

日本學術振興會第19小委員会、鐵鋼迅速分析法

鐵および鋼中のマンガン定量方法 (第4法)

(過硫酸アンモニウム酸化—蔞酸ナトリウム滴定法)

(昭和28年12月8日決定)

1. 要 旨

試料を混酸で分解しリン酸および触媒として硝酸銀を加えたのち、過硫酸アンモニウムを加えて煮沸し、マンガンを通マンガン酸に酸化し、蔞酸ナトリウム標準液で滴定する。

2. 操 作 (備考3,4)

試料(備考1)を500cc三角フラスコにはかり取り、混酸60cc(備考5,6,11)を加えて加熱分解し、なお暫時加熱を続けて酸化窒素ガスを駆除する(備考7)。リン酸5cc(備考2)硝酸銀溶液(1%)10ccおよび過硫酸アンモニウム2gを加え、熱水を加えて約200ccに希釈し、激しく煮沸する(備考8,9)。過硫酸アンモニウムの分解による小さい気泡が大きい気泡に変わつてからなお引続き2分間煮沸してマンガンを通マンガン酸に酸化するとともに過剰の過硫酸アンモニウムを分解する(備考10)。注意してこれに冷水50ccおよび硫酸マンガン溶液(1%)(備考12)2ccを加え、ただちに蔞酸ナトリウム標準液(備考13)で滴定し次式によつてマンガン量を算出する。

$$\text{マンガン}(\%) = \frac{\text{蔞酸ナトリウム標準液使用量}(\text{cc}) \times 0.100}{\text{試料}(\text{g})}$$

備 考

- 試料はマンガン含有量に応じ次表の標準に従つてはかり取る。
- 試料を2gはかり取つた場合はリン酸添加量は10ccにする。
- 特に迅速を要する時は次のように操作してもよい。
試料を酸で分解し、リン酸、硝酸銀および熱水を加え液量を約200ccにする。過硫酸アンモニウムを加え加熱して煮沸するに至らせ、引続き約2分間煮沸してマンガンを通マンガン酸に酸化する。冷却して約75°とし、塩化ナトリウム溶液(0.4%)10ccおよび硫酸マンガン溶液(1%)10ccを加えたのち蔞酸ナトリウム標準液で滴定する。
- 銑鉄中のマンガン定量は次のように操作する。試料を混酸で分解したのち過硫酸アンモニウム1gを加えて2分間煮沸し、水30ccを加えて希釈後過硫酸(1+100)で洗浄する。ロ液および洗液を本文に準じて処理しマンガン量を定量する。
- クロムを含有し混酸で分解し難い試料の場合は硫酸(1+3)20ccを加えて加熱分解し、硝酸(1+1)4ccを加えて酸化したのち酸化窒素ガスを駆除する。以下本文に準じて処理しマンガン量を定量する。
混酸および硫酸(1+3)で分解し難い試料は王水20ccを用いて分解し、硫酸(1+1)10ccおよびリン酸5ccを加える。加熱蒸発して硫酸白煙が発生するに至らせて塩酸を完全に除去したのち水50ccを加え加熱して塩類を溶解し硝酸銀溶液(1%)10ccおよび過硫酸アンモニウム2gを加え以下本文に準じて操作しマンガン量を定量する。
- タングステンが多量に含む試料の場合は試料を硫酸(1+4)30cc、リン酸5ccを加えて加熱分解し、硝酸(1+1)10ccを加えて酸化し加熱蒸発して硫酸白煙が発生するに至らせる。次に水100ccを加え加熱して塩類を溶解し硝酸銀溶液(1%)10ccおよび過硫酸アンモニウム2gを加え以下本文に準じて操作しマンガン量を定量する。
- 多量のコバルト、ニッケル或はクロムを含む試料で終点の判定が困難と思われる場合には試料0.5~1gを酸で分解したのち、次のように硫酸ニッケル或は硝酸コバルト溶液を加えて補色し、以下本文に準じて操作する。
 - コバルトを含有する場合にはコバルト含有量に応じて硫酸ニッケル溶液(1cc中にニッケル0.010gを含有)を加えて紅色を消失させる。そのコバルトに対するニッケルの重量割合は1:4でよい。
 - クロムを含む場合にはクロム含有量に応じて硫酸ニッケル溶液を加え、酸化後に生成する重クロム酸の橙赤色を補色する。そのクロムに対するニッケルの重量割合は1:6~1:10でよい。
 - ニッケルを含む場合にはニッケル含有量に応じて硝酸コバルト溶液(1cc中にコバルト0.010gを含有)を加えて補色する。そのニッケルに対するコバルトの重量割合は4:1でよい。
- クロム、バナジウムを多量に含有する試料で過硫酸アンモニウム2gを加えて、酸化しても過マンガン酸の色を認めない場合は煮沸しながら更に過硫酸アンモニウム1~2gを加えて酸化したのち更に2gを追加し、7分間煮沸して完全にマンガンを酸化すると共に過剰の過硫酸アンモニウムを分解する。このように操作してもなお過マンガン酸の色を認めない時は更にこの操作を繰返す。
- タングステン、バナジウムおよびモリブデンは共存しても本法には支障をおよぼさない。
- 煮沸のための加熱温度は500cc三角フラスコに水200ccを入れたものをアスベスト付金網上で加熱し約3分間で煮沸し始める程度が適当である。この程度の加熱温度で操作するならば全煮沸時間は7~8分間でよい。
- 混酸の調製: 硫酸85ccを適量の水で希釈し、冷却後硝酸40ccを混じ水で1Lに希釈する。

マンガン含有量 (%)	はかり取る量 (g)
0.3 未満	2
0.3~1.5	1
1.5~2.0	0.5
2.0~5.0	0.25

12. 硫酸マンガン溶液の調製：硫酸マンガン ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 10g を水 500cc に溶解し，硫酸 (1+1) 50cc を加え，冷却後 N/10 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し，最後の 1 滴で約 1 分間紅色を保つに至らせてから水で 1l に希釈する。

13. 蔞酸ナトリウム標準液の調製：最純蔞酸ナトリウム 6.100g を正確にはかり取つて少量の水に溶解し，硫酸 (1+1) 50cc を加えたのち水で正確に 1l に希釈する。本標準液 1cc は 1.00mg のマンガンに相当する。

14. 本分析操作の所要時間は大略次表のようである。

操 作	所 要 時 間 (分)	
	本文による方法	備考 3 による方法
試料はかり取り	1	1
分 解	4	4
酸 化, 煮 沸	7	3
滴 定, 計 算	1	1
計	13	9

文 献

(名大・平野四蔵氏寄稿)

1. 19委—2802 小平委員，八幡製鐵株式會社 (永岡)
2. 19委—2960 菊池委員，日本鋼管株式會社 (加藤)
3. 19委—2961 小平委員，八幡製鐵株式會社 (永岡，山崎)
4. 19委—2962 小平委員，八幡製鐵株式會社 (永岡，山崎)
5. 19委—2963 菊池委員，日本鋼管株式會社 (高野，橋本，加藤)
6. 19委—2964 志村委員，三菱鋼材株式會社 (關口)
7. 19委—2965 後藤委員，東北大學金屬材料研究所 (柿田，並木)
8. 19委—2966 新理研工業株式會社 (中山)
9. 19委—2967 住友機械工業株式會社 (橋)
10. 19委—3091 遠藤委員，八幡製鐵株式會社
11. 19委—3092 志村委員，三菱鋼材株式會社 (關口)
12. 19委—3093 森 委員，住友金屬工業株式會社 (細田，東出)
13. 19委—3094 錦織委員，大同製鋼株式會社 (足立)
14. 19委—3095 遠藤委員，八幡製鐵株式會社 (永岡，山崎)
15. 19委—3096 遠藤委員，八幡製鐵株式會社
16. 19委—3097 大平委員，東芝製鋼株式會社 (高澤)
17. 19委—3098 遠藤委員，八幡製鐵株式會社 (永岡，山崎)
18. 19委—3207 平野委員，名古屋大學

鐵鋼技術共同研究の發足

本会研究部会は，大正 15 年發足以來，製銑，製鋼，鋼材を初め數多の専門部会に分れ，真摯な研究を続けて来たが，殊に昭和 23 年以後，通産省重工業局及び日本鉄鋼連盟との連繋により，一層研究の歩を進め，日本鉄鋼業の復興，能率の増進，品質向上，設備合理化などの，終戦後におけるわが国鉄鋼技術の向上と進展に寄与し，その成果は関係方面から認められているところであるが，此の度三者の間で協議を重ねた結果，本研究の実体を一層鮮明にすると共に，三者の連絡を一段と緊密にする為め，従来の本会研究部会に代つて，新に上記三者を以て「鉄鋼技術共同研究会」を設け，活動を新にして鉄鋼技術研究の強化の促進を図ることとしたが，同研究会は愈々 10 月 1 日より發足することになった。