

## 論 文

UDC 543.24-1 : 546.72-3

## 擬似さび中の鉄の形態分析\*

鷺見 清\*\*・畑 俊彦\*\*・萩原 敏雄\*\*

## A Method of State Analysis of Iron in Pseudo-Rust

Kiyoshi SUMI, Toshihiko HATA, and Toshio HAGIWARA

## Synopsis:

The paper describes a simple and systematic state analysis of iron in pseudo-rust including various iron compounds—ferrous hydroxide, green rust-I, metallic iron, goethite, and magnetite—by utilizing the difference of solubilities of these compounds.

The outline of procedure is as follows:

Sample is treated with 100 ml of 3N cold hydrochloric acid in water bath (about 15°C) for 5 to 10 minutes by passing nitrogen gas. In this condition, ferrous hydroxide and green rust-I are dissolved and metallic iron, goethite and magnetite stay undissolved. The solution is rapidly filtered off by the apparatus of Fig. 1 to avoid the dissolution of metallic iron, goethite and magnetite. Ferrous hydroxide and green rust-I in filtrate are determined by potassium bichromate titration method.

Residue including metallic iron, goethite and magnetite is treated with conventional bromo-methanol method, and then metallic iron is dissolved and other iron compounds are remained as insoluble residue.

Metallic iron in filtrate is determined by EDTA titration method. Residue is dissolved with hydrochloric acid (1 : 1) in water bath at a constant temperature (about 70°C) while passing nitrogen gas and goethite and magnetite are determined by potassium bichromate titration method.

(Received Sept. 7, 1971)

## 1. 緒 言

鋼板を各種の人工あるいは自然の腐食環境においてさびを生成させ、または、鉄塩水溶液から直接水酸化物系あるいは酸化物系の鉄化合物を生成させるなど、さびに関する研究は数多くなされてきた<sup>1)~5)</sup>。

当所でも、耐候性鋼板のさびの生成機構および自己保護作用解明のための手段として、隔膜を用いた中和反応による擬似さび(人工さび)の研究<sup>6)~8)</sup>を行なっている。

これらのさびは水酸化鉄、オキシ水酸化鉄、酸化鉄、金属鉄などの各種鉄化合物で構成されている。このため鉄の形態分析が古くから要望されていたが、金属鉄と酸化鉄からなる場合についてはいくつかの報告<sup>9)~11)</sup>もあるが、とくに、水溶液反応から生成した擬似さびのように金属鉄、酸化鉄のほかに水酸化鉄、オキシ水酸化鉄を含む場合の鉄の態別定量にはよい方法がなく、従来ほとんど研究されていなかった。最近、機器を利用した鉄の形態分析<sup>12)~15)</sup>が行なわれているが、これも部分的で実

用的には多少問題がある。そこで筆者らは、鉄化合物の溶解度の差を利用したこれら鉄化合物の系統的態別定量法を検討し、簡便法として実用できる方法を確認し、ほぼ満足すべき結果を得たので報告する。

## 2. 擬 似 さ び

Photo. 1 に示す塩化ビニール製容器の中間にろ紙を隔膜として仕切り、一方の側に  $\text{FeCl}_2$  水溶液を、他方の側に  $\text{NaOH}$  水溶液を同時に注ぎ、室温で一定時間反応させると隔膜に中和生成物ができる。この析出物を擬似さびと呼んでいる。擬似さびの表面および断面の一例を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。反応容器には大気開放型と密閉型の 2 種類がある。

鉄塩水溶液から生成する鉄化合物の種類は非常に多いが、一般に鉄さび中には Table 1 に示すような鉄化合

\* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表  
昭和 46 年 9 月 7 日受付

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所

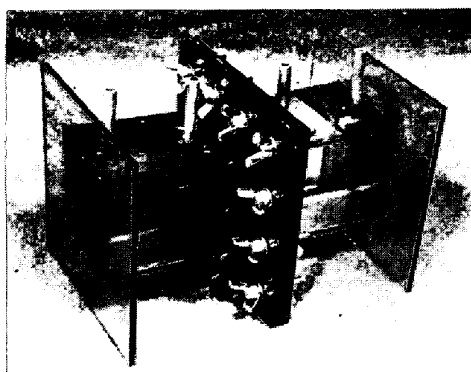
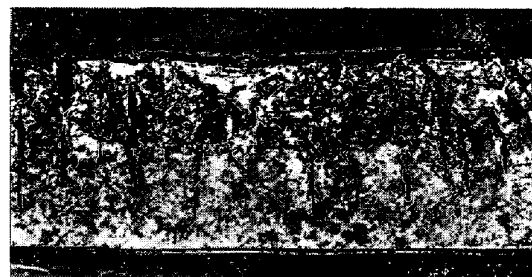
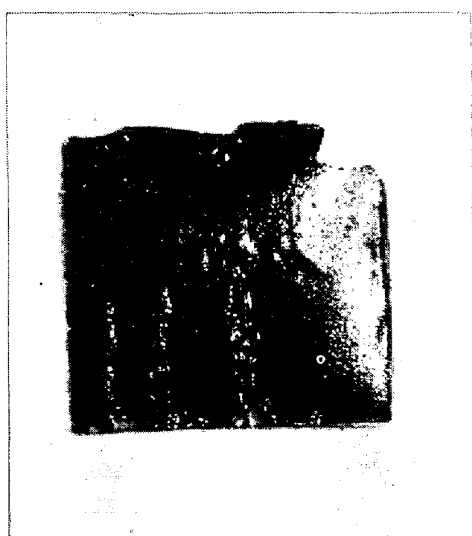


Photo. 1. A reaction vessel (closed type).<sup>6)</sup>



( $\times 50$ , reaction time. 24hr)

Photo. 3. Section of pseudo-rust formed from  $\text{FeCl}_2$  solution.<sup>7)</sup>



( $\times 0.6$ , reaction time. 24hr.)

Photo. 2. Surface of pseudo-rust formed from  $\text{FeCl}_2$  solution.<sup>7)</sup>

物が存在することが知られている<sup>16)~18)</sup>。当所で実際に生成した擬似さび中にはどのような形態の鉄化合物が存在するか、X線回折で調べた結果、Photo. 4 に示すごとく  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、グリーンラスト-I (G. R-I)、 $\alpha$ -Fe、ゲイタイト ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) およびマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Table 1. Iron compounds present in rust.<sup>16)~18)</sup>

| Iron compounds   | Name of ore   |
|--|---------------|
| $\text{FeO}$   | Wustite       |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$  | Magnetite     |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$   |               |
| $\text{Fe}_{3.2}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl})_9$ | Green rust I  |
| $\text{Fe}_{3.6}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl})_9$ | Green rust II |
| $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  | Goethite      |
| $\beta$ - $\text{FeOOH}$   |               |
| $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  |               |
| $\delta$ - $\text{FeOOH}$  | Lepidrocrite  |

が存在することがわかった。とくに、金属鉄については、液体窒素温度でメスbauer吸収スペクトルによる存在確認もあわせ行なった。

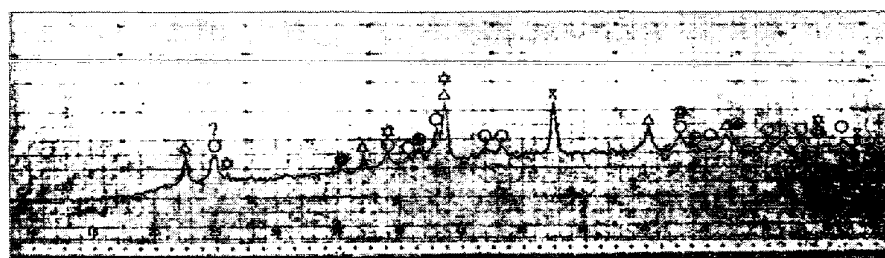
### 3. 試薬および装置

に使用したおもなものをつぎにあげる。

#### 3.1 試薬

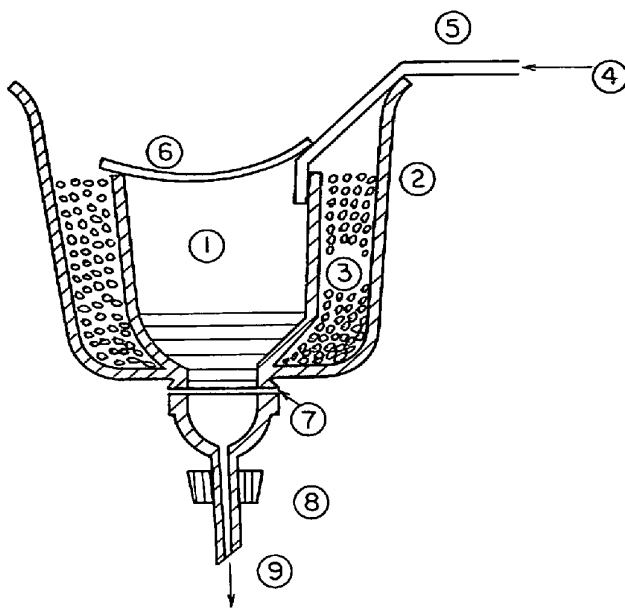
(1) 純鉄: キシダ化学製のC, S定量用電解鉄 (T. Fe: 99%, C: 0.008%, S: 0.006%) を使用した。粒度 60 メッシュ、X線回折の結果  $\alpha$ -Fe 以外の回折線は認められなかった。

(2) ゲイタイト  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ :  $\text{FeCl}_2$  溶液に KOH 溶液を加え、pH 12.5~13.5 で調製<sup>19)</sup>し、X線回折に



X :  $\alpha$ -Fe  
 $\Delta$  :  $\text{Fe}(\text{OH})_2$   
 $\diamond$  : G.R-I  
 $\circ$  :  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$   
 $\odot$  :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 ? : Vaseline

Photo. 4. X-ray diffraction pattern of pseudo-rust.



①: Millipore filter holder ②: Ice vessel ③: Ice  
④: Nitrogen gas ⑤: Insert tube ⑥: Watch glass  
⑦: Filter paper ⑧: Gum stopper ⑨: Suction with vacuum pump

Fig. 1. Apparatus for filtration.

より確認した。

(3) グリーンラスト-I (G. R-I):  $\text{FeCl}_2$  溶液に KOH 溶液を加え, pH 6.0~6.5 で調製<sup>19)</sup>し, X 線回折により確認した。

(4) マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): 市販品。

(5) 水酸化(第一)鉄:  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  飽和溶液へ NaOH 溶液を加え, 生成した沈殿を吸引ろ過し, 空気にふれていない部分を実験に使用した。

### 3.2 装置

(1) 試料分解用フラスコ: JIS-M 8213 (1965) の装置と同じで, 三角フラスコ (容量 500ml) に底部近くまで達する安全ろ斗とガスの送入口および排出口をそなえたもの。

(2) 冷却器吸引ろ過装置: Fig. 1 に示すように, ろ過時に金属鉄の溶解を防ぐためにミリポアフィルターホルダーの周囲に冷却用の氷を入れるポリエチレン製の容器を取りつけたもの。

(3) 吸引ろ過器 (ウィット型): ブロムメタノール処理液のろ過に使用する<sup>20)</sup>。

(4) 真空ポンプ

(5) マグネチックスター

(6) 恒温水槽

## 4. 分析方法

### 4.1 形態分離操作

(1) 試料を分解用フラスコに入れ, ゴムせんをし,

$\text{N}_2$  ガスを送入してフラスコ内の空気を  $\text{N}_2$  ガスで置換する。フラスコを約  $15^\circ\text{C}$  の水槽中におき, これに水冷した 3N-HCl 100 ml を安全ろ斗より注入し,  $\text{N}_2$  ガスを通じながらフラスコをときどきふり動かして 5~10 min 処理して水酸化鉄系化合物を溶解する。

(2) ガスの送入を止め, ただちに溶液をろ紙 (5種C) またはニュークリポフィルター ( $5\mu$ ) で Fig. 1 のろ過装置を用いて吸引ろ過し, 水冷した 3N-HCl で数回洗浄する。

(3) ろ洗液を 250 ml メスフラスコに入れ, 標線まで水を加える。以下 4.2(1) および(2) にしたがって操作し,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  としての Fe および G. R-I としての Fe を求める。

(4) 4.1(2) の残さはろ紙ごと三角フラスコ (容量 500ml) に入れ, ブロムメタノール溶液 (2%) 50 ml を加える。ゴムせんをしてマグネチックスターで 10 min かきまぜ金属鉄を溶解する。溶液をろ紙 (5種C) で吸引ろ過器 (ウィット型) を用いてろ過し, メチルアルコールで数回洗浄する。

(5) ろ洗液をピーカに入れ, 以下 4.2(3) にしたがって操作し, 金属鉄としての Fe を定量する。

(6) 4.1(4) の残さはろ紙ごと分解用フラスコに入れ, ゴムせんをし,  $\text{N}_2$  ガスを送入してフラスコ内の空気を  $\text{N}_2$  ガスで置換する。フラスコを  $70^\circ\text{C}$  の恒温水槽中におき, これに HCl (1+1) 50 ml を安全ろ斗より注入し,  $\text{N}_2$  ガスを通じながらフラスコをときどきふり動かし, ろ紙を破碎しないようにして試料を溶解する。

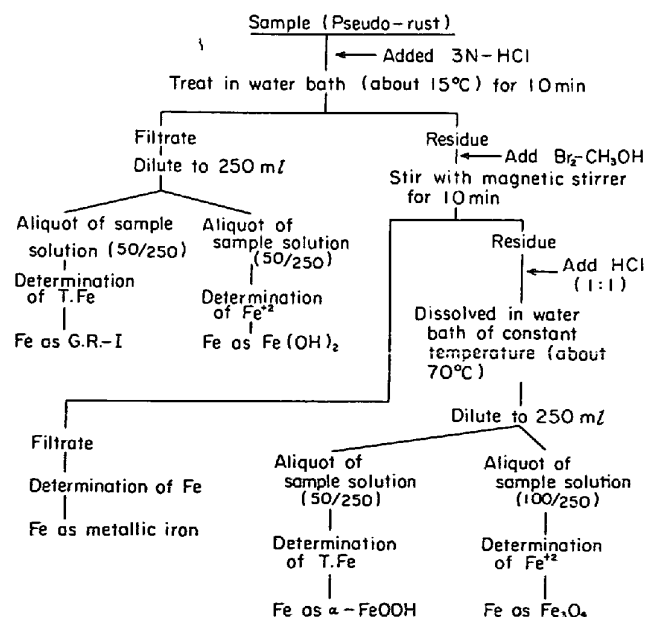


Fig. 2. Flow sheet for status separation of iron.

注：擬似さびを乾燥した試料または湿つたものでも反応時間の非常に長い試料については HCl(7+5) を使用するとよい。

(7) 冷却後、溶液を 250 ml メスフラスコに入れ、標線まで水を加える。以下 4.2(4)および(5)にしたがつて操作し、マグネタイトとしての Fe およびゲイタイトとしての Fe を定量する。

以上の操作の概要を Fig. 2 に示す。

#### 4.2 定量操作

(1) 4.1(3)のメスフラスコから 50 ml を分取して三角フラスコ(容量 500 ml)に入れる。これに混酸 30 ml および水を加えて液量を約 300 ml としたのち、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として N/10  $K_2Cr_2O_7$  標準溶液で滴定し、その使用量を  $A$  ml とする。

(2) 4.1(3)のメスフラスコの残液から 50 ml を分取してピーカ(容量 500 ml)に入れる。これに HCl 5 ml を加え加熱して液量を約 20 ml とし、 $SnCl_2$  溶液を滴下して  $Fe^{+3}$  を  $Fe^{+2}$  まで還元し、 $HgCl_2$  飽和溶液 8 ml および混酸 30 ml を加え、水で 300 ml にうすめ、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として N/10  $K_2Cr_2O_7$  標準溶液で滴定して、その使用量を  $B$  ml とし、G. R-I としての Fe および  $Fe(OH)_2$  としての Fe 量をつぎの式によつて算出する。

$$\begin{aligned} Fe(g) \text{ as G. R-I} \\ = 5 \times 5 \{ B(ml) - A(ml) \} \times 0.005585 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Fe(g) \text{ as } Fe(OH)_2 \\ = 5 \{ B(ml) \times 0.005585 \} - \{ Fe(g) \text{ as G. R-I} \} \end{aligned}$$

(3) 4.1(5)のピーカ中の溶液に HCl(1+1) 5 ml を加え、溶液を加熱してアルコールおよびブロムを揮散させたのち、温水 100 ml,  $(NH_4)_2S_2O_8$  約 1 g を加え、1~2 min 煮沸して  $Fe^{+2}$  を完全に  $Fe^{+3}$  とする。つぎに  $CH_3COONH_4$  を加え pH を 2 に調節し、スルホサリチル酸を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定し、その使用量を  $C$  ml とし、金属鉄としての Fe 量をつぎの式によつて算出する。

$$\begin{aligned} Fe(g) \text{ as Metallic Fe} &= C(ml) \times f \\ f: M/20 \text{ EDTA 標準溶液使用のとき} & 0.002792 \\ M/50 \text{ EDTA 標準溶液使用のとき} & 0.001117 \end{aligned}$$

(4) 4.1(7)のメスフラスコから 100 ml を分取し、三角フラスコ(容量 500 ml)に入れる。以下 4.2(1)にしたがつて操作し、N/10  $K_2Cr_2O_7$  標準溶液で滴定し、その使用量を  $D$  ml とする。

(5) 4.1(7)のメスフラスコの残液から 50 ml を分取してピーカ(容量 500 ml)に入れる。以下 4.2(2)に

したがつて操作し、N/10  $K_2Cr_2O_7$  標準溶液で滴定して、その使用量を  $E$  ml とし、マグネタイトとしての Fe およびゲイタイトとしての Fe 量をつぎの式によつて算出する。

$$\begin{aligned} Fe(g) \text{ as } Fe_3O_4 \\ = 3 \cdot 2 \cdot 5 \{ D(ml) \times 0.005585 \} \\ Fe(g) \text{ as } \alpha-FeOOH \\ = 5 \{ E(ml) \times 0.005585 \} - \{ Fe(g) \text{ as } Fe_3O_4 \} \end{aligned}$$

## 5. 実験および考察

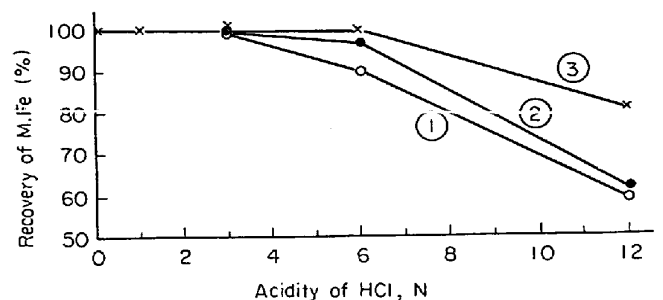
### 5.1 鉄の系統的形態分離

#### 5.1.1 水酸化鉄系化合物とその他の鉄化合物との分離

擬似さび中には  $Fe(OH)_2$ , G. R-I,  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -FeOOH および  $Fe_3O_4$  が存在するので、水酸化鉄系化合物を定量するには、まず、 $Fe(OH)_2$  および G. R-I を試料中の他の鉄化合物から分離することが必要である。

これらの分離において、もつとも問題となるのが水酸化鉄と金属鉄の分離である。まず、これについて実験を行なつた。金属鉄の一定量と水酸化鉄をはかりとり、各種濃度の HCl(0.1~12 N) 100 ml を用いて、各種温度(室温、水冷、氷冷)で 10 min 処理して、以下 4.1(2)にしたがつて操作したのち、残さ中の金属鉄を通常の  $HgCl_2$  法により定量し金属鉄の回収率を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。つぎに、その結果にもとづいて、HCl 濃度を種々かえて(1~6N)、約 15°C の水槽中で 10 min 処理し、同様にして金属鉄の回収率を求めた。その結果を Table 2 に示す。さらに、この結果から 3 N-HCl 100 ml を用いて約 15°C の水槽中で処理時間を種々かえて(5~30 min)、同様にして金属鉄の回収率を求めた。その結果を Table 3 に示す。

以上の結果、HCl 濃度が 5 N 以下では金属鉄回収率が 98% 以上の値を示し、また、回収率は処理時間とと



- ① Dissolution at room temperature (about 25°C) for 10 min  
 ② Dissolution in water bath (about 15°C) for 10 min  
 ③ Dissolution in ice box (about 2°C) for 10 min

Fig. 3. Effect of acidity on recovery of metallic iron.<sup>21)</sup>

Table 2. Effect of acidity on recovery of metallic iron.

| Sample                                 | Acidity of HCl (N) | Recovery of metallic iron (%) |
|--|--------------------|-------------------------------|
| Pure iron 0.1 g + iron hydroxide 1~2 g | 1                  | 98.8                          |
|  | 2                  | 98.6                          |
|  | 3                  | 98.7                          |
|  | 4                  | 98.3                          |
|  | 5                  | 98.0                          |
|  | 6                  | 93.7                          |

Sample is dissolved in water bath (about 15°C) for 10 min.

Table 3. Effect of time on recovery of metallic iron.

| Sample                                 | Dissolution time (min) | Recovery of metallic iron (%) |
|--|------------------------|-------------------------------|
| Pure iron 0.1 g + iron hydroxide 1~2 g | 5                      | 99.6                          |
|  | 10                     | 98.5                          |
|  | 15                     | 97.6                          |
|  | 20                     | 96.4                          |
|  | 25                     | 95.5                          |
|  | 30                     | 94.8                          |

Sample is treated with 100 ml of 3N HCl in water bath (about 15°C).

もに低下していくが、10 min 以内では回収率が 98% 以上 (30 min で 94.8%) であった。

したがって、水酸化鉄と金属鉄の分離には作業性を考えて 3N-HCl 100 ml を用い、約 15°C の水槽中で冷却しながら 5~10 min 処理することにした。この定量条件で金属鉄の回収率は 98% 程度であるので、金属鉄がやや低値を示し、水酸化鉄が少し高値を示す傾向があるが、この程度では十分実用することが可能である。

つぎに、水酸化鉄の分離に 3N-HCl を使用することにしたので、水酸化鉄と共存する他の鉄化合物の 3N-HCl に対する液解度を調べた。すなわち、各試料 0.1 g を三角フラスコにはかりとり、3N-HCl 100 ml を用い、約 15°C の水槽中で冷却しながら 10 min 処理してろ過し、ろ液中の Fe 量と残さ中の Fe 量を算出し、全鉄量に対する割合を求めた。この結果を Table 4 に示す。

Table 4. Solubility of iron compounds with 3N HCl.

| Iron compounds                 | Total iron content (%) | Fe in filtrate (%) | Fe in residue (%) |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| Metallic iron                  | 100                    | 1.98               | 98.02             |
| $\alpha$ -FeOOH                | 54.17                  | 0.32               | 99.68             |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 71.42                  | 0.86               | 99.14             |
| Fe(OH) <sub>2</sub>            | 8.99*                  | 99.87*             | 0.13*             |
| G. R-I                         | 4.99*                  | 100.00*            | Tr*               |

Iron compounds were dissolved in water bath (about 15°C) for 10 min.

Data of Fe (%) were based on total iron (%), respectively.

\* These results were variable in order to change in quality.

Table 4 の結果から、この条件で Fe(OH)<sub>2</sub> および G. G-I はほぼ完全に溶解してろ液に移り、 $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -FeOOH および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はその大部分 (98% 以上) が不溶解残さとして残り、Fe(OH)<sub>2</sub>、G. R-I とその他の鉄化合物を分離することができる。

#### 5.1.2 金属鉄とマグネタイトおよびゲイタイトの分離

3N-HCl により Fe(OH)<sub>2</sub> および G. R-I を分離した残さ中には金属鉄とともにマグネタイトおよびゲイタイトが存在する。この残さ中の金属鉄を分離するにあたり、現在一般に行なわれている HgCl<sub>2</sub> 法<sup>22)</sup>、ブロムメタノール法<sup>23)</sup>は酸化鉄と共存する金属鉄を分離するには良法であるが、酸化鉄のほかにオキシ水酸化鉄を含む場合には適用に問題があるので、HgCl<sub>2</sub> 法、ブロムメタノール法、有機溶媒直接法<sup>24)</sup>に対する各種鉄化合物の溶解度を調べ、全鉄量に対する割合を求めた。この結果を Table 5 に示す。

Table 5 の結果から、ゲイタイトは HgCl<sub>2</sub> 法にはほとんど溶解しないが、ブロムメタノール法には少し溶解するので、金属鉄を分離するには HgCl<sub>2</sub> 法がよい。

したがって、擬似さび中の金属鉄のみを定量するには HgCl<sub>2</sub> 法を推奨するが、系統的形態分析では HgCl<sub>2</sub> 法で金属鉄を溶解して分離したのちの残さから、ゲイタイトおよびマグネタイトを定量することになるので、この

Table 5. Analytical results of iron compounds with various method.

| Iron compounds                 | Total iron contents (%) | Soluble iron (%)         |  |  |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|--|--|
|                                |                         | HgCl <sub>2</sub> method | Br <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH method | Direct dissolution method with organic reagent |
| Metallic iron                  | 100                     | 99<                      | 99<  | 99<  |
| $\alpha$ -FeOOH                | 54.17                   | Tr                       | 0.41                                       | 2.16   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 71.42                   | Tr                       | Tr   | 0.32   |

Data of soluble iron (%) were based on total iron (%), respectively.

場合は  $\text{HgCl}_2$  により、金属鉄を溶解したときに生成する金属水銀が残さ中に残り、これが 5.2.3 で述べるように  $\text{Fe}^{+2}$  を定量するさいに妨害する。したがって、 $\text{HgCl}_2$  法の適用をやめ、ブロムメタノール法によつて金属鉄を分離することにした。

ブロムメタノール法は Table 5 のようにマグネタイトはほとんど溶解しないが、ゲイタイトは微量溶解して正の誤差を与えるが、全鉄量に対して約 0.5% 程度なので実用することができる。

### 5.1.3 ゲイタイトとマグネタイトの分離

ブロムメタノール法により金属鉄を分離した残さ中にはゲイタイトとマグネタイトが存在する。これらの鉄化合物を分離するのに溶解度の差を利用して分離しようとして、溶解酸の種類、溶解温度を種々かえて分離条件を調べたが適当な条件がみつからなかつた。そこで、5.2.3 で述べるように  $\text{Fe}^{+2}$  および  $\text{Fe}^{+3}$  を定量して、計算によりゲイタイトとしての Fe およびマグネタイトとしての Fe を求めることにした。

## 5.2 鉄の定量

### 5.2.1 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ としての Fe および G. R-I としての Fe の定量

試料を 3N-HCl で処理したろ液を一定量にうすめ、これを二分して一方より  $\text{Fe}^{+2}$  を、他方より T. Fe を求め、間接的に  $\text{Fe}^{+3}$  を定量して、計算により G. R-I としての Fe および  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  としての Fe を求めることにした。

### 5.2.2 金属鉄としての Fe の定量

ブロムメタノールで処理して得たる液より、アルコールおよびブロムを揮散させたのち、通常の EDTA 滴定法により金属鉄としての Fe を求める。

### 5.2.3 ゲイタイトとしての Fe およびマグネタイトとしての Fe の定量

金属鉄分離後の残さにはゲイタイトおよびマグネタイトが存在する。これを分離するのに良法がないので残さを  $\text{N}_2$  ガス中で HCl を用いて分解し、一定量にうすめ、これを二分して一方より  $\text{Fe}^{+2}$  を、他方より T. Fe を求め、間接的に  $\text{Fe}^{+3}$  を定量して、計算によりゲイタイトとしての Fe およびマグネタイトとしての Fe を算出することにした。

金属鉄の定量としては  $\text{HgCl}_2$  法およびブロムメタノール法がある。最初、金属鉄とゲイタイトおよびマグネタイトの分離に  $\text{HgCl}_2$  法を適用しようと考えたが、この方法は金属鉄を溶解したさいに残さ中に生成した金属水銀がゲイタイトおよびマグネタイトとともに残り、これから  $\text{Fe}^{+2}$  を定量するさいに溶液中の  $\text{Fe}^{+3}$  が金属水

銀のために還元されて  $\text{Fe}^{+2}$  となり、 $\text{Fe}^{+2}$  の定量値が高値を与える危険性があるので、金属水銀の影響について調べた。すなわち、酸化鉄の一定量に純鉄の各種量を加えた試料を通常の  $\text{HgCl}_2$  法によつて処理して金属鉄(純鉄)を溶解し、ろ過した残さ(生成した金属水銀を含む)を HCl(1+1) 50 ml を用いて  $\text{N}_2$  ガスを通じながら熱板上で加熱溶解し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  滴定法によつて  $\text{Fe}^{+2}$  を定量した。その結果を Table 6 に示す。

Table 6 の結果から、 $\text{HgCl}_2$  法によれば生成した金属水銀のために  $\text{Fe}^{+3}$  が還元されて  $\text{Fe}^{+2}$  の定量値がバラツキ、異常値を示すので、系統的形態分析における金属鉄の定量には適用できない。金属水銀をブロムメタノールで揮散させれば金属水銀の影響が除去でき  $\text{Fe}^{+2}$  の定量<sup>25)</sup>が可能であるが、操作が繁雑となり実用的でないので、金属鉄の定量は  $\text{HgCl}_2$  法によらずブロムメタノール法を使用することにした。

ブロムメタノールで金属鉄を溶解したのちの残さを  $\text{N}_2$  ガス中で HCl(1+1) を用いて熱板上で加熱溶解し、これより  $\text{Fe}^{+2}$  を定量したところ、HCl で溶解するさい

Table 6. Effect of metallic mercury on determination of  $\text{Fe}^{+2}$  in residue\* obtained by  $\text{HgCl}_2$  method.

| Iron compound                    | Pure iron added (%) | N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stand. solution used (ml) | $\text{Fe}^{+2}$ found (mg) |
|----------------------------------|---------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>0.1 g | —                   | 0.05   | 0.28                        |
|                                  | 0.1                 | 12.00  | 67.02                       |
|                                  | 0.2                 | 12.15  | 67.86                       |
|                                  | 0.3                 | 11.03  | 61.57                       |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>0.1 g | —                   | 3.62   | 20.19                       |
|                                  | 0.1                 | 13.70  | 76.51                       |
|                                  | 0.2                 | 15.33  | 85.97                       |
|                                  | 0.3                 | 13.97  | 77.77                       |

\* This residue is included metallic mercury and mercuric chloride.

Table 7. Effect of filter paper on determination of  $\text{Fe}^{+2}$  by dissolution at high temperature solution.

| Iron compounds                | Kind and number of filter paper | N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stand. solution used (ml) | $\text{Fe}^{+2}$ found (mg) |
|-------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 0.2 g | —                               | 7.23   | 40.38                       |
|                               | T.F.P 2.5                       | 8.01   | 44.74                       |
|                               | N.M.F 3                         | 7.23   | 40.38                       |
| $\alpha\text{-FeOOH}$ 0.2 g   | —                               | 0.18   | 1.01                        |
|                               | T.F.P 2.5                       | 1.90   | 10.61                       |
|                               | N.M.F 3                         | 0.18   | 1.01                        |

T.F.P: The Toyo filter paper (No 5C,  $\phi$  55 mm)  
N.M.F: Nuclepore membrane filter (5  $\mu$ ,  $\phi$  47 mm)

Table 8. Effect of filter paper on determination of Fe<sup>2+</sup> by dissolution at low temperature solution.

| Iron compounds                             | Kind and number of filter paper | Fe <sup>2+</sup> found (%) |       |       | Fe <sup>2+</sup> content in iron oxide (%) |
|--|---------------------------------|----------------------------|-------|-------|--|
|  |                                 | 60°C                       | 70°C  | 80°C  |  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.2 g<br>// | —                               | 20.94                      | 21.03 | 20.41 | 20.19*                                     |
|  | T.F.P 2.5                       | 20.52                      | 20.94 | 20.41 |  |
| α-FeOOH 0.2 g<br>//                        | —                               | 0.39                       | 0.34  | 0.39  | 0.50*                                      |
|  | T.F.P 2.5                       | 0.44                       | 0.44  | 0.44  |  |

T.F.P: The Toyo filter paper (No 5C, φ 55 mm)  
\* The value by JIS M 8213.

にろ紙が砕け、これにより Fe<sup>3+</sup> がいくぶん還元されて Fe<sup>2+</sup> が高値を示したので、ろ紙による還元状態を調べた。試料の一定量にろ紙またはニュークリポアフィルターを加え、N<sub>2</sub> ガス中で HCl (1+1) 50 ml を用いて熱板上で 10 min 加熱溶解し、通常の K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 滴定法によつて Fe<sup>2+</sup> を定量した。その結果を Table 7 に示す。

この結果、熱板上での加熱溶解 (高温溶解法) ではろ紙が砕けて Fe<sup>2+</sup> 定量時 Fe<sup>3+</sup> が還元されて Fe<sup>2+</sup> が高値を示した。ニュークリポアフィルターは砕けず Fe<sup>2+</sup> 定量において影響しなかつた。したがつてニュークリポアフィルターを使用すれば通常の高温溶解法でも Fe<sup>3+</sup> の還元は起こらず問題はないが、擬似さび生成に隔膜としてろ紙を使用するので分析試料中にろ紙が含まれること、フィルターの価格などからろ過にはろ紙を使用することにした。そのため、ゲイタイトおよびマグネタイトを完全に溶解し、かつ、ろ紙を破碎しない溶解条件 (温度、時間、酸濃度) をみいだせば還元が防止できると考へつぎの実験を行なつた。

まず、ゲイタイトおよびマグネタイトが低温で溶解する条件を調べるために、HCl (1+1) 50 ml を用いて溶解温度を種々かえて試料を溶解し、試料の溶解までの時間と全鉄量を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。

この結果、ゲイタイトおよびマグネタイトは HCl (1+

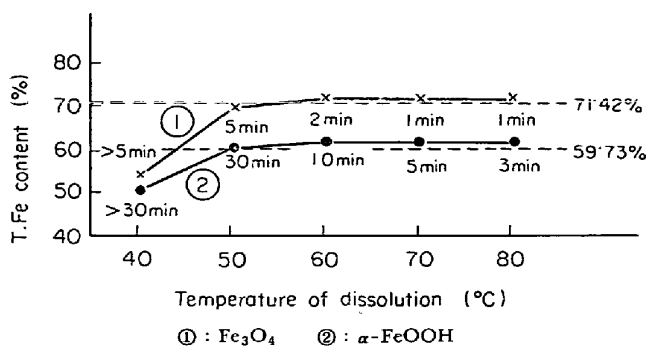


Fig. 4. Effect of temperature on recovery of iron as α-FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively.

1) を使用した場合、60~80°C で 3~10 min 処理すれば完全に溶解する。

つぎに、この条件で、ろ紙の破碎状況および Fe<sup>2+</sup> 定量におけるろ紙の影響について調べた。すなわち、試料の一定量にろ紙を加え、N<sub>2</sub> ガス中で HCl (1+1) 50 ml を用いて溶解温度を 60~80°C にかえて 10 min 溶解して、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 滴定法により Fe<sup>2+</sup> を定量した。その結果を Table 8 に示す。

この結果、60~80°C ではろ紙の破碎は認められず、ろ紙による Fe<sup>3+</sup> の還元もなく、10 min で試料は完全に溶解した。したがつて、ゲイタイトとしての Fe およびマグネタイトとしての Fe の定量には HCl (1+1) 50 ml を用いて、70°C の恒温水槽中で溶解することにした。

なお、溶解温度が 90°C になるとろ紙の一部が砕けは

Table 9. Analytical precision on mixed samples.

| Exp. No   | M. Fe found (mg) | Fe <sup>2+</sup> found (mg) | Fe <sup>3+</sup> found (mg) | Deviation (mg) |                  |                  |
|-----------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|
|           |                  |                             |                             | M. Fe          | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> |
| 1         | 98.16            | 18.85                       | 100.53                      | -0.57          | -0.18            | -0.26            |
| 2         | 98.71            | 19.13                       | 102.48                      | -0.02          | 0.10             | 1.69             |
| 3         | 97.74            | 18.85                       | 104.44                      | -0.99          | -0.18            | 3.65             |
| 4         | 98.85            | 19.55                       | 101.23                      | 0.12           | 0.52             | 0.44             |
| 5         | 99.27            | 18.85                       | 100.53                      | 0.54           | -0.18            | -0.26            |
| 6         | 99.69            | 18.85                       | 98.16                       | 0.96           | -0.18            | -2.63            |
| 7         | 98.71            | 19.13                       | 98.15                       | -0.02          | 0.10             | -2.64            |
| $\bar{X}$ | 98.73            | 19.03                       | 100.79                      |                |                  |                  |
| S.V       | 100              | 20.19                       | 110.96                      |                |                  |                  |
| $\sigma$  | 0.60             | 0.24                        | 2.08                        |                |                  |                  |
| C.V       | 0.61             | 1.29                        | 2.07                        |                |                  |                  |

Symbols

$\bar{X}$ : Average

S.V: Standard value

$\sigma$ : Standard deviation

C.V: Coefficient of variation

Samples were prepared by mixing pure iron 0.1g, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.1g, α-FeOOH 0.1g and iron hydroxide 1~2g.

Table 10. Results of iron analysis in pseudo-rust.

| Sample     | Reaction time (hr) | Fe as G.R.-I (g) | Fe as Fe(OH) <sub>2</sub> (g) | Fe as M. Fe (g) | Fe as α-FeOOH (g) | Fe as Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (g) | Total (g) |
|------------|--------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|--|-----------|
| Wet sample | 8                  | 0.030            | 0.972                         | 0.113           | 0.265             | 0.006                                    | 1.386     |
|            | 16                 | 0.030            | 1.076                         | 0.391           | 0.684             | 0.006                                    | 2.187     |
|            | 24                 | 0.070            | 1.015                         | 0.589           | 0.877             | 0.036                                    | 2.587     |
|            | 48                 | 0.155            | 1.311                         | 0.785           | 0.857             | 0.693                                    | 3.801     |
| Dry sample | 8                  | 0.070            | 0.449                         | 0.082           | 0.806             | 0.021                                    | 1.428     |
|            | 16                 | 0.100            | 0.707                         | 0.127           | 1.188             | 0.012                                    | 2.134     |
|            | 24                 | 0.140            | 0.659                         | 0.426           | 1.182             | 0.330                                    | 2.737     |

\* These samples were dried in vacuum at 60° to 80°C for 1 hr.

Table 11. Comparison of total iron in pseudo-rust with various methods.

| Reaction time (hr) | Total Fe (g)      |  |                              |            |        |
|--------------------|-------------------|--|------------------------------|------------|--------|
|                    | Ⓐ*<br>This method | Ⓑ**<br>Calculated from FeCl <sub>2</sub> | Ⓒ***<br>Calculated from NaOH | Difference |        |
|                    |                   |  |                              | Ⓓ-Ⓑ        | Ⓐ-Ⓒ    |
| 8                  | 1.294             | 1.235                                    | 1.274                        | 0.059      | 0.020  |
| 16                 | 1.933             | 1.876                                    | 2.018                        | 0.057      | -0.085 |
| 24                 | 2.525             | 2.504                                    | 2.520                        | 0.011      | 0.005  |
| 48                 | 3.616             | 3.528                                    | 3.679                        | 0.088      | -0.063 |
| 72                 | 4.316             | 4.326                                    | 4.277                        | -0.010     | 0.039  |
| 96                 | 4.716             | 4.775                                    | 4.656                        | -0.059     | 0.060  |
| 120                | 4.932             | 4.947                                    | 4.854                        | -0.015     | 0.070  |

\* T.Fe=Fe as G.R.-I+Fe as Fe(OH)<sub>2</sub>+Fe as M.Fe+Fe as α-FeOOH+Fe as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

\*\* This value is iron which is consumed in before and after neutralization reaction of FeCl<sub>2</sub> solution.

\*\*\* These were iron which calculated from NaOH consumed by neutralization reaction between FeCl<sub>2</sub> and NaOH solution.

じめるので適当でない。擬似さびにも種類が多く、湿つたもの、真空乾燥したもの、反応時間の短いもの、長いものがあり、このうち真空乾燥したもの、湿つたものでも反応時間の長いものはいくぶん溶解に時間がかかるので、この場合は HCl (7+5) を使用したほうがよい。

### 5.3 調合試料による検討

調合試料を 4.1 および 4.2 の操作にしたがつて処理し、金属鉄としての Fe、(ゲイタイト+マグネタイト) 中の Fe<sup>2+</sup> および Fe<sup>3+</sup> を定量して本法の分析精度を求めた。その結果を Table 9 に示す。

なお、マグネタイト中の Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の比は理論的には 1:2 であるが、実際試料では 1:2 でないのでゲイタイトとマグタイト中の Fe<sup>2+</sup> および Fe<sup>3+</sup> として示した。

### 5.4 実際試料の分析結果

当所で生成した擬似さびを本法により分析した結果の 1 例を Table 10 に示す。

### 5.5 擬似さび中の本法による全鉄量と他法から算出した全鉄量の比較

本法により算出した擬似さび中の全鉄量と、他方から

間接的に算出した全鉄量の比較の一例を Table 11 に示す。

### 5.6 考察

#### 5.6.1 金属鉄の生成

FeCl<sub>2</sub> 水溶液と NaOH 水溶液との反応において、その反応生成物である擬似さび中に金属鉄の生成する機構については、SCHIKORR 反応<sup>26)</sup>、WEST<sup>27)</sup>あるいは SHIPKO ら<sup>28)</sup>の反応から推定できるし、また、伊藤<sup>29)</sup>が近く発表する予定になつていたので、ここではさしひかえる。

#### 5.6.2 本法における定量値の信頼性

この形態分析法は、酸濃度、溶解温度および溶解時間を規定して、試料から水酸化鉄系化合物を溶解分離し、その残さをブロムメタノールで一定時間処理して金属鉄のみを溶解分離し、その残さからゲイタイトおよびマグネタイトを定量する方法であり、鉄化合物の溶解度の差を利用して分離する方法であるため、普通の元素分析のようには分離が完全でなく、多少の誤差は免れない。

また、実際に存在する鉄化合物は調合試料と擬似さびとは性状がことなることも考えられるので、調合試料による結果をそのまま擬似さびに適用することは、実際



とはことなり問題があるが、標準試料がないためこのような方法をとった。

しかし、調合試料の分析結果では金属鉄が  $\bar{X}=98.73$  で  $\sigma=0.60$ , C. V=0.61,  $Fe^{+2}$  が  $\bar{X}=19.03$  で  $\sigma=0.24$ , C. V=1.29,  $Fe^{+3}$  が  $\bar{X}=100.79$  で  $\sigma=2.08$ , C. V=2.07 と各定量値とも精度の点では比較的良好な結果が得られ、正確度の点では  $Fe^{+3}$  の誤差が大きく、金属鉄、 $Fe^{+2}$  は若干低値を示すけれども容量法としてはほぼ満足する結果を得ている。しかし形態分析法として適当な方法のない現状では  $Fe^{+3}$  の誤差も試料採取量を 0.3g とした場合、 $\pm 5\%$  の範囲内にあり、また 5.5 の他方から算出した全鉄量の比較結果もおおむね良好であるので、擬似さび中の鉄化合物の簡便な分析法として実用できる。

## 6. 結 言

水酸化鉄、純鉄、ゲイタイトおよびマグネタイトからなる調合試料を 3N-HCl を用いて約  $15^{\circ}C$  の水槽中で 5~10 min 処理して、水酸化鉄を溶解して分離し、その残さにブロムメタノール法を適用して金属鉄を分離し、その残さを HCl(1+1) を用いて  $70^{\circ}C$  の恒温水槽中で溶解してゲイタイトおよびマグネタイトを定量する方法を検討し、この方法を擬似さび中の G. R-I,  $Fe(OH)_2$ , 金属鉄、ゲイタイトおよびマグネタイトとしての Fe の定量に適用し、簡便法として実用できる新しい方法を考案した。

終わりに、本研究に対して種々ご討論をいただき、また、試料、データの一部を提供していただいた当技術研究所化学研究室、伊藤俊治主任研究員に厚く感謝いたします。

## 文 献

1) 増子・久松: 防蝕技術, 17 (1968), p. 465

- 2) 増子・久松: 防蝕技術, 17 (1968), p. 539
- 3) 鈴木・増子・久松: 防蝕技術, 19 (1970), p. 79
- 4) 永山: 防蝕技術, 17 (1968), p. 549
- 5) 岡田・細井・湯川・内藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 355
- 6) 伊藤・宮川: 工業化学雑誌, 73 (1970), p. 2721
- 7) 伊藤・宮川: 防蝕技術, 20 (1971), p. 359
- 8) 伊藤・宮川: 第18回腐蝕防蝕討論会 (1971)
- 9) 鶴野・川村・北山: 富士製鉄技報, 11 (1962), p. 25
- 10) 神森・池田: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 935
- 11) 池上・守田: 日本金属学会誌, 14 (1950) 8, p. 9
- 12) 神森・佐藤・黒沢: 工業化学雑誌, 72 (1969), p. 1258
- 13) 松本・田口・三須・坂井・黒沢: 日本鉄鋼協会第81回講演大会 (1971)
- 14) 佐藤・小池・松本: 日本金属学会第68回講演大会 (1971)
- 15) 佐藤・柳沢: 分析化学, 20 (1971), p. 677
- 16) 高田: 電気化学, 37 (1969), p. 328
- 17) ASTM カード 13-88
- 18) ASTM カード 13-90
- 19) 三沢・久野・末高・下平: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 1149
- 20) 川村・渡辺・佐々木: 学振報告, 19委8180(1966)
- 21) 鷺見・畑・萩原: 分析化学, 投稿中
- 22) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, (1952), p. 6 (日刊工業新聞)
- 23) 清水・松島: 学振報告, 19委7200 (1963)
- 24) 神森・田口: 分析化学, 15 (1966), p. 1223
- 25) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 第9巻, (1963), p. 8 (日刊工業新聞)
- 26) SCHIKORR: Z. anorg. u. allg. Chem., 212 (1933) p. 33
- 27) WEST: Electrodeposition and Corr. Proc., (1965) p. 76
- 28) SHIPKO and DOUGLAS: J. Phys. Chem., 60(1956) p. 1519
- 29) 伊藤: 未発表 (日本化学会, 発表予定)