

Knorre 氏法<sup>1)</sup>の適用性について\*

(鉄鋼中のセリウムの定量法—I)

関本和郎\*\*・高佐原一之\*\*

## APPLICABILITY OF KNORRE'S METHOD

(On the determination of Ce in steels—I)

Kazuro Sekimoto and Kazuyuki Kosahara

## Synopsis:

Recently, in order to improve hot workability of high grade stainless steel, adding rare earth metals in a bath have been widely taken in stainless-steel melting practice. As regards determination of Ce in steels, W. Westwood and A. Mayer<sup>2)</sup> reported in their paper that Ce in cast iron was separated from iron by using citric acid ammonia buffer solution, then extracted with chloroform and at last determined by oxine colorimetry.

To determinate Ce in stainless steel which was treated with misch-metal, the author made some experiments concerning the following matters:

- (i) Separability of all rare earth metals from the steel using HF solution.
- (ii) Applicability of Knorre's method to Ce in separated rare earth metals.

As a result of experiments, the author ascertained applicability of Knorre's method to determine the Ce in steel.

## I. 結 言

高級ステンレス鋼の熱間加工性を良好にするために、最近稀土類金属を鋼に添加することが各所でおこなわれるようになった。鋼中の Ce 定量に関しては、W. Westwood and A. Mayer<sup>2)</sup> が鑄鉄中の Ce についてクエン酸—アンモニア緩衝液を用いて鉄から分離し、Chloroform 抽出 Oxine 比色で定量している文献がみられる。

筆者は稀土類金属として Misch metal をステンレス鋼に使用した場合の Ce を定量するために、

- 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おこない、Knorre 氏法を鋼中の Ce 定量に適用できることを確認したので報告する。

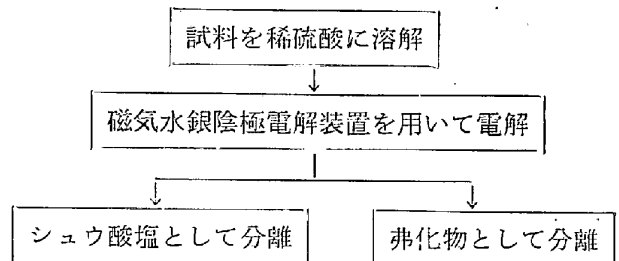
## II. 実 験

稀土類金属を他金属から分離する方法には、

- i) 微硝酸々性の硝酸塩溶液にシュウ酸を加えてシュウ酸塩として分離する方法<sup>3)</sup>。
- ii) 弗酸々性にして弗化物として分離する方法<sup>4)</sup>。

等が挙げられるが、これらの方法を用いてステンレス鋼中の稀土類金属を分離するには、まずつぎのごとき方法

が考えられる。



したがって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おこない、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。

磁気水銀陰極電解装置を用いて鋼を電解した場合、Fe は 0.1 g/ml 程度まで除去できるといわれている。しかしこの程度まで除去するには、相当長時間にわたって電解せねばならぬので、電解後 Fe がある程度のことを考え、つぎに示す e—液 20 ml 加え、Fe を共存させて実験した。

(1) 標準液の調整

(i)  $Ce_2(SO_4)_3$  溶液. a—液

市販特級  $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$  0.6 g を  $H_2SO_4(1+9)$  20 ml, 水 50 ml に溶解, 0.2%  $H_2O_2$  5 ml で第一塩に

\* 昭和 33 年 4 月本会第 55 回講演大会にて発表

\*\* 日本鉄板徳山工場研究所

還元し、加熱煮沸、 $H_2O_2$  を充分分解後常温まで冷却して水で 1000 ml とした。Ce 含量はこの液を正確に 100 ml とり Knorre 氏法で定量した。

(ii)  $Ce(SO_4)_2$  溶液. b-液

(i) とおなじ試薬 0.6 g を  $H_2SO_4(1+9)20 ml$  で溶解、水で 1000 ml とした。Ce 含量は (i) に準じて定めた。

(iii)  $La_2(SO_4)_3$  溶液. c-液

市販特級  $La_2O_3$  0.3 g を  $H_2SO_4(1+9)20 ml$  に溶解水で 1000 ml とした。La 含量はこの液を正確に 100 ml 取り蒸発乾固後硝酸を用いて完全に硝酸塩とし、水に溶解、飽和シュウ酸液 20 ml 加え 1 夜静置する。生成した沈澱を濾別洗滌後約 800°C で灼熱、 $La_2O_3$  として秤量し La 含量を定めた。

(iv) Misch metal 溶液. d-液

Misch metal 0.2 g を  $H_2SO_4(1+9)20 ml$  に溶解、不溶性残渣を濾別、水で 1000 ml とした。Total rare earth metals の量はこの液を正確に 100 ml 取り、(iii) と同様にシュウ酸塩を作り  $R_2O_3$  として秤量した。Ce 含量は (i) に準じて定量した。

(v) 純鉄粉液. e-液

市販純鉄粉 0.5 g を  $H_2SO_4(1+9)20 ml$  に溶解、不溶性残渣を濾別、水で 1000 ml とした。

(2) 電解後の稀土類金属含有液に対するシュウ酸塩分離。

電解が不完全で電解後 Fe が 10mg 位含まれているという考えの下に、a-液または d-液に e-液 20 ml 加え、混合して Fe と稀土類金属とを共存させ、

$NH_4OH(1+1)$  で中和後過剰に 2~3 滴加え、 $NH_4O_3(1+1)$  5~10 ml 加えて硝酸々性とし、全体の容積を約 100 ml とする。この液に飽和シュウ酸液約 10 ml 加え 1~2 分煮沸後 1 夜静置してシュウ酸塩の沈澱を作つたが、沈澱がみられなかつた。

以上のこと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、完全に硝酸塩に変化するには  $HNO_3$  で以つて  $H_2SO_4$  を充分追い出すか、または試料をはじめから  $HNO_3$  に溶解するかのいづれかを用いねばならぬ。電解という操作と目的の鋼種がステンレス鋼であるので  $HNO_3$  を用いることは不可能である。

シュウ酸分離は鋼に対して有効でないといえる。

(3) 電解後の稀土類含有液に対する弗化物分離。

弗化物として分離するの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 添加後の加熱温度および時間（または放置時間）であるからこれらについて検討した。HF を用いるのでピカーおよびロートはポリエチレン製を使用し、加熱は煮沸水中で行つた。

(i) HF 添加前の液の性質の影響

稀土類金属単独含有液の場合と Fe を共存する場合とについて検討した。HF は一般に酸性液中の方がその機能を充分に発揮するが、稀土類金属の分離の場合については不明なので、液が稀硫酸々性の場合と僅かにアルカリ性で HF を加えたならば弗酸々性に変化する場合とについて行つた。

a-液または b-液そのままの稀硫酸酸性の液と、これに  $NH_4OH(1+1)$  を中和点よりも過剰に 1 滴加えわ

Table 1 (a) Separation of  $Ce^{+3}$  and  $Ce^{+4}$  in acidic and alkaline solution by HF

Standard solution added	Ce added (mg)	Kind of solution before adding HF	Heat	Ce obtained (mg)
Not add	0	Acidic solution after adding e-solution 20 ml	Not heat	0
a-solution	3.5	Acidic solution	Not heat	3.4
		Alkaline solution	Not heat	tr
		Alkaline solution	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 solution	Not heat	tr
		Alkaline solution	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

ずかにアルカリ性としたものにて、HF 約 15 ml 加えて濾別水洗し、約 800°C で酸化物 (CeO<sub>2</sub>) として秤量し、Ce に換算したものを Table 1 (a) に示す。

この結果から考えられることは、

(i) 第一塩では HF 添加前の液の性質が酸性であれば沈澱を生ずるが、アルカリ性であれば生じない。然し Fe が共存すれば液の性質に関係なく沈澱を生ずる。

Table 1(b) Influence of acidity for forming CeF<sub>3</sub>

Standard solution added	Ce added (mg)	Acidity (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added)	Ce obtained (mg)
a-solution	3.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+9) 10 ml	3.5
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+9) 30 ml	3.6
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+6) 10 ml	3.4
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+4) 10 ml	3.5
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+1) 10 ml	3.4

Table 2. Influence of heating time and other factors for forming CeF<sub>3</sub>.

R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> added (mg)	Heating time and others	Solution used washing	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtained (mg)
2.0	Filter after heating 20mn	Wash with water	2.0
		Wash with 0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.1% HF and water	2.0
		Wash with 0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.5% HF and water	1.9
		Wash with 0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -2% HF and water	2.1
		Wash with 0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -5% HF and water	1.9
1.0	Filter after placing quietly for an hour	Wash with water	0.9
2.0	Filter quickly after depositing		2.1
3.0	Filter after placing quietly for an hour		2.9
2.0	Filter after placing for half an hour		2.1
4.0	Filter quickly after depositing		4.0

Table 3. Influence of HF concentration for forming Ce F<sub>3</sub>

Standard solution added	Ce and R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> added (mg)	HF added (ml)	Ce and R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtained (mg)
a-solution	Ce 3.5	5	3.6
		10	3.6
		20	3.6
		30	3.6
		40	3.6
d-solution	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.8	5	1.8
		10	1.9
		20	1.9
		30	1.9
		40	1.8

(ii) 第二塩では液の性質に関係なく沈澱を生じない (CeF<sub>4</sub> が酸に可溶性であるので当然である) が、Fe<sup>+2</sup> が共存すると Ce<sup>+4</sup>→Ce<sup>+3</sup> に還元されて(i)と同じ結果を生ずる。

したがって CeF<sub>3</sub> の沈澱を生成するのに、酸性液中の方が HF の機能を充分發揮し、微量の Fe の共存が生成反応を促進することが解つた。

つぎに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の酸度によつて HF の機能が影響されるか否なかを検討した。a—液に硫酸の各量を加えて全体の液量を 90 ml として、HF 15 ml 加え分離した結果を Table 1 (b) に示す。Table 1 (b) より普通の硫酸濃度では影響されないことが解る。

(ii) 加熱時間および温度、洗滌方法の影響

d—液に e—液 20 ml 加え、HF 約 15 ml 加えて、Table 2 に示すごとく沈澱生成条件および洗滌方法で稀土類金属を分離した。

Table 2 より、沈澱生成に対して加熱温度および時間はほとんど影響せず、HF 添加後弗化物が瞬間的に生成し、生成した弗化物は水に難溶で、分析操作で洗滌する位の水量では分析値に誤差を生じないことが解つた。

(iii) HF の濃度の影響

e—液 20 ml 加えて Fe を共存させ、HF を種々添加して、水で全体の液量を 100 ml として、分離し、CeO<sub>2</sub> および R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として求め換算した。

結果を Table 3 に示す。

Table 3 より HF の濃度が影響しないことが解つた。

以上 HF が稀土類金属の分離に有効であることが証明されたので、つぎにステンレス鋼に標準液を加えた場

合の分離について実験した

(4) ステンレス鋼の共存下における稀土類金属の分離

市販純鉄粉, 鉄鋼標準試料第8号 (a), 日本鉄板製 SUS-7 をそれぞれ 3g 精秤し, それらに標準液を適量加え,  $H_2SO_4(1+9)$  40 ml にて加熱溶解, 溶解残渣を濾別, 濾液を電解, Fe, Ni, Cr および他の金属の大部分を除去する。(実際の試料の場合は溶解残渣を重硫酸カリまたはピロ硫酸カリで溶融後水に溶解し, 濾液に加えて電解する。) 電解後液量を約 80 ml に濃縮, HF 約 20 ml 加えて弗化物の沈澱を作り, 濾別後充分水にて洗滌する. 約 800°C で灼熱し酸化物として秤量し, 換算した結果を Table 4 (a) に示す.

試料採取量が 0.1~0.2g 程度の場合は電解しなくても HF を加えただけで, 稀土類金属を分離出来るかも

Table 4 (a). Separation of Ce from steel by HF.

Standard solution added	Steel used	Rare earth metals added (mg)	Rare earth metals 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	Ce 3.5 (+) La 2.6	$R_2O_3$ 7.4
		Ce 3.5 (+) La 1.3	$R_2O_3$ 6.0
		Ce 3.5 (+) La 2.6	$R_2O_3$ 7.6
		Ce 3.5 (+) La 1.3	$R_2O_3$ 5.9
d-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7	$R_2O_3$ 1.6	$R_2O_3$ 1.5
		$R_2O_3$ 3.2	$R_2O_3$ 3.2
		$R_2O_3$ 1.6	$R_2O_3$ 1.4
		$R_2O_3$ 3.2	$R_2O_3$ 3.4

Table 4 (b). Separation of Ce from steels without electrolysis.

Standard solution added	Steel used	Rare earth metal added (mg)	Rare earth metals obtained (mg)
a-solution	SUS-7	Ce 1.8	Ce 1.5
a-solution (+) c-solution	No. 8 (a) SUS-7	Ce 3.5 (+) La 2.6	$R_2O_3$ 7.2
		Ce 3.5 (+) La 2.6	$R_2O_3$ 7.2
d-solution	No. 8 (a) SUS-7	$R_2O_3$ 1.6	$R_2O_3$ 1.5
		$R_2O_3$ 3.2	$R_2O_3$ 3.0
		$R_2O_3$ 1.6	$R_2O_3$ 1.5
		$R_2O_3$ 3.2	$R_2O_3$ 3.0

知れぬと考えたので, 上述の 3g を 0.1g とし, 電解を行わずに分離した結果を Table 4 (b) に示す. Table 4 (a), (b) より定量的に分離出来ることが解つた.

(5) Knorre 氏法による Ce の定量

ステンレス鋼中の稀土類金属も HF で分離出来ることを確めたので, 分離した稀土類金属に対して Knorre 氏法を適用して Ce の定量を行つた.

(4) の場合と全く同様にして分離した酸化物を  $H_2SO_4$  約 5 ml に溶解し, 加熱煮沸して 20%  $(NH_2)_2 S_2O_8$  約 10 ml および 0.5%  $AgNO_3$  約 1 ml を加えて  $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$  に酸化し, N/100  $KMnO_4$ —N/100  $H_2O$  で滴定し次式によつて Ce 量を求めた結果を Table 5 (a) に示す.

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

もし稀土類金属の酸化物が  $H_2SO_4$  に溶解しない場合は,  $KHSO_4$  約 1g で溶融後  $H_2SO_4(1+10)$  約 40 ml に溶解し, 水 20~40 ml 加えて  $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$  にして定量すればよろしい. Table 5 (b) に示すように  $KHSO_4$  量によつて定量値は変化しない

Table 5 (a). 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) SUS-7	1.8	1.6
		1.8	1.6
		3.6	3.2
		3.6	3.2
a-solution (+) c-solution	SUS-7	Ce 3.6 (+) La 2.6	3.4
		Ce 1.8 (+) La 2.6	1.4
d-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7	0.8	0.8
		1.5	1.4
		0.8	0.8
		1.5	1.4

Table 5 (b). Influence of  $KHSO_4$  to Knorre's method.

Standard solution added	Ce added (mg)	$KHSO_4$ used to melt (g)	Ce obtained (mg)
a-solution	3.6	0.3	3.4
		0.8	3.4
		1.3	3.4
		2.0	3.4

Knorre 氏法での Ce の定量は 1mg が限度であつて、試料を 3g 取つた場合 Ce としての含量が 0.05% 以下の物は定量困難である。

Table 5 よりステンレス鋼に Mish metal を添加した場合、その中の Ce 定量には、稀土類金属を HF で分離すれば Knorre 氏法を適用出来ることが解つた。

### III. 結 論

(1) 鋼より稀土類金属を分離するのに HF を添加して弗化物として分離する方法が非常に優れている。

(2) 鋼中の Ce 定量には弗化物として分離した後、それを灼熱してえられる酸化物を酸に溶解することによ

つて、Knorre 氏法が適用出来ることを知つた。

(3) しかし Knorre 氏法では試料を 3g 採取した場合、Ce 含有量が 0.05% 以下では定量困難であるので、さらに微量の場合の定量法について第 2 報に報告する。(昭 32—8 月寄稿)

#### 文 献

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