

技術報告

吸光光度法による二、三の合金中の多量成分の定量

並木 美智子，木村 仁*

(1978年3月22日受理)

モル吸光係数 $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下の低感度の光吸収を、主として容量法に代わり合金中などの多量成分の定量を行う目的で検討し応用した。銅の定量は一定濃度硝酸溶液中で銅アコ錯イオンの吸収を 810nm で測定することにより $0\sim 100\text{mg}$ の範囲で可能であり、本法を銅-亜鉛合金中の銅の定量に応用した。

鉄-ケイ素-リン、鉄-リン及びニッケル-リン合金（非晶質）中のリン含量（ $10\sim 20\%$ ）の定量には、リンバナドモリブデン酸錯塩とする吸光光度法を検討し良好な結果を得た。アンチモン-鉄合金中のアンチモンの定量には比較的感度の悪いヨウ化物錯塩とする方法で（ $0.1\sim 15\%$ ）のアンチモンの定量が可能であった。なお、アンチモンと同様にヨウ化物錯塩を生成するビスマスが存在するときは、 6N 硫酸酸性で鉄を適量存在させてベンゼンでアンチモンを抽出分離し、硫酸（ $1+20$ ）で逆抽出した後定量する。

1 緒言

吸光光度法は一般にモル吸光係数（ $10^4\sim 10^5$ ） $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の光吸収を用いて微量成分の定量に広く応用されている。そして精度の高い多量成分の吸光光度法として示差吸光光度法¹⁾²⁾があるが、操作上、液性、液温など測定条件の厳密な規制が必要であることなど分析操作が困難なためほとんど実用化されていない。一方、モル吸光係数 $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下の低感度の光吸収を多量成分、主として合金成分に応用した例は少ない。比較的高濃度成分を分析するために応用されている滴定法においてその終点の判定が共存元素の影響や指示薬の性質上困難な場合、更に適当な滴定法や重量法のない場合にはモル吸光係数 $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下の低感度で光度定量が比較的有効に応用できる場合が多い。

本報告はそれらのうち精度や適用性を考慮して実用上、有効と思われる二、三の例を簡単にまとめたものである。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

銅標準液：標準試薬銅 99.999% 1g を硝酸（ $1+1$ ）30

* 東北大学金属材料研究所：宮城県仙台市片平 2-1-1

ml に溶解し、水で 100 ml とし、銅 10 mg/ml とした。

リン標準液：リン酸二水素ナトリウム 0.387 g を水で溶解し 1 l とする。リン 1 mg/ml としして用いた。リン量は容量法で標定する。

モリブデン酸アンモニウム溶液：10% 水溶液

バナジン酸アンモニウム溶液：バナジン酸アンモニウム 0.4 g を水 100 ml に溶解し、これに過塩素酸 600 ml を加え水で 1 l とする。

バナドモリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液と等量のバナジン酸アンモニウム溶液を混合して使用する。

アンチモン標準液：酒石酸アンチモンカリウム 2.7428 g を水で溶解し、1 l とする。これはアンチモン 1 mg/ml である。これを必要に応じ希釈して用いる。

ビスマス標準液：金属ビスマス（99.99%）1 g を硝酸（ $1+1$ ）50 ml に溶解し、硫酸を加え白煙の生ずるまで加熱蒸発した後水で希釈し、加水分解を防ぐため EDTA 2 g を添加して 1 l とする。この溶液はビスマス 1 mg/ml となる。

ヨウ化カリウム溶液：50% 水溶液

次亜リン酸ナトリウム溶液：25% 水溶液

硫酸第二鉄溶液：純鉄（99.99%）2 g を硝酸（ $1+1$ ）で溶解し、硫酸 17 ml を加え白煙の生ずるまで加熱蒸発し、冷却後水で 100 ml とする。鉄 20 mg/ml（硫酸は 6N ）。

2.2 装置

銅の定量には日立分光光度計 EPU2A 型を用いスリ

ット幅 0.015 mm で測定し、リン、アンチモンの定量には日立 808 形二光束複分光光度計を用い、バンドパス 0.6 nm で測定し、いずれも 1 cm 吸収そうを用いた。

3 実験及び結果

3.1 硝酸溶液中アコ錯塩による銅の定量

3.1.1 吸収曲線 ビーカーに銅 70 mg になるように銅標準液を採り、蒸発乾固後、硝酸 (1+1) 10 ml で溶解し、25 ml メスフラスコに移し水を用いて 25 ml とする (硝酸 2.66 N). (580~1100) nm における吸収を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。極大吸収波長は (790~820) nm にあった。硝酸濃度を 0.67 N, 1.33 N, 3.99 N, 6.65 N と変化させても極大の吸収波長はほとんど変化がなく、以後の実験では 810 nm の波長での吸光度を測定した。

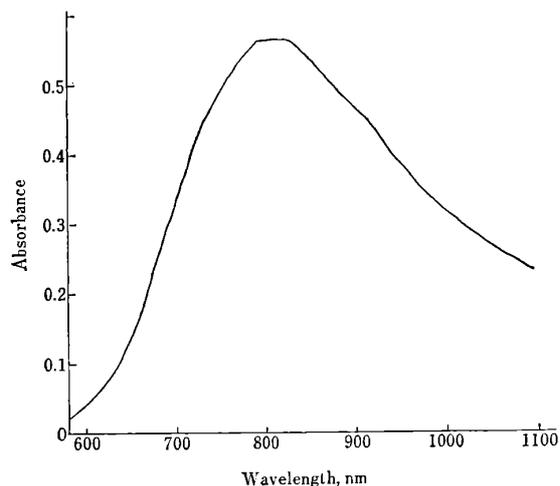


Fig. 1 Absorption spectrum of Cu-aquo complex
Cu : 70 mg/25 ml; HNO₃ : 2.66 N

3.1.2 硝酸濃度の影響 銅を 30 mg 及び 70 mg になるように銅標準液を採り蒸発乾固した後、硝酸の濃度を 0.67 N, 1.33 N, 3.99 N, 6.65 N に変化させて全量を 25 ml とし、その吸光度を測定した。結果は Fig. 2 に示す。酸の濃度を増加すると吸光度も増加した。

3.1.3 温度の影響 銅 50 mg となるように標準液を採り、蒸発乾固した後全量 25 ml が 2.66 N になるように硝酸を加え、標線近くまで水を加え、温度を 10 °C から 50 °C の間で段階的に変化させてから同じ温度の水で 25 ml とし、その吸光度を測定した。その結果温度による影響はほとんどなく、温度を増すと 10 °C から 50 °C の間で吸光度が 0.393 から 0.420 まで増加する程度であった。

3.1.4 検量線 銅標準液を 10 mg から 100 mg の

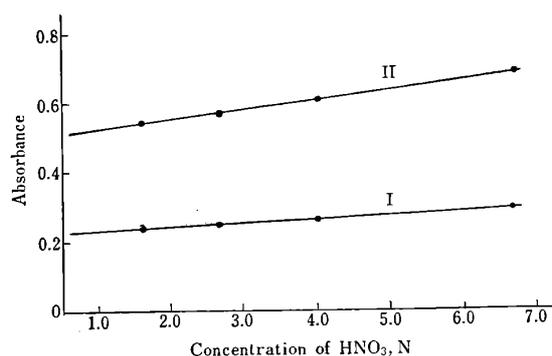


Fig. 2 Effect of HNO₃ concentration of absorbance
I : Cu 30 mg/25 ml; II : Cu 70 mg/25 ml

間で段階的にビーカーに採り、3.1.2 と同様に操作して酸濃度を一定にして検量線を作成した。1.33 N から 6.65 N 硝酸酸性ではいずれも検量線は直線を示した。

3.1.5 定量結果 この検量線を用いて実際試料中の銅の定量を行った。結果は Table 1 に示す。

Table 1 Determination of copper

Sample	Cu (%)		
	Electrolytic method	Proposed method	
Cu-Zn alloy	59.9	60.1	n=9 c. v.=0.17%
Cu oxide	88.2	88.1	n=6 c. v.=0.27%

Table 1 に示すように得られた結果は電解法とよい一致を示した。

3.2 鉄-ケイ素-リン合金、鉄-リン合金及びニッケル-リン合金 (非晶質金属) 中のリンの定量

これらの合金に有効と思われるリンバナドモリブデン³⁾法による吸光光度法を応用した。

3.2.1 定量方法

(1) 鉄-ケイ素-リン合金、鉄-リン合金中のリンの定量：試料 0.2 g を白金ざらに採り、硝酸 10 ml を加え、これにフッ化水素酸を滴加して分解する。過塩素酸 10 ml を加え、加熱蒸発して白煙とする。冷却後水で 100 ml に希釈し、1% 過マンガン酸カリウム溶液 (1~2) ml を加え、加熱して二酸化マンガンの沈殿を生成させ、リンを正リン酸に酸化した後、3% 過酸化水素水を滴加して二酸化マンガン分解する。冷却後 250 ml メスフラスコにろ過しながら移し、水を標線まで加える。この溶液 10 ml を 100 ml メスフラスコに分取し水で 50 ml に希釈した後バナドモリブデン酸溶液 10 ml を加え、振り混ぜた後水で 100 ml とし、10 分以上放置した後リン

の入らない試料と同量の純鉄溶液と全試薬溶液を対照として 425nm で吸光度を測定する。

(2) ニッケル-リン合金 (非晶質金属中の) リンの定量: 試料 0.2 g をビーカーに量り採り, 硝酸 (1+1) 15 ml を加えて加熱分解する。これに過塩素酸 10 ml を加え加熱白煙とした後, 更に煮沸する程度に 3 分間加熱する。

冷却後水でうすめ 250 ml メスフラスコにろ過しながら移す。この溶液 10 ml を 2 個 (A, B) の 100 ml メスフラスコに分取し, 水で 50 ml に希釈する。A のメスフラスコにはバナドモリブデン酸溶液 10 ml, B のメスフラスコにはバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え, それぞれ 100 ml とし 10 分間以上放置する。B の溶液を対照として 425nm で吸光度を測定する。

3.2.2 検量線 鉄-ケイ素-リン, 鉄-リン合金の定量に用いる場合は純鉄 (99.99%) 0.2 g を採り, これにリン標準液を 0~10 ml の間で段階的に加え, 硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解する。これに過塩素酸 10 ml を加え加熱白煙とし引き続き 3 分間白煙処理を続ける。冷却後正確に 250 ml とし, 上記分析方法に従ってリンの入らない鉄溶液を対照として検量線を作成する。

ニッケル-リン合金の定量に用いる場合は純ニッケル 0.2 g を採り, リンを鉄の場合と同様に加え同様に検量線を作成した。いずれの場合にも検量線はリン 0~1000 µg/100 ml で直線を示した。

3.2.3 定量結果 3.2.1 の定量方法に基づいて実

際試料の分析を行った。結果は Table 2 に示す。

Table 2 中の JSS (日本鉄鋼標準試料) Fe-P No. 20 の試料について 6 回定量した結果, 変動係数は 0.43% であった。

3.3 鉄-アンチモン合金 {アンチモン (0.1~16)%} 中のアンチモンの定量

この合金の定量にアンチモンをヨウ化物錯塩⁸⁾⁹⁾¹¹⁾ とする方法を用い, よい結果が得られた。

3.3.1 定量方法 試料 {アンチモン含有量 (0.1~1)% のときは 0.5 g, (1~5)% のときは 0.2 g, 5% 以上のときは 0.1 g} を採り, 硝酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱溶解する。これに硫酸 (1+1) 35 ml を加えて硫酸白煙とし, 冷却後水でうすめ 100 ml メスフラスコに移す。これから一定量 (アンチモン 1mg 以下となるように) を 50 ml メスフラスコ中に採り, ヨウ化カリウム 10 ml, 次亜リン酸ナトリウム 4 ml を加え, 最終硫酸濃度 3N となるように硫酸を加えて水で 50 ml とする。よく振り混ぜた後, 30 分間放置して 425nm で吸光度を測定する。

3.3.2 検量線 純鉄 (99.99%) 0.2 g を数個のビーカーに採り, アンチモン標準液をアンチモンとして 0~12mg の間で段階的に加え, 次いで硝酸 (1+1) 20 ml を加え, 3.3.1 の定量方法に従って吸光度を測定し作成する。検量線はアンチモン 0~1.2mg/50 ml の間で直線となった。

3.3.3 妨害元素の影響 この方法はビスマスもアンチモンと同様に呈色¹¹⁾して妨害するので, ビスマスを含むする場合について検討を行った。今までヨウ化アンチモン(III) はベンゼンに 100% 抽出されヨウ化ビスマスは全く抽出されないという報告¹¹⁾がある。しかし, 鉄が存在する場合にはその影響により抽出率が変化するのでその対策を検討した。

(1) 実験方法: 硫酸鉄(III) 溶液 5 ml (鉄 100mg, 硫酸 6N) 及びビスマス 1mg, アンチモン 0.5mg を分液漏斗に採り硫酸 (1+1) 5 ml, ヨウ化ナトリウム (50%) 1 ml を加えて水で 20 ml とし, これにベンゼン 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜる。静置し二層に分離させて後水層を捨てる。ベンゼン層に硫酸 (1+20) 20 ml を加えて振り混ぜ, アンチモンを逆抽出する。水層を 50 ml メスフラスコに移し, 硫酸 (1+20) (2~3)ml でベンゼン層を洗い, 洗液をメスフラスコに加える。これに硫酸 (1+1) 6 ml を加え, ヨウ化ナトリウム 10 ml を加え振り混ぜる。次亜リン酸ナトリウム (25%) 4 ml を加え振り混ぜた後, 水で 50 ml とし 30 分放置後 425

Table 2 Determination of phosphorus

Sample	Sample taken (g)	P added (%)	Titration method (%)	P found (%)
JSS ^{b)} Fe-P No. 20	0.2035		23.42 ^{a)}	23.6
	0.2115			23.4
	0.2026			23.4
	0.2007			23.7
	0.2005			23.4
	0.2000			23.5
Fe ^{c)}	0.2000	11.3		11.2
	0.2000	11.3		11.4
	0.2000	11.3		11.3
Fe-P ^{d)}	0.1000		11.19	11.2
	0.1000			11.1
	0.1000			11.4
Ni-P ^{d)}	0.1000		9.25	9.3
	0.1000			9.1
	0.1000			9.1
Fe-Si-P ^{e)} (A)	0.2000			2.3
	0.2000			2.5
(B)	// ^{e)} 0.2000			7.6
	0.2000			7.4
(C)	// ^{e)} 0.2000			9.8
	0.2000			9.4

a) Certificate value; b) Japanese standards of Iron and Steel (Fe: 74.40%, Ti: 0.9%); c) Iron, sponge: Assay 99.99% (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.); d) Amorphous binary alloy; e) Amorphous ternary alloy: (A) Si 7.5%, (B) Si 4.4%, (C) Si 2.2%

nm で測定する。

(2) ベンゼン抽出時における条件の検討：鉄 100 mg, アンチモン 0.5mg, ビスマス 1mg を採り (1) の方法で硫酸濃度を 3N から 7N に変化して検討を行った。結果は Fig. 3 のように硫酸 5N 以上で一定の吸光度を示した。以後の実験は硫酸 6N で実験を行った。更にヨウ化ナトリウムの濃度について硫酸 6N で同様に検討を行った結果 (0.15~0.2)M の間で一定となった。以後の実験は 0.165 M (1 ml) で行った。

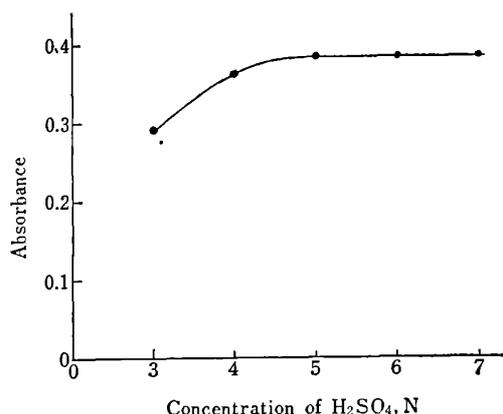


Fig. 3 Effect of H_2SO_4 concentration on absorbance at 425 nm

Fe : 100 mg; Sb : 0.5 mg; Bi : 1 mg

次に鉄を (25~300) mg の間で変化して加えアンチモン 0.5mg ビスマス 1mg を添加し, 硫酸 6N, ヨウ化ナトリウム 0.165 M で検討を行った。その結果, Fig. 4 のように鉄は (25~200) mg の間で吸光度は一定となった。抽出時の鉄量はこの範囲になるように調節しなければならぬ。

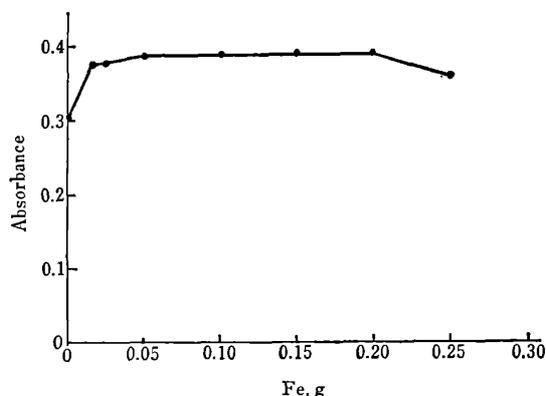


Fig. 4 Effect of Fe concentration on absorbance at 425 nm

Sb : 0.5 mg; H_2SO_4 : 6N; NaI : 0.165 M; Bi : 1 mg

ばならない。

次にビスマスを 0~2.0mg の間で変化して加え, アンチモン 0.5mg, 鉄 100mg を採り, 硫酸 6N で同様にビスマスの影響について検討した。その結果ビスマス 0~2.0mg 存在しても影響なかった。又 6N 硫酸, 0.165 M ヨウ化ナトリウムでベンゼンによって抽出されと思われる鉄中に含まれている元素, スズ, ヒ素, 銅, モリブデン, タングステンについてアンチモンに対する影響を調べた。これらのいずれの元素も 2mg まで共存しても影響は見られなかった。

3.3.4 ビスマスを含む鉄-アンチモン合金中のアンチモン定量法 以上の検討に基づき, ビスマスを含む試料中のアンチモンの定量方法を次のように決定した。

試料を 3.3.1 と同様に採り, 硝酸溶解, 硫酸処理後 100 ml メスフラスコに移す。これより一定量 (アンチモン 1mg 以下となるように) 分液漏斗に分取し, そのときの鉄量が (25~200) mg でないときはその範囲内になるように硫酸鉄 (III) 溶液を加えて調整する。これにヨウ化ナトリウム溶液 1 ml を加え 6N 硫酸溶液 20 ml とする。これにベンゼン 10 ml を加え (2~3) 分間振り混ぜ静置する。水相を捨てベンゼン相に硫酸 (1+20) 20 ml を加え (2~3) 分振り混ぜアンチモンを逆抽出す

Table 3 Determination results of antimony in Fe-Sb alloys

Sample	Sample taken (g)	Sb added (%)	Bi added (mg)	Other method ^{a)} (%)	Sb found (%)
Fe ^{c)}	0.5000	0.10			0.10 0.11
		0.20			0.22 0.22
	0.2000	1.00			1.10 1.05
		3.00			3.05 3.15
	Fe-Sb ^{d)} alloy	(A) 0.2000			3.36
(B) 0.1000				6.25	6.20 6.35
(C) 0.1000				8.69	8.80 8.80
(D) 0.1000				15.6	15.8 15.6
Fe-Sb ^{d)} alloy	(A) 0.2000		1.0	3.36	3.35 3.40
	(B) 0.1000		1.0	6.25	6.25 6.40
	(C) 0.1000		2.0	8.69	8.80 8.80
	(D) 0.1000		2.0	15.6	15.8 ^{b)} 15.6
Fe ^{c)}	0.5000	0.10	0.5		0.10 0.11
{ Pig iron JSS 110-3	0.5000	0.20	1.0		0.21 0.22
					0.40 0.42
{ Tool steel JSS 601-3	0.5000	0.40	2.0		0.40 0.42
					0.61 0.61
{ Stainless steel JSS 650-4	0.5000	0.60	4.0		0.61 0.61

a) $KMnO_4$ titration method; b) $n=6$ c. v. 1.83%; c) Iron, sponge : Assay 99.99% (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.); d) Binary alloy

る。以下, 3.3.3 (I) の方法に従って吸光度を測定する。

3.3.5 定量結果 以上の定量方法に従って実際試料及び添加試料について実験を行った。結果を Table 3 に示す。

4 考 察

銅のアquo錯塩の一定濃度硝酸溶液における吸収は安定(温度や, 酸濃度の変化に鋭敏でない)であるため, 高濃度の銅分析に応用できることを知った。ただし硝酸溶解する方法であるため真ちゅうなどへの応用は困難であるが, 銅酸化物や, 銅の炭酸塩, 銅-銀合金などの分析に有効と思われる。リンの吸光光度法は試料として非晶質材料などリンを多く含む, やや特殊な材料ではあるが重量法, 容量法より迅速, かつかなり良好な再現性で定量が可能であった。この方法は他のリン化合物への応用も可能と考えている。

この実験を行うに当たり, 御指導くださった東北大学金属材料研究所広川吉之助教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 広川吉之助: 金属誌, **22**, 181 (1958).
- 2) G. Svehla: *Talanta*, **13**, 641 (1966).
- 3) 藤井定夫: “鉄鋼化学分析全書”, 下巻, p. 136 (日刊工業新聞社).
- 4) 山田孝一, 新井 博: 学振 19 委, 936.
- 5) E. J. Center, H. H. Willard: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 287 (1942).
- 6) T. S. Harrison, W. Fischer: *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 219 (1943), (CA, **38**, 1704).
- 7) U. T. Hill: *Anal. Chem.*, **19**, 318 (1947).
- 8) Ph. W. West, W. C. Hamilton: *ibid.*, **24**, 1025 (1952).
- 9) A. Elkind, K. H. Gater, D. F. Bolz: *ibid.*, **25**,

1744 (1953).

10) 田中 克: 本誌, **10**, 1087 (1961).

11) 重松恒信: “比色分析法”, II 分析化学講座, p. 94, 132 (1956), (共立出版).

☆

Spectrophotometric determination of alloying elements at the major and minor concentration levels. Michiko NAMIKI and Jin KIMURA (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi)

Several methods for the determination of alloying elements at the major and minor concentration levels were described. The determination of copper was based on the copper-aquo complex formation in nitric acid media. This method was successfully applied to copper-zinc alloys with the coefficient of variation of less than 0.2%. The spectrophotometric determination of phosphorus in iron-phosphorus and nickel-phosphorus alloys was carried out by the phosphovanadomolybdate method. Antimony {(0.1~16)%} in antimony-iron alloys was determined as follows. Samples were dissolved with nitric and sulfuric acids. Antimony was allowed to form iodide complex in 3 N sulfuric acid by the addition of potassium iodide and sodium hypophosphite. The absorbance was measured at 425 nm. When the sample contained bismuth, the antimony was extracted into benzene. After the back extraction with sulfuric acid (1+20), the antimony was determined as described above.

(Received Mar. 22, 1978)

Keywords

Alloy analysis
Antimony-iron alloy
Copper-alloy
Phosphorus-alloy
Spectrophotometry