

### (113) 鉄鋼中 Cu, Ni, Cr, Mo の比色 分析方法に就いて

(関連的迅速方法の検討)

On the Colorimetric Estimation of Cu,  
Ni, Cr, and Mo in Iron and Steel

(Study on the "Connective Rapid Method")

Hiroshi, Narikawa

大阪製鋼株式会社 成川 広

#### I. 緒 言

JIS 法が制定されて特に光度計使用による比色定量の方法が広く採用される様になった。この JIS 法では Cu, Ni, Cr, Mo について、その吸光光度法として何れも別個に試料を採取し、更に別個の溶解用混酸で試料の溶解をなし夫々の比色定量を行っている。勿論これによつて十分に精確な分析結果値が得られるものである。しかし更に簡易に合理的に、即ち 1 回の試料採取によつてできる試料溶液から、これを分液採取する事により直ちに夫々の元素の発色反応に使用して分析値を求めるならば、工場における実際作業の面で一層適宜の方法として応用できるものとなる。

よつてこれ等を目的として、Ni 比色法の際の溶解酸 HClO<sub>4</sub>・HNO<sub>3</sub> による試料の溶解液を用いて逐次 Cu, Cr, Mo の吸光光度定量を行う方法を検討した。その結果 JIS 法と比較して満足すべき分析値を得、日常の迅速分析方法として可成り良好な成績を取める事ができる様になった。その実験検討の結果を報告する。

#### II. 分 析 方 法

試料 0.2 g → 100 cc ビーカーに採取 → HClO<sub>4</sub> (60~70%) 10 cc · HNO<sub>3</sub> 3 cc → 加熱分解 → 白煙 · 酸化 (3~5 mn) → 放冷 → 水約 50 cc に溶解 → 100 cc メスフラスコに移し標線迄薄める → 試料溶液……

- Ni, 20 cc (0.04 gr) を分液採取 → JIS 法—G—1216 · 3 · 比色法に記載の操作による。
- Cu, 10 cc (0.02 g) を分液採取 → 発色操作 [クエン酸 · NH<sub>4</sub>OH · Dimethyl Glyoxime · NH<sub>4</sub>OH · Sodium Diethyl Dithio Carbamate · CCl<sub>4</sub>] → 測定
- Cr, 20 cc (0.04 g) を分液採取 → [稀釈 · Diphenyl Carbazid · HF] → 測定
- 或いは、試料溶液にて直接 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> による着色を測定
- Mo, 20 cc (0.04 g) を分液採取 → [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Na-CNS · SnCl<sub>2</sub>] → 測定

分析方法は以上の要旨の様に、分液後 Ni, Cu については JIS 法と同様に、Cr については KMnO<sub>4</sub> 等による酸化操作を行わず、なお参考のために Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> による検量を行えるものとし、また Mo については発色時 HClO<sub>4</sub> を別に添加する事なく、その他一般に概ね JIS 法に準拠して吸光光度法の操作を行った。この方法による夫々の検量曲線の 1 例を Fig. 1 に示す。なお発色溶液の吸光度 (呈色値) 測定には平間式光電光度計 II を使用した。

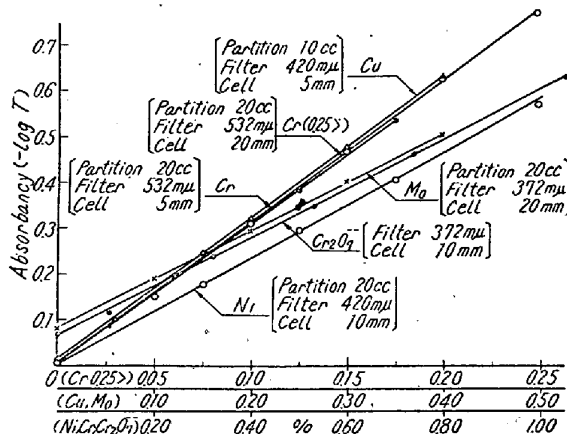


Fig. 1. Calibration curves of Ni, Cu, Cr, Mo.

#### III. 定量条件の検討及び考察

以上の様に検量曲線を作成する迄に吸光光度法による定量を合理的に行うために、JIS 法と比較して異つた操作に関して次の様な検討をなし諸条件を規定した。

(A) Ni: Ni については試料の分液採取量、その酸濃度共 JIS 法と比較してほぼ変りなく、従つて特に検討を要する事なく異状なく発色定量する事ができる。

(B) Cu: Cu については JIS—G 1219 に HClO<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub> 等の使用可能に関して解説されている如く、一部留意する事により JIS 法同様の定量ができる。即ち i) HClO<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub> による溶解および酸化で、第一鉄イオンの存在による障害は懸念する必要が認められない。ii) 発色時の溶液濃度は、クエン酸添加後 NH<sub>4</sub>OH 約 5 cc にて中和し更にその過剰 5 cc を添加するのが適当である。iii) CCl<sub>4</sub> に抽出された色調は、JIS 法による混酸の場合と全く同様の吸収波長曲線を示し、その質において変りないものである。iv) この色調は JIS 法同様安定である。v) Cu 含有量に依りこの呈色値も変りない。但し空試験値については十分に留意する必要がある。

(C) Cr: Cr の酸化操作等について HClO<sub>4</sub> による場合は JIS 法に比して幾分低い呈色値を示す。これは

Table 1

	Usual method	Rapid method			C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
Cu	0.17 0.20	0.18	0.17	0.17	0.20 0.53	0.30 0.27	0.55 0.70	0.015 0.011	0.006 0.012	0.17 0.20	0.08 0.07	
Ni	0.08 0.13 0.53 0.10	0.09	0.11	0.08	0.20 2.69 0.08 0.21	0.30 0.48 0.19 0.16	0.55 0.30 0.36 0.43	0.015 0.440 0.007 0.012	0.006 0.165 0.007 0.036	0.17 0.17	0.13 0.53	0.09 0.14
Mo	0.26	0.27	0.26	0.27	0.16	0.38	0.71	0.013	0.013	0.013	1.06	0.27

勿論  $\text{KMnO}_4$ ・尿素・ $\text{NaNO}_2$  等による完全な酸化操作を省略するので止むを得ない結果であるが、精度向上にはなお更に検討の余地がある。本法では一応次の諸条件で操作してほぼ実際に使用可能の検量曲線を求める事ができた。即ち i) 分液採取後、試薬添加前に 40~60 cc に稀めると再現性がよい。なお 20 cc の分取で 100 cc に稀めた時は 0.15 N になっている。ii) 発色後 1 mn 放置して HF を添加する。Diphenyl Carbazid 添加後直ちに HF 添加の時はやや低値を示す。iii) 4% HF 10 cc 添加も JIS 法同様必要である。5~15 cc の添加で呈色は安定であるが全く添加せぬ時は呈色値が低くかつ時間経過と共に甚しく褪色する。iv) 試料溶液を稀めて煮沸し  $\text{Cl}^-$  を除く操作は省略する。溶液を約 50 cc に稀め 3 mn 煮沸し冷後同様の発色操作を行つた結果は煮沸を行わぬ場合と比べて何ら良結果を認められなかつた。v) Cr 含有%の比較的低い場合 (0.20%以下) では Diphenyl Carbazid による発色測定が良好であるが、高い場合 (0.5~1%) では  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  の黄色を試料溶液のまま測定検量する事ができる。場合により適宜液槽の厚さを変更する等の処置を行うものとする。vi) 本法による Cr-Diphenyl Carbazid の色調も、JIS 法と全く同様の吸収波長曲線を示した。

(D) Mo : 0.5% Mo 以下の試料について検討した。i) 分液した溶液には  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$  15 cc を添加して酸濃度を調節した。ii) 呈色液の褪色防止のための  $\text{HClO}_4$  は別に添加の必要がない。20 cc の分液採取で  $\text{HClO}_4$  (15%) として約 8 cc 残存する。iii) この色調は 50 cc に稀めてから 10 mn の放置後測定する。約 7 mn ではほぼ安定した色調となり 30 mn 経過後も褪色が認められなかつた。iv) クロム鋼 (Cr 1%) の場合でも容易に溶解して逐次処理が簡便である。(JIS 法では磷酸を含む混酸白煙を繰返す必要がある) v) Mo-CNS の色調は JIS 法による場合と同様の吸収波長曲線を示した。

#### IV. 実際試料に就いて定量結果

Ni についてはほぼ JIS 法同様であるので省略し、Cu, Cr, Mo について実際試料を定量した。その結果 Cu, Mo にあつては JIS 法と同様の精度で定量可能で、Cr においてもやや精度が低い程度で応用できるものと認められる。なお特殊元素の相互の影響を検討する事と相俟つて一層精度の向上が望めるものである。

Table 1 に実際試料の定量結果の一部を示す。

#### V. 結 言

JIS 法に制定された Ni, Cu, Cr, Mo の吸光光度法を応用し、これに準拠して 1 回の試料採取でできる試料溶液から逐次分液採取する事により、夫々の比色分析を行うべく検討した。その結果 JIS 法による分析値と比較してほぼ変わりなく良好な成績を収める事ができた。

この処理で実際製鋼工場における迅速方法として、種々雑多に亘る屑鉄試料の成分判定の場合、或いは溶解中鋼浴試料の場合、更に炭素鋼において規格外成分の検量の場合等に一層簡便に量産化的試料処理が可能となり、品質管理、向上の面に有効に應用する事ができる。なお特殊鋼、特に W, V 等を含む試料等についてはまだ多くの検討の余地がある。これ等に関しては別に報告する予定である。

#### (114) 鉄鋼中微量炭素の精密定量法の研究

(Precise Determination of Small Amounts of Carbon in Iron and Steel)

Toyosuke Tanoue, et alius.

住友金属工業株式会社鋼管製造所

工〇田 上 豊 助

松 葉 宗 三

#### I. 緒 言

不銹鋼の製造に伴つて、鋼中の微量炭素を精密に定量