

法により鋼中の B を定量した結果を Table 1 に示す。

上表にみるごとく鋼中微量 B を精度よく酸可溶性、酸不溶性に分離定量できた。

## V. 結 言

(1) JIS の  $H_2SO_4(1+3)+H_2O_2$  で溶解し、 $H_3PO_4$  添加後加熱脱水する方法ではなお不溶性 B が認められた。

(2) 試料を  $H_3PO_4$  で溶解しメチルアルコールを加えて蒸溜する方法を複雑な A. S. T. M. の循環蒸溜法でなく、簡単な JIS 蒸溜法の装置で行う方法を確立した。

(3) B 定量にはクルクミン法を検討し最適の操作条件を決定した。クルクミン試薬溶液は Dible 法により調製するのがよかつたが、村木等によつて報告された熟成期間の必要は認められなかつた。またクルクミン-B 着色生成物を 95% エチルアルコール 50 cc で抽出したのちの稀釈はエチルアルコールを用いる必要はなく水で稀釈してよいことを確めた。

(4) 確立した方法により実際試料について B 定量を行い  $\pm 0.0002\%$  の精度で酸可溶性 B, 酸不溶性 B に分離定量できた。

## 文 献

- 1) A. S. T. M. Methods for chemical analysis of metals 1956, 132~136.
- 2) W. T. Dible, et al.: Anal. Chem., 26 (1954) No. 2 418~421.
- 3) 村木勇夫, 日色和夫; 日本化学雑誌 78 (1957) No. 6 845~854.

## (24) 鉄鋼中のセリウムの定量法 (1)

(Knorre 氏法の適用について)

Determination of Cerium in Steels (1).

(Application of Knorre's method)

W. Sekimoto, et alius.

日本鉄板, 徳山工場研究所

工〇関本 和郎・高佐原一之

### I. 緒 言

鑄鉄中の Ce 定量に W. Westood & A. Mayer<sup>2)</sup> の研究があるが、これはステンレス鋼に適用出来ぬので、筆者は、

- i) HF による鋼から稀土類金属の分離の可能性。
- ii) 分離した稀土類金属中の Ce に対して Knorre 氏法の適用性。

に関して若干の実験を行い、Knorre 氏法が普通鋼のみ

ならずステンレス鋼中の Ce 定量に適用出来ることを確認したので報告する。

## II. 実 験

稀土類金属を鋼から分離する方法には、一応、

試料を稀硫酸に溶解

↓  
磁気水銀陰極電解装置を用いて電解

(Fe, Cr, Ni, Mo などの大部分除去)

↓  
シュウ酸塩として分離<sup>3)</sup> 弗化物として分離<sup>4)</sup>

が考えられるので、実験はこの方法による稀土類金属の分離について検討を行い、さらに分離した稀土類金属に対して Knorre 氏法を適用して Ce の定量を行った。

電解によつても Fe 等の分離は不完全なので、次に示す e 液を加え Fe を共存させた。

(1) 標準液の調製

(i)  $Ce_2(SO_4)_3$  溶液. a-液.

市販特級  $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$  を  $H_2SO_4(1+9)$  に溶解。 $H_2O_2$  で第一塩に還元後加熱して過剰の  $H_2O_2$  を分解し、水で一定の濃度にする。Ce 含量は Knorre 氏法で求める。

(ii)  $Ce(SO_4)_2$  溶液. b-液.

(i) と同じ試薬を  $H_2SO_4(1+9)$  に溶解して作る。

(iii)  $La_2(SO_4)_3$  溶液. c-液.

市販特級  $La_2O_3$  を  $H_2SO_4(1+9)$  に溶解。水で一定の濃度にした。La 含量は硝酸塩に変化後、シュウ酸塩の沈澱を作り、濾別後灼熱し求める。

(iv) Misch metal 溶液. d-液.

Misch metal を  $H_2SO_4(1+9)$  に溶解して作った。total rare earths 量は (iii) に Ce は (i) に準じて求めた。

(v) 純鉄粉液. e-液.

市販純鉄粉を  $H_2SO_4(1+9)$  に溶解、一定の濃度にした。

(2) シュウ酸塩として分離。

a または d 液に e 液を加え、Fe を共存し、 $NH_4OH(1+1)$  で中和後、 $HNO_3(1+1)5\sim 10 ml$  加えて硝酸酸性とし、シュウ酸を加えたがシュウ酸塩の沈澱が見られなかつた。これは稀土類金属の硫酸塩が簡単に硝酸塩に変化しないからであつて、変化させるには蒸発乾固後、 $HNO_3$  を用いて  $H_2SO_4$  を駆逐するか、始めから  $HNO_3$  に溶解せねばならぬ。後者では電解不可能となり、前者は普通鋼に適用出来ても、ステンレス鋼には適用出来ぬので、シュウ酸分離は鋼に対して有効でない。

(3) 弗化物としての分離。

Tabl 1. Separation of Ce<sup>+3</sup> and Ce<sup>+4</sup> in acidic and alkaline solution by using HF.

Standard solution added	Ce added (mg)	Kind of solution before adding HF	Heat	Ce obtained (mg)
Not added	0	Acidic solution after adding e solution 20 ml	Not heat	0
a-solution	3.5	Acidic solution	Not heat	3.4
		Alkaline slution	Not heat	tr.
		Alkaline slution	Heat for half an hour	0.2
		Alkaline solution after adding e solution 20 ml	Not heat	3.6
		Acidic solution after adding e solution 20 ml	Not heat	3.6
b-solution	3.7	Acidic solution	Not heat	tr.
		Acidic solution	Heat for half an hour	tr.
		Alkaline slution	Not heat	tr.
		Alkaline slution	Heat for half an hour	tr.
		Alkaline solution after adding e solution 20 ml	Not heat	3.8
		Acidic solution after adding e solution 20 ml	Not heat	3.7

弗化物として分離するに影響すると考えられる因子は、HF 添加前の液の性質、HF の添加量、HF 添加後の加熱時間、温度（放置時間）などであるから、是等を検討した。

(i) HF 添加前の液の性質の影響。

HF 添加前の液が、稀土類金属単体と Fe を共存する場合、および稀硫酸々性と稀アルカリ性で HF 添加後弗酸々性に変化する場合について検討した。

a または b 液そのままの稀硫酸々性液と是に NH<sub>4</sub>OH を加えて稀アルカリ性とした液に、HF 15 ml 加え沈澱を作り、濾別後約 900°C で灼熱し CeO<sub>2</sub> として秤量、Ce に換算した結果を Table 1 に示す。

Table 1 より、

(i) 第一塩では HF 添加前の液が酸性であれば沈澱を生ずるが、アルカリ性では生じない。しかし Fe が共存すると、いずれでも生ずる。

(ii) 第二塩ではどちらも生じない (CeF<sub>4</sub> が酸に可溶) が、Fe が共存すると Ce<sup>+4</sup>→Ce<sup>+3</sup> に還元され、イ) と同じになる。と云うことが解る。

HF 添加前の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の濃度によつて沈澱は影響しない。

(iii) 加熱温度時間の影響および沈澱洗滌方法。沈澱生成に対する加熱温度時間の影響はほとんどなく、HF 添加後瞬間的に沈澱を生ずる。

CeF<sub>3</sub> は水に難溶なので、水で充分洗滌出来る。

(iii) HF の濃度の影響。

沈澱生成には添加する HF の量は影響しない。

(4) 鋼より稀土類金属の分離。

市販純鉄粉、鉄鋼標準試料第 8 号 (a) および日本鉄板社製 SUS-7 のそれぞれ 3g に、標準液を適量加え、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+9) 40 ml で加熱溶解、溶解残渣 (実際の試料では KHSO<sub>4</sub> で熔融し濾液に加える) を濾別し、電解する。電解後液量を 80 ml 位に濃縮、HF 20 ml 加え沈澱を作り、濾別灼熱後酸化物として秤量し、換算した値を Table 2 に示す。

Table 2. Separation of Ce from steels by using HF.

Standard solution added	Steel used	Rare-earth metal added (mg)	Rare-earth metal obtained (mg)
a-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7	Ce 3.5	Ce 3.5
		Ce 3.5	Ce 3.2
		Ce 1.8	Ce 1.6
c-solution	SUS-7	La 2.6	La 2.8
a-solution + c-solution	No. 8 (a) SUS-7 SUS-7 SUS-7	Ce 3.5+La 2.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.4
		Ce 3.5+La 1.3	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.0
		Ce 3.5+La 2.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.6
		Ce 3.5+La 1.3	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.9
d-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7 SUS-7 SUS-7	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5
		R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.2	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.2
		R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.4
		R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.2	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.4

0.1g の鋼で電解せず、HF 処理だけ行つた結果を Table 3 に示す。

Table 3. Separation of Ce from steels without electrolysis.

Standard solution added	Steel used	Rare-earth metal added (mg)	Rare-earth metal obtained (mg)
a-solution	SUS-7	Ce 1.8	Ce 1.5
a-solution + c-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7	Ce 3.5+La 2.6 Ce 3.5+La 2.6 Ce 3.5+La 2.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.2 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.2 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.4
d-solution	No. 8 (a) No. 8 (a) SUS-7	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.2 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.0 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5

Table 2, 3 より HF 分離が有効であることが解る。

(5) Knorre 氏法による Ce の定量。

(4) に準じて分離した稀土類金属の酸化物を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 約 5 ml に溶解, 水で液量を約 50 ml にし, 加熱煮沸後 20%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 約 10 ml および 0.5%AgNO<sub>3</sub> 約 1 ml 加え, Ce<sup>+3</sup>→Ce<sup>+4</sup> に酸化する。冷却後 N/100 KMnO<sub>4</sub>-N/100 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で滴定し, 次式により Ce 量を求めた結果を Table 4 に示す。

Table 4. Determination of Ce in steels by Knorre's method.

Standard solution added	Steel used	Ce added (mg)	Ce obtained (mg)
a-solution	Iron powder No. 8 (a) No. 8 (a) SUS-7	1.8 1.8 3.6 3.6	1.6 1.6 3.2 3.2
a-solution + c-solution	SUS-7 SUS-7	Ce 3.6+La 2.6 Ce 1.8+La 2.6	3.4 1.4
d-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7 SUS-7	0.8 1.5 0.8 1.5	0.8 1.4 0.8 1.4

$$Ce(g) = \{N/100 H_2O_2 \text{ の使用量}(ml) - N/100KMnO_4 \text{ の使用量}(ml)\} \times 0.001403.$$

酸化物が H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で溶解不十分な場合は KHSO<sub>4</sub> で熔融する。KHSO<sub>4</sub> の量は定量値に影響しない。

Table 4 より鋼中の Ce 定量に Knorre 氏法が適用出来ることが解る。

しかし計算式から解るように, この方法での定量出来る Ce 量は 1 mg が限度で, 3g の試料の場合 0.05% 迄しか定量出来ない。

### III. 結 言

(1) 鋼より稀土類金属を分離するには, 弗化物とし

て分離する方法が優れている。

(2) 弗化物分離後得られる酸化物を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶解することによつて, Knorre 氏法が適用出来, 鋼中の Ce 定量を行った。

(3) Knorre 氏法では微量の Ce は定量困難なので, 微量の場合については第 2 報で報告する。

### 文 献

- 1) Knorre; Ber. 32 (1900), p. 1924.
- 2) W. Westood & A. Mayer; Analyst, 73 (1948), p. 275.
- 3) 加藤虎雄: 標準分析法 p. 633.
- 4) E. B. Sandell; Colorimetric Determination of Traces of Metals, p. 251, p. 504.

## (25) 鉄鋼中のセリウムの定量法 (II)

(水酸化物分離, 酢酸アミル抽出, Oxine による比色)

### Determination of Cerium in Steels (II)

(Separation of hydroxide, extraction of aluminium acetate and colorimetry by use of oxine)

W. Sekimoto, et alius.

日本鉄板, 徳山工場

工〇関本和郎・松本博人・小田一磨

### I. 緒 言

第 1 報にて約 1 mg 以上の Ce 定量法を報告したが, さらに微量の鋼中 Ce を定量する方法として, 筆者は,

i) HF で分離後, 稀土類金属の水酸化沈澱 pH の差を利用して, Ce を分離する。

ii) 分離後の Ce を精製し, 酢酸アミル抽出オキシンによる比色法で定量する。

を用いて定量したので報告する。

### II. 実 験

[1] Misch metal より Ce の分離。

Misch Metal の成分は Ce, La, Nd, Pr 等だが, これらの硫酸塩が水酸化物として沈澱する pH は, Ce<sup>+4</sup> だけ 2.4~2.6<sup>1), 2)</sup> で他の 6.5~7.0<sup>1), 2)</sup> とは異なるから分離出来る。

Misch metal はさらに Sm, Fe, Al, Mg, Si 等を含むが, Nd, Pr, Sm は La に比べ少量でかつ適当な試薬が入手困難なので, この実験では Ce と La の分離だけを検討した。

(1) 使用した標準液。