

金属中の微量炭素定量における湿式酸化分解-非水溶媒電量滴定法の改良

九津見 啓 之*・田 中 龍 彦*²

A Modified Wet Chemical Oxidation-Nonaqueous Coulometric Titration for the Determination of Traces of Carbon in Metals

Hiroyuki KUTSUMI and Tatsuhiko TANAKA

Synopsis :

When metal samples are decomposed with mixture solution of potassium dichromate and sulfuric acid, there are a lot of chances to have serious explosions because of the reaction between the hydrogen gas generated and the oxygen gas used as carrier gas. The assembly was developed for evacuating to remove the hydrogen with a vacuum pump through a palladium membrane heated at 400°C in order to avoid such a dangerous phenomenon. The wet chemical apparatus installed the newly developed assembly was used for the determination of traces of carbon in two kinds of high-purity iron, steels, aluminum and high-purity indium samples. Since the evolved hydrogen could be thoroughly removed from the train, the detonation was never encountered in the determination. The formed carbon dioxide was titrated coulometrically in non-aqueous medium, with a photometric end-point detection. Trace amounts of carbon [(0.4~252 ppm(m/m))] in the metal samples could be determined in safety and with good precision and accuracy. The fluctuation of the blank value was little all through the experiment. The time taken to a single determination was 25 to 155 min.

Key words : element analysis; wet chemical method; coulometric titration; carbon determination; iron; steel; aluminum; indium.

1. 緒 言

クロム酸混液による酸化に基づく古典的な湿式酸化分解法は試料中の炭素が完全に抽出されたか否かを確認するのが容易であり、通常の条件下では燃焼が困難または不可能な金属の分解に特に有効である。著者らはこの分解法を利用した電量滴定法により、標準試料が存在しないような金属中の微量炭素を高い精度と正確さで定量できることを明らかにした¹⁾²⁾。しかしこの方法による金属試料の分解では多量の水素が発生し、その水素が加熱した炭素化合物酸化用白金アスベストが触媒となってキャリアーガスの酸素と反応するため、装置内が一時的に減圧となって電解液が逆流したり、ときには爆発を引き起こすことがあった。特に金属試料が微細のときにはしばしば起こり、危険なために定量は不可能になった。

この爆発などの危険な現象を避けるため、から試験値が安定した後、試料分解液をいったん冷却してから金属試料を投入し、徐々に再加熱する方法を採用したが、から試験値が不安定になって定量できなかった。従って、定量操作を安全かつ正確に行うためには水素を分離除去する装置の開発や方法の改良の必要があった。

そこで本研究では、水素を選択的に透過する性質を有するパラジウム膜からなる装置を設計して導入し、分解時に多量に発生する水素の除去を試みた。実際に、激しく酸化分解しやすい金属試料の分析にこの装置を利用したところ、爆発などの危険は全くなり、安全にかつ精度良く金属中の微量炭素を定量することができたのでそれらの結果を報告する。

平成3年3月6日受付 (Received Mar. 6, 1991)

* 東京理科大学大学院 (現: NKK 中央研究所) 工博 (Graduate School, Science University of Tokyo, Now Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

*² 東京理科大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku, Tokyo 162)

2. 実験方法

2.1 装置

水素を除去するために考案した装置を Fig. 1 に示す。水素透過部分は、内径 3 mm、肉厚 0.2 mm、長さ約 290 mm のパラジウム U 字管からなり、約 400°C に加熱した。パラジウムとホウケイ酸ガラスの膨張係数は非常に異なるので、パラジウムとホウケイ酸ガラスはコバル合金を用いて接合した。パラジウム管を透過した水素は油回転真空ポンプを用いて吸引除去した。

Fig. 2 は湿式酸化分解装置および電量光度滴定装置であるが、Fig. 1 の水素除去装置を取り付けた以外は前報²⁾ とほぼ同じである。白金アスベスト管は石英ガラス製、それ以外の部分はホウケイ酸ガラス製である。連結部は総すり合わせとし、分解フラスコおよび電量光度滴定セル部分を除くガラスのすり合わせ部分にはアピエゾングリースまたは強りん酸を塗った。分解フラスコおよびトラップから発生する硫酸ミストは、冷却器の上部とトラップのガスの出口に軽く詰めた石英ウールでできるだけ除去するようにした。循環式電量光度滴定セルのガス吹込み口には、陰極液の逆流を防ぐために弁を取り付けた。陽極用銀線は使用直前に酸化炎により加熱し、表面のよう素などを除去した。陽極槽の隔膜には G4 のガラスろ過板を用いた。

2.2 試薬

使用した試薬はすべて特級品で、ニクロム酸カリウムおよび硫酸は次のように精製して用いた。石英ガラス製

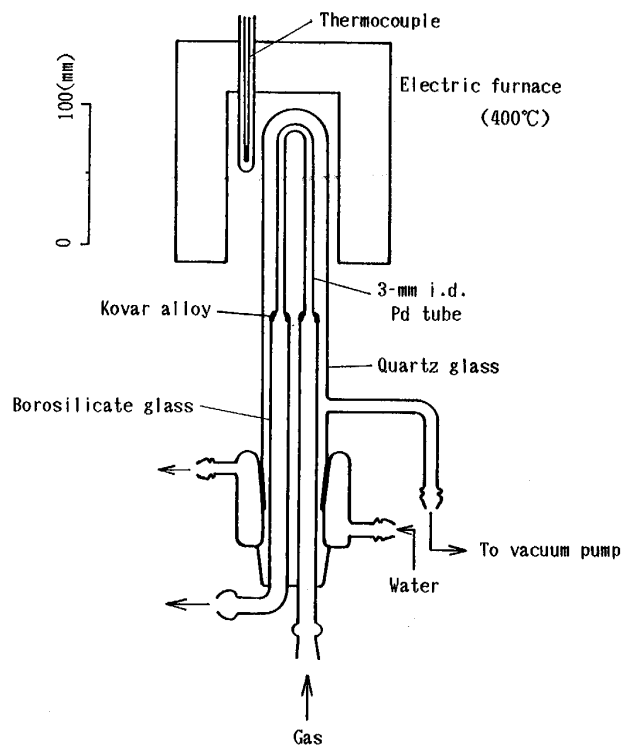
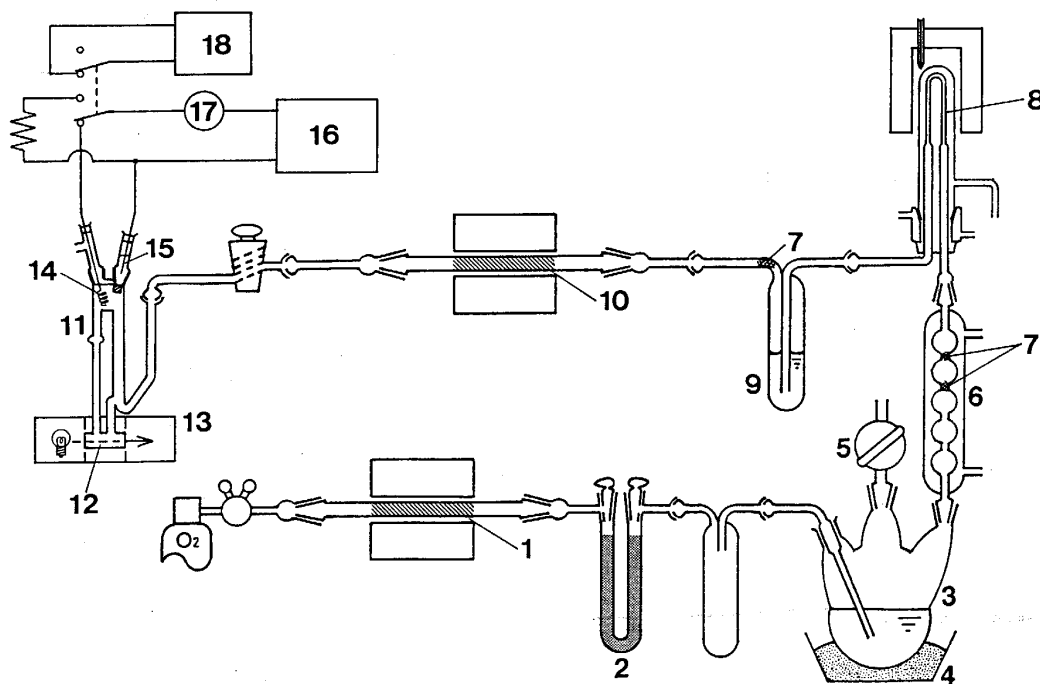


Fig. 1. Assembly for removal of hydrogen.



1 and 10: Platinized asbestos (800°C) 2: Soda talc 3: Decomposition flask 4: Sand bath (ca. 125°C)
5: Teflon stopcock of sample inlet 6: Condenser 7: Quartz wool 8: Pd tube 9: Trap (purified H₂SO₄)
11: Coulometric cell 12: Light path 13: Process colorimeter 14: Pt cathode 15: Ag anode
16: Constant current source 17: mA meter 18: Timer

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus.

蒸発皿中に取り出したニクロム酸カリウムを約 400°C (融点 398°C) に 5~6 min 溶融して炭素化合物を分解して精製し、ガラス瓶中に保存した。硫酸は、上記の精製したニクロム酸カリウムを 0.5 mass% 加えた後数時間煮沸して精製した。

電解液: 0.035 g/ml よう化カリウム, 3.5 vol% 2-アミノエタノール, 3.5 vol% 水および 0.002 g/ml チモールフタレイン指示薬を含む N, N-ジメチルホルムアミド溶液である。陽極槽にも同じ溶液を用いた。この溶液は使用の都度新しく調製した。

スクロース標準液: 市販の氷砂糖を水, エタノール, ジエチルエーテルで順次洗浄後, 真空デシケーター中で減圧乾燥し, メノウ乳鉢で軽く砕いてから水酸化ナトリウムのデシケーター中に保存した。その一定量を正確に量り取り, 水に溶解しメスフラスコで一定量にうすめ, 3 日以内に使用した。

2.3 定量操作

定量操作の手順はおおむね前報²⁾と同じである。白金アスベスト (白金含有率: 10 mass%) の加熱用電気炉を 800°C に昇温した後, 約 150 ml/min の流量で酸素キャリアガスを流し, 一連の装置内の空気を酸素で置換する。クロム酸・硫酸の試料分解液約 140 ml を分解フラスコに入れ, 溶液中に残存する炭素化合物を除去するために加熱沸騰する。水素除去装置加熱用電気炉は 400°C に昇温しておく。

次に電解液約 10 ml を電量光度滴定セルに採り, 酸素キャリアをセル中に導入する。電解液 (陰極液) に吸収された二酸化炭素による酸を, 5 mA の定電流を用いて白金陰極 (表面積約 1 cm²) で電解発生させた塩基で中和滴定する。陰極液の透過率 (波長 610 nm) が 65% になったときに電解を停止する。光路長は 20 mm である。5 または 10 min 吸収後の電解で消費される電気量, すなわちから試験値が一定になるまで電解を繰り返す。

このから試験値が安定していることを確かめてから真空ポンプの電源を入れ, 量り取った金属試料を試料投入コックから試料分解液中へ投入する。抽出した二酸化炭素を陰極液に吸収した後, 試料投入前のから試験値になるまで電量滴定し, ファラデーの法則から金属試料中の炭素含有率を求める。なお電解時間をできるだけ同程度にするため, 採取した炭素量に応じて, 電解には 0.2 から 5 mA の定電流を用いる。

3. 結果と考察

3.1 試料分解液の検討

金属試料を完全に分解するために, 金属の種類に応じ

て試料分解液組成を変える必要がある。ニクロム酸塩と硫酸の混合物が試料分解液として一般に用いられる。CHANDRAMOULI らは, 硫酸への溶解度がニクロム酸カリウムよりも大きいニクロム酸ナトリウムの使用を推奨している³⁾。しかしニクロム酸カリウムのほうが精製が容易で純品が得られやすい。著者らは 0.2 mol/l ニクロム酸カリウムと 5~8 mol/l 硫酸からなる試料分解液を使用して, 金属試料中の炭素を定量的に酸化抽出できることを確認した²⁾。そこで本研究でもニクロム酸カリウムを使用し, その濃度を 0.2 mol/l にした。硫酸濃度は試料によって変え, スクロースとアルミニウムでは 6 mol/l, 鉄鋼では 5 mol/l, インジウムでは 8 mol/l を使用した。アルミニウムおよびインジウム試料では分解を速めるために, 試料分解液に硫酸銅 (Ⅱ) 五水和物 10~16 mg を添加した。

3.2 から試験値の評価

微量成分分析において信頼できる結果を得るためにはから試験値を小さくすることが重要となるので, から試験値の低減化を試みた。本法における 10 min 当たりのから試験値は 0.3~0.5 µg であり, 酸素気流中での直接高温燃焼法でのから試験値 (0.4~0.6 µg/10 min)⁴⁾⁵⁾ とほぼ同程度であった。市販の酸素 [約 22 µgC/10 min (酸素 1 ml 当たり 0.015 µg の炭素を含む)] を加熱した白金アスベストとソーダタルクを通して精製した後の炭素量は 0.05 µg/10 min まで減少し, 分解フラスコ中に試料分解液を入れないときの 10 min 当たりのから試験値が 0.2 µg 前後であることから, から試験値の大部分は試料分解液から生じていることは明らかである。そこで試料分解液の調製に使用した試薬類を更にいろいろな方法で精製してみたが, これ以上から試験値を低減させることはできなかった。定量前後のから試験値の安定性は極めて良好で, から試験値の日間変動もほとんどなく, 微量炭素の正確な定量が可能であった。なお, 一度加熱沸騰した試料分解液を室温まで冷却した状態で測定した場合のから試験値は 0.3 µg 前後であった。

分解フラスコ中に試料分解液を導入後, その試料分解液を加熱沸騰することによりから試験値を速く安定させることができた。しかし, 煮沸をむやみに長く続けてもから試験値の減少は認められず, かえって酸化分解能力の低下のために試料の分解が不可能となった。従って, 試料投入前の試料分解液の煮沸時間は 3~4 h とした。

3.3 スクロース中の炭素の定量結果

本法の正確さを確認するために, スクロース標準液中の炭素を定量した。標準液の一定量 (50 µl) をマイクロシリンジで採取し, 試料投入コックを外して取り付けた

Table 1. Determination of carbon in sucrose.

Carbon taken (μg)	No. of determinations	Carbon found (μg)		Blank value (μg)	
		Mean	SD ^a	Mean ^b	SD ^a
2.36	2	2.30	0.13	0.31	0
1.56	3	1.52	0.01	0.41	0
0.75	3	0.72	0.01	0.61	0
0.28	5	0.28	0.01	0.48	0.04
0.12	4	0.12	0.01	0.50	0.05
0.08	2	0.08	0.01	0.29	0
0.04	4	0.04	0	0.36	0.01
0.032 ^c	3	0.031	0.002	0.588	0
0.014 ^c	3	0.015	0.002	0.411	0

a: Standard deviation

b: Mean of 3~4 determinations

c: Measurements with a 30 mm light path

セプタムを通して直接分解フラスコ内に注入した。得られた結果を Table 1 に示す。相対標準偏差 13% 以内で 0.015 μg までの炭素が定量できた。これらの結果は、水素除去装置を取り付けた場合でも高い精度と正確さで微量炭素が定量できることを示している。1 試料の分析所要時間は 10~30 min であった。

キャリアガスの酸素が酸化分解時に発生した水素と反応するのであるから、酸素を不活性ガスに置き換えれば爆発などの危険を避けることができるはずである。そこで酸素の代わりにキャリアガスに窒素を用いた。この場合には、Fig. 2 中の二つの白金アスベストを 750°C に加熱した酸化銅 (II) に取り替え、水素除去装置は取り外した。この方法により、スクロース標準液中の 0.06 μg 以上の炭素が相対標準偏差 11% 以内で正確に定量でき、炭素の抽出は完全であることが確かめられた。ただし、先の水素除去装置を用いた結果 (Table 1) に比べ定量下限は高く、また終点検出感度はいくらか鈍いので、長光路 (30 mm) の電量光度滴定セルを使用する必要があった。1 試料の分析所要時間は 10~45 min であった。

3.4 金属中の炭素の定量結果

燃焼が困難で、前報²⁾において爆発しやすかった金属試料などに本法を応用した。一般に金属試料表面はかなり炭素化合物で汚染されているので、金属中の微量炭素を正確に定量するためには試料表面を酸洗浄する必要がある⁶⁾。そこで、高純度鉄 B およびアルミニウム (純度表示値: 99.5%) は希硝酸で洗浄し、水、アセトンまたはメタノール、次いで石油ベンジンで超音波洗浄後、真空乾燥して直ちに分析した。ただし、未洗浄のときの定量値が報告されている鉄鋼標準試料、高純度鉄 A および高純度インジウム (純度表示値: 99.999%) については比較のために全く洗浄せずに分析に供した。インジウムの形状は粒状、そのほかは切削状である。細かい金属試料の場合はパイレックスガラス管の一端を封じたカ

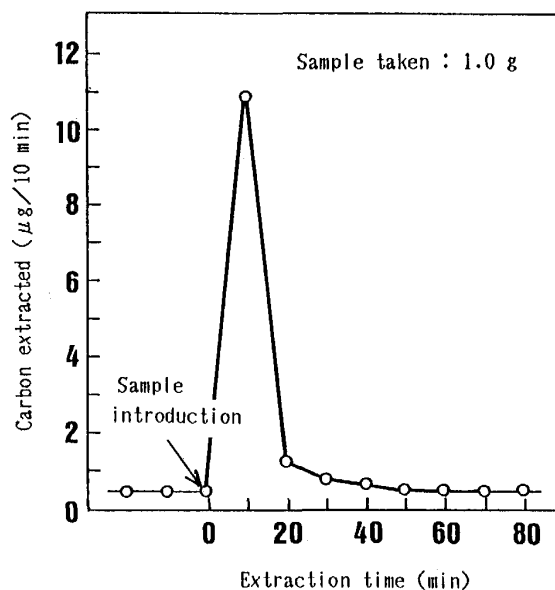


Fig. 3. Typical extraction curve of carbon in high-purity iron B (drillings).

プセル (内径 7 mm, 長さ 16 mm) 中に量り取り、分解フラスコ内にカプセルごと投入した。なお、このときは定量操作の直後にガラスカプセルのみを投入し、カプセルから生ずるから試験値を求めて補正した。

Fig. 3 は抽出曲線の一例 (試料: 高純度鉄 B) であるが、いずれの試料においても分解フラスコに試料投入後 20 min 以内に含有炭素の 90% 以上が抽出された。パラジウム管の加熱温度は可能な限り高いほうがよいが、400°C の加熱温度で水素はほぼ完全に透過除去されることが分かった。すなわち、試料分解時に発生する水素を除去しないときには炭素化合物酸化用白金アスベストの後部の低温部分に必ず観察された大量の水滴は、400°C に加熱したパラジウム管を取り付けた場合には全く生じなかった。また、試料投入後の酸化分解は水素除去装置を用いない以前の方法¹²⁾ に比べ穏やかであり、爆発などの危険は全く起こらなかった。

得られた定量結果を Table 2 に示す。インジウムを除く試料中の炭素定量結果は表示値もしくは他の分析方法によって得られた値と非常に良く一致している。また本法の結果は、水素除去装置を用いない方法の結果¹²⁾ よりも精度はよくなった。これは水素除去装置の導入によって試料投入前後のから試験値の安定性が増したことに起因する。高純度鉄 A の分析では、から試験値は試料中の炭素含有量よりも大きかったが、定量中のから試験値が非常に安定していたので高い精度で定量することができた。また本法により得られた値は、助燃剤にすずを用いた燃焼赤外線吸収法での定量結果 0.39 ppm (標

Table 2. Determination of carbon in various metals.

Sample	Sample taken (g)	No. of determinations	Carbon found			By other methods ^c (ppm)
			Mean (ppm)	SD ^a (ppm)	RSD ^b (%)	
Standard steel { JSS 200-4 ^d BAM 043-1 ^e	0.08~0.11	5	78.9	1.1	1.4	0.39[0.09] ^f 10.2[0.2 ⁵⁾ , 1.9 ⁶⁾ 11.1[0.4] ¹⁾ 250[4.8] ¹⁾ 0.83[0.05] ²⁾
	0.1~0.3	4	13.2	1.1	8.1	
High-purity iron { A B	0.4	3	0.42	0.01	2.8	
	0.5~1.0	3	11.3	0.2	1.8	
Aluminum (2N5)	0.1~0.2	3	252	0.4	0.2	250[4.8] ¹⁾ 0.83[0.05] ²⁾
High-purity indium (5N)	1.1~1.3	3	3.32	0.05	1.5	

a: Standard deviation

b: Relative standard deviation

c: Values in square brackets indicate standard deviations in ppm (3~10 determinations)

d: The Iron and Steel Institute of Japan (certified value 0.008%)

e: Bundesanstalt für Materialprüfung (certified value 0.0014%)

f: Value obtained by combustion-infrared absorption spectrometry

準偏差 0.09 ppm) と極めて良く一致している。インジウム試料の炭素定量値は水素を除去しないで得られた値²⁾よりも高かったが、これは試料の保存中にインジウム表面が汚染されたものと考えられた。分析所要時間は、鉄鋼および高純度鉄では 30~60 min, アルミニウムでは 110~155 min, インジウムでは 25~45 min であった。

なお、3・3 で述べた水素を除去しない窒素キャリアを用いた方法を金属の分析に応用したところ、爆発などの危険な現象は起こらなかったが、金属試料分解時の酸化不足のためか満足な定量結果は得られなかった。

4. 結 言

ニクロム酸カリウム-硫酸溶液中で金属試料を湿式酸化分解する際に発生する水素による爆発を回避するため、装置などの改良を試みた。その結果、

1) 水素の分解除去には、400 °C に加熱したパラジウム管を分解フラスコに続く還流冷却器の上部に取り付け、真空ポンプで外側から吸引すればよいことが分かった。

2) この水素除去装置を用いることにより、から試験値の安定性は増し、金属中の炭素定量を安全に行うこと

ができた。

3) 爆発しやすいために定量が困難であった金属試料に本装置を利用したところ、0.4~252 ppm の微量炭素を高い精度と正確さで定量できた。

4) 水素除去装置を用いずに、キャリアガスを酸素から窒素に代えるだけでも爆発の危険を避けることはできたが、金属試料では満足な分析結果が得られなかった。

終わりに、懇切なるご指導をいただいた故吉森孝良教授並びに実験に協力された新明秀章(現: シャープ(株))君に深謝いたします。

文 献

- 1) 吉森孝良, 谷内俊彦, 石和浩次, 上村 豊, 九津見啓之: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 144
- 2) H. KUTSUMI, T. YOSHIMORI and T. TANAKA: Anal. Sci., **5** (1989), p. 95
- 3) V. CHANDRAMOULI, R. B. YADAV and P. R. VASUDEVA RAO: Talanta, **34** (1987), p. 807
- 4) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, **32** (1983), p. 547
- 5) 田中龍彦, 九津見啓之, 秦野 浩, 吉森孝良: 分析化学, **38** (1989), p. T45
- 6) 吉森孝良, 谷内俊彦: 分析化学, **32** (1983), p. 110