

BF₄-メチレン青錯塩による鋼中の微量ボロンの抽出吸光光度定量*

若 松 茂 雄**

Spectrophotometric Determination of Microamount of Boron in Steel by Solvent Extraction with Tetrafluoroborate-Methylene Blue Complex

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A simple spectrophotometric method is described for the determination of microamount of boron in various steels by solvent extraction with tetrafluoroborate-methyleneblue complex. The procedure is as follows :

Dissolve 1g of the sample in 20 ml of HNO₃ (1 : 1) or 20 ml of aqua regia, add 15 ml of H₂SO₄ (1 : 1) and 15 ml of H₃PO₄(1 : 1), evaporate to fumes of H₂SO₄, cool, and dilute to 250 ml with water. Transfer 25 ml of the solution to separatory funnel, add 10 ml of water and 5 ml of HF(5%) and let stand for 1hr. Add 20 ml of water, 2 ml of methyleneblue solution (0.001M) and 25 ml of dichloroethane, and shake for 1 min. Let stand for 5 min to allow the layers to separate. Filter the dichloroethane solution through a dry filter paper in to a dry absorption cell. Measure the absorbance against blank solution at 660m μ. The procedure needs less time than any other methods reported in the past literature.

(Received Oct. 18, 1969)

1. 緒 言

鉄鋼中のBの定量法として、BF₄-メチレン青錯塩をジクロロエタンで抽出する、いわゆるメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光光度法¹⁾²⁾はFeその他共存成分の影響が少ないため、蒸留その他めんどろな分離操作を必要とせず操作が簡易であるところから、広く一般に利用されている。しかし、この方法は空試験値が高い欠点があり、微量のBの定量には適用できない不便がある。このため微量のBの定量を対象として種々改良案が提案されている³⁾⁴⁾ものの、いずれも一長一短があり満足しうる方法は見あたらない。著者もまた以前この方法による微量のBの定量について検討し、メチレン青の使用量をへらして空試験値を低下せざる方法を報告⁵⁾したが、これも不十分であった。今回さらにこれについて検討を加え、空試験液を対照液として用いることにより、空試験値の問題を解決するとともに、精度を向上することができた。この経過について報告し参考にする。

2. 試薬、器具および装置

2.1 試 薬

試薬類はすべて入手できるかぎりの最高級品を使用した。水はイオン交換脱塩水を蒸留して使用した。

主たる試薬のみをつぎにあげる。

- 1) HF(5%) : HF(46%) 10 ml に水 90 ml を加える。
- 2) メチレン青溶液 (0.001M) : メチレン青 0.187 g を水 500 ml に溶解する。
- 3) 1,2ジクロロエタン
- 4) B標準液 (0.5 μg B/ml) : H₃BO₃ 0.1429 g を適量の水に溶解し、さらに水を加えて 500 ml とする。この溶液を 100 倍にうすめて使用する。

2.2 器 具

ビーカーは石英製、分液ろうと、試薬びん、ろうと、メスシリンダーなどの器具、容器類はポリエチレン製を使用し、ガラス製器具は一時的に使用するメスフラスコ、ピペット、ビュレット以外は、いつさい用いなかつた。

2.3 装 置

分光光電光度計 : 島津 スペクトロニック 20, 吸収セルは 11 mm φ 試験管型を使用。

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和44年10月18日受付

** トピー工業(株)技術部 工博

3. 分析操作

(1) 試料 1g をビーカーにはかりとり、 HNO_3 (1+1) 20 ml または王水 20 ml を加え加熱分解する。分解後 H_2SO_4 (1+1) 15 ml および H_3PO_4 (1+1) 15 ml を加え、ひきつづき加熱濃縮し濃厚な H_2SO_4 白煙が発生してから約 10 min 加熱する。

(2) 放冷後、少量の水を加え塩類を溶解する。室温に冷却してから 250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加え振りまぜる。

(3) 25 ml を分液ろうとに分取し、水 10 ml および HF 5 ml を加え振りまぜ 1 hr 放置する。つぎに水 20 ml およびメチレン青溶液 2 ml を加え少しく振りまぜたのち、ただちにジクロロエタン 25 ml を加え 1 min 激しく振りまぜる。

(4) 5 min 放置し 2 層に分離後、下層のジクロロエタン相を乾燥濾紙 (5 種 A, 9 cm) を用いて濾過し、最初の流出液約 5 ml を捨てたのち、吸収セルに入れる。

(5) 空試験液を対照として波長 660 m μ における吸光度を測定する。

(6) あらかじめ作製してある検量線より B 量を求める。

(7) 空試験液：分析試料となるべく組成の近似した B 不含の鋼 1g を分析試料と同時に並行して上記 (1) ~ (4) にしたがって処理し調製する。

(8) 検量線：B 不含の鋼 1g を上記 (1) (2) にしたがって処理したのち、25 ml ずつを 5 個の分液ろうとに分取し、これらに B 標準液を 0, 1, 3, 5 および 8 ml それぞれ加える。つぎに液量の合計がいずれも 35 ml となるように不足分の水を加える。HF 5 ml を加え、以下ふたたび上記 (3) ~ (5) にしたがって操作し、吸光度を測定し、B 量との関係線を作製する。ただし、この場合は対照液として B 標準液添加量 0 のものを用いる。

4. 検 討

4.1 試料の分解方法

メチレン青-ジクロロエタン抽出吸光光度法で鋼中の B を定量する場合、従来は、のちの操作の関係上希薄な H_2SO_4 を用いて試料を分解することが一般に行なわれている。このため試料が完全に分解せず残渣処理を必要とし、酸可溶性部分と酸不溶性部分とを分別して定量するのが普通である。このように、この分別定量は分析技術上の都合からのもので、鋼中における B の組織との関連性が不分明であり、いわゆる B 効果とも相関がなく、あまり意味がない。したがって、B を組織別に分別定量、

を必要とするときは別報⁹⁾のような態別定量法で分析し、その必要のない場合は試料を完全に分解し、直接全 B を定量するのが操作も簡易化され、かつ、誤差の入る機会も少なくなり、すべての点で有利のように思われる。

このような意味から、著者は以前カーミンレッド吸光光度法による高合金鋼中の B の定量⁹⁾において、試料を王水その他、 HClO_4 を除く適当な酸で分解したのち、 H_2SO_4 および H_3PO_4 を加えて加熱し白煙処理を行ない、完全に分解する方法を試みた。この分解方法はその後、クルクミン吸光光度法⁹⁾あるいはメチレン青-ジクロロエタン抽出水洗吸光光度法¹⁰⁾¹¹⁾においても利用されている。ただ後者では、この分解方法によつたのちも残渣処理を行なつていない。この場合は H_2SO_4 および H_3PO_4 の使用量が少なく、強熱して濃厚な白煙を発生させると不溶性塩類が生成し、のちの操作が困難になるから、十分な白煙処理ができず難溶性の B 化合物の一部が残渣となつて残るのによるためではないかと思われる。 H_2SO_4 および H_3PO_4 の使用量さえ適当ならば、強い温度で濃厚な白煙を発生させても、そのような不都合がなく、十分な白煙処理が行なえるから、ほとんどすべての種類の鋼と、その中に含まれている B 化合物を完全に分解することが可能である⁹⁾。

この白煙処理は試料の分解を完全にするとともに、試料の分解に使用した HCl , HNO_3 など、のちの操作の妨害となる酸の駆除をも目的としている。これらの酸の駆除のためには、白煙発生後水でビーカーの内壁を洗い、さらに加熱して白煙を発生させ一この操作を数回繰り返す必要があるといわれている¹⁰⁾¹¹⁾が、本法で規定したように強熱して濃厚な白煙を発生させれば、その必要はなく 5~10 min の白煙処理で完全に駆除できる。

前報⁷⁾では高張力鋼など低合金鋼を主たる対象としていたため、試料を H_2SO_4 (1+4) と H_3PO_4 (1+4) で分解し、 H_2O_2 で酸化したのち白煙処理を行なつた。今回はあらゆる種類の鋼に適用しうるよう、王水または HNO_3 (1+1) で分解することとした。

この分解方法によつた場合、B の揮散による損失のないことはすでに何回か検討し報告⁹⁾¹²⁾し、一般からも認められ⁴⁾の常識化しているの、改めて実験は行なわなかつた。

4.2 BF_3 生成条件

試料分解後、 H_2SO_4 あるいは H_3PO_4 , H_2SO_4 の溶液に HF を加えて BF_3 を生成させる。このさいの条件については Table 1 にみるように、各研究者ともそれぞれ若干の差異がある。この差異は共存成分の種類と量、

Table 1. Conditions for formation of BF₄⁻.

Investigators	Volume of solution (ml)	H ₂ SO ₄ added (ml)	H ₃ PO ₄ added (ml)	HF added (ml)	Temp. (°C)	Standing time (min)	Sample
JIS (1963) ³⁾	70	(1+4) 20	(1+16) 10	(2%) 10	Room temp.	25~30	Steel
JITSUMATSU et al. ¹⁰⁾	20	(5N) 5	(1+2) 5	(5%) 5	Room temp.	60	High-al-loy steel
JIS (1969) ¹¹⁾	20	(5N) 5	—	(5%) 5	25±5	40	Steel
GOTŌ et al. ²⁾	20	(5N) 5	—	(5%) 5	20~23	60	Steel
KAMMORI ¹³⁾	20	(5N) 5	—	(5%) 5	Room temp.	60	Steel
FUKUSHI et al. ⁴⁾	20	(5N) 30	—	(5%) 2	Room temp.	120	Steel
ONISHI et al. ¹⁴⁾	20	(8N) 5	—	(5%) 5	Room temp.	>60	U ₃ O ₈
UTSUMI et al. ¹⁵⁾	20	(1N) 3~5	—	(15%) 2~3	>20	30	—
NISHIMURA et al. ¹⁶⁾	50	(3N) 3	—	(15%) 1.5	>15	90	—

対象とするBの含有量の範囲などの違いによつて生じたものと思われる。一般的な傾向としては、酸の濃度あるいはHFの添加量が増すにしたがい空試験値が増大し、逆に錯体の吸光度が低下するといわれている^{2),15)~17)}。

前報⁷⁾ではBF₄生成時の条件についてはとくに検討を行わず、旧JIS³⁾に準じたが、この場合反応時間が短いせいか、冬期など液温の低いさいは低値を得る傾向が認められた。よつて今回は他の諸法^{2),10),13)}に準じ、HF (5%) 5 ml を使用し、1 hr 放置することとした。この条件では液温 15~30°C、反応時間 60~120 min の範囲では一定値が得られた。

4.3 メチレン青溶液の使用量

BF₄生成後、これにメチレン青を加えてBF₄-メチレン青錯塩を形成させる。このさいのメチレン青溶液の使用量については0.01M 溶液 10 ml³⁾、0.001M 溶液 10 ml^{2),4)}、5 ml¹¹⁾、3 ml^{10),13),14),17)}など種々である。しかし、いずれの場合もBF₄-メチレン青錯塩をジクロロエタンで抽出したままでは空試験値が極端に高く、錯体の吸光度の測定が困難であるところから、希釈あるいは水洗などの手段により空試験値の低下をはかっている。これらの手段により空試験値は低下するものの、一方相対的な感度の低下、空試験値のバラツキの増大など、新たな困難が生じている。

これに対し前報⁷⁾ではメチレン青溶液の使用量を減らせば空試験値を実用上支障ない程度に低下させ、しかも、感度はそれほど低下しない事実を見だし、メチレン青 0.001M 溶液 1 ml 相当を使用し、抽出後直接吸光度を測定する方法をとつた。この方法でも良好な結果が得られるが、今回はさらに空試験値を下げ、かつ、感度をあげるために、後述するように空試験液を対照液として使用する示差法により、空試験値を0とする方法をとつた。このため空試験値の大小はそれほど問題にならず、メチレン青溶液の使用量も最適の条

件をとることができるようになった。しかし、メチレン青 0.001M 溶液 1~3 ml の範囲で検討した結果では、3 ml の場合空試験値があまりに高いせいか、ややバラツキが大きくなる傾向が認められた。よつて、2 ml を使用することとした。2 ml と3 ml ではそれほど感度に差異のないことは前報⁷⁾ですでに報告したとおりである。

4.4 BF₄-メチレン青錯塩抽出時の条件

生成したBF₄-メチレン青錯塩をジクロロエタンで抽出するさいの抽出率は酸の濃度によつて影響され、H₂SO₄ あるいはH₃PO₄ の濃度が大きくなるにしたがつて空試験値が増大し、逆に錯体の吸光度が低下することは各研究者とも一致して認めている。しかし、具体的にどの濃度範囲が適当かという点になると、Fig. 1 にみるように必ずしも一致していない。

そこで、本法の条件下におけるH₂SO₄ およびH₃PO₄ の濃度の影響について検討を行なつた。すなわち、H₂SO₄ あるいはH₂SO₄、H₃PO₄ の一定量を250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより25 ml を分液ろうとに分取し、B標準液の一定量および全液量が35 ml となるように不足分の水を加える。以下、上記分析操作(3)~(5)にしたがつて操作し吸光度を測定

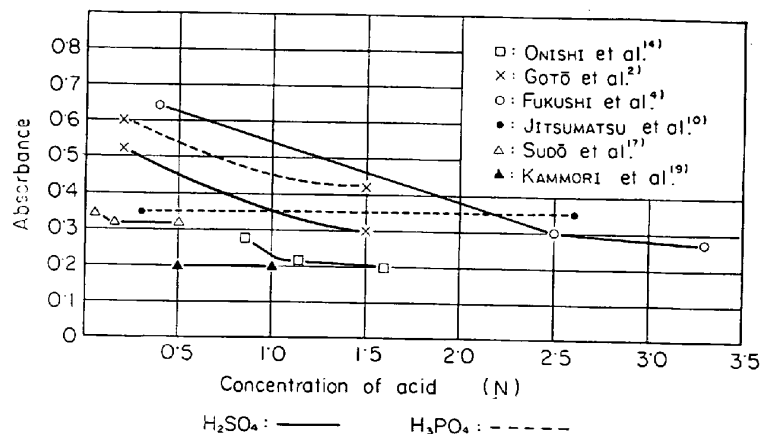
Fig. 1. Effect of concentration of H₂SO₄ and H₃PO₄.

Table 2. Effect of concentration of H_2SO_4 and H_3PO_4 .

B added (μg)	$H_2SO_4(1+1)$ added (ml)	$H_3PO_4(1+1)$ added (ml)	Absorbance ($-\log T$)
0.5	10 (0.3N)	0 20(0.7N)	0.119 0.120
	15 (0.45N)	0 20(0.7N)	0.120 0.120
	20 (0.6N)	0 20(0.7N)	0.118 0.118
3.0	10(0.3N)	0 20(0.7N)	0.69 0.68
	15(0.45N)	0 20(0.7N)	0.68 0.69
	20(0.6N)	0 20(0.7N)	0.69 0.68

する。

この結果は Table 2 に示すごとく、実験した H_2SO_4 濃度の範囲では吸光度に変化なく、また、 H_3PO_4 の共存も影響がなかった。よつて、 $H_2SO_4(1+1)$ および H_3PO_4 の使用量は白煙処理のさい強熱しても不溶性塩類の生成、B の揮散などのおそれのない点を考慮して 15 ml ずつとした。しかし、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、水などの使用量が変化すると空試験値が変わり、また、共存元素、塩類などの濃度が異なると錯体の抽出率に影響することが考えられるので、なるべく操作条件を一定とすることが必要であり、分析操作もそのような方針で規定した。

4.5 吸光度の測定

ジクロロエタンで BF_4^- -メチレン青錯塩を抽出後、有機溶媒相に溶けこんでいる過剰のメチレン青を水で洗浄除去し、空試験値を低下させる。いわゆる水洗吸光度法¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾は、空試験値を低下させるためには有効であるが、空試験値のバラツキが大きく再現性に難のあることが指摘され¹³⁾、代わつてメチレン青溶液で洗浄したあと $CuSO_4$ 溶液を対照液として吸光度を測定する方法が提案された¹⁴⁾。しかし、後述するように本法では空試験値を構成する要素が複雑であるから、このような場合、いかなる洗浄液を用いたとしても、洗浄すること自体バラ

ツキの原因となるおそれがある。また、対照液として $CuSO_4$ 溶液を用いることも、必ずしも空試験値と一致せず、かえつて不便であると思われる。

著者はこのような観点のもとに、希釈、洗浄などの手段によらず空試験値を低下させる方法について考究した結果、前述のように前報⁷⁾ではメチレン青溶液の使用量を、従来の諸法より大幅に減少させた。今回はさらに空試験値を減少させるため、空試験液を対照液として用いる示差法を試みた。

本法は同一試料、同一試薬を用い、同一操作で分析を行なつても実施時期が昨日と今日というように時間的に差があると、空試験値の異なることがあり、空試験値の変動しやすいのが欠点である。しかし、同時に数試料並行して分析した場合は、同一操作条件ならば空試験値はすべて一致し、変動することはほとんどない。とくに本報のように洗浄操作を含まないものでは安定している。したがつて、前記分析操作で規定したように分析試料と空試験液用 B 不含鋼を、同時に同一試薬、同一操作で並行して分析すれば、B 含有量に関係なく空試験値相当の吸光度は一致し、示差法による吸光度の測定が可能である。この例 1 を Table 3 に示す。

試料鋼と空試験液用の B 不含鋼との鋼種の差によつて空試験値が異なると不都合を生じるが、Table 3 に見るように炭素鋼、低合金鋼の範囲ならば差異は認められなかった。

4.6 空試験値の生成原因

従来 B の吸光光度定量では、いずれの方法を用いても器具、試薬、水などに由来する空試験値が過大になりがちで、これが B の分析を困難にする大きな原因の一つであつた。メチレン青-ジクロロエタン抽出吸光光度法ではメチレン青自体の吸収が大で一層空試験値が増大するため、他の諸法に増して空試験値の問題は重大である。本法における空試験値は主として過剰の F^- とメチレン青による F^- -メチレン青錯塩がジクロロエタンに抽出されるため¹⁵⁾とされている。しかし、HF の添加を省略した場合にも相当程度の空試験値を生じ、必ずしも F^- -メチレン青が主であとはいえないように思われる。

そこで、ごく定性的ではあるが、つぎの方法によつて

Table 3. Comparison of blank value.

Sample	Reference solution	Absorbance ($-\log T$)			
		B : 0	B : 0.5 μg	B : 1.0 μg	B : 2.0 μg
High strength steel	Dichloroethane (A)	0.40	0.52	0.63	0.86
Low carbon steel	Blank solution (B)	0	0.115	0.23	0.46
	(A)-(B)	0.40	0.405	0.40	0.40

Table 4. Formation of blank value.

Procedure	Absorbance	Source of blank	Absorbance	Ratio (%)
(1)	0.38	B from reagent (2)-(1)	0.05	12
(2)	0.43	F-Methyleneblue(1)-(3)	0.07	16
(3)	0.31	Methyleneblue (3)	0.31	72

Table 5. Determination of boron in steels.

Sample	Boron added	Recommended method		JIS method ¹⁾ B found (%)
		Absorbance	B found (%)	
High strength steel 1	—	0.65	0.0028	0.0027
		0.66	0.0029	
		0.65	0.0028	
〃 2	—	0.44	0.0019	0.0020
		0.44	0.0019	
		0.43	0.0019	
〃 3	—	0.200	0.0009	0.0010
		0.175	0.0008	
		0.185	0.0008	
〃 3	—	0.070	0.0003	0.0004
		0.080	0.0004	
		0.085	0.0004	
Stainless steel	0.0005	0.115	0.0005	
		0.110	0.0005	
		0.110	0.0005	
	0.0030	0.70	0.0030	
		0.69	0.0030	
		0.70	0.0030	

本法における空試験値生成原因を調べた。

(1) 試料の添加を省略し、試薬のみにより分析操作(1)~(5)にしたがって操作し吸光度を測定する。ただし、白煙処理後、メチルアルコール 20 ml を加え、ふたたび白煙処理を行ない B を駆除する。また、吸光度の測定にさいしては対照液としてジクロロエタンを使用する。

(2) (1)と同じであるが、メチルアルコールによる脱 B 処理は行なわない。

(3) (2)と同じであるが、HF (5%) 5 ml の添加を省略する。

したがって、(2)と(1)の吸光度の差は H₂SO₄ その他の試薬中の B に由来する空試験値を示す。(1)と(3)の吸光度の差は F-メチレン青による空試験値を意味する。また、(3)の吸光度は過剰のメチレン青による試験値に相当する。これらの結果を Table 4 に示す。

Table 4 から、最近では器具類はガラス製を全く使用しないことが可能であり、試薬類も純良なものが得られるから、器具、試薬類からの空試験値はあまり問題とな

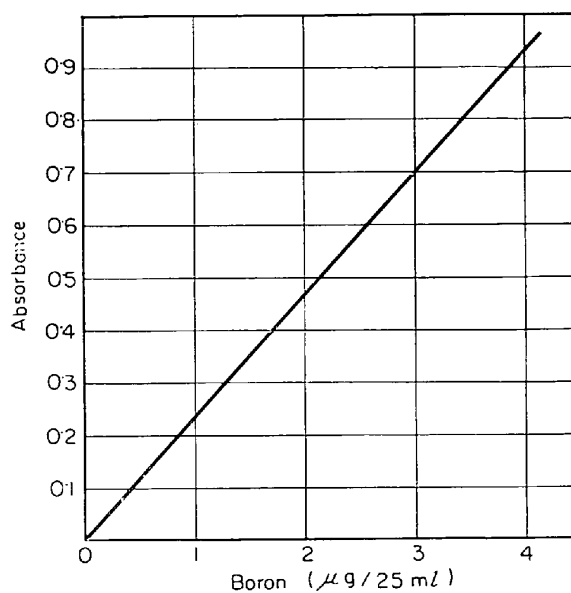


Fig. 2. Calibration curve.

らないことがわかる。本法における空試験値は主として過剰のメチレン青に由来するものと考えられる。

4.7 検量線

分析操作 (8) の方法によつて作製した検量線の 1 例を Fig. 2 に示す. 示差法によれば Fig. 2 に見るように検量線は原点を通る直線となり, 湾曲する事實は認められなかつた. この検量線を用いた場合, 0.0001~0.004% 範囲の B の定量が可能である.

4.8 分析例

本法によつて低合金鋼および高合金鋼中の微量の B を定量した結果を Table 5 に示す. 低合金鋼としては, C: 0.32~0.38%, Mn: 1.33~1.41%, Cr: 0.95~1.08%, Ti: 0.03~0.13% 範囲の含 B 高張力鋼を用い, 高合金鋼としては適当な試料が得られなかつたので, C: 0.06%, Mn: 1.50%, Ni: 9.17%, Cr: 19.26%, のステンレス鋼に B 標準液を加えた合成試料を使用した.

いずれも良好な結果が得られ, 他の方法と比較して遜色ないばかりでなく, 時間的には数時間短縮され有利であつた.

5. 結 言

前報⁷⁾を検討し, 試料分解方法, 吸光度測定方法, その他操作の全般にわたり改訂を加え, さらに感度ならびに精度を向上させるとともに, より広範囲の試料に適用しうるようにした. 本法の特長はつぎのごとくである.

1. 試料を前処理の段階において完全に分解し, 従来

の手数と時間を要し, かつ誤差の入る機会の多い残渣処理ならびに分別定量操作を省略したこと.

2. 呈色操作においてメチレン青溶液の使用量を従来の諸法よりも減少させ空試験値をさげ, さらに吸光度の測定にあつては空試験液を対照液とする示差法を用いることにより問題の多かつた空試験値を 0 としたこと.

文 献

- 1) L. PASZTON and J. D. BODE: *Analyt. Chem.*, 32 (1960), p. 277
- 2) 後藤, 武山: *金属学会誌*, 25 (1961), p. 588
- 3) JIS G 1227 (1963)
- 4) 福士, 柿田: *分析化学*, 15 (1966), p. 553
- 5) 神森, 田口, 石黒: 同上, 15 (1966), p. 1376
- 6) 荒川, 岸: *学振報告*, 19 委 8793 (1968)
- 7) 若松, 樋口: *鉄と鋼*, 53 (1967), p. 1367
- 8) 若松: *鉄と鋼*, 56 (1970), p. 796
- 9) 若松: *分析化学*, 7 (1958), p. 372
- 10) 実松, 石黒: *学振報告*, 19 委 8288 (1966)
- 11) JIS G 1227 (1969)
- 12) 若松: *分析化学*, 7 (1958), p. 309
- 13) 神森: *学振報告*, 19 委 8750 (1968)
- 14) 大西, 永井: *分析化学*, 18 (1969), p. 164
- 15) 内海, 伊藤, 磯崎: *日化*, 86 (1965), p. 921
- 16) 西村, 中谷: *分析化学*, 18 (1969), p. 148
- 17) 須藤, 池田: 同上, 17 (1968), p. 1197
- 18) 荒川, 岸: *学振報告*, 19 委 8793 (1968)
- 19) 神森, 三須: *学振報告*, 19 委 8644 (1967)