

込むことが予想され、予想通り Cu の着色は認められない。なおこの試料のエレクトログラフ法による Cu プリントは均一な Cu の分布を示した。

この 18-8-Cu 鋼 (Cu 5% 添加) のプリント結果から鍛造試料に析出銅の存在が推定されるが、実際には Cu が富化しているだけなのか、または NH_4OH によつて容易に浸される金属組織がある場合、その組織に溶け込んでいる Cu がたまたまプリントされたに過ぎないとも考えられる。

この接触プリント法は $\text{NH}_4\text{OH}(1+4)$ により、析出 Cu (またはこれに近い) のみ溶かすことを前提にしているので、念のため試料を $\text{NH}_4\text{OH}(1+4)$ に浸し抽出した液の化学分析を行なった。また最終的にはエレクトロンプローブマイクロアナライザーにより析出銅の有無を確かめた。まず抽出液の分析結果は約 80% 以上が Cu で、残りは Ni であり、Fe, Cr は tr. であつた。エレクトロンプローブマイクロアナライザー (日立, XMA-M1) では、Cu がかなり富化されているところが確認されたが、析出銅の存在は認定できなかつた。つぎにスケール直下に Cu の富化する場合がある含 Cu 鋼について応用したが、結果については省略する。

4. 結 言

4.1 エレクトログラフによる銅プリント法を検討し、つぎの方法を確立した。

まず試料研磨面に飽和 NH_4F 溶液を含ませた汙紙を密着させ、試料表面層を電氣的に汙紙へ溶出させこの汙紙にキュプリゾン溶液を吹きつけて銅を発色させる。この方法では鋼中の 0.04% 以上の銅が検出され色の濃淡により半定量的な判定ができる。しかし拡散などのためプリント像はシャープでなくまた退色しやすい欠点がある。

4.2 接触法による銅プリント法を検討し、つぎの方法を確立した。

脱銀した写真用印画紙を発色溶液 (NH_4F , NH_4OH およびキュプリゾンを含む) 中に浸し、これを一定時間試料研磨面に密着させることにより容易に得られる。この方法では銅の多い場合のみ発色するので銅の偏析状態を知ることができ、プリント像はシャープでしかもほとんど退色しない。Cu 1~30% 添加鋼 (ほかに C, Si, Mn, Cr を含む)、18-8-Cu 鋼 (Cu 5% 添加) およびスケール直下に銅が富化する場合のある含銅鋼に應用した。

文 献

- 1) M. NIESSNER: Mikrochemie, 12 (1932) 1, p. 24; C. A. 26 (1932), p. 5871
- 2) H. W. MERMANCE & H. V. WADLOW: Electrography and Electro-Spot Testing [Physical Method in Chemical Analysis], Academic Press Inc. Publishers 2 (1951), p. 156
- 3) M. S. HUNTER, J. R. CHURCHIL & R. B. MEARS: Metal Progress, 42 (1942), p. 1070
- 4) P. R. MONK: Analyst, 78 (1953)
- 5) E. FITZER: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), p. 321

- 6) 塩原: 分析化学, 11 (1962), p. 664; 分析化学, 12 (1963), p. 283; 金属学会誌, 27 (1963), p. 333; 日本化学雑誌, 84 (1963), p. 913; 金属学会誌, 28 (1964), p. 36
- 7) M. E. LEVY: Iron Age, 164 (1949), p. 98
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 581

(179) クロラニール酸バリウムによる鋼中のホウ素の吸光光度定量法

トピー工業 工博○若松茂雄

Spectrophotometric Determination of Boron in Steel with Barium Chloranilate.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

1. 緒 言

Ba, Hg, Sr, La, Th, などのクロラニール酸塩は、すでに SO_4 , Cl, F, PO_4 などの間接吸光光度定量用の試薬として使用されている。たとえば、 SO_4^{2-} を含む溶液にクロラニール酸バリウムを加えると、 BaSO_4 が沈殿し、これと対応するクロラニール酸が遊離し赤紫色を呈する。これは SO_4^{2-} の量に比例して呈色度が異なるから、この吸光度を測定することにより間接的に SO_4 の定量が可能となる。

SRIVASTAVA らは新しく H_3BO_3 を含む溶液に酒石酸とクロラニール酸バリウムを加え、B をホウ素酒石酸バリウムとして沈殿させ、遊離したクロラニール酸の吸光度を測定し、間接的に B を定量する方法を発表した。

著者は以前、高ホウ素鋼中の B をホウ素酒石酸バリウム重量法によつて定量し²⁾、この方法に経験を持つのでこの方法を鋼中の微量の B の定量に應用することを試みた。以下、この実験の経過について報告する。

2. ホウ素酒石酸バリウムの沈殿生成条件

著者の以前の研究²⁾では液量約 50 ml の pH 8.6~9.2 の溶液に NH_4Cl 溶液 (20%) 10 ml, 酒石酸溶液 (10%) 5 ml, および BaCl_2 溶液 (10%) 5 ml を加え、液量を 100 ml 以内とし、液温を 20°C 以下に保ち、10~20 min 反応させた場合、0.1~6 mg の範囲の B が定量的に沈殿するのを認めた。

これに対して SRIVASTAVA らは 0.1 mg 以下の B を対象として、被検溶液 4 ml に緩衝溶液 (酒石酸 1.4 g, NH_4Cl 24 g, および 15N, NH_4OH 10 ml を水に溶解し 100 ml としたもの) 1 ml およびアセトン 5 ml を加え、pH を 8, 液量を 10 ml とし、これにクロラニール酸バリウム結晶約 0.04 g を加え、30 min 振りまぜ反応させている。

この条件で 0.1 mg 以下の微量の B が試薬と反応し、定量的に沈殿するかについては、原報において検討がなされていず、著者の実験結果からみても疑問がある。特に沈殿生成時の液温についてなら規定がないのは、ホウ素酒石酸バリウムの沈殿生成が液温に大きく影響される事実からみて不審である。よつて、これらの点について検討を行なった。

Table 1. Recovery of boron as a complex borotartarate.

Boron added (μg)	Recoverd (μg)		
	A	B	C
1	0.5	0.9	1.0
10	8.5	9.8	9.9
50	48.7	49.7	50.0
70	60.1	69.8	69.8
100	88.3	99.6	99.7

A: 30 minutes reaction at 30°C

B: 30 minutes reaction at 20°C

C: 30 minutes reaction at 10°C

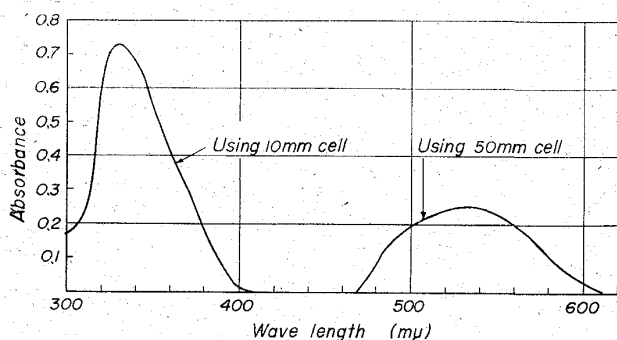


Fig. 1. Absorption spectrum of acid chloranilate.

すなわち、B 0~0.1mg を含む溶液 4ml を上記の方法によつて処理したのち、生成したホウ素酒石酸バリウムの沈殿および過剰のクロラニール酸バリウムを濾紙を用いて濾過し、洗浄することなく、これを HCl (1+1) 20ml で溶解し、以下 JIS, G 1227(1963) 鉄および鋼中のホウ素分析方法 2.2.5~2.2.6(蒸留分離—クルクミン吸光度法) によつて沈殿中の B を定量した。

この結果は Table 1 に示すように、本法では 20°C 以下に液温を保つことにより、B は定量的に沈殿することが認められた。

なお、アセトンの添加を省略すると、この条件では著者の以前の実験のごとく沈殿の生成が不完全になり、かつクロラニール酸の溶解度が増し、空試験値が大となり定量は不可能になった。アセトンは最終溶液中 50vol% 以上共存させることが必要であつた。

3. クロラニール酸の呈色

3.1 吸収曲線

クロラニール酸の呈色は、紫外部では 280~350m μ 、可視部では 520~550m μ の範囲に吸収極大があり、その吸光度は前者は後者より 20~30 倍強く、また、吸光度と吸収極大の位置は溶液の pH と溶媒系の性質によつて変化するといわれている。

よつて、本法の条件におけるクロラニール酸の吸収曲線をしらべた。すなわち、4ml 中 B 20 μg を含む溶液を上記 SRIVASTAVA らの方法によつて処理したのち、生成したホウ素酒石酸バリウムの沈殿および過剰のクロラニール酸バリウムを濾紙を用いて濾過し、濾液の一部を可視部の場合は 50mm のセル、紫外部の場合は 10

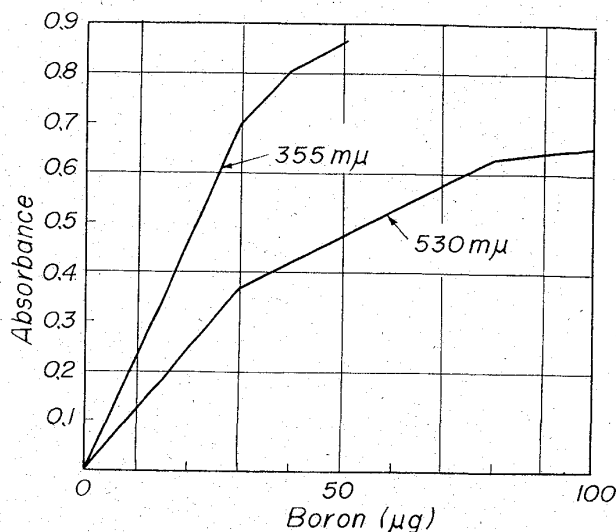


Fig. 2. Calibration curves.

mm のセルに採り、試薬の blank を対照として各波長における吸光度を測定した。

この結果は Fig. 1 に示すごとく、本法の条件では紫外部では 330m μ に、可視部では 530m μ に吸収極大があるのが認められた。しかし、原報では紫外部の場合 330m μ では試薬の影響が大であるとの理由から 355m μ を採用している。よつて、著者も以下紫外部では 355m μ 、可視部では 530m μ の波長を用いることとした。

3.2 検量線

3.1 と同じ方法によつて 0~100 μg の B を含む溶液を処理し、クロラニール酸を呈色させ、355m μ および 530m μ の波長において吸光度を測定し、検量線を作製した。この結果は Fig. 2 に示すごとく、いずれの波長の場合も直線とはならなかつた。これは後述するように酒石酸など呈色の妨害となる試薬の影響、濾過のさいの濾紙による吸着などによるものではないかと考えられる。ただ、原報よりも直線の範囲が大で、吸光度も高いのは沈殿の生成が完全であるためと思われる。

呈色は濾過後約 15min は安定であるが、吸光度の測定は可及的すみやかに行なう必要がある。

4. 妨害成分

SO_4^{2-} のごとくクロラニール酸バリウム中の Ba と作用して不溶性塩を生じるものは当然本法の妨害となるがそのほか、クロラニール酸は、Ca, Sr, Ba, Zr, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ag, Zn, Cd, Hg, Bi, などと反応し沈殿を生じる。また、Na, K, Be, Mg, Th, U^{4+} , Ti, Cr, Mo, Fe^{2+} , Ni, Tl, As, Sb, などと作用し色調に変化を生じる。さらに、 NH_4^+ は影響がないが、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、シアン酸、など有機酸類は程度に差はあつても、いずれも呈色を妨害する傾向がある。

したがつて、鉄鋼に应用する場合は他の呈色試薬を使用するさいと同様、あらかじめこれらの妨害成分を除去しておかなくてはならない。また、本法の操作の上でやむを得ず使用する NaOH、および酒石酸は使用量を最小限度に止どめ、かつ使用量はつねに一定とするように注意しなければならない。

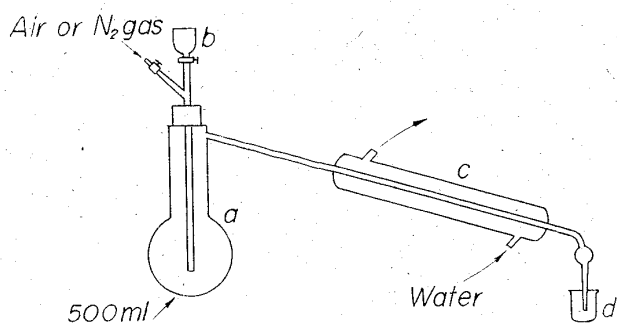


Fig. 3. Apparatus for distillation of boron.

妨害成分の分離法としては、磁気水銀陰極電解法、イオン交換樹脂法、MIBK法、蒸留法など多くの方法があるが、完全分離が可能であり、比較的操作が簡易で後の操作の容易な、著者がかつて高合金鋼中の微量Bの定量に用いた蒸留法⁴⁾をここでは採用することとした。

5. 鉄鋼中の微量B定量への応用

以上の検討結果にもとづき分析操作をつぎのようにきめた。

5.1 分析操作

試料 0.5~1 g を石英ビーカーその他Bを含まぬ容器に採り、HCl、王水など適当な酸 10~20 ml を加えて静かに加熱分解する。分解終了後、この溶液を石英製の蒸留フラスコ (Fig. 3 a) へ入れ、つぎに H_2SO_4 (比重 1.84) 5 ml および H_3PO_4 (比重 1.7) 5 ml を加える。加熱蒸発して H_2SO_4 白煙を発生させ脱水する。フラスコ内に水滴を認めなくなれば加熱をやめ、注入管 (Fig. 3 b) を挿入し栓をして室温まで冷却する。冷却後装置を連結し、受器 (Fig. 3 d) には NaOH 溶液 (N/5) 5 ml を入れ、冷却管 (Fig. 3 c) の流出口の先端が、NaOH 溶液中に浸るようにする。メチルアルコール 30 ml を注入管より加えよく混合する。つぎに冷却管内に NaOH 溶液が逆流してこない程度に、ごく少量ずつ乾燥空気または窒素ガスを送入しながら 100°C 内外の温度で加熱し、B を $B(OCH_3)_3$ として蒸留分離する。

受器中の留出液が約 25 ml となつたならば加熱をやめしばらく放冷後、さらにメチルアルコール 10 ml を追加し、よく振り混ぜたのち蒸留を続ける。受器中の留出液が約 40 ml になつたならば加熱をやめ、留出液を白金皿に移す。これを 80~90°C で加熱し蒸発乾固する。

冷却後、少量の温水を加えて乾固物を溶解し、冷却後 HCl (1+1) で中和し、さらにその過剰 1 滴を加える。これを 10 ml のメスフラスコに入れ標線まで水を加える。このうちより 4 ml を別の 10 ml のメスフラスコに分取し、前記緩衝溶液 1 ml、およびアセトンを標線まで加える。これにクロラニール酸バリウム結晶約 0.04 g を加え、液温を 10~20°C とし約 30 min 振り混ぜる。

生成したホウ素酒石酸バリウムの沈殿および過剰のクロラニール酸バリウムを乾燥濾紙を用いて濾過し、濾液

Table 2. Determination of boron in steels.

Sample	Sample taken (g)	B found (%)	
		Barium chloranilate method	Curcumin method*
C-Steel 1**	1	0.003 0.003 0.004	0.004
C-Steel 2**	0.5	0.005 0.006 0.006	0.005
C-Steel 3***	1	0.013 0.015 0.014	0.012

* JIS, G 1227 (1963)

** Using 355 m μ

*** Using 530 m μ

の一部を 10 mm あるいは 50 mm のセルに採り、ただちに前者の場合は 355 m μ 、後者の場合は 530 m μ の波長における吸光度を、空試験液を対照として測定する。

検量線は B 不含の鋼に B 標準液の種々の量を加え、上記分析操作にしたがつて処理し、吸光度を測定し吸光度と B 量との関係線をえがく。

5.2 分析例

上記の分析操作を用いて数種の含 B 鋼中の B を定量した結果を Table 2 に示す。試料は当社の試作品で、鋼種は炭素鋼である。

Table 2 にみるように再現性よく、しかも JIS 法と一致した値がえられ、本法の実用可能なことがわかった。

ただし、本法では H_2SO_4 溶液で蒸留を行なう必要があるため、微量の H_2SO_4 が蒸留液に混入することは避けがたく、blank のやや大になる傾向を認めた。したがって、操作に熟練を要し、検量線の作製も実際の分析操作と同様にして行なう必要があつた。

6. 結 言

SRIVASTAVA らのクロラニール酸バリウムによる B の間接吸光度定量法を検討し、ホウ素酒石酸バリウム沈殿生成時の液温を 20°C 以下とすることにより、B を定量的に沈殿させることをみいだした。

この方法を鉄鋼中の B の定量に応用し、B をあらかじめ蒸留法で分離したのち、本法を適用する方法を確立した。これにより従来法と比して遜色のない良好な結果の得られることを認めた。

文 献

- 1) R. D. SRIVASTAVA, et al.: Anal. Chem., 34 (1962), p. 209
- 2) 若松: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1524
- 3) 若松: 分析化学, 9 (1960), p. 22
- 4) 若松: 分析化学, 7 (1958), p. 372