鉄及び銅共存の影響

アルミニウム地金中に不純物として含まれる鉄及び銅が溶液中で呈色し比色を妨害することは一応考慮しなければならない。ここで問題とするそれ等の量は地金中に 0.05% 以下であるから、比色溶液 250cc 中には 0.5mg 以下となる。そこで珪素標準溶液に鉄及び銅の 0.5 mg を添加し上記方法で比色したところ、その珪素相当量は添加しない場合と変りはなかつた。即ち鉄及び銅の相当量の添加は不必要であることを確めた。

[III] 鉄比色定量法の検討

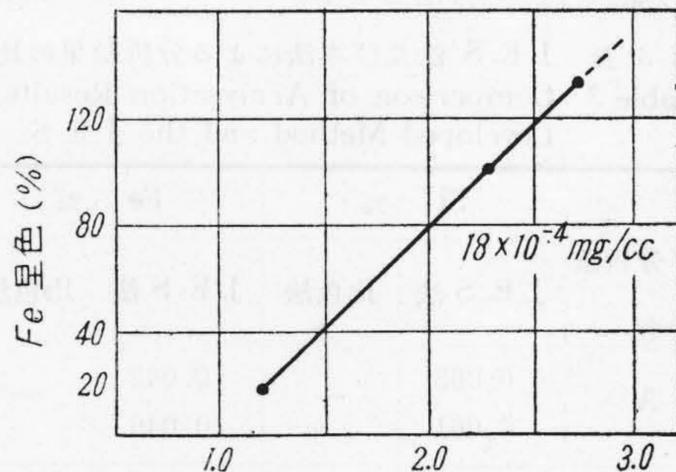
既に K, Dietrich U. K. Schmitt<sup>(5)</sup> はアルミニウム合金中の鉄迅速定量法として、スルフォサリチル酸法を發表したが、アルミニウム地金では HNO<sub>3</sub>(1:1) に溶解するのが遅いのと、加熱によつて酸濃度が変化することによつてその結果に再現性がなく、高度の熟練を必要とする。溶解及び酸濃度の調整を確実に出来る様に改良すればこの欠点は除かれる。そこで以下簡単に pH, 呈色と時間経過、呈色試薬量及び他金属共存の影響等について述べる。

(1) 鉄標準溶液

鉄明礬 3.454g を約 200cc の水に溶解し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:3) 溶液 5~6 滴を加え、弱酸性とし 1 リットルのメスフラスコに移し刻線迄水を加える。その 50cc ビーカーにとり、チンメルマン法によつて鉄量を求めた。

(2) 鉄の呈色に及ぼす pH の影響

上記標準溶液の 2cc を約 80cc の水で稀釈し、NH<sub>4</sub>OH (1:3) 及び H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:3) 溶液で pH を変え、スルフォサリチル酸(10%) 溶液 1cc を加え各 pH における色調を比較して第 4 図に示した。pH が 1 付近では殆んど呈色せず、その増大とともに呈色を増すことがわかつた。即



第 4 図 Fe の呈色に及ぼす pH の影響  
Fig. 4. Influence of pH to Iron Coloration

ち比色の際 pH 値を大にすることは鉄のみを目的としては有利であるが、共存するアルミニウムを考慮する時、その沈澱しはじめる pH 4.14 より酸性側とすべきは当然であり、チモールブルー PH 試験紙が淡紅色となる点に調整することによつて容易に再現し得る法を得た。

### (3) 呈色と時間経過、呈色試薬量及び他金属共存の影響等について

鉄標準溶液 2cc を含む溶液 250cc をチモールブルー pH 試験紙と稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で調整し、これに呈色試薬の 2 cc を添加した時、その呈色値が 15 分後に最大となりその後 1 時間経過後も変化を認めなかつた。よつて比色する迄の時間は 15 分となる。

呈色試薬の適量については鉄溶液 2cc をとり、これに呈色試薬の 2, 3, 4 及び 5cc を各々加えて全容 250 cc とし、それらの差異を求めたが何れも同一であるから呈色試薬量は 2cc 以上を必要としない。

尙共存金属で比色の妨害をするものは銅のみであるがその含有量 0.03% 以下のときはその影響がない。

## [IV] 銅の定量法

従来の電解法の如く分離操作を行わない直接電解法によることはアルミニウム合金ばかりでなく、その地金についても支障がない様に思えるので照査実験を行つたところ第 3 表に示す如く J. E. S 法の結果とよく一致した。

操作に約 2 時間という比較的長い時間を要するが、この間に珪素及び鉄の比色定量操作を行えるので分析に要する総時間は 2 時間で十分で、J. E. S 法に比較して極めて短時間で定量が行えることになる。

## [V] 適当な分析方法及び結果

以上の実験を総合して次の様な分析方法を得た。

### (1) 珪素の定量法

切削試料 2g をニッケル皿に秤取し、少量の水及び固体苛性ソーダ 7g とで溶解する。溶解の終り近くなつてから加熱し完全に分解させる。ビーカーに移し、蓋及び

第 3 表 J. E. S 法及び本法による分析結果の比較

Table 3. Comparison of Analysation Results between the Newly Developed Method and the J. E. S. Method

分析法 分析者	Si (%)		Fe (%)		Cu (%)	
	J. E. S 法	比色法	J. E. S 法	比色法	J. E. S 法	直接電解法
A	0.063	—	0.042	—	0.026	—
	0.061	—	0.046	—	0.025	—
B	0.065	0.063	0.049	0.050	—	0.030
	0.063	0.064	0.044	0.046	—	0.030

皿を  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$  溶液で洗滌し、直ちにフェノールフタレイン溶液を指示薬として  $\text{HNO}_3(1:1)$  で紅色の消失する迄中和し、尙その過剰 30 cc を正確に加える。約 10 分間静かに加熱して水酸化物を溶解し、流水中に冷却する。250cc のメスフラスコに移し液量を約 200cc とし、モリブデン酸アンモン (10%) 溶液 5 cc を加え定容として 20 分放置後そのをとクピクリン酸標準溶液と比色する。

### (2) 鉄の定量法

試料 0.5 g を 300 cc のビーカーにとり、苛性ソーダ (20%) 溶液 15cc で加熱分解した後、 $\text{HNO}_3(1:1)$  20 cc を加え、温めて水酸化物の沈澱を溶解し、引続き加熱して煮沸し酸化窒素を追い出す。冷却後チモールブルー pH 試験紙が微紅色となるまで  $\text{NH}_4\text{OH}(1:3)$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:3)$  とで pH を調整し、スルフォサリチル酸 (10%) 溶液 (pH を調整しておく) 2cc を加えて発色せしめ、別に鉄標準溶液の一定量を含む溶液を同時に操作して比色する。

### (3) 銅の定量法

試料 3g を電解用ビーカーに秤取し、苛性ソーダ (20%) 溶液 30 cc を加えて分解した後、 $\text{HNO}_3(1.42)$  35 cc を加える。加熱して沈澱を溶解し、酸化窒素を追い出し、 $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$  2cc を加え、室温で液量 250cc で白金電極を用い電解を行い 1 時間半の後、液面をあげ約 15 分後に銅が附着しないのを確め、次にアルコールで洗滌し、デシケーター中に冷却し秤量する。

これらの方法と J. E. S 法による分析値を第 3 表に示した。何れも J. E. S 法に劣らず正確である。

## [VI] 結 言

以上を要約すると次の如くなる。

(1) J. E. S 法に匹敵する精度を有する高純度のアルミニウム地金の珪素、鉄、銅の迅速定量法について約 2 時間で可能な方法を確立した。

(2) 珪素はピクリン酸を標準溶液とする珪モリブデン酸による比色法で、呈色時の硫酸又は硝酸の濃度は 0.16~0.17 N. とし、呈色試薬添加後 20 分放置する。

鉄、銅等の 0.05% 以下の共存は結果に影響がない。

(3) 鉄はスルフォサリチル酸による比色法で、pH を 2.3 附近に調節すれば 15 分後に一定呈色となる。銅等の共存は 0.05% 以下では結果に影響がない。

(4) 銅は直接電解法で約 2 時間を要するが全体を通じて本法での時間は J.

E. S 法の約2日に比して僅かに 1/8 で足りる。

終りに特別の好意により助御援を戴いた工業技術庁東京工業試験所第1部小林技官、絶えず御鞭撻をいただいた太田前検査部長、村田係長、又石川君に厚く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 臨時日本標準規格 第 131 号 (昭 16)
- (2) F. Dinert, F. Wandenbulke: Compt. rend., 76 1478 (1923)
- (2) L. A. Thager : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 2 276-83 (1930)

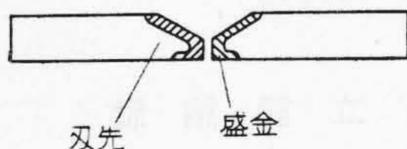
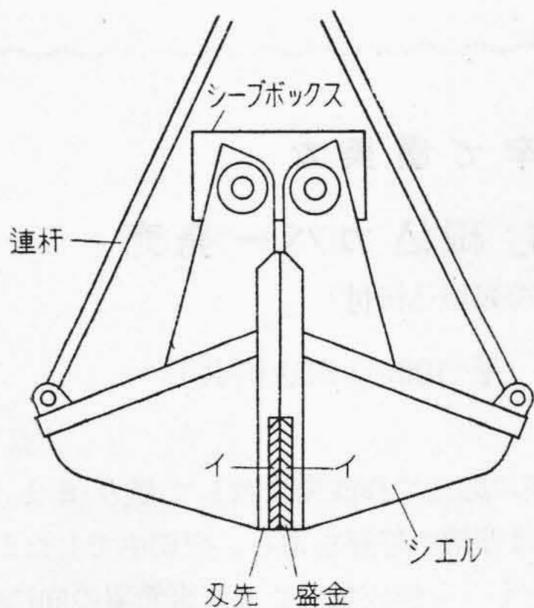
- (2) E. J. King C. C. Lucas: J. Am. Chem. Soc., 50 2395-7 (1928)
- (2)(7) 成井 : 電気化学 6 253-6 (昭 13)
- (2)(7) 高野 : 日立研究所報告 5c-75 (昭 17)
- (3) D. E. Howe, M. G. Mellon : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 448 (1940)
- (4) H. W. Swank, M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 406 (1937)
- (5) K. Dietrich, K. Schmitt: Z. anal. Chem., 111 176 (1937)
- (6) H. A. Solniter: Ind. Eng. Chem. Anal. E., d 13 235 (1641)
- (8) 福田 : アルミニウム 3 A 261-3 (昭 18)



登録新案第 386695 号

大西 昇・牧野 亘作

搬 送 機 械 用 バ ケ ッ ト



イ-イ断面図

タワーキスカベータ、ドラグラインエキスカベータ、起重機等の搬送機械用バケットは、運転使用回数が多くなるに従つて漸次その刃先が磨耗する。

この考案は、刃先にニッケルクローム、オーステナイト鋼又は高マンガン鋼のような耐磨耗性合金類の盛金を施したものである。従来のものにくらべて磨耗が極めて少くなり、又盛金が磨耗しても更にその上に盛金することにより長期間の使用に耐えることが出来る。

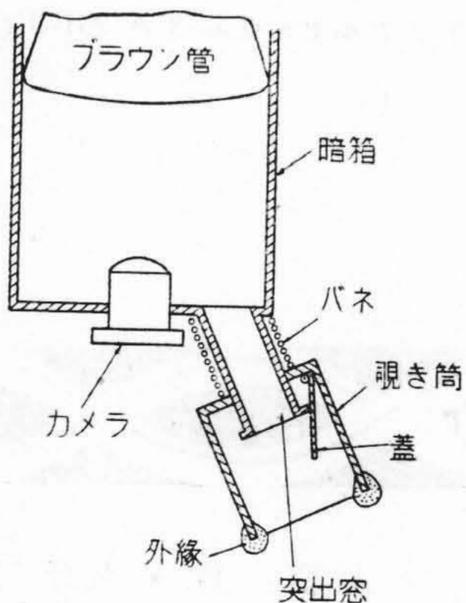
(富 田)



特許第 189734 号

井上 利夫

### ブラウン管像撮影用観察装置



図のように暗箱の突出窓に沿つて摺動し得る覗き筒を設け、この覗き筒の内部に突出窓を遮光するための蓋板の一端の蝶番を固定してある。覗き筒の外縁に観察者が目を当てて顔を前に動かし覗き筒を押し進めると、蓋板は突出窓の外端に押されて開きブラウン管の像面が観察せられるようになる。観察が終れば顔を手前に引くことにより覗き筒はバネの力で原位置に復帰し同時に蓋板は蝶番の力で突出窓を遮光する位置に戻る。

この装置によれば従来のように像を覗く度に覗き窓の部分を観察者の頭部と共に暗幕で遮光し手で蓋を取つて像を観察した後再び蓋を嵌めて暗幕を取り去るといふような面倒な操作が一切不要となり、目を当てるだけで像を観察し得る特長がある。 (原 田)



堅牢で優美な

「日立評論」綴込カバー発売

(特製綴込紐付)

特価 1 組 ￥ 100. (郵送料共)

先年愛読者各位の御熱望に応じて作成発売致して居りました「日立評論」の綴込カバーは非常の好評を博し、売切中でしたが、今回写真の様なスマートなものを作成致しまして御希望の向に御願ち致すことになりました。

御希望の方は至急日立評論社へ御申越下さい。

発売所 日立評論社

東京都品川区大井坂下町 2717

振替口座 東京 71824 番