

日本學術振興會第 19 小委員會、鐵鋼迅速分析法

鐵及び鋼中のチタン定量方法

(昭和 24 年 7 月 1 日決定)

1. 要 旨

試料を鹽酸で分解し、亞セレン酸を加えてチタンを沈澱させる。之を濾別し灼熱後、硫酸を加えて酸化チタンを加熱溶解し、液狀亞鉛アマルガムで還元後、硫青化アンモンを指示薬として硫酸第二鐵標準液で滴定する。

2. 操 作

試料 2g をビーカーに秤取し、鹽酸 (1:1) 約 20cc を加え、加熱分解し、引續き加熱して液面に皮膜を生ずるに至らせる。温湯約 100cc を加えて鹽化鐵を溶解した後冷却する。之に亞セレン酸溶液 (5%) 15~20cc を加え、約 5 分間振盪して沈澱を完成させた後濾過し、鹽酸 (1:50) で 2~3 回洗滌する。沈澱を濾紙と共に磁製坩堝に移し乾燥後灼熱灰化する。冷却後殘渣を小ビーカーに移し、硫酸 (比重 1.84) 約 5cc 及び結晶硫酸アンモン 2~3g を加え、約 450°C に 15~20 分間強熱し、硫酸白煙を盛に發生させて酸化チタンを溶解する。冷却後水約 30cc を加え速かに濾過して珪酸を分離する。水で 2~3 回洗滌し濾液及び洗液を還元器 (日本學術振興會編, “鐵鋼迅速分析法” 改版 (昭和 24), 134 頁, 附圖参照) に移し、液狀亞鉛アマルガム約 20cc を加え、炭酸ガスを約 2 分間通じて空氣を置換した後、約 4 分間激しく振盪してチタン鹽を完全に還元する。液狀亞鉛アマルガムを除去し硫青化アンモン溶液 (10%) 約 10cc を指示薬として加え、硫酸第二鐵標準液で滴定する。溶液が約 1 分間持續する微紅色を呈するに至つた點を終點として次式によつてチタン量を算出する。

$$\frac{\text{硫酸第二鐵標準液使用量 (cc)} \times \text{硫酸第二鐵標準液 1cc のチタン相當量 (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100 = \text{チタン \%}$$

備 考

1. 鉄質試料は試料分解の時チタンが鹽酸に溶解されない故次の如く操作する。即ち試料 2g を秤取し鹽酸 (1:2) 約 70cc を加えて加熱分解し、温湯で稀釋して濾過し、温湯で洗滌した後殘渣を濾紙と共に磁製坩堝に移し、乾燥後灼熱灰化する。冷却後殘渣を小ビーカーに移し硫酸 (比重 1.84) 約 5cc 及び結晶硫酸アンモン 2~3g を加え約 450°C に 15~20 分間強熱し、以下本方法に準じて操作する。
2. 酸化チタンを硫酸 (比重 1.84) 及び硫酸アンモンで處理溶解する時加熱温度が低いと酸化チタンの溶解が不完全になつて誤差を生ずることがある。
3. 液狀亞鉛アマルガムの調製。200cc 圓錐フラスコに精製した水銀約 450g を入れ、別に亞鉛約 10g を採り、硫酸 (1:10) 中に少時間浸して表面の酸化物を除去した後、水銀中に加え、その表面を少量の硫酸 (1:10) で覆い、湯浴上で加熱し、時々振盪して固形亞鉛が消失した後冷却し、少量の硫酸 (1:10) でアマルガムの表面を覆つて保存する。
4. 液狀亞鉛アマルガムで還元する時の溶液の硫酸濃度は約 2 N がよい。
5. 硫酸第二鐵標準液の調製。硫酸第二鐵アンモン約 30g を採り、約 2 N 硫酸を加えて溶解し、2 N 硫酸で 1 l にする。之に 0.1N 過マンガン酸カリ溶液を滴加して微紅色を呈した後、この色が消失するまで煮沸する。冷却後次の如くして本溶液のチタン相當量を定める
約 20cc の液狀亞鉛アマルガムを入れてある還元器に本溶液の一定量を探り、炭酸ガスを通じて空氣を置換した後激しく振盪して第二鐵を還元し、アマルガムを除去した後 N/10 過マンガン酸カリ標準液で滴定する。

$$\frac{\text{硫酸第二鐵標準液採取量 (cc)}}{\text{N/10 過マンガン酸カリ標準液所要量 (cc)}} \times 0.00479 = \text{硫酸第二鐵標準液 1cc のチタン相當量 (g)}$$

或は鐵相當量を求め、この値に 0.858 を乗じてよい。

6. 本分析操作の所要時間は大略次表の如くである。

操 作	所 要 時 間 (分)	
	鋼	鉄
試料秤量	1	1
分解	15 ~ 25	25 ~ 35
亞セレン酸處理	10	—
濾過、灼熱	30	30
硫酸白煙發生	15	15

アマルガム還元 滴 定, 計 算	10 3	10 3
計	84 ~ 94	84 ~ 94

鐵及び鋼中の燐定量方法 (第 2 法)

昭和 17 年 5 月 27 日決定 昭和 24 年 10 月 7 日訂正

1. 要 旨

試料を硝酸及び過鹽素酸で分解し、バナヂウム酸アンモン及びモリブデン酸アンモンを加え、珪酸を濾別した後、比色法によつて燐量を定める。

2. 操 作

試料 1g を 300cc 圓錐フラスコに採り、硝酸 (1:1) 約 7cc 及び過鹽素酸 (70%) 16cc を加えて加熱分解する。引續き加熱して硝酸を驅除し、約 2 分間過鹽素酸を沸騰させた後、加熱を止め、放冷した時僅かに液が残る程度にし水約 40cc を加え、冷水で室温になるまで冷却する。クロムが存在する時は過鹽素酸第一鐵溶液 3~4 滴を滴加してクロム酸を還元した後、バナヂウム酸アンモン溶液 10cc 及びモリブデン酸アンモン溶液 15cc を加える。これを 100cc メスフラスコに移し、標線まで水を加えて振盪する。乾燥濾紙で濾過し、初めの濾液少量は捨て、その後の濾液を比色装置に移す。別に標準鋼を採り試料と同様に處理して得た溶液を標準液として比色し燐量を定める。

備 考

1. ニッケル、クロムの如き有色イオンを生ずる元素を多量 (クロムは約 1% 以上、ニッケルは約 3% 以上) 含有してをる試料に對しては本方法は適用出来ない。
2. 砒素の含有量 0.2% 以下の試料に對しては本方法を適用し得る。砒素 0.2~1% を含有する試料の場合はバナヂウム酸アンモン溶液を加える前にクロム酸を還元し、尙過鹽素酸第一鐵溶液約 1cc を過剰に加え、以下本方法に準じて操作する。
3. 比色装置としてアルフリツヒ光度計を使用、或はデュボスク型比色計を光度計と同様な操作で使用する場合には、青色フィルター (S₁₇, 4700±150 Å) を使用し、豫め求めてある燐量と光度計或は比色計の讀みとの關係曲線から燐量を定める。
4. 過鹽素酸 (70%) の調製: 過鹽素酸 (60%) は、これを加熱濃縮して過鹽素酸 (70%) とする。市販過鹽素酸中にはクロムを含有するものがある故、加熱して煮沸するに至らせ、クロム酸による黄色を呈した時は冷却後沈澱した無水クロム酸をガラス濾過用で濾別して使用する。
5. 過鹽素酸第一鐵溶液の調製: 電解鐵粉約 5.6g を採り過鹽素酸 (70%) 約 27cc を加え、靜かに加熱溶解して水で約 1ℓ に稀釋する。
6. バナヂウム酸アンモン溶液の調製: バナヂウム酸アンモン約 2.4g を温湯約 500cc に溶解し、これに硝酸 (1:1) 約 20cc 及び水を加えて液量を約 1ℓ に稀釋する。
7. モリブデン酸アンモン溶液の調製: モリブデン酸アンモン細粉約 150g に約 300cc の水を加えて加熱溶解した後、水を加えて約 1ℓ に稀釋する。
8. バナヂウム酸アンモン及びモリブデン酸アンモンによつて發色した標準液は密栓してをくならば、約 10 日間保存して使用に供し得る。但しこの際は試料分解の時非化水素酸少量を添加し、珪素を全部揮散させてをくことが必要である。
9. 本分析操作の所要時間は大略次表の如くである。

操 作	所 要 時 間 (分)
試 料 秤 量	1
分 放 冷, 水 添 加	5
試 薬 添 加, 100cc に 稀 釋	3
濾 過	3
比 色, 計 算	1
	1
計	14

(注意: 鐵鋼迅速分析法, 改版 (昭和 24) 28 頁, 鐵及び鋼中の燐定量方法 (第 2 法) は廢止する。)