

光電比色法によるアルミニウム合金中の珪素の分析方法

小林 武*

The Photoelectric Colorimetric Method for Analysis of Silicon in Aluminum Alloys

By Takeshi Kobayashi
Taga Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The method of colorimetric analysis of silicon contained in aluminum alloys falls into two categories; in one of these two, a standard solution such as of picric acid, chromate, etc. is used and in the other, or the photoelectric colorimetry, a calibration curve is used. Although the latter excels the former in respect to the measuring error, it fails to give an uniform result for every measuring and lacks accuracy largely due to the difficulty in conditioning testing factors, such as the concentration rate of acid, amount of color developer, color developing temperature, elapse of time before the colorimetry is begun, coexisting metal and salt, etc. And so the necessity of improving its accuracy has been much felt by the users of this system.

The writer, who takes the view that the photoelectric colorimetry is most promising with all its defects, discloses in this article the result of his effort for improving this analyzing method. To summarize it, under the conditions of; silicon 1—5 P.P.m., pH 1.0—1.2 (by nitric acid), ammonium molybdate (10%) solution 5 cc/100 cc, temperature 30°C, and filter 41, he measured Fe and Cu using the type EPO-B Hitachi photo electric photometer, 10 minutes after the color developer had been added, under coexistence less than 3 P.P.m. and found the error to be less than 1% and could determine the quantity within 20 minutes. He also found the harmful effect of the coexistence of salts on color developing.

〔I〕 緒 言

比色法による珪素の分析は鉬酸酸性で基準溶液としてピクリン酸、クロム酸などを使用して肉眼で比色する方法が一般に使用されていたが^{(1)~(7)}、近年これが光電比色法におきかえられつつあつて、この比色法について種々の検討が行われている。

たとえば Sandell, Snell はフィルタについて⁽⁸⁾; Dienert and Wandenbulke は酸の濃度について⁽²⁾、Snell は pH について⁽¹⁰⁾; G. H. Osborn, W. Stross は呈色温度、モリブデン酸アンモニウムの添加量について⁽¹²⁾等々の種々あるが、いずれも精度の高い定量方法はこれまでのところえられていなかった。

そこで筆者は EPO-B 型日立光電光度計を用いてフィ

* 日立製作所多賀工場

ルタの選定、酸の濃度、温度、呈色試薬添加量、共存金属の影響などを検討し、その最良の条件を見出し、これをアルミ合金に適用した結果、定量精度の高い迅速定量法を確立しえたのでその内容をここに報告する。

〔II〕 実験およびその結果

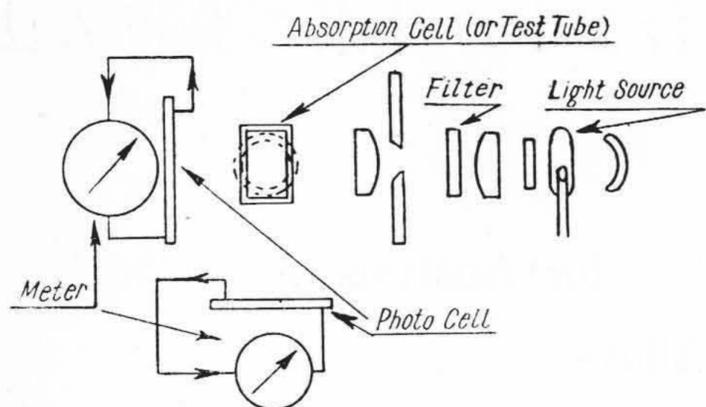
(1) 使用装置

(A) EPO-B 型日立光電光度計

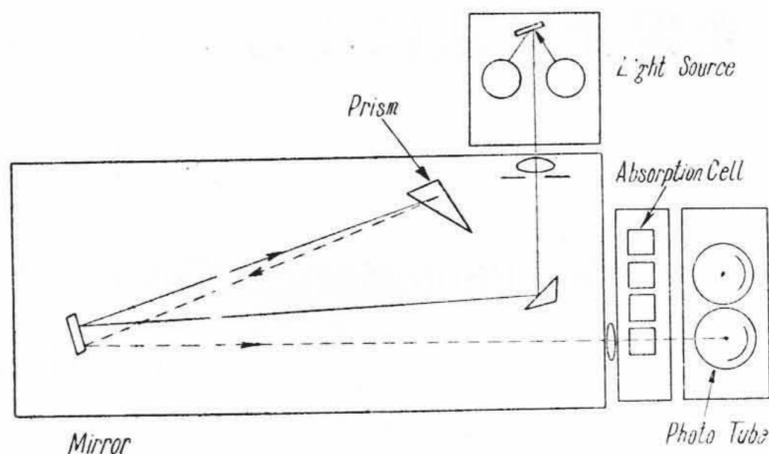
附属の干渉フィルタは 43~66 の 8 枚で、これらの主波長はおのおのの $\pm 10 \text{ m}\mu$ 以内であり、波長幅は 43 で $30 \text{ m}\mu$ 以下、47~61 で $25 \text{ m}\mu$ 以下、66 で $40 \text{ m}\mu$ 以下である。光学系を第 1 図(次頁参照)に示す。

(B) EPU-2 型日立分光光電光度計

ベックマン型で波長 $220 \sim 1,000 \text{ m}\mu$ を測定できる。光学系を第 2 図(次頁参照)に示す。



第1図 EPO-B型日立光電光度計説明図
Fig.1. Illustrative View of EPO-B Type Hitachi Filter Electro Photometer



第2図 EPU-2型日立分光光電光度計説明図
Fig.2. Illustrative View of EPU-2 Type Hitachi Spectro Photometer

(C) EH-A型日立 pH メータ

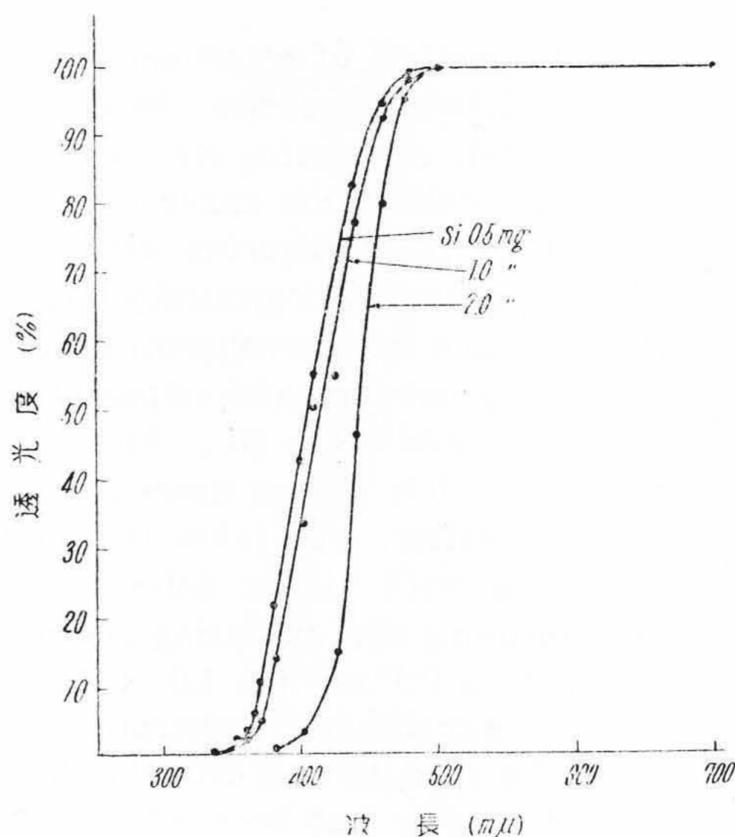
ガラス電極で、有効測定範囲は pH で 1~11 (0~60°C) であり、精度は pH 値で ±0.05 である。取扱法は日立製作所カタログ(編# T-831)に詳述してあるので省略する。

(2) 使用薬品

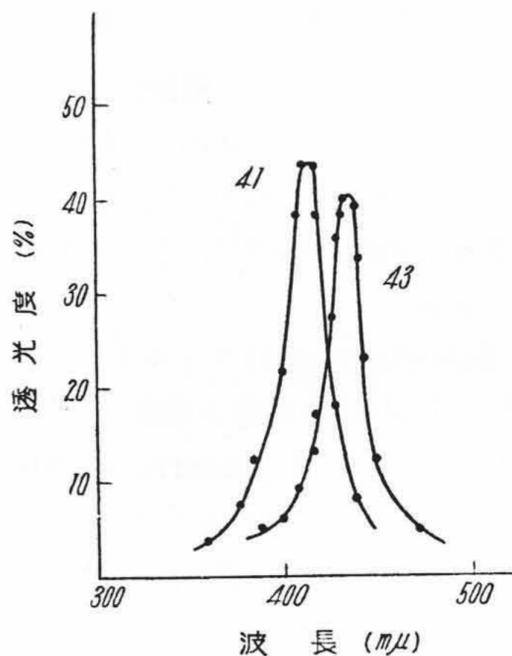
- (A) 水酸化ナトリウム (東京応化工業製官封特級)
- (B) 硝酸(1:1) 比重 1.226(和光製官封1級比重 1.38 から調製)
- (C) 硝酸(1:2) 比重 1.160(和光製官封1級比重 1.38 から調製)
- (D) モリブデン酸アンモニウム溶液
結晶 [特級 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 10g を水に溶解して 100cc として使用するときこしわける。
- (E) 純アルミニウム (純度 99.9%, Si 0.029%, Fe 0.057%, Cu 0.003%, Ti 0.012%)
- (F) 珪素基準溶液 (0.1 mg Si/cc) 純 SiO_2 0.1g を白金るつぼにとり, Na_2CO_3 約 2g と熔融し温水で溶かし, 500cc メスフラスコに入れ定容とする。この溶液はパラフィンを塗った試薬ビンに貯える。
- (G) フェノールフタレイン溶液 固体 0.1g を 100cc のアルコールに溶解する。

(3) フィルタについて

比色に使用するフィルタの波長は 390~420 mμ というわれているが^{(8)~(10)}, 最もよいフィルタを選ぶ必要がある。ケイモリブデン酸の分光特性をしらべ、これよりフィルタをもとめようとした。100cc メスフラスコ3箇にそれぞれ珪素基準溶液 (0.5 mg/cc) の 10cc, 20cc を入れ, 25°C の温水で約 90cc とし, これに硝酸 (比重 1.16) 2.0cc を加え, つぎにモリブデン酸アンモニウム (以下呈色試薬液という) 5cc を加えて定容とし, 分光光電光度計で透光度を測定した結果を第3図に示した。この結果からフィルタは 41 が最もよく, 比較のために 43 も使うことにし, その分光特性を第4図に参考までに示した。



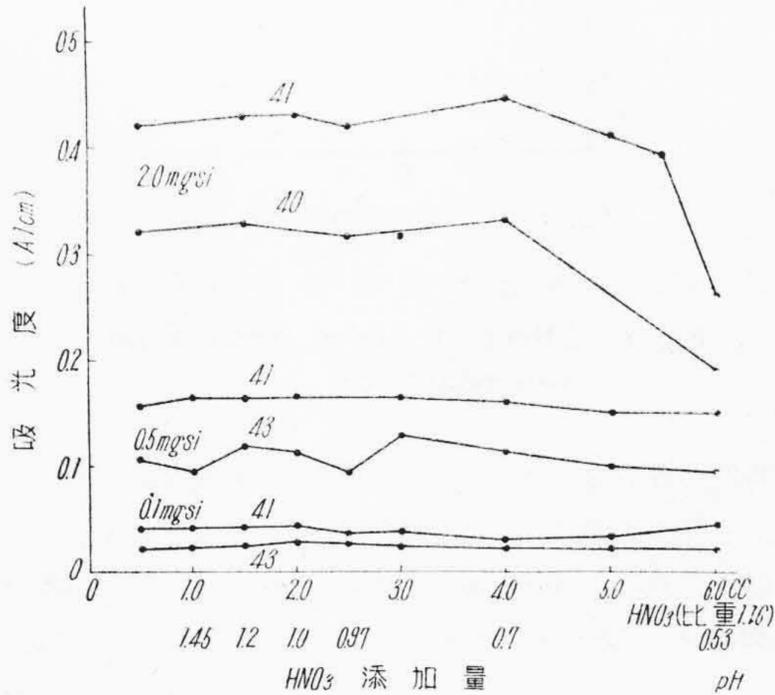
第3図 ケイモリブデン酸の分光特性
Fig.3. Transmission Spectrum of Silico-molybdate



第4図 フィルタの分光特性
Fig.4. Spectrum of Applied Filter

(4) 酸濃度の影響

使用する酸は塩酸、硝酸、硫酸などといわれているが(1)~(6)珪素の溶解度とアルミニウム合金中に含まれるCuなどを溶解する難易の点から硝酸を用いることにした。呈色させるときの濃度はpH 1.0~2.1といわれ(2)(7)(11), そのpH範囲は比較的にはばがある。これはおそらくその呈色条件におよぼす供試試料中の不純物、共存イオンなどを考慮してのためとも解釈される。筆者は最適濃度を知るために珪素を0.1, 0.5 および 2.0 mg と



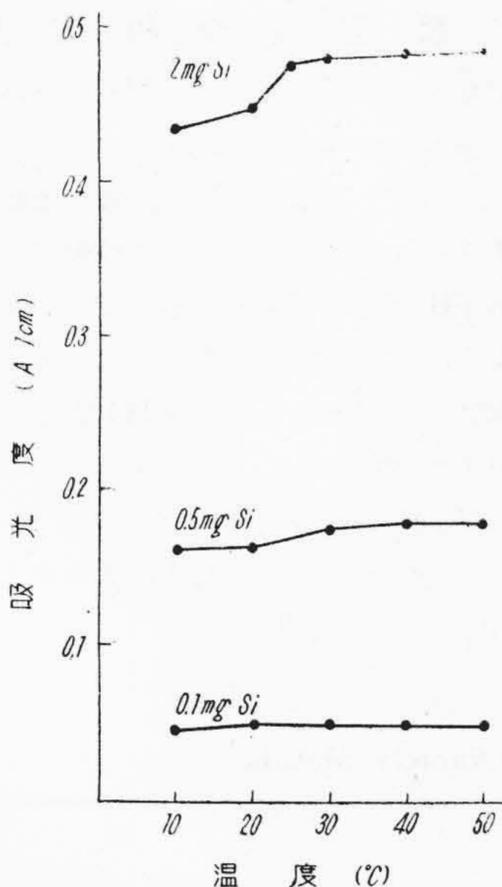
第5図 硝酸濃度が呈色におよぼす影響
Fig.5. Effect of HNO₃ Concentration on Color Intensity

り、硝酸濃度を変えて 25°C で呈色試薬液 5 cc を添加し、10分後にフィルタ 41 および 43 で呈色に対する影響を検討した。第5図に示したように pH 1.0 までは十分な呈色を示さないが、1.0~1.2 で最高となり A.S.T.M. に示された pH 値と一致し、この範囲が最適の濃度と考えた。

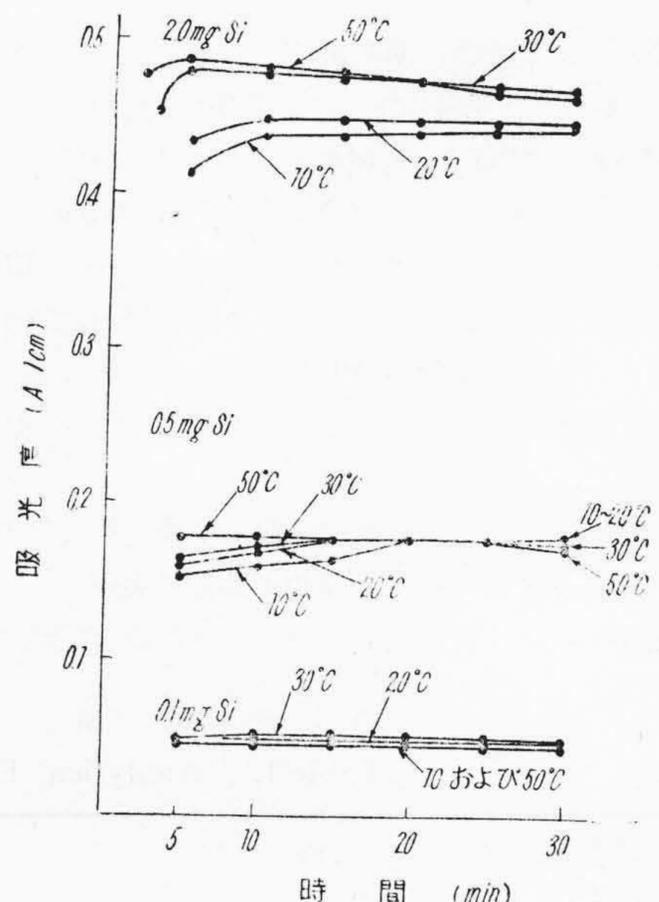
(5) 最適温度および呈色の安定性

温度が醋酸塩生成におよぼす影響についてはネスレル比色管で 10~90°C の広範囲にわたって実験し、20~40°C が適当と発表されており(11), アルミ合金では 20~22°C ともいわれている(12)。温度変化による呈色の影響を知るために珪素を 0.1, 0.5, 2.0 mg それぞれとり pH 1.2, 10, 20, 30, 40, 50°C で呈色試薬 5 cc 添加 10 分後に吸光度を測定した。第6図(1)に示すように 0.1 mg 程度では温度の影響は少く、珪素量が多くなるにつれて影響が大きくなる。30~50°C では珪素量が増大しても温度の影響は大差が認められなかつた。したがって呈色温度は実験の操作上を考慮して 30°C を最適とした。

つぎに呈色の安定性について 5~35 分間にわたり実験し、第6図(2)に示すように珪素量が多ければ多いほど温度の影響も大きくなり、2 分ののち最高の呈色を示し、また最高呈色後の褪色がより大きく、安定性に欠けるところがある。したがってこの呈色の安定性は珪素量と関係があり、本実験では 0.5 mg の含有程度で 10 分後に測定すればその安定性が最高であることがわかつた。



第6図(1) 呈色と温度の関係
Fig.6.(1) Temperature vs. Color Intensity



第6図(2) 呈色温度と安定性
Fig.6.(2) Stability of Color at Various Temperature

(6) 呈色試薬量について

ケイモリブデン醋酸塩のシリカと酸化モリブデンのモル比は1:12といわれ^{(14)~(21)},これを計算上から求めると珪素1mgに対して呈色試薬液(10%)0.754ccでよいことになるが,実際の操作により多くを必要とするので添加量を変えて実験した。すなわち珪素0.5, 1.0mgをとり,これに30°Cで呈色試薬液5, 10, 15, 20ccを加えたときの添加量の影響を検討したところ,第7図に示すように添加量にはあまり影響されないことがわかった。添加量は5cc/100ccで十分である。

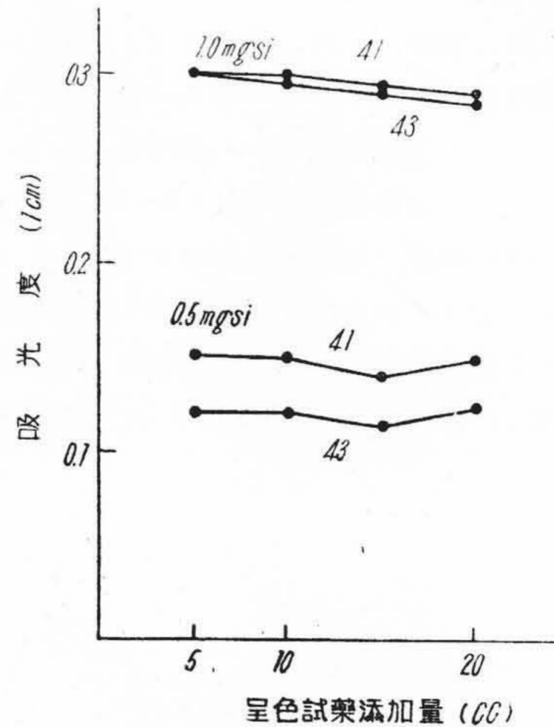
(7) 共存金属および塩類の妨害

アルミ合金中に含まれる妨害元素と考えられるものはFe, Cuなどのほか,試薬添加によつて生ずる硝酸ナトリウムおよび塩類についてもその影響をたしかめる必要がある。Fe⁺³は2mg/100ccで妨害し,アルカリ金属,硫酸塩,塩化物なども妨害したといわれ⁽¹¹⁾,また共存金属については珪素量によつて妨害程度が異るとの報告⁽²²⁾もある。アルカリ金属塩類については特に注視しなければならない。

珪素0.1, 0.5, 2.0mgを含む溶液にFe, Cu, Niを共存させ,前と同様の操作で吸光度を測定し,第8図(1)および第1表のような結果がえられた。すなわちFe⁺³の影響が最も大きく,Cu, Niはこれにつき,それらの影響は大差がなかつた。また珪素量が多いほど誤差因となるが,0.5mg程度ではFe, Cu, Niなどいずれも0.3mgほど多量に混在してもその影響は無視できるようである。

硝酸塩による影響は第8図(2)に示すようにアルミニウム0.1gおよび硝酸ナトリウム7.9gを含むときには珪素0.53mgで-5.5%, 0.13mgのときにはほとんど妨害のないことを認めた。またアルミニウム0.5gで珪素0.65mgのときは-15%, 0.25mgのときは-13%程度の誤差を生じ,珪素が多いときにその呈色妨害が大きかつた。なおこの呈色が10分間後も変化しなかつたので醋塩生成がおくれるということは考慮する必要がない。

アルミニウム塩とナトリウム塩との妨害程度の差異を知るため,まずアルミニウム4mg共存で実験したところ第8図(3)のようにアルミニウムでは最高の呈色に要す



第7図 呈色試薬添加量の影響
Fig. 7. Effect of Added Ammonium Molybdate (cc)

る時間が5分間のびるだけで妨害はみられなかつた。

ナトリウム塩については第8図(4)のようにあきらかに妨害され珪素0.5mgのとき硝酸ナトリウム0.12モル溶液で-28.6%, 0.05モルで-14.3%の誤差を生じた。

以上の実験から共存塩類は呈色に妨害するものもあれば妨害しないものもあり,この呈色妨害能は呈色試薬量を変えてもさけることができない。

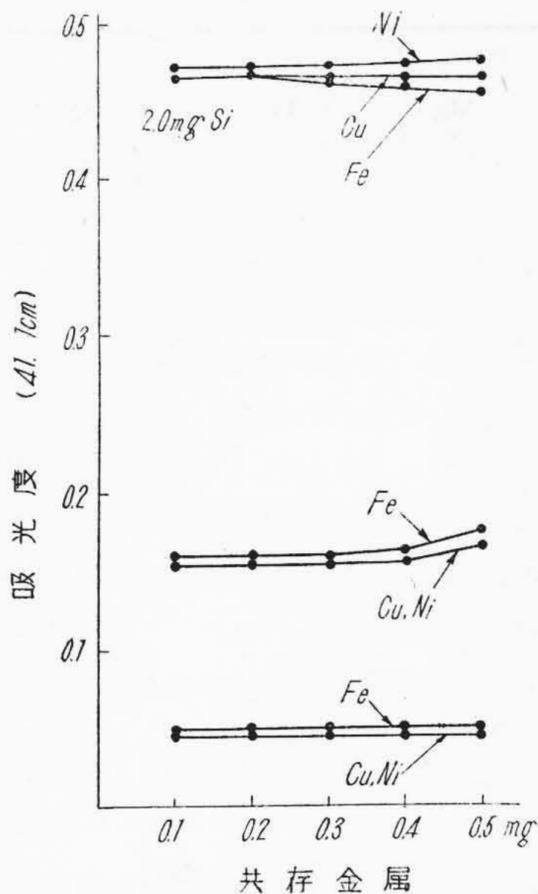
[III] 最適の分析方法

今までの実験からフィルタ, 酸の濃度, 呈色温度, 呈色試薬量, 安定性, 共存金属, 塩類などについてその最適条件をたしかめることができたが,液のpH調節にはその都度pHメータを使用することは繁雑である。これをさけるためpHは随時チェックするにとどめ,酸の一定量を添加するのも一方法であろう。この場合水酸化ナトリウムの純度の問題とからんでpH1.2まで一度に加えず⁽¹²⁾一旦中和したのち,さらに添加した方がよい。珪素の比色に好適な濃度は光度計の性能上から0.5~2mg/100ccが望ましいが,⁽²³⁾妨害塩類などを考慮すれば0.1~0.5mgとすべきであろう。

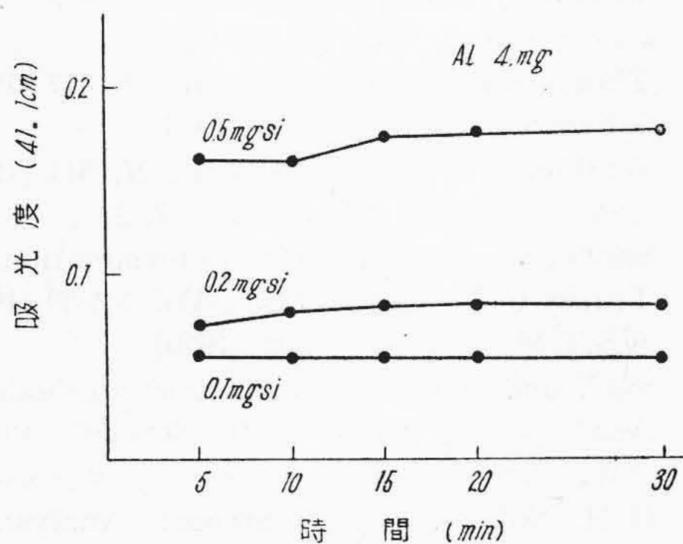
第1表 金属共存時の誤差

Table 1. Analytical Error by Impurities (Namely Metals)

共存金属 (mg)	Fe					Cu					Ni				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Si (mg)															
0.5	+1	+4.8	+4.8	+8.0	+14.0	-1	+1	+1	+5.3	+8.5	-1	+1	+1	+5.3	+8.5
0.1	+4	+4	+4	+4	+4	0	0	0	+2	+2	0	0	0	+2	+2



第8図(1) Fe, Cu, Ni 共存の影響
Fig.8.(1) Effect of Fe, Cu and Ni

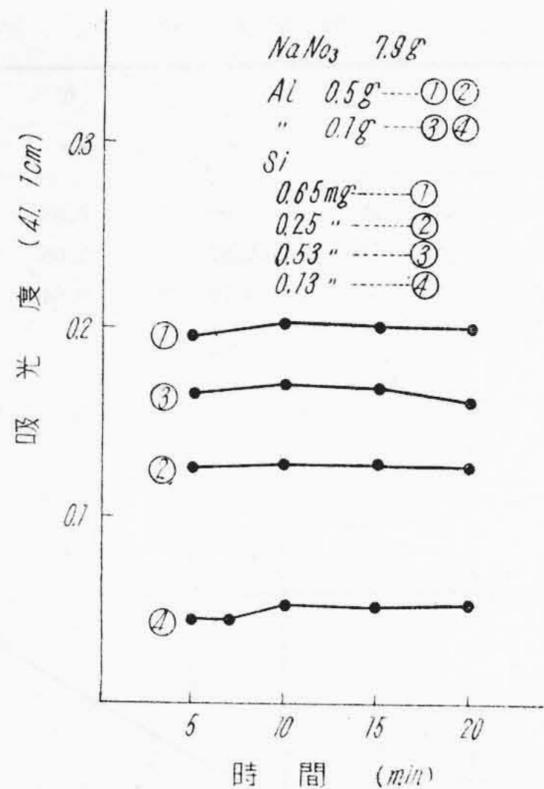


第8図(3) Al が呈色におよぼす影響
Fig.8.(3) Effect of Al on Color Intensity

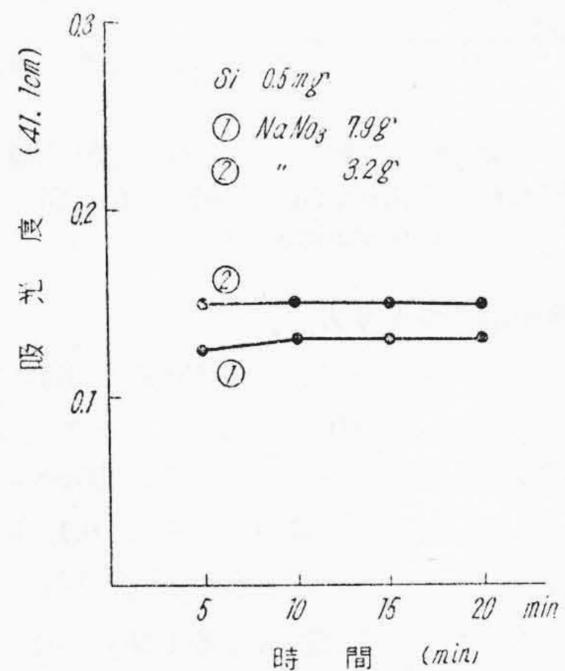
合金 0.1 g をはかり、1/25 とすれば第2表のような珪素の量となる。このとき Fe 1.5% 以下、Cu 5% 以下、Ni 2.5% 以下とすれば Fe は 0.06 mg 以下、Cu は 0.2 mg 以下、Ni は 0.1 mg 以下となつて妨害限度以下である。

第2表 試料中の珪素量
Table 2. Silicon Contents of Sample

試料中の Si (%)	試料 0.1 g/25 のときの Si (mg)
3	0.12
6	0.24
12	0.48



第8図(2) 共存塩類の影響
Fig.8.(2) Effect of Al and Na Salts



第8図(4) NaNO₃ が呈色におよぼす影響
Fig.8.(4) Effect of NaNO₃ on Color Intensity

(1) 分析操作

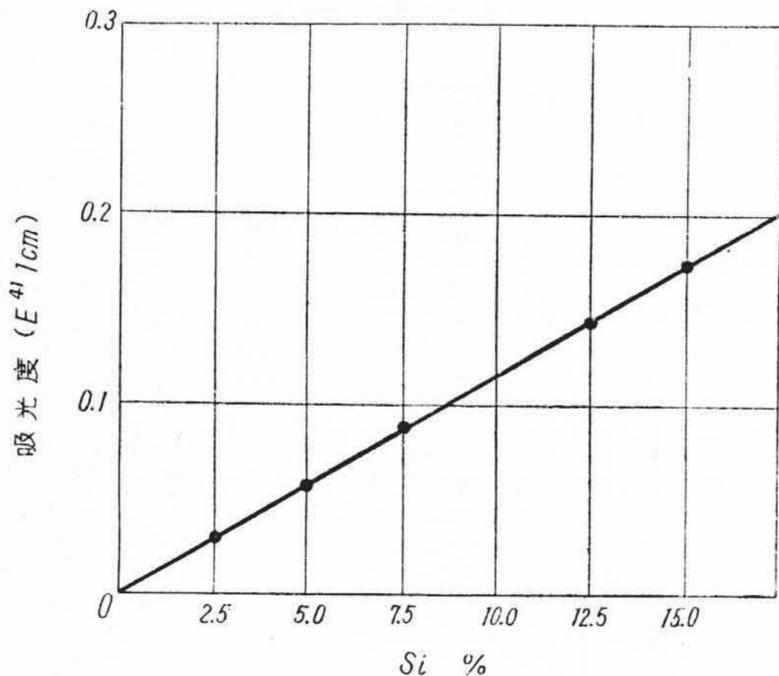
試料 0.1 g をニッケル皿にはかり、水酸化ナトリウム 2 g および水約 10 cc を加えて分解したのち、なお2~3分間煮沸して完全に分解する。冷却ののち水で約 100 cc にうすめる。250cc メスフラスコに洗い入れ定容とする。その 10 cc を 300 cc ビーカーにわかちとり、フェノールフタレイン溶液 1~2 滴を加えて硝酸 (比重 1.16) で中和したのちなお 2.0 cc を加える。(100 cc のとき pH が 1.2 であるようにする) 30°C の温水で 100 cc のメスフラスコに移し入れ、約 90 cc とする。30°C でモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 5 cc を加え、定容としてよくふりまぜ、10分間の後フィルタ 41 (主波長 410 mμ) で吸光度を読み、検量線から珪素の百分率を求める。

全操作の白試験を行ない差引く。

第3表 分析結果

Table 3. Results of Analysis

試料	標準値 (%)						本法 (%)	
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	分析値	偏差
シルミン A	12.06	0.83	0.05	—	—	—	12.13	+0.07
シルミン B	11.82	1.66	0.10	—	—	—	11.88	+0.06
アルミ合金	3.79	0.64	3.62	0.21	0.02	0.04	3.75	-0.04



第9図 珪素の検量線
Fig. 9. Calibration Curve for Si Determination

(2) 検量線のつくり方

珪素量既知のアルミニウム地金 0.1g を水酸化ナトリウム 2g および水約 10cc を用いてニッケル皿上でとかし、分析操作と同様に処理して、その 10cc を 300cc ビーカーにとつたのち、珪素量がそれぞれ 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 mg となるように珪素基準溶液を加え、フェノールフタレインを加えて硝酸(比重1.16)で中和し、以下操作分析と同様に処理して吸光度を読む。水酸化ナトリウムについても同じように白試験を行ないメータの読みを補正して作図する。検量線の一例を第9図に示す。

(3) 分析結果の1例

2, 3 種の分析結果を第3表に示す。

[IV] 結 言

(1) 光電比色法によるアルミニウム合金中の珪素をケイモリブデン黄法で検討した結果、フィルタは 41, 硝酸酸性での pH 1.0~1.2, 呈色温度は 30°C, モリブデン酸アンモニウム(10%) 溶液は珪素 2mg くらいまで 5cc でよい。

(2) 共存金属として普通含まれる銅, 鉄, ニッケルなどはいずれも 0.3 mg/100cc 以下であればその妨害は無視できることを確めた。一方操作上から添加して生ずる硝酸ナトリウムは呈色の妨害をするが、硝酸アルミニウムはそれが認められなかった。

(3) 珪素分析に要する時間は 20 分内外で、誤差は 1% 以内であり、重量法に比較して有利な方法である。

(4) モリブデン黄を呈色させる最良の基礎条件がわかつたのでほかの金属材料, 非金属材料の光電比色法による分析がより容易にできうるであろうと思われる。

終りに本研究を遂行するにあたって終始御指導御鞭撻を賜つた日立製作所多賀工場白井検査部長, 村田, 水野上, 梶山, 武田の諸氏, 実験に協力された石川, 菊地, 宮本の諸氏に厚く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) Jolles and Neurath: Z. Angew. Chem., 11 315 (1898)
- (2) Dienert and Wandenbulcke: Compt. rend., 176, 1748 (1923)
- (3) Knudson; Juday and Meloche: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 270 (1940)
- (4) Thompson and Houlton: ibid., 5, 417 (1933)
- (5) Schwartz: ibid., 6, 364 (1934)
- (6) Winkler: Z. Angew. Chem., 27, 511 (1941)
- (7) 小林: 日立評論 34 505 (昭 27. 3)
- (8) Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed., Vol. 3, 649 (1950)
- (9) A.S.T.M.: 62-50 T, 302 (1950)
- (10) Snell and Snell: Colorimetric Methods of Analysis, 3rd Ed., Vol. II. 692~695 (1949)
- (11) 加藤, 沖中: 日本化学会 東北支部常会講演
- (12) G. H. Osborn and W. Stross: Analysis of Aluminum Alloys 81~86 (1949)
- (13) JIS: H 1301 (1952)
- (14) A. I. Kryagova, J. Gen Chem. (U.S.S.R.) 8 625-34 (1938)
- (15) I.P. Alimarin and V.S. Zverev, Mikrochemie, 22, 89-100 (1937)
- (16) P. Krumholz: Z. Anorg Allgem. Chem. 212, 91 (1933)
- (17) W. Illingworth, J. F. Keggin: J. Chem. Soc. 575 (1935)
- (18) A. Ferrari, L. Caralca, M. Nardelli: Gazz. Chem. Ital. 80, 352 (1952) C.A. 45 1894 h
- (19) E. A. Nihitina: J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 8, 751 (1938)
- (20) J.D.H. Strickland: Chem. & Ind. 393 (1950)
- (21) J.D.H. Strickland: J. Amer. Chem. Soc. 74, 862 (1952)
- (22) 高野: 日研報 50-75 (昭 17)
- (23) A.S.T.M.: E 60-50 T, 50 (1950)