

本	1636	〃	0.29	1.03	0.64	0.62	—	0.021
普通	1636	〃	0.24	1.03	0.64	0.68	—	0.021
本	1636	〃	0.23	1.03	0.64	0.69	—	0.021
普通	1650	〃	0.25	1.10	0.71	0.64	—	0.016
本	1650	〃	0.25	1.10	0.71	0.64	—	0.018

Cr…クロム酸を第一鉄鹽にて還元  
 W…酸にてタングステン酸となす重量法  
 V…過マンガン酸による酸化滴定  
 P…アルカリメトリ

第3表に示す通り、炭素以外の各成分も亦非常に良く一致して居り、鑄型の熔蝕、或はダイヤモンド銅白等より試料中への不純物混入の心配の無いことが各分析結果より分り、一般成分の分析供試料としても十分適用出来ることが知れる。

本試料採取法と饅頭型試料採取法とによる約 20g の試片に對し、調製迄の所要時間の大略を第4表に示す。

第4表 試料調製迄の所要時間比較  
 (試料1個 約 20g)

採取法	普通採取試片 殆ど要せず	本採取試片 殆ど要せず
取鈍	約 5h	—
穿孔	〃 15mn	—
粉砕	—	約 10mn
合計時間	約 5h 15mn	約 10mn

本採取試片は 60メッシュに粉碎した。

尙各成分の分析法は次の諸方法によつた。

C…燃焼容量法  
 Mn…蒼鉛酸ソーダ法

### V 結 論

- (1) 本採取試料と従來の採取、調製法による試料との比較を行ひ、本採取試料が十分現場分析試料に供し得ることを知つた。
- (2) 高炭素鋼種熔解に於ける炭素の爐中分析に際し、従來の鑽孔法或は、その他の諸法による試料調製法は酸化の恐れあり正確を期し難いが、本採取、調製法はその心配が無い。
- (3) 本採取試片は従來の採取試片に比較し、燒鈍操作を省略し得て、高炭素鋼種熔解に於ける爐中分析を容易ならしめる。
- (4) 高炭素鋼種に對し、本採取試料を以て一般成分の比較分析をなし、十分供試料となし得ることを知つた。と同時に一般成分の分析に際して、その所要時間の短縮ともなり、合せて電力、ドリル等消耗品の節約を圖り得る。

終りに本實驗に當り、御懇篤なる御指導を賜はりたる原工場長殿に深謝致す、又各種の便宜並に御教示を與へられた今永、菊池兩氏に厚く感謝す。

## 鐵鋼中の磷迅速比色分析法

(日本鐵鋼協會第30回講演大會講演 昭 18. 10. 於大阪)

山田孝一\*・新井博\*

### I 緒 言

従來磷モリブデン酸アンモンとする分析法が用ひられてゐたが、電氣爐作業上約 10mn で定量出来る迅速法が要望され、我々は標題の實驗を試み、簡単な方法で所要時間も亦精度に於ても十分満足すべき分析方法が得られたので、現在の如く選擇的に製鋼原料を使用されないとき、精鍊中の脱磷状態を知る一法として、こゝに發表した次第である。

著者等は先づ炭素鋼を対象として、結果の再現性に關し各操作の基礎的實驗をなし、試薬の添加量に依る發色の安定なる限界を定め、従來比色法が一般に可成り大なる誤差を生ずる、と考へられてゐた點を明かにして、分析方法及び特殊元素の影響等を報告することとしたのである。

今後改良すべき點も多々あらうと思はれるのであるが、磷迅速分析法として多少とも参考になれば幸ひである。

### II 實 驗

實驗(4)迄は磷溶液として分析用磷酸アンモンの溶液を使用し、發色の本質を正確に觀察する爲、ブルフリッヒの光度計を用ひた。

#### 1 磷-ヴァナチン-モリブデン酸鹽の呈色に就て

ナヂン-モリブデン酸鹽の吸收率 上記磷溶液にヴァナチン酸アンモン及びモリブデン酸アンモンの溶液を加へ、磷黄色を發色せしめ、その吸收率を種々のフィルターで測り、S43, 11 番の紫色のものが強く、これを最適として實驗に用ひることとした。 ii) 磷黄色の安定性 發色後の溶液を 1~10mn の間は 1mn 毎に、15~30mn の間は 5mn 毎に、1~5h の間は 1h 毎に、尙 10h 及 24h 放置後夫々測定したが、その吸收率は殆ど變化無き事を確めた。實際に鋼試料とした場合如何なる程度の安定度を有するかは、Duboseq 比色計を使用する際には、標準溶液の安定性が現場分析等に於ては、重要なものとなるのである。

試料には磷含有量の比較的高い 0.083 と低い 0.023% の鋼を選び、III 分析方法に従ひ處理して溶液とした。

各試料溶液は、日光直射の場所と、間接に光を受ける明るい場所と、尙一つは冷暗所の、三つに保つて、1日毎に、隔日に、或は數日おきに、新に調製の標準溶液 (P=0.075, 0.024%) と比色し同時に光度計に依り吸收率を確めた。

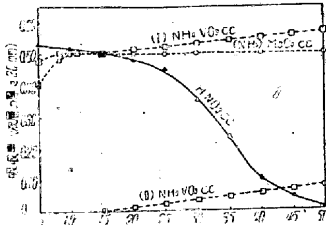
この結果、溶液は場所に關係なく 2 週間は安定で、それ以上の経過は、日光直射の溶液は濃くなり使用が出来ないが、定量の都度標準溶液を作る必要のない事が分つた。

比色法に於ける第一條件である安定性を満足せしむるものであり、尙現場分析等にて左程の精確度を必要としない場合、直射光線を避ければ約 1ヶ月の使用は差支へないと思はれる。75日に互る實驗では順次濃度を増す傾向を迎る。

\* 住友金鋼工業株式会社製鋼研究所

**2 硝酸濃度の發色に及ぼす影響** 試料を硝酸に溶解する際、その過剰量が磷黄色に關係するや否やを檢した。一定量の磷溶液に第1圖の如く硝酸(比重 1.20)を加へ、その各にヴァナデン酸アンモン及びモリブデン酸アンモンの一定量を加へて吸収率を測定した。

硝酸濃度は第1圖より明かなる如く、大なるに従ひ、發色度を



P=0.00062g(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液  
 →cc▲HNO<sub>3</sub>, □NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>,  
 ○(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

第1圖 硝酸濃度の影響

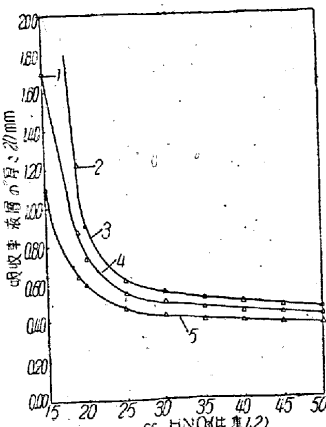
減じ、25ccを越える時著しい。従つて鋼を硝酸に溶解する際、その過剰量は25ccを過ぎざる様にするのが肝要である。理論的に鐵1gを溶解するに要する硝酸量を算出する事は、反應機構が複雑にして、文献によるも判然とせず、著者等は實驗的に硝酸(比重 1.20)約9ccなる値を求め、過剰量を考慮して鋼1gを溶解するには、硝酸30ccを適當量とした。

標準溶液及び可檢溶液を調製する際、硝酸は一定量を加へ可及的に濃度を同一に保つ様に操作する必要がある。

**3 ヴァナデン酸アンモン及びモリブデン酸アンモン量が發色に及ぼす影響** i) ヴァナデン酸アンモン 一定量の磷溶液に硝酸20ccを加へ、ヴァナデン酸アンモン溶液の量を變へ、モリブデン酸アンモン溶液は一定量として、その吸収率を測定した。第1圖Iにその曲線を示す。ヴァナデン酸アンモン溶液は黄色を呈する故、それ自身の吸収率を測つた。第1圖IIにその曲線を示す。添加量8~15ccの間は、磷黄色の發色度は一定であつて、15cc以上となる時は、試薬自身の着色せる爲、磷含有曲線(I)と磷を含まざる曲線(II)と平行して上昇する。この實驗に依り、ヴァナデン酸アンモン溶液の添加量を約10ccとしたのである。

ii) モリブデン酸アンモン モリブデン酸アンモン量を變へ硝酸及びヴァナデン酸アンモン量を一定とし磷酸アンモン溶液より發色せしめた場合は第1圖の如く、その過剰は色度に何等の變化を與へない。然し鋼を硝酸に溶解しモリブデン試薬を加へる時、磷のみでなく、鐵もモリブデン酸鐵として黄色を呈するので、電解鐵(Fe=99.18%, P=痕跡)1gを硝酸量を異にして溶解し、ヴァナデン酸アンモン及びモリブデン酸アンモンを加へ、その吸収率を測定した。

第2圖に示す如くモリブデン酸鐵の黄色は、磷の場合と異り、



1. [測定後徐々に濁濁を生ず]  
 2. [一夜放置後沈澱を生ず]  
 3. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2g 添加  
 4. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 1.5g 添加  
 5. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 1g 添加  
 電解鐵 1g  
 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 10cc

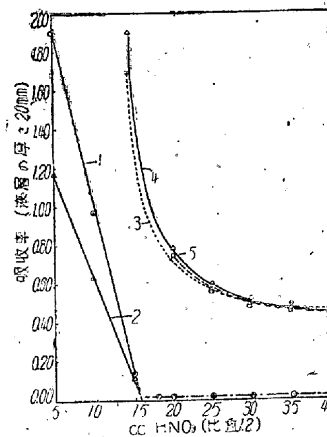
第2圖 モリブデン酸アンモン及硝酸の電解鐵に及ぼす影響

モリブデン酸量に左右され、硝酸量の増加に従ひ吸収率を減ず。硝酸20cc迄は黄色は強く、25cc以上に於ては曲線の傾斜は甚だ小となる。こゝにも鋼1gに硝酸30ccを適當とする理由があるのである。

鐵の存在する時のモリブデン酸アンモン添加量は、必ず一定量をピペットにて加へる必要があり、1.5gと定めた。

**4 珪素モリブデン酸の發色に就て** 鋼中の珪素を、珪素モリブデン酸として發色せしめる比色分析法が、既に發表されてゐるので、本比色法に影響せざるやの疑問は容易に考へられるので、この點を確める必要があり、先づ珪酸ソーダの溶液に就て試みた。

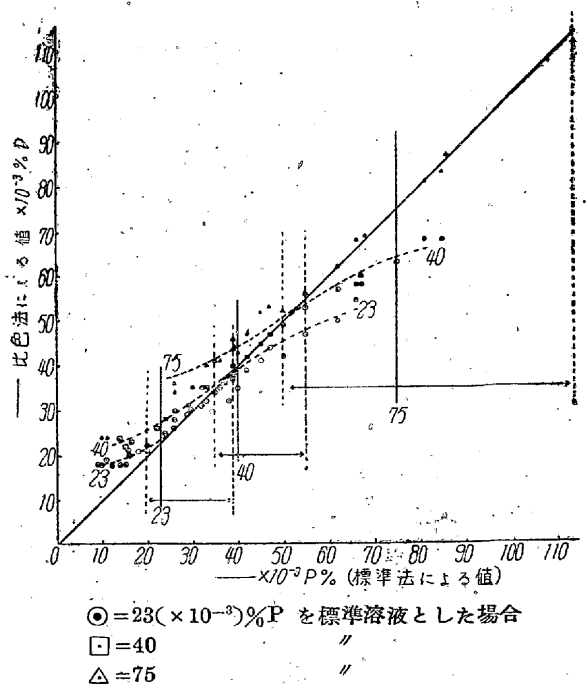
結果は第3圖の如く、珪素モリブデン酸の黄色は硝酸濃度に依



(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 添加溶液  
 1. Si 0.0089g 珪酸ソーダ溶液  
 2. Si 0.00445g 珪酸ソーダ溶液  
 3. 電解鐵  
 4. Si 0.77% 珪素鐵  
 5. Si 0.36% 珪素鐵

第3圖 珪素モリブデン酸の發色に及ぼす硝酸濃度の影響

り消滅する事が明かになつた。次に合金元素として入つてゐる珪素が、影響するや否やを調べる爲、電解鐵より2種の珪素鐵を作り第3圖の實驗を行つた。即ち硝酸量を變へ、他は同一條件となし、その吸収率を測つた。同時に電解鐵のみを珪素鐵と同様に處理して、吸収率を併せて測定し比較した。この結果、珪素もモリブデン酸にて發色するが、1gの鋼を25cc以上の硝酸に溶解すれば、消滅する事が電解鐵のみの曲線と比較すれば、明瞭に認められるのである。



◎=23(x10<sup>-3</sup>)%Pを標準溶液とした場合  
 □=40  
 △=75

第4圖 標準法による値と比色定量平均値の比較

以上の實驗によつて磷-ヴァナヂン-モリブデン酸アンモン鹽、モリブデン酸鐵及び珪素モリブデン酸に對する、硝酸の最適量は30ccである事を確め得たのである。

5 標準溶液の選定に就て 凡ゆる範圍に互る磷の量を一種の標準液を以て定量する事は出来難いので、標準液の比較可能範圍を知る爲約40種の炭素鋼を分析し標準法に依る値と比較した。

第4圖は各標準溶液に依る同一試料を各3回行つた定量値を圖示したもので、再現性を確めたものである。標準法に依る値と比色に依る値を示す線は、一つの標準溶液に就て全體が直線とならず、夫々破線にて限られた部分が直線となる。即ちこの範圍が正確に比色定量され、この範圍にて磷の發色はBeerの法則に従ふものである。それ以外の部分では磷含有量に應じた偏差を生じ、その標準溶液の使用は不可能となる。標準溶液の使用可能範圍は、矢印及び破線を以て示した。

### III 分析法

i) 試薬の調製 (イ) 硝酸(比重1.20)水約560cc中に濃硝酸約440ccを加へ、比重計にて調製する。

(ロ) 過マンガン酸カリ1%溶液

(ハ) 5~6% 亞硫酸水又は30% 過酸化水素水

(ニ) ヴァナヂン酸アンモン溶液 2.345gを約500ccの温湯に溶解し、これに硝酸(1:1)20ccを加へ、1lに稀釋する。

(ホ) モリブデン酸アンモン溶液 150gを適當量の水に加熱溶解したる後、1lに稀釋する。

ii) 分析操作 鋼試料1gを30ccの硝酸(比重1.20)に溶解し加熱して亞硝酸ガスを驅除し、これに1% 過マンガン酸カリ溶液約10ccを加へ、約3mn煮沸後、5~6% 亞硫酸水又は30% 過酸化水素水を試料溶液を十分振盪しつゝ滴加して透明液とする。過剰の還元劑は約3mn加熱煮沸せしめて完全に除き、流水にて冷却後、10ccのヴァナヂン酸アンモン溶液を加へ、水にて60~70ccに稀釋する。次に10ccのモリブデン酸アンモン溶液を加へ、メスフラスコに移し100ccとする。

上記同様の處理を以て、磷既知の標準溶液を調製し、これをDuboscq比色計にて比色定量する。

硝酸及びモリブデン酸アンモンの添加は正確を要し、ピペット等の使用を可とする。還元劑は注意して滴加し、最後の1~2滴にて透明とする様留意する必要がある。磷含有量0.04%以上の試料にあつては、比色前2~3mn液を放置するを要する。

### IV 特殊元素の影響

以上の實驗は總て炭素鋼を對象として行ひ、共存元素として炭素0.70、珪素0.77、マンガン1.08、銅0.25%迄は何等の影響無きことを確めたが、これを特殊鋼にも應用する爲、先づニッケル元素の干渉に就て確めることとした。ニッケル自身イオンの色を有してゐるし、ニッケルイオンが更に添加試薬と反應して發色す

る場合をも考慮せなければならぬのである。

Duboscq比色計にて比色する際は、これ等の發色は加算的に加はり、分析値を増減する結果となるのであつて、相當基礎的に調べる必要があり、ニッケル溶液を分析操作に従ひ比色溶液としたものに就て、その化學的變化を光度計に依つて測定したが、何等の差異を生じない事を知つた。

磷黃色は多量のニッケルイオンに依り物理的影響を受ける事は當然であるが、一般に4%以下の含有量であるから、ニッケルが磷の比色に及ぼす影響も、4%を限界として實驗したのである。P=0.028%の炭素鋼の1gを比色液とし、これにニッケル含有量0.2~4.3%を含む鋼に相當する様、硝酸ニッケルの溶液を加へたもの20試料に就き、所定の分析操作を行ひ、これをP=0.023%の日本標準試料の炭素鋼を標準溶液とし比色定量したのである。同様の實驗を、磷の更に高い0.047%炭素鋼に、前記の如くニッケルを含有せしめて20種を作り、併せて比色定量した。

結果に於てニッケル約3%迄は殆ど影響無きも、それ以上になる時は比色値は漸次減ずる。これは磷黃色とニッケルイオンが互に補色の關係にあるものと説明し得る。同じニッケル含有量に於ても、磷含有量の増加に従ひ誤差も大となる傾向を有する。

次に實際のニッケル鋼に就き比色を行つた。試料はニッケル1.1、2.6、4.2%、クロムは0.04~0.05%、磷は0.046、0.050、0.055%の3種に就き、各5回の平均値はニッケル4.2%のものが、僅に低値を示し、他は標準法に比し正確に比色定量されたのである。

クロムに就ては、約1%迄は影響無く、高クロム鋼には溶劑を硝酸とする爲、本法の應用は不可能であり、過鹽素酸に依り鹽化クロミルとして、クロムを除く等、今後の研究に俟たねばならない。尙銅イオンの干渉も考へられるのであるが、特に銅を多量に含む場合は稀であつて、このイオンに依る磷黃色の影響は試みなかつた。

### V 結 言

簡単なDuboscq比色計を以て正確に、且從來法に比して迅速に定量し得る爲、磷黃色の安定性を確め、更に添加試薬の影響を詳細に検討して、夫々適當量と添加方法を定め、標準溶液に就てはその比色定量範圍を選定して定量の正確を期したのである。

一般に比色法或は迅速法と稱される方法が、簡単な場合、又は迅速化する爲に多少の正確度を犠牲にした場合、その精度に於ては常に標準法に比し、相當の誤差を當然の如く許容され、これ等の方法が一樣に動もすれば輕視され、比色法も亦極めて便利なる方法であるにも拘らず、廣く利用されない所以であらうと考へられるのであるが、本法は確實なる再現性を有し所要時間は約13mnにして、精度は炭素鋼に於ては標準法に遜色なき正確さを以て簡単に定量し得るのである。

文 獻 (省略)