

Fig. 3. Relation between diffusion current and concentration of Cu, when 1mg/50ml Pb is added.

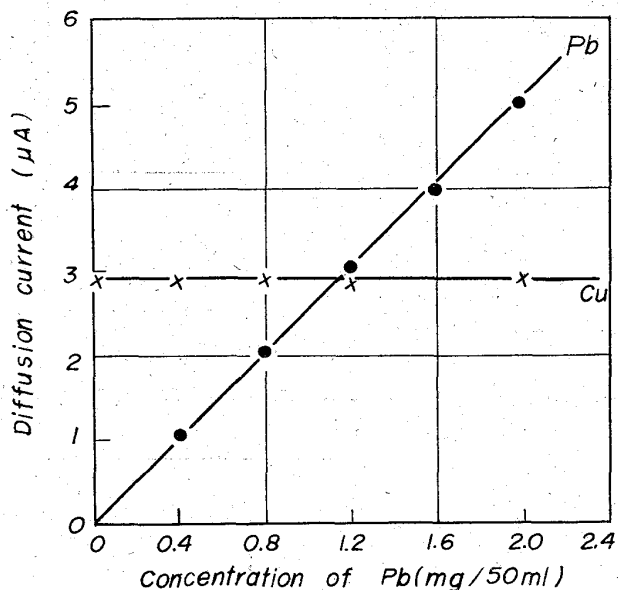


Fig. 4. Relation between diffusion current and concentration of Pb, when 0.3mg/50ml Cu is added.

Table 2. Diffusion current of A. C. Polarographic method and D. C. Polarographic method.

Method	D. C. Polarograph (μA)	A. C. Polarograph (μA)	DC.P: AC.P
Pb (1.6 mg/50 ml)	0.53	4.68	1: 9
Cu (0.4 mg/50 ml)	0.37	3.63	1:10

した場合、補償抵抗 (∞) のみ測定が可能であつた。

以上の実験により、補償抵抗 (∞) のとき、Pb, Cu いずれの場合でも、補償容量 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{F}$ の範囲で良好な結果が得られた。

3.4 重畳交流加電圧と拡散電流値の関係

Fig. 2 に示すごとく、重畳交流加電圧は、高い方が拡散電流値は高い値を示すが、波型等により 20 mV が適当と思われる。

3.5 鉛、銅濃度と拡散電流値の関係

補償容量 $0.7 \mu\text{F}$ 、補償抵抗 (∞)、重畳交流加電圧 20 mV、おのおのを一定にした場合の拡散電流値と銅、鉛量との関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。銅、鉛量をおのおの変えた場合、銅、鉛濃度と拡散電流値は、実験範囲内 (Cu, $0 \sim 0.5 \text{ mg}/50 \text{ ml}$, Pb, $0 \sim 2.0 \text{ mg}/50 \text{ ml}$) では、直線関係が存在し、波型も良好である。

3.6 A. C. ポーラログラフ法と D. C. ポーラログラフ法との拡散電流値の比較

A. C. Polarograph は、D. C. Polarograph に比較して約 9~10 倍の感度を有する。

4. 結 言

スズ地金分析に交流ポーラログラフを使用することによつて、Pb は $0.0002(\%)$ 、Cu は $0.0002(\%)$ 以上の定量が可能であるが、これは従来行なつていた直流ポーラログラフに比べて約 10 倍の感度を有する。

As, Sb については同時定量用の適当な支持電解質は、見出せなかつた。

文 献

- 1) 機器分析実験法講座: No. 2, p. 98
- 2) 機器による化学分析: (日本分析化学会), (1963), p. 497
- 3) 化学の領域(増刊): 50 号 (1962)
- 4) JIS H 1141: (1953), p. 1

(200) 鉄鋼中のニッケルの吸光光度定量

トピー工業 工博 ○若松茂雄
Spectrophotometric Determination of Nickel in Iron and Steel.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

1. 緒 言

Ni の光度定量のための呈色試薬としては dimethylglyoxime, α -furildoxime, oxamidoxime, 1,2-cycloheptanedione dioxime, 1,2-cyclohexandione dioxime など種々なオキシム試薬が知られているが、これらはいずれもアルカリ性溶液において呈色させるもので操作上不便な点が多い。これに対し Frierson らによつて報告された 1,2,3-cyclohexanetrion trioxime (以下 Nikon の略号を用いる) を用いる方法は、酸性溶液において Ni を 2 価の状態では呈色させるもので、従来の方法とはかなり性格が異なり、操作も簡易である。

よつてこの方法を検討し、鉄鋼試料に応用したところ一応良好な結果を得ることができた。

2. 試薬および装置

(1) Nikon 溶液: Nikon (Eastman Organic Chemical 社製) 0.300 g をアルコール 100 ml に溶解する。

(2) Ni 標準液: 純金属 Ni 0.500 g を HCl(1+1) 50 ml で分解し、ほとんど乾固近くまで濃縮したのち、

水で正確に 500 ml とする。

(3) Cu 溶液: 純金属 Cu 0.5 g を HNO₃(1+1) 20 ml で分解し, ほとんど乾固近くまで濃縮したのち, 水を加えて 500 ml とする。

(4) ゼラチン溶液 (1%)

(5) Na₂S₂O₃ 溶液 (5%)

(6) MIBK

(7) 光度計: 日立 EPU-2A 型分光光電光度計

(8) ガラス電極 pH メーター: 東洋理化, G-A 型

3. 実験方法

(1) Ni 標準液をビーカーにとり, 水を加えて液量を約 30 ml とする. NH₄OH(1+3) を用いて pH を 5~6 に調節する. 50 ml メスフラスコに移し標線まで水を加える。

(2) 乾燥した小ビーカーに 50 ml メスフラスコから, 正確に 5 ml を分取し, これにゼラチン溶液 3 ml および Nicon 溶液 2 ml をそれぞれ正確に加え振りまぜたのち, 水 5 ml にゼラチン溶液および Nicon 溶液をそれぞれ上記と同量ずつ加えた空試験液を対照として波長 560 m μ における吸光度を測定する。

4. 実験結果

4.1 Nicon 溶液の使用量

Ni-Nicon 錯塩は Ni 1 M と Nicon 2 M の比で結合している. したがって Nicon 溶液の濃度が 1.7×10^{-2} M であるとき, 100 μ g Ni と当量の Nicon 溶液の量は 0.2 ml となる. しかし, 実際上 Ni 1 M に対し 3 M 以上の Nicon を加えることにより一定の安定した吸光度を得るとし, 原報¹⁾では最高 250 μ g の Ni を対象とし, 1.7×10^{-2} M の Nicon 溶液 0.75 ml を使用している。

筆者は試薬調製の都合から原報より若干濃い溶液を使用した, この Nicon 溶液の最高 300 μ g の Ni に対する適当な使用量を求めるためにつぎの実験を行なった。

すなわち, Ni 300 μ g に相当する Ni 標準液をビーカーにとり, 3 にしたがって処理した. ただし, Nicon 溶液の添加量を 0.5~2 ml の間で変化させ, 最終液量はいずれも 10 ml とした。

Table 1 に見るように Ni 300 μ g に対し Nicon 溶液 1 ml 以上使用すればよいことがわかった. しかし, 本法では操作の便宜上, 以後 Nicon 溶液 2 ml を使用することとした。

4.2 ゼラチン溶液の使用量

Ni-Nicon 錯塩はあらかじめ安定剤としてゼラチンを共存させておかないと沈殿を生じ, 吸光度の測定が不可能になる. この場合, 溶液の pH が低いときはゼラチンの添加量は少なくともよいが, pH が高いときは多量に必要とするといわれている. よって, 本法の最高限度の pH 6 の溶液において Ni 300 μ g が存在する場合, ゼ

Table 1. Effect of reagent concentration on absorbance of Ni-Nicon complex.

Nicon added (ml)	Absorbance (Ni:300 μ g)	Nicon added (ml)	Absorbance (Ni:300 μ g)
0.5	0.60	1.5	0.89
1.0	0.88	2.0	0.88

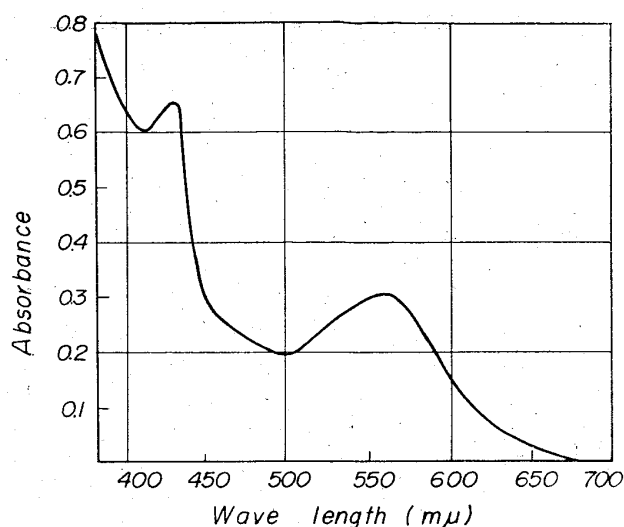


Fig. 1. Absorbance curve of Ni-Nicon complex. (Ni: 100 μ g)

ラチン溶液をどの程度必要とするかについて検討を行なった。

この結果, ゼラチン溶液 2~4 ml の範囲ではいずれの場合も沈殿の生成は認められず, 吸光度にも変化がなかった. これにより以下ゼラチン溶液 3 ml を使用することとした。

4.3 呈色の安定性

以上の実験の結果から 3 の操作方法を規定したが, この条件で操作した場合, 呈色反応は瞬間的に進行し, 呈色直後に吸光度の測定を行なつてから, その後は感知されるほどの吸光度の変化を示さず, 1 hr 後も変化は認められなかった。

なお, 錯塩は液温が上昇すると不安定になり, 50°C 以上に加熱すると徐々に分解する. しかし, 15~20°C の範囲では変化がなかった。

4.4 pH の影響

3 の実験において, 溶液の pH を 1~7 の範囲で種々に変化させて呈色させ吸光度の測定を行なった. この結果 pH 3~6 の間では吸光度に変化は認められなかった. この範囲外の pH では Nicon 自体の吸収が増大し, Ni-Nicon 錯塩の吸光度の正確な測定が困難になり適当でなかった。

また, Co が共存する場合, pH 4 以下では Co の影響が大になる. よって本法では pH 5~6 の範囲に調節し, 測定を行なうこととした. この pH の範囲では空試験液の pH の調節を行なう必要がなく便利である。

4.5 吸収曲線

Ni-Nicon 錯塩の吸収は Fig. 1 にみるように 430 m μ および 560 m μ に吸収極大がある. 分子吸光係数は前者は 4.18×10^3 , 後者は 2.14×10^3 で, 前者のほうがはるかに感度が大である. 一方, Nicon の吸収極大は紫外部にあり, 375 m μ 以上では吸光度は無視しうる程度である. したがって, 妨害成分を含まぬ場合は 430 m μ の波長を使用するのがよい. しかし, 鉄鋼試料に応用する場合, 430 m μ 付近では妨害成分が多くなり, 特に Co の妨害が大になるので, 本法では 560 m μ の波長を用いることとした。

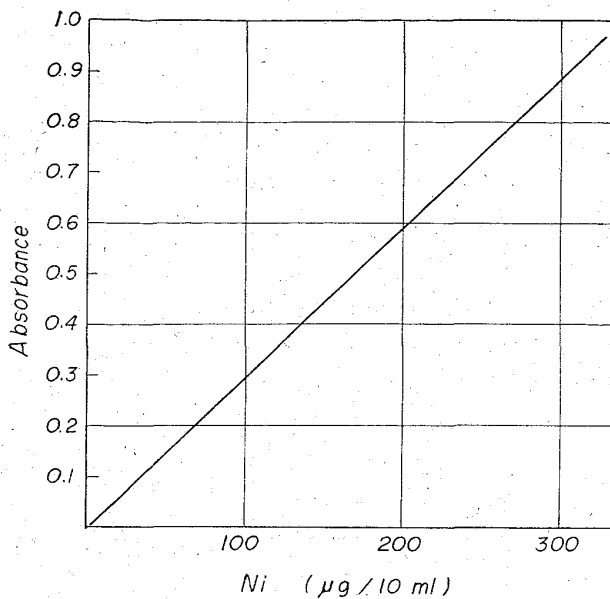


Fig. 2. Calibration curve measured in 1 cm cells at 560m μ .

Table 2. Effect of iron.

Fe added (g)*	Absorbance (Ni:100 µg)
0	0.28 0.27
0.5	0.29 0.30
1.0	0.31 0.30

* Extracted with MIBK.

Table 3. Effect of copper.

Cu added (mg)	Na ₂ S ₂ O ₃ (5%) added (ml)	Absorbance (Ni:100 µg)
10	0	ppt. formation
	1	0.70
	5	0.38
	7	0.30
	10	0.30

Table 4. Determination of nickel in steels.

Sample	Sample taken (g)	Absorbance	Ni (%)	JIS method Ni (%)	Diverse metals (%)
Carbon steel 1	1	0.10	0.033	0.035	Mn: 0.46 Cu: 0.14 Cr: 0.05
		0.09	0.030		
		0.10	0.033		
High strength steel	1	0.21	0.072	0.070	Mn: 1.18 Cu: 0.30 Cr: 0.03
		0.23	0.076		
		0.21	0.072		
Carbon steel 2	0.5	0.18	0.12	0.15	Mn: 0.33 Cu: 0.10 Cr: 0.03
		0.18	0.12		
		0.17	0.11		

pH 5~6 として、560 m μ の波長を使用した場合、Co 30 µg までは影響を無視する。

4.6 妨害成分の除去

本法で妨害となる成分は、前記 Co 以外 Fe と Cu のみである。鉄鋼試料に応用する場合、これらの妨害成分をあらかじめ除去しておかなければならない。

原報¹⁾では、Fe および Cu の除去には陰イオン交換樹脂、また、Cu のみの分離にはペーパークロマトグラフによる方法を推奨している。しかし、これらの方法は操作が複雑になり、時間も要する。筆者は Fe の分離には MIBK 抽出法を採用し、Cu は Na₂S₂O₃ で隠蔽する方法を検討した。

すなわち、Fe は後述 5.1 の方法であらかじめ MIBK で抽出分離したのち、本法によつて Ni を呈色させ吸光度を測定した。また、Cu は 3(1) の実験において pH 調節以前に Na₂S₂O₃ 溶液を加えて隠蔽した。これらの結果は Table 2 および Table 3 に示すごとく、いずれも満足すべき成績を得て、この方法の可能なことがわかった。

MIBK による抽出を 2 回行なうことにより、Table 2 にみるように、1 g までの Fe を吸光度に影響を与えない程度に除去しえた。

Cu は Table 3 にみるように、Na₂S₂O₃ 溶液 7 ml 以上使用することにより 10 mg を隠蔽することができた。この Cu 量は試料 1 g 採取の場合に、1% に相当し、ほとんどすべての鋼種に適用できる。

5. 鉄鋼中の Ni 定量方法

以上の検討結果から、炭素鋼あるいは低合金中の少量の Ni の定量を目的として、つぎの操作を規定した。

5.1 分析操作

(1) 試料 0.5~1 g に HCl(6+5) 20 ml を加え加熱分解したのち、HNO₃ (比重 1.38) を滴加して Fe その他を酸化する。引きつづき加熱して、液量が約 10 ml になるまで濃縮する。

(2) 冷却後、溶液を分液ロートに移し、HCl(6+5) 10 ml でビーカーを洗い加える。これに MIBK 20 ml を加え 1 min はげしく振りまぜて Fe を抽出する。

下層の HCl 溶液を別の分液ロートに移し新しい MIBK 20 ml を加え、ふたたび Fe の抽出を行なう。

下層の HCl 溶液を小ビーカーに移し、HNO₃ (比重 1.38) 1 ml を加え、蒸発乾固して MIBK を駆除する。

(3) 冷却後、HCl (比重 1.18) 3 ml および温水を

加え液量を約 30 ml とし、加熱して塩類を溶解する。冷却し、 $\text{NH}_4\text{OH}(1+3)$ および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 7 ml (注 1) を加え pH を 5~6 に調節する。これを 50 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。

(4) 以下 3(2) にしたがって処理した吸光度を測定する。あらかじめ作製した検量線 (注 2) より Ni 量を求める。

注 1. $\text{NH}_4\text{OH}(1+3)$ を加え、ある程度酸の濃度を減殺したのち、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を加え、さらに $\text{NH}_4\text{OH}(1+3)$ を加え所定の pH に調節する。

注 2. 検量線の作製: 適当な標準試料あるいは純鉄に Ni 標準液を加えたものを、上記 (1)~(4) にしたがって処理し吸光度を測定し、Ni 量との関係線を描く。

検量線の 1 例を Fig. 2 に示す。

5.2 分析例

5.1 の操作により 2~3 の鋼中の Ni を定量した結果を Table 4 に示す。

分析に用いた炭素鋼、低合金程度では、共存成分は妨害とならないことが認められた。

適当な試料がなく 0.03~0.12% 範囲の Ni のみしか定量していないが、本法の条件では 0.01~0.6% 範囲の Ni の定量に適する。操作条件を変えることにより、この範囲外でも定量可能である。分析所要時間は大略 40 min であつた。

6. 結 言

本法は酸性溶液から Ni を 2 価の状態で呈色せしめるので操作が簡易であり、感度も鋭敏で微量の Ni の定量にはすぐれた方法であると考えられる。

筆者は Fe の除去に MIBK 抽出法を採用し、Cu は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で隠蔽することの可能なことを見だし、本法を鉄鋼試料に応用することに成功した。

しかし、鉄鋼試料の場合は前処理に若干の時間を要し、従来の方法に比し時間的な利点はあまりない。非鉄金属その他、妨害成分を含まぬもの場合はさらに有利になるものと思われる。

文 献

- 1) W. J. FRIERSON & N. MARABLE: Anal. Chem., 34 (1962), p. 210

(201) 吸光光度法による鋼板の硫酸酸洗廃液中の不純物分析法

八幡製鉄、東京研究所

工博 神森大彦・○川瀬平久・坂井光一

Spectrophotometric Methods for Analysis of Impurities in Wast Acid of Sulphuric Acid Pickle Liquor.

Dr. Ōhiko KAMMORI, Hirahisa KAWASE and Kōichi SAKAI.

1. 結 言

鋼板酸洗廃液処理は、工場排水などの規則に関する法律の施行にともなつて製鉄業には大きな問題となり、廃酸処理のあり方が検討される一方、酸洗廃液の回収法なども研究されつつあり、今後回収した酸を繰り返し使用

する見込みが強くなつてきた。そこでその際回収硫酸中の不純物の酸洗効果におよぼす影響を調べる必要があるが、不純物およびその量を詳しく調べた例は見当らない。筆者らは 2, 3 の上記酸洗廃液を定性発光分光分析した結果アルミニウム、マンガン、ケイ素など 21 元素の存在を確認したので、比較的含有率の高く酸洗効果に影響すると思われるアルミニウム、ヒ素、ホウ素、銅、マンガン、ニッケル、鉛、ケイ素、アンチモン、スズ、バナジウムおよびジルコニウムの 12 元素の定量法を確立した。すなわち硫酸酸洗廃液の主成分は硫酸 10~20%、硫酸第一鉄 10% 前後および硫酸第二鉄 5% 前後なので、主として鉄および鋼の化学分析方法 (JIS G 1211~1232 (1963)) を廃酸分析用に適するように一部を改め、必要に応じて感度向上化を計つて定量法を確立した。この方法を手元にある 2, 3 の硫酸酸洗廃液に応用した結果、硫酸酸洗廃液中には 10 ppm 以上のアルミニウム、マンガン、ニッケル、ケイ素、スズなどが含有され、その他ヒ素、ホウ素、銅、鉛、バナジウムなどが 5 ppm 前後含有されていることがわかつた。

2. 実験経過

2.1 各元素の定量方法

筆者らの定めた各元素の定量方法の要旨はつぎのとおりである。

2.1.1 アルミニウム¹⁾

試料約 10 ml をとり、過酸化水素を加えて加熱したのち常法にしたがつて磁気水銀陰極電解法で鉄を除去する。アンモニア水 (1+1) および塩酸 (5+7) で pH 5.35 ± 0.05 に調節したのち 100 ml のメスフラスコに移し、水でうすめる。これから 25 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し、緩衝溶液 (酢酸アンモニウム 500 g と酢酸 20 ml に水を加えて 1000 ml にしたもの) 5 ml、チオグリコール酸 (15%) 1 ml を加え、アラビアゴム溶液 (5%) 2 ml およびアルミノン溶液 (0.2%) 2 ml を加え、沸とう水浴上で 10 min 間加熱する。流水中で常温まで放冷後、538 mμ 付近の吸光度を測定して定量する。

2.1.2 ヒ素²⁾³⁾

試料約 10 ml をとり、硝酸を加えて加熱し、硫酸白煙を発生させる。水を加えて塩類を溶解後、分液ロートに洗い移し、硫酸 (4N) 80 ml および三塩化チタン溶液 (15~20%) を加えて鉄を還元する。ヨウ化カリウム溶液 (2M) 10 ml を加えてヒ素を還元後、エチルエーテル 50 ml で遊離ヨウ素を抽出除去する。水層を別の分液ロートに移しチオナリドアルコール溶液 (1%) 2 ml を加えてヒ素・チオレナートをエチルエーテルで抽出し、エーテル層に硫酸 (2N) 5 ml、次亜臭素酸ナトリウム溶液 3 ml を加えてヒ素を逆抽出する。水層を 25 ml のメスフラスコに移し、モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%) 1 ml を加え、硫酸ヒドラジン溶液 (飽和) 0.5 ml で還元して沸とう水浴中に 10 min 間浸したのち 650 mμ 付近の吸光度を測定して定量する。

2.1.3 ホウ素⁴⁾

試料約 10 ml を白金蒸発皿にとり、硫酸 (1+3) 10 ml、リン酸 (2.5N) 10 ml を加えて加熱し、過酸化水素水を加えて加熱して鉄などを酸化する。ポリエチレン