

鐵鋼珪素の比色分析法の研究

(日本鐵鋼協會第26回講演大會講演 昭16.10)

黒田 正夫*・藤盛 雄吉**・白井 昇三**

STUDY OF COLORIMETRIC ANALYSIS OF THE SILICON
IN IRON AND STEEL

Masao Kuroda, Kōgakuhakushi, Yukiti Fuzimori & Shōzō Usui

SYNOPSIS:—Heretofore the chemical analysis of the silicon in iron and steel has been limited to the weight analysis alone which is not suitable for the rapid determination. In view of this point, the authors began to study a method of the rapid colorimetric analysis. From the result of experiments on cast steel with the Leitz's triple colorimeter, the precision grade was found to be equal to the weight analysis as well as the time required became about one-third of the time in the latter method. Gist of the method of analysis is as follows:

2.5g of the sample was dissolved in the nitric acid (1:2), the solution of which was heated and added with a little excess of the saturated solution of potassium permanganate by dropping and heated for more than 10 minutes. The solution was added with a small quantity of anhydrous ferrous sulphate, decomposing the permanganic acid. The solution of ammonium nitrate and ammonium molybdate was added to the mother liquor, from which the phosphor precipitates by shaking. The mother liquor was again cleaned by filtration and the filtrate was diluted into 250cc, of which 10cc is extracted into the colorimetric tube. A little excess of the emulsion of zinc oxide was added thereto for neutralization, the excess portion being dissolved by dropping of sulphuric acid (1:5). Hydroquinone (5% solution) was added to the solution, which was left behind for several minutes and then added with a solution of sodium sulphite in the sulphurous acid water, making a total volume of 30 cc. The final solution was heated in the water bath, when the silicon revealed a distinct blue color in the solution. The blue solution was cooled by water, and transposed into one of the glass cells of the colorimeter, while the other cell was filled with the "comparative" solution, which had been obtained in the same treatment from the sample with the known silicon content. In controlling the liquid level of both cells by upward or downward movement of the glass lever, the silicon content was calculated by reading the scale when the two colors became equal.

I. 緒 言

鐵鋼珪素の化學分析法は今日に至るまで依然として重量分析法に依存してゐる状態である。この方法の要旨は試料を硝酸又は王水を以て溶解し硫酸を加へて珪素を完全に脱水したる後、弗化水素酸を加へて蒸發揮散せしめその減量より珪素を定量するもので分析方法の原理は至極簡單であるが實際の所要時間はその割に短縮出來難く迅速分析法としては不適當である。製鋼作業に於ては雜多なる屑鐵を原料とする關係上溶解の途中現場に於て炭素或は亦マンガンの所謂爐中分析を行つてゐる。吾々はこれに一步を進めて珪素の迅速分析法を目論み、比色分析法の研究に着手した。その結果聊か見るべき分析方法を案出した。

迅速分析法殊に比色分析法と言へば精密でない分析法の別名の如く思はれる向もあるが現今に於ては精巧なる比色計も出現してゐるので、從來のかゝる觀念は餘程改める必

要があると思ふ。精密にして而も迅速なる分析法は甚だ望ましいことであるが、現場に於ては實際の工場作業上に大した影響のない誤差を以て分析される場合は迅速分析法を採用すべきものと思ふ。

II. 珪素比色分析法の基礎的實驗

迅速分析に對して必要な條件は種々の化學反應の中から最も迅速にして正確なる定性分析法を見出すにある。これは迅速定量分析法の基礎をなすからである。思ふに珪素の迅速分析の困難なる理由はその化學反應の種類極めて尠きことに基因する。

珪素の唯一の比色分析法として知られてゐる方法は、珪モリブデン酸 ($H_8[Si_6(Mo_2O_7)_6]$) の黄色液を標準液と比較する方法である。1), 2), 3)。珪モリブデン酸のアンモニウム鹽は亦これをアルカリメトリー法によつて定量し

- 1) Hans Pinsl, Arch, Eisenhüt. 8 (1934/35) 97
- 2) Hans Pinsl, Zeits, Metalk. 27 (1935) 107
- 3) Hans Pinsl, Arch, Eisenhüt. 4 (1936) 139

* 理化學研究所, 三菱重工業株式會社横濱船渠
** 三菱重工業株式會社横濱船渠

得る。⁴⁾

珪モリブデン酸はベンジデン ($H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) 法若くはヒドロキノン ($C_6H_4(OH)_2$) 法によりて鋭敏にして鮮明なる青色溶液に変化せしむることが出来る。

(1) 即ち珪酸ソーダの極く稀釋溶液にモリブデン酸アンモンの硝酸溶液を加へて珪モリブデン酸の黄色溶液とし、これにベンジデンの醋酸溶液を加へ次に飽和醋酸ソーダ溶液を加へれば鮮明なる青色溶液となる。(2) 珪酸ソーダの極く稀釋溶液に稀硫酸を滴加しモリブデン酸アンモン溶液を加へて珪モリブデン酸の黄色溶液を生ぜしめこれにヒドロキノン溶液を加へて數分間放置後飽和亞硫酸水に亞硫酸ソーダを溶解せる溶液を加へればベンジデンの場合と同様に鮮明なる青色溶液を生ずる。これ等の青色溶液は珪モリブデン酸の黄色溶液よりも遙かに比色分析法として精度を高め得るものと信ずる。

III. 珪素比色分析法に及ぼす諸元素の影響

珪素の比色分析法としてベンジデン法及びヒドロキノン法を擧げ得るがこの2法に對し一般鐵鋼に含有する諸元素の影響は次の如くである。

1. 炭素 化合炭素は硝酸によりて溶液に黄褐色を附與するも過マンガン酸カリを以て分解すれば影響なし。遊離炭素は除去する必要あり。

2. マンガン及び硫黃 硝酸の存在に於てマンガンは硝酸鹽となり硫黃は硫酸となるを以て影響なし。

3. 銅、ニッケル、クロム 普通不純物程度に含有する微量にては影響なし。

4. 燐 燐の影響は甚大にしてこれは燐モリブデン酸鹽の沈澱として分離除去する必要がある。

5. 鐵(アルミニウムチタン) ベンジデン法に對してのみ沈澱物となつて隨伴し色相を不鮮明ならしむ。ヒドロキノン法に對しては何等影響がない。

その他遊離の硝酸の存在は不良結果を招くが硫酸は過剰でない限り殆ど影響がない。中和劑はアルカリ鹽類は珪酸鹽を含みがちにて結果が思はしくない。酸化亞鉛の乳狀液が適當してゐる。使用器具は蒸留水を以て豫め清淨として置くことが肝要である。水道水の如き水は通常可溶性珪酸鹽を含んでゐるからである。

以上の如くベンジデン法に對しては鐵は沈澱となつて青

色溶液を不鮮明にするから適當な沈澱防止劑のない限りベンジデン法は適用し難い。この點ヒドロキノン法は何等困難なく適用し得る望みがある。

IV. 鐵鋼珪素の比色分析法

實際目的とする鑄鋼の場合のヒドロキノン法による珪素の比色分析法は次の如し。

要旨

試料を硝酸を以て溶解加熱し過マンガン酸カリを滴加して酸化し、次いで少量の無水硫酸第一鐵を加へて過マンガン酸を分解し、モリブデン酸アンモン溶液を加へて燐を沈澱せしむ。燐を除去したる濾液を一定量に稀釋しその一部分を分取し乳狀酸化亞鉛を以て中和しその過剰分は稀硫酸を滴加して溶解しヒドロキノン溶液を加へ數分間放置後、亞硫酸混和液を加へ加温せしむれば珪素は青色鮮明なる溶液となる。これを珪素既知の標準試料を同一條件に處理したる比較液と比色計によりて比較し珪素量を算出す。

分析方法

試料 2.500g を秤量し蒸留水を以てよく洗滌し置きたる容量 200cc のエルレンマイヤフラスコに容れ硝酸(比重 1.2) 約 40cc を徐々に加へて溶解し加熱して亞硝酸ガスを驅逐し、これに飽和過マンガン酸カリ溶液を少過剰に滴加して加熱したる後少量の無水硫酸第一鐵を加へて過マンガン酸を分解消失せしめ加熱を止む。而してこれに硝酸アンモン溶液(45%) 15cc を加へ 60°C となりたる時モリブデン酸アンモン溶液(燐沈澱用) 35cc を加へ振盪し燐を完全に沈澱せしむ。沈澱は定量用濾紙を用ひて濾過し硝酸(2%)にて數回洗滌す。沈澱はこれを燐の定量に供することを得る。

燐を濾別せる濾液を 250cc メスフラスコに移し容れ蒸留水を以て濾液容器を洗滌し洗液は同様メスフラスコに容れ標線まで蒸留水を満たし、よく振盪混合したる後、その 10cc を活栓、目盛付試験管に分取し、これに乳狀酸化亞鉛を溶液が充分混濁を認むるまで添和したる後、稀硫酸(1:5)を滴加して混濁を清澄となしヒドロキノン溶液(備考 1) 3cc を添加し數分間放置し、次に亞硫酸混和液(備考 2) 10cc 注加し温浴中にて加熱せしむ。此時珪素は鮮明なる青色溶液(備考 3)を現出す。これを水冷して標線まで蒸留水を満たし、よく混合してこの溶液の一部分を比色計の一方の硝子槽の標線まで移し入れる。他方の硝子槽には珪素量既知の試料を同一條件に處理したる比較液を

4) Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol. 10 No. 8, 1935

入れ置く。而して兩方の硝子槽の液層の高さを硝子杆の上下によりて調節す。濾光板は 0 (無色) 又は 6 (綠色) を用ひる。兩者が等色となりたる時、その目盛を読み取り次式によりて珪素量を算出す。

計 算 式

$$\text{珪素}\% = \text{標準試料珪素}\% \times \frac{\text{標準試料液層高さ mm}}{\text{試料の液層の高さ mm}} \quad (\text{既知})$$

備考 1. ハイドロキノン 5g を水 100cc に溶解し $H_2SO_4(1:5)$ を滴加し微酸性にすれば着色すること少く長く保存し得る。

備考 2. 無水亞硫酸ソーダ 50g を飽和亞硫酸水 500cc に溶解す。

備考 3. 青色溶液は 20h を經過するも變色せず。

以上の比色分析法の順序を列記すれば次の如し。

試料 2.5g + $HNO_3(d=1.2)$ → 煮沸 + $KMnO_4$ sol → 沈澱 (MnO_2) + $FeSO_4$ → 清澄液 + $NH_4NO_3(45\%)$ 15cc → 60°C

+am-Molybdate sol 35cc → 沈澱 → 濾過 →

〔沈澱 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (P 定量)
濾液 Si-Molybdate
 $Fe(NO_3)_3$ 其他 + 蒸溜水

→ 250cc → 10cc 分取 + $ZnO + H_2SO_4(1:5)$ + Hydroq(5%) (乳狀)
3cc → 數分間放置 + 亞硫酸混和液 → 温浴 → 發色 → 水冷 → 比色

V. 比色分析法と重量分析法の比較

當所製鑄鋼に對して重量分析法と比色分析法による珪素の分析結果を第 1 表及び第 2 表に示す。この場合重量分析法は日本標準規格によりて分析せるものである。

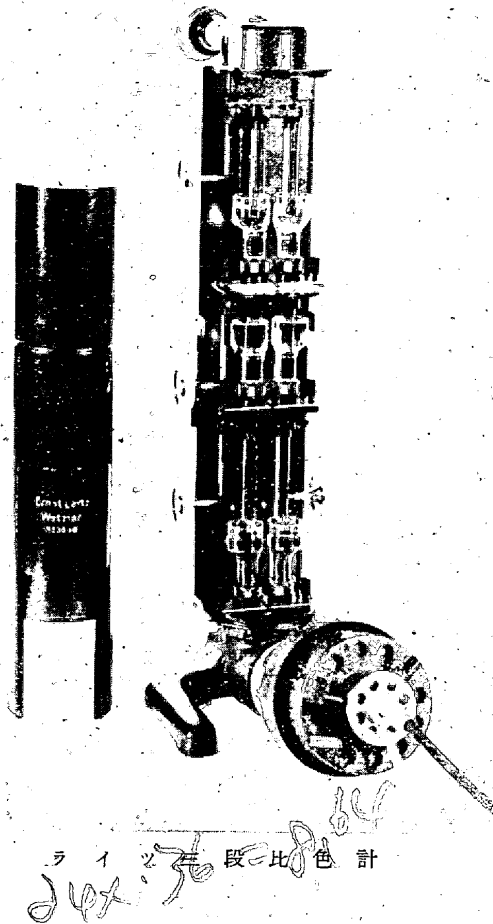
比色分析用の珪素量既知の標準試料は日本鐵鋼標準試料第 4 號 (Si 0.099%) 及び Bureau of Standard of American の No. 23a (Si 0.16%), No. 8d (Si 0.018%), No. 9c (Si 0.047%), No. 10d (Si 0.063%) が手元にあつたのでこれを標準試料として用ひた場合もあるが

第 1 表 重量分析法と比色分析法の比較

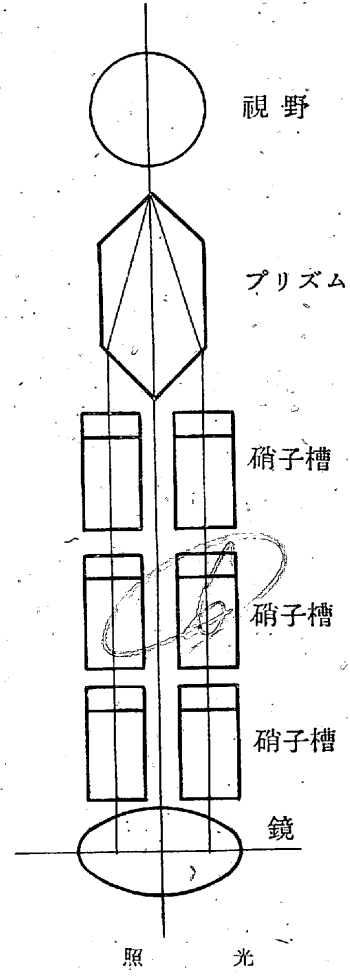
チャ ー ジ No.	鋼 種	實 驗 番 號	比色分析法(ライツ三段比色計による)				重量 分析 法 珪 素 %	重量 法 と 比 色 法 と の 差 %	平 均 %
			比較液(標準鋼)		試料				
			珪素 %	液層 目盛	液層 目盛	平均 %			
2753	鑄 鋼	100	0.22	28.4	0	28.2	0.22	0.00	+0.01
		101				29.0	0.22	0.00	
		102	0.22	11.4	6	10.5	0.24	+0.02	
		103				11.3	0.22	0.00	
2754	"	104	0.22	28.4	0	34.8	0.18	-0.02	-0.02
		105				32.2	0.19	-0.01	
		106	0.22	11.4	6	14.0	0.18	-0.02	
		107				13.0	0.19	-0.01	
2755	"	108	0.22	28.4	0	32.0	0.19	+0.03	+0.01
		109				43.2	0.14	-0.02	
		110	0.22	11.4	6	13.5	0.19	+0.03	
		111				17.1	0.15	-0.01	
2756	"	112	0.22	30.0	0	30.0	0.22	0.00	-0.01
		113				31.0	0.21	-0.01	
		114	0.22	15.0	6	14.9	0.22	0.00	
		115				14.9	0.21	-0.01	
2757	"	116	0.22	30.0	0	38.0	0.17	-0.03	-0.02
		117				36.0	0.18	-0.02	
		118	0.22	15.0	6	18.7	0.18	-0.02	
		119				17.8	0.19	-0.01	
2758	"	120	0.22	25.0	0	42.9	0.13	-0.03	-0.02
		121				37.8	0.15	-0.01	
		122	0.22	15.0	6	25.9	0.13	-0.03	
		123				22.7	0.15	-0.01	
2759	"	124	0.22	35.0	0	34.8	0.22	0.00	0.00
		125				35.0	0.22	0.00	
		126	0.22	20.0	6	19.6	0.22	0.00	
		127				20.6	0.22	0.00	
2760	"	128	0.22	35.0	0	34.5	0.22	+0.02	+0.02
		129				34.9	0.22	+0.02	
		130	0.22	20.0	6	20.0	0.22	+0.02	
		131				19.6	0.22	+0.02	

第 2 表 重量分析法と比色分析法の比較

チャ ー ジ No.	鋼 種	實 驗 番 號	比色分析法(ライツ三段比色計による)				重量 分析 法 珪 素 %	重量 法 と 比 色 法 と の 差 %	平 均 %
			比較液(標準鋼)		試料				
			珪素 %	液層 目盛	液層 目盛	平均 %			
2761	鑄 鋼	132	0.22	35.0	0	47.7	0.16	0.00	+0.01
		133				47.3	0.16	0.00	
		134	0.22	20.0	6	26.6	0.17	+0.01	
		135				26.5	0.17	+0.01	
		平均				0.17	0.16		
2762	"	136	0.22	30.0	0	24.5	0.27	-0.01	-0.01
		137				25.0	0.26	-0.02	
		138	0.22	20.0	6	15.9	0.28	0.00	
		139				15.3	0.28	0.00	
		平均				0.27	0.28		
2763	"	140	0.22	30.0	0	38.3	0.15	0.00	+0.01
		141				40.5	0.15	0.00	
		142	0.22	20.0	6	25.6	0.17	+0.02	
		143				27.0	0.16	+0.01	
		平均				0.16	0.15		
2764	"	144	0.22	30.0	0	26.5	0.25	-0.03	±0.00
		145				22.0	0.30	+0.02	
		146	0.22	20.0	6	16.0	0.28	0.00	
		147				14.5	0.30	+0.02	
		平均				0.28	0.28		
2765	"	148	0.22	30.0	0	24.5	0.27	-0.01	-0.01
		149				25.0	0.26	-0.02	
		150	0.22	20.0	6	14.8	0.28	0.00	
		151				17.0	0.26	-0.02	
		平均				0.27	0.28		
2766	"	152	0.22	30.0	0	38.0	0.17	+0.02	+0.02
		153				40.0	0.16	+0.01	
		154	0.22	22.0	6	25.9	0.17	+0.02	
		155				25.3	0.17	+0.02	
		平均				0.17	0.15		
2767	"	156	0.22	30.0	0	23.5	0.28	0.00	±0.00
		157				22.0	0.30	+0.02	
		158	0.22	20.0	6	17.5	0.25	-0.03	
		159				15.0	0.29	+0.01	
		平均				0.28	0.28		
2768	"	160	0.22	30.0	0	20.0	0.30	+0.02	+0.01
		161				20.8	0.29	+0.01	
		162	0.22	20.0	6	14.5	0.28	0.00	
		163				13.5	0.30	+0.02	
		平均				0.29	0.28		



ライツ三段比色計



比色分析の場合、結果の正確を期するには鋼種や含有量の開きがあまりない、即ち条件が接近してゐることが必要である。その意味に於て豫め適当な試料を日本標準規格によりて數回分析を行ひこれを標準試料として用ひた。

比色分析法を重量分析法に比較するにその精確度に於て重量分析法に遜色なき程度である。即ち重量分析法との差は何れの實驗に於ても 0.03% を超ゆることなく同一チャージに對しての平均は 0.01% の程度にして多くも 0.02% を超えず、この値の珪素含有量 (0.2%) に對する比、即ち誤差としては前者にて 15%、後者にて約 5% である。

VI. 總 括

鐵鋼珪素の比色分析法の研究に當り、先づ珪素の定性分析を行つた結果、珪モリブデン酸の黄色溶液 ($H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$) を更に比色分析に好適ならしむる二方法即ちベンジデン法及びハイドロキノン法が知れた。これを鐵鋼に應用した場合前者は鐵の影響甚だしく何等か適當な沈澱防止剤を見出さざる限り直ちに應用し難いが、後者は他元素の影響も比較的少なく充分應用することが解り適應する比色分

析法を案出した。この方法を以て實際目的とする鑄鋼に應用せる結果その精確度は重量分析法に遜色なき程度に遂行し得る。即ち同一チャージの試料に對してはその差平均 0.01% にして多くも 0.02% を超えず。

本分析法は磷の定量と併用することが望ましい。本分析方法は一見長たらしきも時間を空費することなく進行せしめることが出来るから重量分析法に比し所要時間は少くとも毎に短縮出来る。若し磷を分別することなく操作し得れば試料の採取量も減じられその操作も簡略し得べく従つて所要時間をより一層短縮することが出来る。今後この點に研究を進める。尙本法を他への利用として一言付け加へたきことは汽罐用水の可溶性珪酸鹽の定量に利用し得る。この場合はその操作も頗る簡単に迅速に遂行出来る。

終に臨み本研究の發表を許可せられたる當社上司の方々並に理化學研究所北島三省博士に種々御教示を賜はりたることを茲に記して感謝の意を表す。