

## 鐵鋼中の砒素迅速定量法に就て

(昭和 25 年 9 月本會講演大會にて講演)

菊地安藏\* 志茂正勝\*

ON THE RAPID METHOD FOR DETERMINATION  
OF ARSENIC IN IRON AND STEEL

Yasuzo Kikuchi, Masakatsu Shimo

Synopsis: Ordinarily, the distillation method (JES) is used for analysis of arsenic in iron and steel with very excellent results, but it is not fit for the rapid analysis on account of the long time being required for vaporization, drying and distillation.

Therefore, the authors studied on the rapid and simple method. Outline of the procedure is as follows:—

- (1) Sample (2g) is dissolved by mixed acid solution.
- (2) The combined carbon and the arsenous As<sup>III</sup> are oxidized by KMnO<sub>4</sub> sol. and the excess KMnO<sub>4</sub> is reduced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) solution.
- (3) This is slowly poured into a boiling NaOH (20%) solution by stirring and cool down.
- (4) It is diluted to exactly 200c.c., mixed thoroughly, and filtrated by the dry filter paper. Finally, 50c.c. of this filtrate is pipetted off.
- (5) 50c.c. of conc. HCl were added to it and cooled down. And then thereto are added 1c.c. of N/50 KBrO<sub>3</sub> solution and 10c.c. of KI (20%) solution to it.
- (6) Immediately, the I<sub>2</sub> set free is titrated with N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution.

## I. 緒 言

鐵鋼中の砒素定量法として良く知られ又一般に行われている方法は蒸溜法即ち標準分析法であつて砒素定量法中最も優れた方法である。然し乍ら本法は蒸溜装置を必要とし、多數の試料を毎日處理せねばならない工場分析に於てはその取扱が甚だ厄介であり又蒸發、乾涸及び蒸溜に長時間を要し結果の至急を要請されても本法によつてはその要望に應える事が出来ない缺點がある。そこで筆者等は多數の試料を平行的に處理可能なる簡易、迅速な方法としてKI還元法を選び、鐵との分離にはNaOHを用いて實驗を進めた結果、迅速分析としては充分満足すべき精度を有する事が判つたので、茲に實驗經過の概要を報告する次第である。

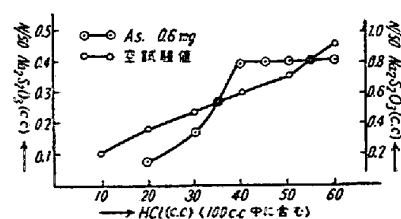
## II. 基礎實驗

## (1) KI還元法の検討

HCl酸性溶液中に於てAs<sup>V</sup>はKIによつてAs<sup>III</sup>に還元され同時に遊離したる當量のI<sub>2</sub>を規定Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で滴定する所謂KI法に就ての検討を試みた。

## i) HCl濃度による影響

砒酸溶液の一定量(As 0.6mg)を500c.c. 三角フラスコに採り、次に種々の濃度となる様にHCl及び水を加えて全量を100c.c.とし、KI(20%)溶液10c.c.を加えて正確に1分放置したる後水100c.c.を加え直ちにN/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液で滴定しI<sub>2</sub>による黄色の消失する點を以つて終點とした。尙空試験も同様の操作に従つて併行した。結果は第1圖に示す如くAs<sup>V</sup>—As<sup>III</sup>なる還元反應はHCl濃度が100c.c.中約40c.c.以上即ち略々5N以上に於て速かに進行する。然し斯る濃度に於てはKIの解離も伴い著しく大きい空試験値を示した。

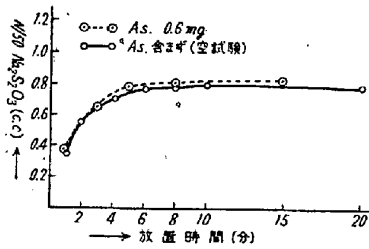


第1圖 HCl濃度による影響

\* 日本製鋼所、室蘭製作所研究部

ii) KI 添加後の放置時間による影響

砒酸溶液の一定量 (As, 0.6mg) を 500c.c. 三角フラスコに採り HCl (1:1) 100c.c. を加え, これに KI (20%) 溶液 10c.c. を加えて放置時間による影響に就て調べた. 尙空試験も同時に併行した. 結果は第2圖に示す如く放置時間の経過に伴い急激に遊離 I<sub>2</sub> を増し一定量に達すればその作用は極めて緩慢となり略一定する.

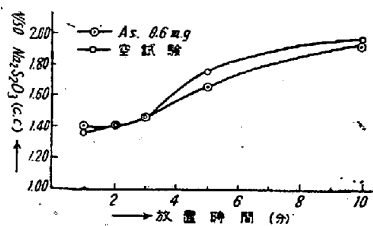


第2圖 放置時間による影響

この作用は As 含有の有無に拘らず全く同様な傾向を示し空試験値が略々一定する迄には約6分以上を費し且つその値が著しく大きい. 又 1~2 分間に於ける空試験値の増大が急激で日常作業に於て正確に1分或は2分と規定する事は困難であり, 迅速法としてこの儘應用する事は結果の正確を期し難い. 尙圖中 As 含有の場合は N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液の理論消費量より過剰に費したる c.c. を以つて示した.

iii) KBrO<sub>3</sub> 併用による効果

KI 法に於ける缺點は空試験値が條件に左右され一定値を得難い上に, その値が著しく大きい事である. 然るに實驗より一定量の I<sub>2</sub> を遊離した後に於ける變化は極めて緩慢で略一定値を示す結果を得たので N/50 KBrO<sub>3</sub> 1c.c. を加えたる後 KI を添加して一定量の I<sub>2</sub> を遊離せしめる事によつて空試験値の變化を最小に止めんと試みた. 即ち As, 0.6mg を採り HCl(1:1) 100c.c. を加え, これに N/50 KBrO<sub>3</sub> 1c.c. を加えた後 KI (20%) 溶液 10c.c. を添加して I<sub>2</sub> を遊離せしめ放置時間による變化量を調べた. 尙空試験値も同様にして求めた結果は第3圖に示す如く甚だ好影響を示し KBrO<sub>3</sub> 添加の効果認められた.



第3圖 KBrO<sub>3</sub>, KI 法に於ける放置時間の影響  
尙圖中 As を含有する場合は N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液の

理論消費量より過剰に費したる c.c. を以つて示した.

iv) KBrO<sub>3</sub>, KI 法による砒酸の定量

KBrO<sub>3</sub> を KI 法に併用することによつて甚だ好成绩が得られたので以下 KBrO<sub>3</sub> を併用して砒酸の定量を試みた. 即ち砒酸溶液の一定量をフラスコに採り HCl(1:1) 酸性溶液とし, これに N/50 KBrO<sub>3</sub> 1c.c. 及び KI(20%) 溶液 10c.c. を加え約1分放置して I<sub>2</sub> を遊離せしめた後水 100c.c. を加え直ちに N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で滴定し I<sub>2</sub> による黄色の消失する點を以て終點とした. 結果は第1表に示す如く微量の場合を除いては理論値と良く一致した値が得られた.

第1表 KBrO<sub>3</sub>, KI 法による砒酸の定量結果  
空試験値 N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol., 1.35c.c.

理論値 As, m.g.	實 測 値		誤 差 As, mg
	N/50. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol., c.c.	As, mg	
0.02	1.40	—	定量稍困難
0.06	1.45	0.075	+0.015
0.10	1.55	0.150	+0.050
0.20	1.65	0.225	+0.025
0.40	1.90	0.413	+0.013
3.60	2.20	0.637	+0.037
0.80	2.45	0.824	+0.024
1.00	2.70	1.011	+0.011
1.40	3.15	1.348	-0.002
2.00	4.00	1.985	-0.015
4.00	6.55	3.900	-0.010
6.00	9.35	5.992	-0.008

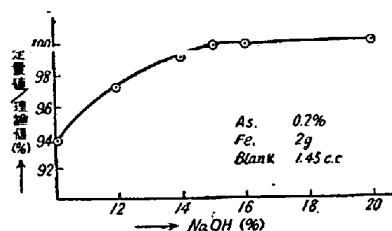
(2) 苛性ソーダによる砒素分離の検討

苛性ソーダによつて鐵を水酸化鐵として沈澱せしめる際に As は濾液中に移行する事は分析者の屢々經驗する事實である. 筆者等はこの方法によつて定量的に分離可能なるや否やを検討した.

i) NaOH の濃度

先づ Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の一定量を少量の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び温湯を以つて溶解し, その 10c.c. が Fe.1g に相當する様に Fe 溶液を調製した. この Fe 溶液 20c.c. に砒酸溶液の一定量 (0.4mg 即ち 0.2% As) を加え 20% NaOH にて大略中和して試料溶液とした. 次に 500c.c. ビーカーに種々の濃度の NaOH 溶液 100c.c. を採り加熱して沸騰に至らしめる. この NaOH 溶液中に攪拌棒を用いて能く攪拌しながら試料溶液を徐々に注入したる後, 冷水で冷却して 200c.c. メスフラスコに移し標線迄稀釋し, 乾燥濾紙を用いて濾過する. ピペットを用いて濾液の 50c.c. を 500c.c. 三角フラスコに分取し HCl 50c.c. を加え常温に冷却し, 以下 KBrO<sub>3</sub>, KI 法によつて定量し必要なる NaOH の濃度を調べた結果は第4圖に示

す如く約 15% 以上の濃度を必要とす事が判つた。



第4圖 As<sup>V</sup>の分離に要する NaOH の濃度

### ii) NaOH 分離の可能な As 量

Fe 2g に対して As 0.4mg 即ち 0.2% 含有の場合には NaOH により分離可能な事が判つたが、これ以下或は以上の As の存在に於ける分離の可否に就て実験を試みた結果、As 10mg (0.5%)迄の分離は定量的であるがそれ以上になると稍不完全になる傾向がある。又 Fe 1g に対しても同様実験を試みたが殆んど同じ傾向を示した。然しこの場合は As 1% に相當するので試料採取量を適宜に加減することによつて充分定量可能であり、實際鐵鋼中の As 含量が 0.5% 以上に及ぶ事は稀である。

### iii 他種イオンの影響

NaOH 分離法により As<sup>V</sup> と共に濾液中へ移行し本定量を妨害すると思われる元素 (Mo, V, Cr 等) に就て調べた。

#### A) Mo

Fe, As, Mo の合成試料を調製し、Mo 1.05% 迄實驗したが何等影響がなかつた。

#### B) Cr

實際に試料溶液中には Cr<sup>III</sup> として存在するも Mn 含量が多くなると Cr の一部が Cr<sup>VI</sup> となつて濾液中へ移行する恐れがあるので一應實驗を試みた結果は、Cr 2% 以上になると却つて低値を示す傾向があり、As の一部が Cr(OH)<sub>3</sub> の沈澱に吸着され易い爲ではないかと思考される。

#### C) V

V は KI によつて完全に V<sup>IV</sup> に還元され同時に I<sub>2</sub> を遊離し著しく本法を妨害する。Fe 共存の場合は NaOH 分離により一部 Fe(OH)<sub>3</sub> に吸着され濾液へ移行する V 量を減ずるも、この儘定量出来ないで、豫め V を分離するか或は V<sup>IV</sup> に還元しておく必要がある。然るに周知の如く酒石酸、クエン酸及び蓚酸は V のみを還元し As<sup>V</sup> には作用を及ぼさない特性を有している。これ等還元剤を用いて實驗を試みた。即ち、NaOH にて Fe より分離し、その一定量を三角フラスコに移し HCl(conc.) 5c.c. 及び還元剤約 2g を加え約 1 分煮沸

したる後冷却して、HCl(conc.) 50c.c. を加え再び冷却し以下 KBrO<sub>3</sub>-KI 法によつて As を定量し第 2 表の如き結果を得た。

第 2 表 V を還元したる場合の砒素定量結果

理論値 As (%)	Fe g	V %	還 元 剤			實測値 As (%)
			酒石酸	クエン酸	蓚酸	
0.02	2	1.0	2	—	—	0.023
			—	2	—	0.023
			—	—	2	0.023
0.05	"	"	2	—	—	0.053
			—	—	2	0.053
			—	2	2	0.045
0.10	"	"	2	—	—	0.105
			—	2	—	0.105
			—	—	2	0.098
0.30	"	"	2	—	—	0.300
			—	2	—	0.300
			—	—	2	0.300
0.50	"	"	—	2	—	0.488
0.70	"	"	—	2	—	0.683

D) 鹽類 (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> 等に就て調べたが何等影響がなかつた。

## III. 鐵鋼中の砒素迅速定量法

以上行つた基礎實驗により鐵鋼中の砒素迅速定量法を次の如く定めた。

### (1) 分析方法

#### i) 要 旨

試料を混酸に溶解し KMnO<sub>4</sub> にて As<sup>III</sup> 及び化合炭素を酸化し過剰の KMnO<sub>4</sub> 及び生成した MnO<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> にて還元し、煮沸して過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を分解する。

NaOH にて多量の Fe より As<sup>V</sup> を分離し HCl 酸性となし KBrO<sub>3</sub>-KI 法によつて As<sup>V</sup>-As<sup>III</sup> に還元し遊離した I<sub>2</sub> を規定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液溶にて滴定する。

#### ii) 分析操作

試料 2g を 200c.c. ビーカーに秤取し混酸 (H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: HNO<sub>3</sub>2: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1)30c.c. を加えて分解したる後直ちに飽和 KMnO<sub>4</sub> 溶液を滴瓶を用いて滴加し約 1 分煮沸して生じた MnO<sub>2</sub> を 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で還元し過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は約 1 分煮沸して分解する。これに 20% NaOH 溶液約 20 c.c. を加えて酸を略々中和したる後豫め 20% NaOH 溶液約 100c.c. を入れて沸騰しつつある 500c.c. ビーカー中へ攪拌棒を用いて良く攪拌しながら徐々に注加する。

直ちに冷水にて常溫迄冷却して 200c.c. メスフラスコに移し標線迄稀釋し乾燥濾紙にて濾過する。ピペットを用いて濾液の 50c.c. を 500c.c. 三角フラスコに分取し、濃 HCl 50c.c. を加えて冷却する。これに N/50 KBrO<sub>3</sub> 1c.c. 及び 20%KI 溶液 10c.c. を加えて軽く振盪して約 1 分後に水 100c.c. を加えて稀釋し直ちに N/50 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液にて滴定し I<sub>2</sub> による黄色の消失する點を以つて終點となし次式により As 量を算出する。

$$\frac{\{N/50Na_2S_2O_3(c.c.) - \text{Blank}(c.c.)\} \times 0.075}{\text{試料}(g)} \text{As \%}$$

備考 1) As 0.5% 以上に及ぶ試料に在りては試料採取量を 1g とするのが適當である。

2) V 共存の場合は次の如く操作する。NaOH 溶液にて多量の Fe を分離したる濾液の 50c.c. を 500c.c. 三角フラスコに分取し濃 HCl 5c.c. 及びクエン酸(酒石酸) 2~3g を加え約 1 分煮沸して VV—VIV に還元し直ちに濃 HCl 50c.c. を加えて冷却し以下同様に操作し As 含量を求める。

3) 試料溶解には本文の混酸が最も適當である。尙 KMnO<sub>4</sub> 酸化は是非行ふべきで、この操作を省略する時は As<sup>III</sup> の儘存在し甚しい低値を興える。その原因は As<sup>III</sup> の状態に於ては殆んど Fe(OH)<sub>3</sub> に吸着され濾液へ移行しない爲であり、若し一部移行したとしても I<sub>2</sub> を遊離せしめないからである。

4) N/50 KBrO<sub>3</sub> 溶液は正確を要せず大略濃度で良い。定量操作と同様に處理し空試験値として後で差引く様にする。

5) 滴定に際し指示薬として澱粉溶液を使用せば終點は一層明瞭である。

(2) 本定量法の正確度

本法によつて得た値と標準分析法、即ち蒸溜法によつて得たる値とを比較した結果は第 3 表に示す如く迅速法としては充分満足すべき成績が得られた。

第 3 表 蒸溜法との比較結果  
空試験値, N/50Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sol., 1.45c.c.

試料	試料採取量 (g)	蒸溜法 As %	本法による定量値		誤差 As %
			N/50 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol., c.c.	As %	
炭素鋼	2	0.030	1.70	0.038	+0.008
		0.075	2.00	0.083	+0.008
		0.139	2.35	0.135	-0.004
		0.180	2.70	0.188	+0.008
		0.233	3.05	0.240	+0.007
		0.593	5.25	0.570	-0.023
	1	0.668	3.75	0.690	+0.022

鑄鐵	2	0.077	2.20	0.113	+0.016
		0.203	2.95	0.225	+0.022
		0.308	3.45	0.300	-0.008
		0.608	5.35	0.585	-0.023
鐵	1	0.608	3.40	0.585	-0.023
輪西銑(含V)	2	0.300	3.35	0.285	-0.015
		0.308	3.65	0.330	+0.022
		0.318	3.65	0.330	+0.012
		0.330	3.65	0.330	±0

(3) 分析所要時間

本定量に要する分析所要時間は大略第 4 表に示す如くである。

第 4 表 分析所要時間

分析操作	所要時間(分)
試料秤量 酸 化、還 元 苛性ソーダ分離及び試薬の添加 滴 計 定 算	1
	3~5
	4~5
	15~20
	1
計	25~33

IV 總 括

苛性ソーダ分解法による鐵鋼中の砒素迅速定量法に就て行つた實驗の結果を要約すれば次の如くである。

(1) 苛性ソーダによる砒素の分離は Fe 2g に對し As 10mg 即ち約 0.5% 迄は正確に定量出来る。それ以上になると分離稍不完全となる傾向がある。

(2) Cr 2% 以上になると稍低値となる傾向がありその原因は Cr(OH)<sub>3</sub> 沈澱中へ吸着され易い爲と思考される。

(3) Mo は影響を及ぼさない。

(4) V は本法を著しく妨害するを以つて豫めクエン酸或は酒石酸によつて VIV に還元しておく必要がある。

(5) KI のみによる還元法は空試験値一定せざる爲 KBrO<sub>3</sub> を併用する事によつて甚だ好成績が得られた。

(6) KMnO<sub>4</sub> 酸化を施す事によつて As<sup>III</sup>—As<sup>V</sup> 反應を完全にし且つ化合炭素による黄色を消滅せしめ滴定終點を明瞭ならしめると共に As<sup>V</sup> の分離を完全に有利がある。

(7) 本定量法の確立により大略 30 分で定量可能となつた。

終りに本研究の發表を許可せられたる日本製鋼所に敬意を表すると共に、御懇篤なる御指導を賜つた常務取締役

役兼室蘭製作所長小林佐三郎博士並に當課長前川靜彌博士に厚く御禮申上げる。(昭和 26 年 2 月寄稿)

## ダクチル鑄鐵中の Mg 定量法

(昭和 25 年 9 月本會講演大會にて講演)

海老原 三代重\* 前 川 靜 彌\*

### DETERMINATION OF Mg IN DUCTILE CAST IRON

*Miyoshige Ebihara and Shizuya Maekawa.*

Synopsis: Chemical analytical method (Phosphate gravimetric method or Oxine volumetric method) of Mg in ductile cast iron was planned and experimented by using the Mg standard solution, and compared with spectrographic determinations. Outline of the experiment is as follows:—

(1) Sample is dissolved in HCl+HNO<sub>3</sub>, evaporated and baked. After cooling, it is dissolved by HCl, and then silica, graphite, etc., are separated by filtration.

(2) The filtrate is transferred to a separating funnel, and most of the iron is separated by ether treatment.

(3) Extractive acid layer solution is neutralized by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and the Fe, Al, etc. remained are precipitated by addition of NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>. The solution is heated to boil and the precipitates are separated by filtration.

(4) Mn is separated by addition of Br water, and then Ca is separated by the (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reagent.

(5) Gravimetric method: From the filtrate, Mg is usually determined as the pyrophosphate.

Volumetric method: From the filtrate, (if Cu is present, it is separated by H<sub>2</sub>S gas) Mg is precipitated by oxine alcohol solution, then dissolved by HCl, and titrated with the N/25KBrO<sub>3</sub>—N/25Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard solution.

### I. 緒 言

球状黒鉛組織を有する新しい鑄鐵として、最近特に注目を浴びているダクチル鑄鐵は、熔銑に Mg (或いは Ce) 金屬の添加處理に依つて得られるもので、當然鐵中に歩留る Mg 量はその性質機構上に密接なる因子を持つことが豫測される。然るに我が國に於てはこの Mg 歩留量を正確に知るための定量法に關してはあまり深く検討されていない様で、又米國に於ては分光分析法の利用が進歩している爲か、専ら分光分析に依つてのみその「データ」が示されている現状である。一方濕式化學處理方も二、三見受けられるが、再現性に乏しく、特にこの點實際に正確な値を得る様な化學定量法の必要性を感じ、こゝに大體妥當と思われる分析方法(燐酸鹽重量法、オキシソ容量法)を立案し、種々檢索實驗を行い更に分光分析に依つて定量した結果をも比較参照して再現

性のあることを認めたので、茲にこの兩者の化學定量法並びに實驗經過に就いて概述する。

### II. 分析方法

#### (1) 要 旨

細削試料を HCl と HNO<sub>3</sub> で處理して乾涸後再び HCl を加えて珪酸、黒鉛、等を濾別する。濾液を濃縮して分液濾斗に移し、「エーテル」處理を行つて大部分の Fe を除去し、抽出した酸液から鹽基性醋酸法に依つて殘餘の Fe、其他を完全に分離し、更に Mn は Br 水で、Ca は燐酸安母で夫々沈澱除去した後、重量法は慣例の方法で燐酸鹽試薬で Mg を沈澱せしめ灼熱秤量する。又容量法は(若し Cu を含有する分は、Ca 分離後の濾液を硝酸々性として蒸發乾涸し、後鹽酸々性とし、H<sub>2</sub>S gas を通

\* 日本製鋼所室蘭製作所研究部