

ける還元及び凝固時ガス放出を容易ならしめ酸化による害をカバーする様にする必要がある。

以上の如く、二次羽口の使用は有利である事が判つたが技術的に仲々困難な點も附随するから、實施に當つては先づ現場作業員の教育を行ふ必要があらう。

本研究の遂行に當り東京鐵道局大井工機部鑄物職場

の御援助を得、又藤井、鈴木、寺村三君の御協力を得た。茲に謹んで謝意を表する次第である。

(註) (1) 佐藤, 堀川, 本誌33年7~8號(昭23年7~9月) 4~9頁

(2) 佐藤, 堀川, 本誌34年10號(昭24年10月)

(昭.23.5.8寄稿)

砒素を含む鐵鋼中の磷迅速定量法 (I)

(附) 吸引濾過による鋼中の磷迅速定量法

前川 靜 彌* 菊 地 安 藏*

METHOD OF QUICK ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN IRON AND STEEL CONTAINING ARSENIC. (REPORT I)

Shizuya Maekawa and Yasuzo Kikuchi,

Synopsis:— The authors have studied on the promotion of repidity and reliability, and the simplification of the usual method. The outline of procedure is as follows:—

- (1) Sample is dissolved by HClO₄ (60%) sol.
- (2) After phosphorus in sample is oxidized, saturated KMnO₄ sol. is added drop by drop and excess of KMnO₄ is reduced by adding of little H₂O₂.
- (3) Subsequently, phosphorus is precipitated by adding of HNO₃, NH₄NO₃ and (NH₄)₂MoO₄ sol.
- (4) The following is entirely the same as the ordinary volumetric procedure.

I 緒 言

砒素を含む鐵鋼中の磷定量の場合、(NH₄)₂MoO₄を用ひて磷を沈澱せしめる時は、砒素も (NH₄)₂AsO₄・12MoO₄となつて共に沈澱し高値を示すのでその缺點を除く爲に、豫め砒素を H₂S 分離法或ひは HBr による揮散法の何れかによつて除去してゐる。然し上記二法は共に所要時間長く且つ入手困難なる HBr を用ひる等の缺點を有し、多數の試料を處理する場合に困難な事である。筆者等は、これ等の缺點を除き簡易迅速な分析法を求める爲、種々實驗の結果、HClO₄を使用する事によつて良好な成績を得たので實驗の經過を取纏めて報告する。

II 砒素の共沈現象と過鹽素酸

砒素が (NH₄)₂MoO₄ により磷と共に沈澱する現象を考察するに、砒素單獨では甚だ沈澱を生じ難いにも拘らず、磷と共存することにより容易に沈澱を生成する事は、磷の沈澱生成に伴ふ誘發現象であつて、沈澱する砒素量は磷の含有量に比例して増大する。従つて砒素の共沈を防止するには磷の沈澱生成を徐々に行ひ砒素の誘發沈澱の機會を與へない方法を講ずれば良い。種々實驗の結果 HClO₄ を用ひて試料を溶解し直ち

に NH₄NO₃ 及び (NH₄)₂MoO₄ を加へて磷を沈澱せしめる時は、磷の沈澱が徐々に生成し且つ砒素の影響を受けない事が判つたが、砒素含有の有無に拘らず 0.002% 程度常に低値を示した。又 NH₄OH で中和した後 HNO₃ 性として磷の沈澱を生成せしめる時は砒素は共に沈澱して高値を示した。従つて中和法を用ひては HClO₄ 使用の價値を失ふので一應遊離 HClO₄ 及び HNO₃, NH₄NO₃ の濃度關係に就き検討したが結果に何等變化を與へなかつた。

III KMnO₄ 使用の効果並に定量法の選定
低値を與へる原因に就き検査實驗を行つた處、Fe (ClO₄)₃ が磷の沈澱生成を妨害し NH₄NO₃ のみの添

第1表 KMnO₄ 使用による定量値

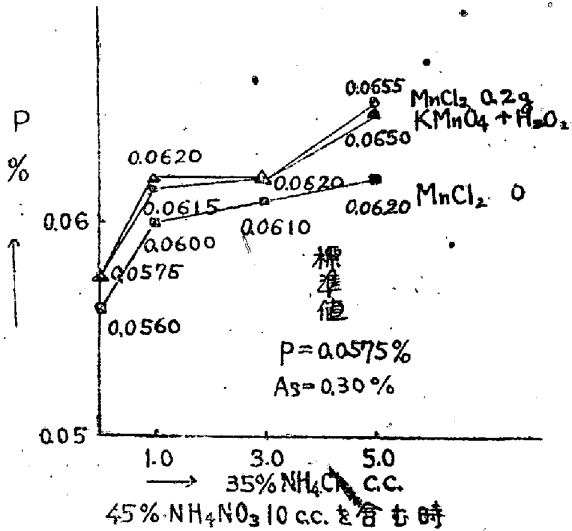
實驗 番 號	標 準 P %	實 測 P %		誤 差 %
		含有する A %		
		0	0.070	
8	0.0370	0.0070	0.0370	± 0
9	0.0275	0.0280	0.0285	+0.0010
10	0.0560	0.0560	0.0560	± 0
11	0.0760	0.0770	0.0770	+0.0010

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

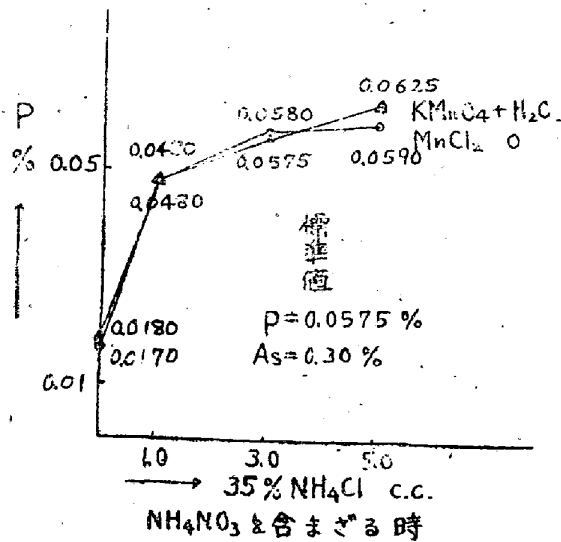
加によつては微量の磷を完全に沈澱せしめる事が出来ず、これに $MnCl_2$ の少量が共存することによつて磷の沈澱生成が完全に行はれる事を知つたので、 $KMnO_4$ を用ひて微量の $MnCl_2$ を生成せしめて第1表に示す如く良好の結果を得た。

尙 NH_4Cl も著しく磷の沈澱生成を促進する事を知つた。これ等の關係を第1圖及び第2圖に示す。

第1圖 $MnCl_2$ 及び NH_4Cl の影響



第2圖 NH_4Cl の影響



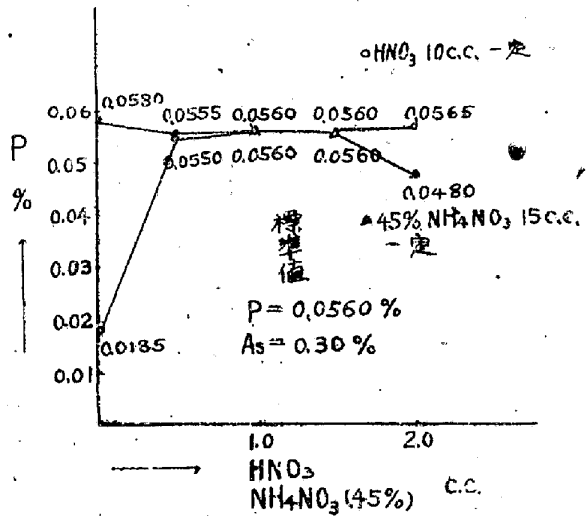
(1) HNO_3 及び NH_4NO_3 の濃度

第3圖に示す如く HNO_3 量は5~15c.c., NH_4NO_3 (45%)溶液は5~20c.c.である。但し茲に示す HNO_3 量は後から添加する量の範圍を定める爲に行つたものである。

(2) 振盪時に於る液温

振盪時に於ける液温は第2表に示す如く、45~60°Cが最適であつて40°C以下になると低値を又65°C以上に於ては高値を示した。

第3圖 HNO_3 及び NH_4NO_3 の使用範圍



第2表 振盪時に於る液温の影響

標準	實測 P %				
	振盪時に於る液温 (°C)				
P %	34~40	42~55	47~60	50~65	60~75
0.0560	0.0525	0.0565	0.0560	0.0570	0.0615
誤差%	-0.0035	+0.0005	± 0	+0.0010	+0.0055

(3) 沈澱生成後の放置時間による影響

$(NH_4)_2MoO_4$ 溶液を添加後2min. 激しく振盪した後濾過定量を行ひ第3表に示す如く磷の沈澱生成は短時間に完成し且つ長時間放置による砒素の影響は全く受けなかつた。

第3表 放置時間による影響

標準値	$P = 0.0560$ %			
放置時間	0	30 min	2 hr.	5 hr.
實測 P %	0.0560	0.0570	0.0565	0.0560

(4) 含有する砒素及び磷の量的影響

砒素の共沈現象は磷及び砒素の含有量が高くなる程起る可能性が強い。而し本法による時はその虞れもなく、又磷の含有量の極めて少ない場合も良く定量出来る

IV 砒素を含む鐵鋼中の磷迅速定量法

上述の實驗結果に準據して分析操作を次の如く定めた。

(1) 鋼中の磷分析操作

試料 2.7g を 300c.c. フラスコに秤取し、温 $HClO_4$ (60%以上) 30c.c. を加へて加熱し尙白煙狀體を持續せしめたる後水約 50c.c. を加へて再び煮沸し飽和 $KMnO_4$ 溶液を滴瓶を用ひて 2~3 滴滴下し約 1 min. 煮沸した後、軽く振盪しつゝ H_2O_2 (3%) を滴瓶を以て徐々に滴下し MnO_2 を完全に還元溶解後煮沸を

止めHNO₃(比重1.42)10c.c., NH₄NO₃(45% 溶液)10c.c. 及び(NH₄)₂MoO₄ 溶液* 40c.c. を順次に添加して激しく2min. 振盪し磷の黄色沈澱を完成せしめ、直ちに東洋濾紙 No5B を用ひて濾過し、最初は HNO₃(1%) 溶液を以て次に KNO₃(2%) 溶液を以て十分に洗滌する。沈澱は濾紙と共にフラスコに移しN/5 NaOH 溶液の一定量及び CO₂ を含ざる水約 50c.c. を加へて激しく振盪して濾紙を破碎して沈澱を溶解した後フェノールフタレイン溶液を指示薬として N/5 HNO₃ 溶液を以て滴定し赤色の消失する點を以て終點とする。磷含有量は次式によつて算出する。

$$[N/5 NaOH(c.c.) - N/5 HNO_3(c.c.)] \times 0.01 = P\%$$

(2) 鐵鋼中の磷分析操作

試料 0.5g を 300c.c. ビーカーに秤取しHNO₃(1:1) 5c.c. 及び温 HClO₄ 20c.c. を加へて加熱分解し尙白煙状態を持續せしめた後暫時放冷水約 30c.c. を加へ再

V 本定量法の正確度

砒素を含む鐵鋼中の磷定量を本法による場合と H₂S 分離法とを比較してその正確度を檢した結果を第 4 表に示す。

VI 結 論

以上の結果を要約すれば次の如くである。

(1) 砒素の影響を受けずに簡易迅速にして正確なる定量法を研究した結果、HClO₄ の使用により砒素の影響を受けぬ事を見出したが磷の定量値が稍低値を示し遊離の HClO₄, HNO₃ 及び NH₄NO₃ の濃度を變へても尙低値であつた。

(2) 然るに KMnO₄ を使用して少量の MnCl₂ を共存せしめる事によつて良好な結果が得られたので、更に HNO₃ 及び NH₄NO₃ の使用範圍及びその他の條件を定め、最後に砒素を含有する場合の磷定量法の簡便法を

第 4 表 本定量法の正確度

實驗 番號	含有する As %	H ₂ S 分離法 P %	HClO ₄ 法 P %	誤 差 %	備 考
26	0.108	0.0200	0.0200	± 0	C-Steel C=0.45%
27	0.192	0.0550	0.0540	-0.0010	" C=0.42
28	0.276	0.0450	0.0440	-0.0010	" C=0.42
29	0.369	0.0240	0.0240	± 0	Cr-Steel C=0.43
30	0.408	0.0360	0.0360	± 0	" C=0.56
31	0.660	0.0170	0.0190	+0.0020	C-Steel Cr=1.06
32	0.530	0.2230	0.2220	-0.0010	C=0.38
33	0.610	0.2210	0.2190	-0.0020	鐵 鐵
34	0.780	0.2870	0.2890	+0.0020	"
35	0.950	0.3910	0.3910	± 0	"

び加熱後 300c.c. フラスコに濾過し、温湯を以て 2~3 回洗滌する。濾液を再び煮沸して KMnO₄ 溶液を加へ以下鋼中の磷分析操作に準じて處理し次式によつて磷含有量を算出する。

$$[N/5 NaOH(c.c.) - N/5 HNO_3(c.c.)] \times 0.054 = P\%$$

備考 (A) HClO₄ は 60% 以上の温酸を使用する

(B) 市販 H₂O₂ は P を含有することがあるので P の有無を檢す可きである。

(C) H₂O₂ で還元後 HNO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂MoO₄ を添加すると丁度液温は約 60°C 位になる。

定めた。

(3) 本法を H₂S 分離法と比較したところ甚だ満足すべき方法であることが判つた。(昭和 22. 11. 寄稿)

* 市販モリブデン酸アンモン 75g を適當の水に溶解し、HNO₃(1:1) 500c.c. 中に攪拌しつつ加へ全液量を 1000c.c. とする。一晝夜以上靜置し、上澄液を濾過して使用する。