

NaOH 溶液で処理し、AlN のみを溶解する事によつて正值を得、且つこれらの試料に対しては必ず NaOH 溶液処理が必要である。

### (89) V 鋼中の Cu の定量法に就て

(Copper Determination in Vanadium Steel)

住友金屬工業製鋼所技術部研究課

○川村弘一・菅野昭一

#### I. 緒 言

現在の J. E. S. 法に於ける鉄鋼中の Cu の定量法では試料の溶解に塩酸溶解を行つているが、塩酸溶解は稀硫酸溶解に較べて溶解速度が遅く製鋼法及び鋼種によつて著しく溶解速度が異なる欠点があるので当所に於いては早くから稀硫酸溶解を採用している。又現在行われている J. I. S. 法の制定に當つても硫酸溶解の採用が可能性大となりつゝある。この時 V 含有鋼に就いては問題がある。即ち、V 含有鋼を硫酸溶解すると V の炭化物は Cu と共に不溶残渣として相当量残つて来る。これが最後の比色、及び滴定に大きな影響を来たし僅か 1mg の残量によつても比色の場合はアンモニア発色時白濁し (No. 3 濾紙にては除去不可能) 又滴定の場合は滴定値が不安定で終点も見難く Cu の定量は不能となるので従来は V 含有鋼は総て塩酸溶解による様にして来た。併し常に未知試料を対象とする工場分析に於いては分析前に V 含有鋼を撲別する事は不可能で僅かに分析操作中 Cu、その他の酸化物を硝酸及び硫酸により溶解処理する場合に現われる V 混在特有の黄色の着色を坩堝内に認めて初めて V 含有鋼なる事を知り再び改めて分析を行う非能率的な手段のみ繰返されてきてこの事は早急に解決されねばならない問題の一つであつた。そこで種々検討を重ね本実験に於いて V の影響の実体を知ると同時にこの影響を未然に防止し得る方法を確立したので以下これに就いて述べる。

#### II. 實 験 方 法

定量操作は J. E. S. 法に準拠し行つたが試料の溶解は硫酸 (1:3) 20cc 及び温水約 50cc を使用し比色の場合はウケナ比色法を行つた。

#### III. 實 験 並 び に 考 察

(1) 硫酸溶解の場合の残渣上に混入する V 量の検出を行つた。その結果を第 1 表に示した。

第 1 表

實驗	試料	V 含有量 (%)	濾液中の V 含有量 (%)	残渣中の V 含有量 (%)
1	V 鋼	0.02	0.14	0.06
2	"	"	0.15	0.05

上表に見る如く硫酸溶解の場合は明らかに相当量の V の不溶残渣のある事を知つた。これが Cu の定量に際し比色の場合アンモニア発色時白濁し滴定 (ヨードメトリ) の場合は終点見難く滴定値は不定となるこの原因の検討とその弊害の未然防止手段の確立を図る為次の実験を行つた。

(2) V の影響機構の検討及びその弊害の除去に就いて、先づ基礎実験として標準液のみに就き實際定量操作の各条件の一つ一つに就いての影響の動きに就いて検討した。その結果を第 2 表に纏めた。表中実験 1, 2 の結果は V 標準液及び Cu 標準液の一定量に就いてそのまま過剰のアンモニア (1:1) 10cc を添加し比色及び滴定 (ヨードメトリ) を行つて V の影響を見た結果である。実験 3, 4 の結果は実験 1, 2 と同様に V と Cu の標準液の一定量を採取しこれに實際定量操作の如く硝酸 (1:1) 3cc 及び硫酸 (conc) 1~2 滴を添加し同様にアンモニアを添加し比色及び滴定を行つて V の影響を見た。実験 5, 6 の結果は実験 3, 4 と同様に硝酸及び硫酸添加後白煙発生迄加熱濃縮したものに就いてアンモニアを添加し比色及び滴定を行つた結果である。実験 7, 8 の結果は實際試料の炭素鋼を實際定量操作に従つて処理したもので唯 V 標準液の一定量を沈澱灰化の後に加えたものでその結果を示した。実験 9, 10 は実験 7, 8 と同様に処理し酸化物の溶解に硝酸のみを使用 [硝酸 (1:3) 3cc を加え約 2 分加熱] し硫酸を用いなかつた場合の結果である。

上表に見る如く実験 1~6 迄は全然問題なく炭素鋼を処理せるものに就いて V 標準液を加えた場合始めてその影響を認めた。これを考察するに先づ種々の形の V の酸化物の中で過剰アンモニア存在のもとで白濁するものは文献<sup>2)</sup>にもある如く  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_6$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の形に就いて始めて現われるもので即ち、 $\text{V}^{+5}$  は  $\text{V}^{+4}$  に還元された場合に起り得る事が考えられる。この事より実験 7, 8 の場合の条件は  $\text{V}^{+5}$  を  $\text{V}^{+4}$  になす何等かつ原因があると思われる。この操作中  $\text{V}_2\text{O}_5$  を還元出来る因子は恐らく  $\text{SO}_2$  で即ち、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{V}_2\text{O}_4$  となりこれを強いて考えるならば炭素鋼より分離したる Cu, Fe, etc. の酸化物を硝酸、硫酸に加熱溶解

第 2 表

實驗	V標準液添加量		Cu標準液添加量		比色法による Cuの添加量	滴定による Cuの検出量	實 験 條 件
1 2	5cc "	1.3mg "	10cc "	6.3mg "	6.3mg "	6.3mg "	標準液のみに直ちに NH <sub>4</sub> OH を添加した
3 4	" "	" "	" "	" "	" "	" "	標準溶液+HNO <sub>3</sub> +HS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> に NH <sub>4</sub> OH 添加
5 6	" "	" "	" "	" "	" "	" "	標準溶液+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →加熱濃縮白煙發生→NH <sub>4</sub> OH 添加
7 8	" "	" "	炭素鋼中の Cu 0.22%		白濁比色困難 "	滴定値不定 "	炭素鋼を處理その Cu 酸化物に V 標準液+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加→加熱濃縮白煙發生→NH <sub>4</sub> OH 添加
9 10	" "	" "	" "	" "	0.22% "	0.22% "	同上操作 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加せず HNO <sub>3</sub> のみに溶解し NH <sub>4</sub> OH 添加)

濃縮する場合に SO<sub>2</sub> の発生があるものと考えられるがこれを確証する実験は現在行っていないので推定のみで止めた。そこでこの考えにもとづいて酸化物の処理に全然硫酸を使用せず HNO<sub>3</sub> のみで行った処実験 9, 10 の結果に見る如く比色法は勿論、滴定に関しても V の影響を未然に防止し得る事が出来て何等問題なく V 鋼中の Cu の定量は可能となつて来た。そこで問題となるのは酸化物の溶解に硝酸のみを使用する是非であるがこれに関しては二、三の報告もあり、それによればヨードメトリーに対して全然問題ないとされたもの<sup>2)</sup>又は少し定量値はばらつくが実際問題として殆んど影響はない<sup>1)</sup>と報告されたもの等があるが、本実験に於いてもウケナ比色に対しても又滴定に対しても全然問題のない事を認めた。

(2) 定量実験

V 含有鋼の種々なるものに就いて検討すべきであつたが適当な種類のもので得られなかつたので V 鋼は一種類とし後は炭素鋼に就いて酸化物の処理前に適宜 V 標準液を添加し定量を行つた処酸化物の分解に硝酸のみを使用する事により V の影響は未然に防止され良好な定量結果を得た。

IV. 確立した定量操作

試料 3g を硫酸 (1:3) 20cc 及び温水 50cc に加熱溶解し更に温水にて 300cc に稀釈し次亜硫酸ソーダ (50%) 約 10cc を加え約 10 分加熱沸騰してこれを濾過す。沈澱は温水にて充分洗滌したる後濾紙と共に磁製坩堝に移し乾燥したる後 700°C 以下に於いて灼熱灰化し酸化銅となす。これに硝酸 (1:1) 3cc を加えて約 2 分加熱し酸化物を溶解す。これにアンモニア水 (1:) 10cc を加えてこれを濾過しアンモニア水 (1:10) にて充分洗

滌し以下比色の場合は直ちにデュボスク或いはウケナ比色を行う。滴定の場合は醋酸を滴加し弱酸性となし以下常法の如くヨードメトリーによる。

V. 結 論

以上の実験を実施し V 鋼中の Cu の定量も炭素鋼の定量と同様操作により処理可能となつた。即ち従来は試料を硫酸溶解する場合は V の炭化物は Cu と共に不溶残渣として相当量残つて来るのでこれが Cu の比色 (アンモニア発色) 及び滴定 (ヨードメトリー) の場合白濁及び滴定値不定となり、そのままでは定量不可能となるので定量操作中認められた V 鋼の場合はその都度再分析を行わねばならなかつたが、本実験の結果酸化物 (Cu を硫化物として分離し灼熱したもの) を硝酸のみに溶解し硫酸を使用せずに処理した場合に全然 V の影響のない事を基礎的に実験し合理的な定量操作を確立した。

引用文献

- 1) 細田・佐藤: 住友製鋼所研究報告 1977.
- 2) J. W. Mellor: Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. IX 746.
- 3) 東京鋼材: J. I. S. 提出資料 (特殊鋼).
- 4) 前川靜彌: J. I. S. 提出資料 (特殊鋼).