

IV. 結 言

O分析値に悪影響をおよぼすとみられる Al, Mn などの蒸着膜に関して研究を行ないつぎの結果を得た。

1) 蒸着膜の発生する、炉管内壁の温度および Mo・フードの温度を測定して、内壁温度は、Al, Mn, Fe などが十分に吸着を起す温度になつてることがわかつた。また、Mo・フードの温度は、分析時坩堝温度 1850°C で 900°C 以上であることが明らかになつた。これは各金属の CO ガス吸着温度よりはるかに高く、したがつて、Mo・フードには吸着は起らないと考えられる。

2) 種々の Al, Mn 含有の試料について、両装置における蒸発量、蒸着量、O分析値などを求め検討した。

a) Mo・フード使用による効果

Mo・フード使用により CO 抽出がいちじしく改善され、O分析値に高値を考へることは前報で明らかになつたが、Al, Mn, Fe の蒸着も減少することがわかつた。すなわち定容測圧式装置では、Al, Mn, Fe がいちじく減少し、定圧オルザット式装置では Al, Mn はあまり影響を受けないが、Fe が減少している。

これらのことから、Al, Mn などを含有する試料が O分析値に低値を与えるのは、これらの金属の蒸着膜に CO ガスが吸着するためであることが明らかになつた。また、Fe も CO 吸着を起すことはすでに知られているが、今回の実験でも定圧オルザット式の結果から、この現象がうかがわれ、Al, Mn などの共存によりその吸着が促進されるのではないかと思われる。

b) Al, Mn などの蒸発量はその含有量に比して異常に高い結果が得られた。これは、分析温度における、各金属の蒸気圧、蒸発速度および、分子濃度の関係から理解することができる。参考までに、Fe, Al, Mn の 1850°C における蒸気圧を示すと、Fe, 0.77mmHg, Al, 14.20mmHg, Mn, 238.72mmHg, (J. F. Elliott, M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking (1960) による) となる。

以上、Fe, Al, Mn などの蒸着膜による O分析値への影響および、その蒸発機構について検討を行ない、Mo・フードが CO ガス吸着を防止する効果が明らかになつたが、まだ完全ではなく、さらに根本的対策として坩堝内金属の蒸気圧を低下せしめる方法が採られなければならないと思われる。

成分から分離しておかなければならない。この分離方法としてもつばらメチルアルコール蒸留法が用いられているが、これはいちじくしく手数と時間を要し、はなはだ非能率的である。

著者は簡易、迅速な高含量の B の定量法について検討し、メチルイソブチルケトン (以下 MIBK の略号を用いる。) による溶媒抽出法で妨害成分を分離したのち、ホウ素酒石酸バリウムによる重量法で定量する方法を試み良好な結果をえた。以下この方法について報告する。

II. 試 薬

HCl(1+1)

HNO₃ (比重 1.38)

MIBK

エーテル

NaOH 溶液 (10%) および (1%)

フェノールフタレイン溶液: フェノールフタレイン 1g をエチルアルコール 500ml に溶解する。

NH₄Cl 溶液 (20%)

酒石酸溶液 (10%)

BaCl₂ 溶液 (10%)

NH₄OH(1+1)

III. 分析操作

試料 0.5g を HCl 20ml および HNO₃ 1ml で分解し、加熱濃縮し液量が約 10ml となつたならば加熱をやめ冷却する。これを分液漏斗に移し、約 10ml の HCl で容器を洗い分液漏斗に加える。MIBK 20ml を加え約 1mn 振りませ Fe そのほかを抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液を別の分液漏斗に移し、新しい MIBK 20ml を加え上記と同様に約 1mn 振りませ残存する Fe そのほかを抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液をさらに別の分液漏斗に移し、エーテル 5ml を加え約 30s 振りませ酸溶液中に溶けている MIBK を抽出する。静置して 2層に分離後下層の酸溶液をピーカーに移し HNO₃ 1ml を加え加熱蒸発する。液量が約 5ml となつたならば水 50ml および NaOH 溶液 (10%) を加えて中和する。NaOH 溶液 (10%) を約 5ml 過剰に加えたのち約 3mn 煮沸する。しばらく放置後濾紙を用いて 200ml のメスフラスコ中に濾過し、温 NaOH 溶液 (1%) で洗浄する。沈澱はすてる。冷却後標線まで水を加え振りませる。

メスフラスコから B 含有量 3% 未満の場合は 50ml, 3% 以上の場合は 20ml を正確にピーカーに分取し、分取量 20ml のときは水 30ml を加え、いずれの場合も液量を 50ml とする。フェノールフタレイン溶液を指示薬として 2~3 滴加え HCl で中和し、さらにその過剰 0.5ml を加える。

これに NH₄Cl 溶液 10ml, 酒石酸溶液 5ml および BaCl₂ 溶液 5ml を加え、さらに NH₄OH を加えて pH を 8.6~9.2 に調節し、よくかき混ぜたのち 20°C 以下に冷却し 20mn 静置してホウ素酒石酸バリウムの沈澱を完成させる。

濾紙を用いて濾過し 20°C 以下の水で 5 回洗浄する。濾紙とともに沈澱のを磁器ルツボに移し、乾燥したのち 700~800°C で恒量になるまで強熱する。冷却後沈澱の重量とはかり、つぎの式によつて B 量を算出する。

543, 21-546, 27: 669.15781-194.3

(173) 高ホウ素鋼中のホウ素の定量

東都製鋼 工博 若松 茂雄

Determination of Boron in High-Boron Steel.

62853
Dr. Shigeo WAKAMATSU.

I. 緒 言

最近原子炉用材などに B 1% 以上を含む高 B 鋼が使用されている。したがつて、このような高 B 鋼中の B の定量を必要とすることが多くなつた。従来高含量の B は主として容量法によつて定量されている。しかし、容量法では妨害成分が多いため、あらかじめ B を完全に共存

$$B\% = \frac{\text{沈澱重量(g)} \times 2.85}{\text{試料(g)}}$$

IV. 検 討

1. Bの揮発

従来酸溶液中のBは揮発しやすく、試料の酸による分解、酸溶液の蒸発濃縮などの操作の過程において、Bの一部の揮発損失は避けられないと信じられてきた。著者はかつてこの点について検討し、これらの操作によってBが揮発することのないことを、すでに報告したり。しかし、本法ではBを含む HCl 溶液中に溶け込んでいるエーテルを加熱蒸発して駆除しているの、このさいBの揮発するおそれがある。よつてこれについて改めて実験を行なつた。

すなわち、HCl 20 ml にB量既知のホウ酸溶液を加え、これにエーテルを飽和させたのち、HNO₃ 1 ml を加え加熱蒸発する。以下前記分析操作にしたがつて処理し重量法によつてBを定量する。この結果は Table 1 に示すごとく、理論値とひとしいBを回収し得、Bの揮発は認められなかつた。

Table 1. Volatilization of boron in the process of evaporation.

B added (mg)	Weight of ppt. (mg)	B found (mg)
1.0	35.2	1.0
	35.5	1.0
3.0	105.3	3.0
	105.1	3.0
4.0	140.7	4.0
	140.4	4.0

ただし、酸溶液を蒸発乾固すると低値を得る。これはBの揮発によるものであるという報告がある²⁾。したがつて溶液を濃縮するさいはなるべく小さなピーカーを用い部分的に乾固状態とならないよう注意しなければならない。

2. Bの分離

今まで Fe と B の分離に MIBK 抽出法が利用されたことはないようであるが、MIBK によつてBは抽出されず³⁾ Fe と分離できることは明らかであるから、この点については特に実験しなかつた。

Fe その他を抽出分離したあとの酸溶液中に溶け込んでいる MIBK は HNO₃ あるいは HClO₄ で酸化分解し駆除するのが普通である。しかし、MIBK は比較的揮発し難く乾固しないと完全に駆除できない。しかるに本法では前述のように乾固すると低値を得る。よつて MIBK をエーテルで抽出分離する方法を採つた。MIBK に代つて酸溶液中に溶け込むエーテルは加熱によつて容易に揮発し駆除することができる。

MIBK で抽出分離できない Ni, Cr, Ti などは NaOH 溶液でアルカリ性とし水酸化物として沈澱させて分離する。普通これらは少量であるから1回の分離で完全に分離できる。ステンレス鋼など Ni, Cr 等を多量に含有する試料の場合は再沈澱をして2回分離するとよい。

3. 共存成分の影響その他

MIBK および NaOH 溶液によつて妨害成分を分離したあと、Si, Al, V, W, Mo などが存在すれば、なお溶液中にはこれらが含まれている。また相当量の Na 塩類も共存している。よつてこれらの影響をしらべた。

すなわち NaOH 溶液 (10%) 10 ml にB量既知のホウ酸溶液、Si その他の Na 塩溶液および水を加えて液量を 50 ml とする。フェノールフタレインを指示薬として HCl で中和し、さらにその過剰 0.5 ml を加える。以下前記分析操作にしたがつて処理し重量法によつてBを定量する。この結果は Table 2 に示すごとく、添加した範囲の共存量ではなんら影響が認められなかつた。

Table 2. Effect of diverse ions.

B added (mg)	Diverse ions (mg)	B found (mg)
1.0	Si 2	1.0
	Al 0.5	1.0
	V ⁵⁺ 1	1.0
	W ⁶⁺ 1	1.0
	Mo ⁶⁺ 1	1.0
2.0	Si 2	2.0 2.0
	Al 0.5	
	V ⁵⁺ 1	
	W ⁶⁺ 1	
	Mo ⁶⁺ 1	

Table 3. Determination of boron in high-boron steels.

Samples	Recommended method B%	Volumetric method B%
18-8 stainless steel Ni: 6.97% Cr: 18.34%	2.29 2.28 2.28	2.30
High-boron C-steel 1 Al: 0.25%	2.55 2.58 2.55	2.55
High-boron C-steel 2 Al: 0.10%	0.99 1.00 0.98	1.00

なお、H₂SO₄ が存在すれば BaSO₄ となつて沈澱し本法の妨害となるが、普通鉄鋼に含有されている程度の S は影響がない。特に S 含有量の多い試料の場合は最初 HCl だけで分解すれば、大部分の S を駆除することができる。

ホウ素酒石酸バリウムの沈澱生成条件その他基礎的事項については別に報告⁴⁾したので記述を省略する。

4. 実際試料の分析例

2~3 の高B鋼中のBを本法によつて定量した結果を、容量法による結果と比較して Table 3 に示す。容量法に比して遜色ない成績がえられた。

文 献

- 1) 若松茂雄: 分析化学, 7 (1958), p.309.
- 2) C. FELDMAN: Anal. Chem., 33(1961), p.1916.
- 3) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日化, 79 (1958), p.1513.
- 4) 若松茂雄, : 分析化学, 9 (1960), p.22.