

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 m μ 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 m μ 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

製ロートで口過後、水を加え、フッ化水素酸 (1N) 10 ml を加える。メチレンブルー (0.01M) 10 ml を加え、水で 100 ml にうすめたのちジクロロエタン 25 ml を加えて抽出し、この 5 ml を 10 ml のメスフラスコに移し、ジクロロエタンでうすめる。溶液の 660 m μ 付近の吸光度を空試験液を対照液として測定し、ホウ素を定量する。

2.1.4 銅⁹⁾

試料約 10 ml をとり、硝酸 5 ml を加えて硫酸白煙が発生するまで加熱する。水で塩類を溶解後分液ロートに移し、塩酸ヒドロキシルアミン、クエン酸ナトリウム溶液 (30%) 10 ml を加えてアンモニア水 (1+1) で pH 4~6 に調節する。ネオクプロイン溶液 (0.1%) 10 ml を加えてクロロホルム 10 ml で抽出し、クロロホルム層を 25 ml のメスフラスコに移し入れ、エチルアルコールでうすめて 450 m μ 付近の吸光度を測定して銅を定量する。

2.1.5 マンガン⁶⁾

試料をビーカーにはかりとり、混酸 (水 370: 硫酸 60: 硝酸 100: リン酸 70) 10 ml を加えて静かに加熱し、煮沸して酸化窒素などを追い出す。水 20 ml および硝酸銀溶液 (2%) 2 ml を加えて加熱煮沸し、過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 5 ml を加えて 1 min 間煮沸してマンガン酸化する。水で約 60 ml にうすめて冷却し、尿素溶液 (10%) 4 ml を加えてから 100 ml のメスフラスコに移し入れ、水でうすめて 530 m μ 付近の吸光度を測定してマンガン定量する。

2.1.6 ニッケル⁷⁾

試料約 10 ml をとり、硝酸 5 ml を加えて加熱後分液ロート (容量 100 ml) に移し、塩酸 20 ml を加えて MIBK で鉄を抽出除去する。水層に硝酸を加えて加熱し、有機物を分解後クエン酸 (20%), EBT 溶液 (1%) 4 滴を加え、アンモニア水を滴下して緑色に変色後さらに過剰に 3 滴加え、ジメチルグリオキシム溶液 (1%) 2 ml を加え、クロロホルム 5 ml を加えて抽出する。アンモニア水 (1+30) 10 ml で有機層を洗浄後、塩酸 (1+20) 5 ml を加えてニッケルを逆抽出し、水層を加熱して約 2 ml に濃縮し、10 ml のメスフラスコに移す。臭素水 1 ml、アンモニア水 2 ml を加え、ジメチルグリオキシム溶液 (1%) 1 ml を加えて呈色させ、440 m μ 付近の吸光度を測定してニッケルを定量する。

2.1.7 鉛⁸⁾

試料をビーカーにとり、硝酸 5 ml を加えて加熱して鉄などを酸化したのち塩酸を加え、MIBK で鉄を抽出除去する。水層を加熱濃縮後塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 5 ml、クエン酸アンモニウム溶液 (50%) 5 ml を加え、チモールブルー溶液 (1%) 2 滴を加え、溶液が青変するまでアンモニア水 (1+1) を加える。シアン化カリウム溶液 (10%) 5 ml を加え、ジチゾン・四塩化炭素溶液 (0.005%) 10.0 ml で抽出する。アンモニアアルカリ性シアン化カリウム溶液で有機層を洗浄後、510 m μ 付近の吸光度を測定して鉛を定量する。

2.1.8 ケイ素⁹⁾

試料約 10 ml をはかりとり、混酸 (硝酸 (1+1) 2: 塩酸 (1+1) 1) 15 ml を加えて静かに加熱する。250

ml のメスフラスコに洗い移して水で標線までうすめたのち 50 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) 10 ml を加えて沸とう水浴中に 30 sec 間浸し、流水中で液温約 30°C に保つてフッ化水素酸 (4%) 20 ml を加え、硫酸第一鉄アンモニウム塩酸溶液 (30%) 5 ml を加えて水でうすめ、約 1 min 後に 660 m μ 付近の吸光度を測定してケイ素を定量する。

2.1.9 アンチモン¹⁰⁾

試料約 10 ml をはかりとり、標準スズ溶液 (1 mg Sn/ml) 5 ml を加えて水で約 50 ml にうすめる。静かに煮沸しながらチオアセトアמיד溶液 (2%) 5 ml を滴下し、生成した沈殿を別後塩酸 (2+1) 20 ml で溶解する。硫酸 (1+4) 10 ml を加え、硫酸第二セリウム溶液 (2%) 2 ml を加え、エチルエーテルまたはイソプロピルエーテル 20 ml で抽出する。有機層に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1%) 2 ml を加えて少量の鉄などを逆抽出し、有機層にローダミン B 溶液 (0.02%) 2 ml、ブチルセロソルブ溶液 (1+2) 1 ml を加えて約 1 min 間激しく振とう後、有機層の 530 m μ 付近の吸光度を測定してアンチモンを定量する。

2.1.10 スズ¹¹⁾

試料約 10 ml をはかりとり、硝酸 5 ml、硫酸 (1+1) 5 ml を加えて硫酸白煙が発生するまで加熱する。少量の水で塩類を溶解し、ベリリウム溶液 (1 mg Be/ml) 10 ml および EDTA 溶液 (10%) を加え (鉄として 0.5 g 以上が共存するときは 100 ml、0.5 g 以下のときは 45 ml)、水で約 150 ml にうすめる。70~80°C に加熱し、アンモニア水で中和後過剰に 10 ml を加える。1~2 min 間煮沸して沈澱を熱成させたのち別し、アンモニア水 (2+100) で洗浄し、塩酸 (1+1) 10 ml で沈澱を溶解する。アンモニア水を加えて同様にして再沈澱分離後、温塩酸 (1+1) 5 ml で溶解し、アンモニア水 (1+1) で中和してただちに塩酸 (1+1) で沈澱を溶解し、過剰に 4 ml を加える。100 ml のメスフラスコに移し、水で約 70 ml にうすめたのちフタル酸水素カリウム溶液 (10%) 5 ml、アラビアゴム溶液 (1%) 5 ml および酸化ヘマトキシリン溶液 (0.3%) 5 ml を加え、煮沸水浴中に 10 min 間浸し、流水中で冷却後水でうすめ 575 m μ 付近の吸光度を測定してスズを定量する。

2.1.11 バナジウム¹²⁾

試料約 10 ml に硝酸 5 ml、過塩素酸 2 ml を加えて加熱し、白煙処理する。水約 5 ml を加え、過酸化水素水を滴下したのち 1~2 min 間煮沸する。分液ロートに移し、水で約 10 ml にうすめたのち過塩素酸銅溶液 (10 mg Cu/ml) 2 ml、過マンガン酸カリウム溶液 (0.5%) 2~3 滴を加え、塩酸 10 ml を加えてただちに N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン・クロロホルム溶液 (0.067%) 20.0 ml で抽出する。有機層の 530 m μ 付近の吸光度を測定してバナジウムを定量する。

2.1.12 ジルコニウム¹³⁾

試料約 10 ml に硝酸 5 ml を加え加熱する。分液ロートに移し塩酸 (2+1) 溶液になるように塩酸を加え、MIBK で鉄を抽出除去する。水層に硝酸 10 ml を加えて加熱して白煙処理し、分液ロートに移してクペロン溶

Table 1. Conditions for measurements of absorbance.

Element	Filter (m μ)	Cell (mm)	Final volume (ml)	Sensitivity (absorbance/element(μ g))
Al	530	20	100	1.0/250
As	660	20	25	0.8/100
B	660	10	10	0.5/5
Cu	420	20	25	0.7/100
Mn	530	40	100	1.0/800
Ni	420	50	10	1.0/10*
Pb	530	20	20	0.5/25
Si	660	40	100	1.1/100
Sb	530	20	20	1.0/25
Sn	570	10	100	1.2/250
V	530	20	100	0.8/100
Zr	700	40	50	0.9/25**

* Absorbance of the blank: 0.21

** Absorbance of the blank: 0.13

Table 2. Analytical results of impurities in waste acid of sulphuric acid pickle liquor.
(sample taken: 10.0 ml)

Element	Sample A (ppm)	Sample B (ppm)	Sample C (ppm)
Al	21	660*	103
As	1	2	—
B	0	2***	0
Cu	2	3	—
Mn	98	220*	—
Ni	3*	18**	9
Pb	4****	5****	—
Si	14	17	14
Sb	0	1	—
Sn	4	50****	—
V	1	6	5
Zr	0	1	—

* Sample taken: 1.0 ml

** Sample taken: 1.0 ml \times 10/100

*** Sample taken: 2.0 ml

**** Sample taken: 5.0 ml

液 (2%) 6~8 ml を加え, クロロホルム 20 ml で抽出する. 有機層を静かに加熱してクロロホルムを追い出し, 硝酸 10 ml を加え加熱をつづけ, 過塩素酸白煙処理する. 硝酸 (1+1) 40 ml で分液ロートに洗い移し,

尿素溶液 (20%) 1 ml, アルセナツ III 溶液 (0.2%) 4 ml を加え, イソアミルアルコール 20 ml で過剰のアルセナツ III を抽出除去する. 水層を 50 ml のメスフラスコに移し, 硝酸 (1+1) でうすめて 700 m μ 付近の吸光度を測定してジルコニウムを定量する.

2.2 各元素の検量線

各元素の定量にもちいた検量線については Table 1 にまとめる.

3. 実際試料の定量結果

2. できめた定量方法にしたがつて手元にある三社の硫酸酸洗廃液の不純物を定量した結果を Table 2 にまとめた.

4. 結 言

硫酸酸洗廃液中の不純物定量法としてそれぞれ新たに吸光度法によるアルミニウム, 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定量法を検討して確立し, 実際試料に応用した. その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った.

文 献

- 1) JIS G 1224—1963
- 2) 中谷: 分析化学, 12 (1963), p. 483
- 3) 中谷: 分析化学, 12 (1963), p. 241
- 4) L. PASZTOR & J. D. BODE: Anal. Chem., 32 (1960), p. 277
- 5) G. F. SMITH: Anal. Chem., 24 (1952), p. 371
- 6) JIS G 1213—1963
- 7) E. B. SANDELL: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 665 (Interscience Publishers. INC., New York), (1959)
- 8) E. B. SANDELL: ibid. p. 555
- 9) JIS G 1212—1963
- 10) L. KIDMAN & C. B. WAITE: Metallurgia, 59 (1962), p. 143
- 11) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 10 (1961), p. 1335
- 12) JIS G 1221—1963
- 13) S. B. SARVIN: Zavodsk. Lab. 29 (1963), p. 131