

(71) 濾光板光電光度計による鐵鋼中の Al, Ni, Mo, Ti, W, Co, B 迅速定量法

I. 緒言

(Rapid Determination of Al, Ni, Mo, Ti, W, Co, and B in Iron and Steel Using a Photo-electric Filter Photometer)

Ohiko Kamimori, Lecturer, et alii.

八幡製鉄 K. K. 八幡製鉄所

理博 池上卓穂・末松 一雄

○神森大彦・向江協公雄

近時品質管理の徹底，新品種鋼材の相次ぐ生産開始，鋼材の品質向上のための試験研究の強化に伴い，鐵鋼中の微量成分の工業分析が必要となつたので，光電光度計により鐵鋼中の20種の微量成分を0.001%まで正確に定量できるように研究を行つた。そのうちCu, Mn, Si, Cr, Vの定量法は既に発表したもので，今回は引続きAl, Ni, Mo, Ti, W, Co, B 定量法を発表する。

第 1 表

元素	定量法要旨	改良した要點	共存元素の影響	主なる参考文献
Al	磁氣水銀陰極電解法により鐵を分離したのちアルミニオンを加えて生ずる赤桃色を比色する。	1. 磁氣水銀陰極電解法を用いて迅速に鐵を分離する方法を初めてアルミニオン法に應用し迅速化した。 2. 電解法における共存元素の影響を詳細にしらべた。	Ti 0.1mg, V 0.1mg, Mg 5mg, Ca 5mg, P 3mg, Si 3mg まで影響なし。他は影響なし。	(1) H. Craft, G. R. Makepeace: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17 (1945) 206. (2) L. Silverman: Iron Age, 163 (1948) 88.
Ni	過酸素酸で処理分解クエン酸共存でアンモニア水を加えヨウ素でニッケルを酸化後，ジメチルグリオキシムを加えて生ずる橙赤色を比色する。	1. ニッケル酸化剤として臭素とヨウ素を比較し，ヨウ素の方がMn, Crの影響が少ないことを認めた。 2. 鐵の沈澱を防ぐのに酒石酸を使うとニッケルが還元され褪色の原因となるが，クエン酸を使うことの難點がなくなつた。	Cu 0.5%, Mn 0.8% Co 0.3%, Cr 5% まで影響なし。	(2) 前出 (3) British Standard. 1211, Part 6 (1948). (4) 住友金屬，學振19委 20)4 (昭 24.10).
Mo	硫酸と過酸化水素で処理分解，硫酸，過酸素酸，チオシアン化ナトリウム，鹽化第一スズを加えて生ずるチオシアン化モリブデン錯鹽の橙赤色を比色する。	1. 褪色の原因を調べ，鹽酸共存によることがわかつたので，試料をH ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ で分解するように改めた。 2. この方法における共存元素の影響を詳細に調べた。	Cu 1%, Ni 2.5%, Cr 5%, Co 5%, V 0.5% まで影響なし。	(5) 學振鐵鋼迅速法，改 版 (昭 24) 53.
Ti	チタンをリン酸チタンとして分離後硫酸に溶解し過酸化水素を加えて生ずる黄色を比色する。	1. リン酸チタンとして分離後アマルガム還元容量法による方法を比色法に改めて微量分析に適するようにした。 2. ハイドロキノン法を追試験し水添加量を増せばよい結果が得られた。	Cr 0.9g, V 10mg, Mo 10mg まで影響なし。	(6) 住友金屬: 19 委 2504 (昭 27.2). (7) 住友金屬: 19 委 2992 (昭 28.7). (8) C. M. Johnson: Iron Age, 157 (1946) 66.
W	1. 濃硫酸酸性でハイドロキノンを加えて生ずる橙赤色を比色する。 2. 硫酸と鹽酸の共存においてチオシアン化カリウム，鹽化第一スズを加えて生ずる黄色を比色する。	1. ハイドロキノン法を追試験しハイドロキノン硫酸溶液を原報の10ccから25ccに増して定量範囲を擴げた。 2. チオシアン化法の静置時間を省いてよいことを確め，迅速化した。	1. Ti 0.01% まで影響なし。 2. Cu 0.5%, Mo 0.6%, V 0.4% まで影響なし。	(8) 前出 (9) H. Freund: Anal. Chem., 23 (1951) 781.
Co	1. アンモニア性において赤血鹽を加えて生ずる橙赤色を比色する。 2. 醋酸酸性においてニトロソR鹽と結合して生ずる赤色を比色。	1. 赤血鹽法を毎回空實驗を行う方法に改めて共存元素の影響を除き迅速化した。 2. ニトロソR鹽法の醋酸ナトリウム，硝酸添加量の不備を改め硫酸白煙發生處理を省いて迅速化した。	1. 共存元素の影響なし。 2. Cu 2.5%, Ni 8%, V 2.5%, Mo 5%, W 20%, Cr 2.5% まで影響なし。	(10) G. Bogatzki: Arch. Eisenhüttenw., 17 (1943) 125. (11) F. W. Haywood, A. A. R. Wood: J. Soc. Chem. Ind., 62 (1943) 331.
B	硼酸メチルとして，蒸溜分離したのちカーミンレッドを加えて生ずる赤紫色を比色する。	1. ホウ素分離後の發色操作を検討し最適操作條件を決定した。 2. 共存物質の影響をしらべた。	共存元素の影響なしただし試薬中の硝酸水分は誤差の原因となる。	東都製鋼: 19 委 2829 (昭 28.4).

II. 改良した主なる点

研究確立した各光電比色定量法の要旨、改良した要点、検討した共存元素の影響並びに参考にした主なる文献を表にまとめると第 1 表の如くである。

III. 定量操作各論

(1) Al: 試料 0.5g を硫酸 (1+9) 20cc, H_2O_2 (15%) 10cc で処理分解, 濾紙 No. 5 c で濾過, 温硫酸 (2+100) で洗浄. 残渣は灰化後 $K_2S_2O_7$ で熔融, 主液で抽出, 磁気水銀陰極電解法で鉄を分離, フェノールフタレインを指示薬として最後の 1 滴で微紅色を呈するまでアンモニア水 (1+1) で中和, 5 N 塩酸 4 cc を加え水にて 100cc にうすめる. 25cc を 100cc メスフラスコにとり, 緩衝溶液 5 cc, チオグリコール酸 (15%) 1 cc, アルミノン溶液 (0.2%) 2 cc, アラビヤゴム溶液 (5%) 2 cc を加え, 沸騰湯浴中に 10 分間浸したのち, 流水で冷し水で標線までうすめ 530 m μ で比色.

(2) Ni: 試料 0.5g を硝酸 (1+1) 5 cc, $HClO_4$ 15cc で処理分解, 白煙発生後, 塩類を溶解 250 cc に稀釈. 25cc を 100cc メスフラスコにとりクエン酸溶液 (50%) 10cc, アンモニア水 10cc を加え冷却後, N/10 I_2 2cc, ジメチルグリオキシム NaOH 溶液 (1%) 3 cc を加え水で標線までうすめ 530 m μ で比色.

(3) Mo: 試料 0.5g を硫酸 (1+5) 20cc, H_2O_2 (15%) 10cc で処理分解, $KMnO_4$ (1%) を滴加して炭化物を分解, H_2O_2 (3%) を滴加して二酸化マンガンを分解, 水にて正しく 100cc にうすめる. 10cc を 50cc メスフラスコにとり硫酸 (1+3) 15cc, $HClO_4$ (15%) 3 cc, NaCNS (10%) 5 cc を加え, $SnCl_2$ (10%) 5 cc を少量ずつ添加振盪し水にて標線までうすめ 10 分間静置してから 470 m μ で比色.

(4) Ti: 試料 1~5g を試料 1g につき塩酸 (1+1) 20cc で処理分解, Na_2SO_3 (10%) 10cc を加え, アンモニア水 (1+1) を滴加攪拌して僅かに水酸化鉄の沈澱を生ぜしめ氷醋酸 15cc を加え沈澱を溶解, 水にて液量を 150cc とし液温を 30~50°C に保つて Na_2HPO_4 (3%) 20cc を加え 5 分間よく攪拌する. 吸引濾過し醋酸 (1%) で約 10 回洗浄して鉄を除去し, 沈澱を濾紙と共に元のピーカに入れ硝酸 15cc, 過塩素酸 5 cc, 硫酸 10 cc を加え加熱蒸発硫酸白煙が発生し始めた後冷却, 水を加え H_2O_2 (3%) 5 cc を加え水にて正しく 100 cc にうすめ 430 m μ にて比色.

(5) W: 1. 試料 0.5g を混酸 (硫酸 3, リン酸 10, 水 12) 25cc で処理分解, 蒸発して硫酸白煙が出始めた

ら硝酸 3 cc を加え再び硫酸白煙を発生させ, 冷却後水 50cc, $SnCl_2$ (40%) 5 cc を加え正しく 100cc にうすめる. 2 cc を 50cc メスフラスコにとり, ハイドロキノソ硫酸溶液 (5%) 25cc を加え硫酸で標線までうすめ 500 m μ で比色.

2. 試料 0.5g を硫酸 (1+5) 30cc, リン酸 5 cc で処理分解, 蒸発して硫酸白煙発生後, 硝酸 3 cc を加え再び硫酸白煙を発生させ, 水 15~20cc で 100cc メスフラスコに移し硫酸 10cc, 塩酸 20 cc, 2 M—HCl 10 cc を加え沸騰湯浴中で 5 分間加熱し次に冷却後 KCNS (20%) 10cc を加え水にて標線までうすめ 430 m μ にて比色.

(6) Co: 1. 試料 0.5g を硫酸 (1+6) 20cc, リン酸 3 cc で処理分解, 硫酸白煙を発生させ硝酸 3 cc を加え再び硫酸白煙を発生させ水にて正しく 50cc にうすめる. 2 cc の 50cc メスフラスコにアンモニア性クエン酸アンモニウム溶液 25cc づつをとり上の溶液 10cc ずつを加え, 一方のみに赤血塩溶液 (1%) 2 cc を加え, 両方のフラスコに水を加えて標線までうすめ 530 m μ で比色, 両者の差から Co 量を決定する.

2. 試料 0.2g を混酸 (硝酸 1, 硫酸 3, リン酸 3, 水 17) 10cc で処理分解, $KMnO_4$ (0.5%) を滴加して炭化物を分解, H_2O_2 (3%) で $KMnO_4$ を分解, 温湯 20cc を加え煮沸しつつ醋酸ナトリウム溶液 (50%) 35cc, ニトロソ R 塩溶液 (0.2%) 10cc を加えて攪拌し, 硝酸 10cc を加え 1 分煮沸後冷却, 正しく 100cc にうすめ 530 m μ にて比色.

(7) B: 試料 0.5g を硫酸 (1+3) 20cc, H_2O_2 (30%) 3 cc で処理分解, 蒸溜装置に移しメチルアルコール 30cc を加え空気を送りながら蒸溜, ホウ酸メチルは N/10 NaOH 5 cc に吸収, 白金皿に移し蒸発, 液量が 5 cc 以下となれば白金るつぽに移し硫酸 (1+1) 4 cc, H_2O_2 (30%) 0.5cc を加え 200 \pm 10°C で加熱, 硫酸白煙を 8 分発生させ栓をして水冷, カーマンレッド硫酸溶液 (0.05%) 1.5cc を加え栓をして 70 \pm 5°C の温浴に浸し 10 分加熱後 10 分水冷, 硫酸 15cc を加え 570 m μ で比色.

IV. 結 論

以上の方法は昭和 25 年 4 月以降技術研究所, 管理部, 製鋼部, 工作部, 製鉄部において順次実用を開始し最近では合計毎月平均 600 定量を超えている.