

に近い形のもので、 $M_{23}C_6$ は $Cr_{21}(Cr, Mo)_2C_6$ と同係のものと思像される。含 Ti 16-25-6 合金では $CrMoN_2$ を除く上記析出物および M_2Ti (Ni_2Ti および Fe_2Ti) の存在が考えられる。(昭和 32 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) H. F. Beattie & F. L. Snyder, Trans. A.S.M. vol. 45 (1953) 397
- 2) A. G. Allten, J. of Metals, Aug. (1954) 904

- 3) F. Kayser & M. C. Cohen, Metal Progress June (1952) 79
- 4) 小野, 小川: 鉄と鋼, vol. 38 (1952) 181
- 5) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, vol. 40 No. 9 (1954) 940
- 6) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, vol. 42 No. 12 (1956) 1132

鋼中のリンの迅速光度定量方法*

若 松 茂 雄**

RAPID PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

The procedures described were developed to provide a method for determination of the phosphorus in steel that is free from some of disadvantages in the conventional photometric method.

Dissolve a 0.1 gram sample in a 200 ml Erlenmyer flask with 3 ml of nitric acid (1 to 1) and 5 ml of perchloric acid (60%). Evaporate to fumes and then fume for approximately 2 minutes, cool, add 60 ml of water, and 0.5 gram of sodium sulfite, heat to boiling, and cool to 10 to 20°C. Precipitate the iron by the dropwise addition of ammonium hydroxide (1 to 1), and add 8 ml of sulfuric acid (1 to 5). Transfer to a 100 ml volumetric flask, add 5 ml of ammonium molybdate solution (5%). After 1 to 2 minutes, add 10 ml of sodium fluoride solution (5%) and 0.05 ml of stannous chloride solution (10%). Dilute to the mark and mix. Measure the transmittancy against water at 660m μ .

I. 緒 言

モリブデン青によるリン酸の比色定量(本報告では呈色の測定を肉眼によるものを比色定量とよび、機器によるものを光度定量とよぶこととする。)は古くから行われている¹⁾。また基礎的な研究は最近も報告²⁾されている。しかし鉄鋼中のリンの光度定量に利用されたのは比較的最近のことで、外国でも報告数はあまり多くない³⁾⁴⁾⁵⁾。本邦では従来リンバナドモリブデン酸アンモニウムによる比色定量法が一般に用いられ、学振法⁶⁾としてもこれが採用されていて、モリブデン青による光度定量法に関する報告は数が少ない⁷⁾。ただし最近 Hill の方法⁸⁾を改良した光度定量法⁹⁾が JIS 法として採用されることに内定しているが、この方法はヒ素の影響が顕著で、この妨害を除去するのに手数を要し、本報告の目的とする迅速法としては適当でない。

鋼中の微量のリンを定量するのに従来リンバナドモ

リブデン酸アンモニウム法では精度が十分でなく、モリブデン青法による迅速簡易な光度定量法の確立が望まれているにもかかわらず、前述のように本法に関する研究があまり活潑でないのは、呈色の条件がむずかしく、かつ呈色の安定性が悪いのに主なる原因があるように考えられる。

著者は先年従来モリブデン青による鋼中のリンの光度定量法を検討し、フッ化物を使用して呈色の再現性を改善し学振に報告⁹⁾したが、その後さらに実験を行ない、また著者の方法を追試された特殊製鋼(株)の報告¹⁰⁾をも参考として、一層本法の精度をたかめ、かつ適用範囲を拡げることができたので報告する。

II. 試薬および装置

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部

1. 試 薬

硝 酸 (1+1)	1 級
過塩素酸 (60%)	特級
塩 酸 (比重 1.18)	特級
無水亜硫酸ナトリウム	1 級
アンモニア水 (1+1)	1 級
硫 酸 (1+5)	特級
モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%)	特級
フツ化ナトリウム溶液 (5%)	1 級

塩化第一スズ溶液 (10%)：特級塩化第一スズ 10 g を塩酸 20 ml に溶解したあと水で 100 ml にうすめる。この溶液は少量の金属スズを加え保存する。

リン標準液：特級リン酸 3.0 ml を採り水を加えて 1 l とする。この標準液のリン含有量はリン酸マグネシウムアンモニウムによる重量法によつて決定する。使用にさいしては 20 倍にうすめて使用する。

2. 装 置

光電池式光電光度計を用い、口光板は主波長 660m μ 、液槽は 25 mm のものを使用した。

III. 分 析 操 作(備考1)

試料 0.1 g を三角フラスコ (200 ml) にはかり取り、硝酸 3 ml(備考2)および過塩素酸 5~10 ml(備考3)を加え熱板上 (300~400°C) で加熱分解し、ひきつづき加熱し過塩素酸の濃厚な白煙を発生するにいたらせ(備考4)硝酸を完全に駆除し、液量が約 1 ml 程度となるまで濃縮する。塩類が析出する程度まで冷却したのち温水 60 ml(備考5)および無水亜硫酸ナトリウム 0.5 g を加え、ふたたび加熱し鉄その他を還元し 2~3mn 煮沸する。10~20°C に冷却後、アンモニア水を滴加し少量の水酸化第一鉄の沈デンの生ずる程度まで中和し、ただちに硫酸 8 ml を加え沈デンを溶解する。つぎにモリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え、よく振り混ぜたのちメスフラスコ (100 ml) へ溶液を移し、少量の水でもとの三角フラスコを洗い主液に合せ全液量を約 85 ml とする。これにフツ化ナトリウム溶液 10 ml および塩化第一スズ溶液 0.05 ml(備考6)を加えたのち、水を標線まで加えよく混合する。ただちにこの溶液の一部を液槽にとり光電光度計を使用して、水を基準として主波長 660m μ における吸光度を測定し(備考7)、あらかじめ作製してある検量線(備考8)よりリン量をもとめる(備考9)。

備 考

1. 本法はリン含有量 0.001~0.1% の炭素鋼および合金鋼試料に適用する。ヒ素は 0.5% までは影響しな

い。

2. 硝酸で分解不完全の試料の場合は王水 5 ml を加え分解する。

3. 過塩素酸の使用量はクロムを含まぬ場合は 5 ml、クロムを含む場合は 10 ml とする。

4. クロムを含有する試料では、クロムが酸化され過塩素酸の濃厚な白煙が発生するにいたつてから塩酸を 0.5~1 ml ずつ数回加え、クロムを塩化クロミルとして揮散させる。

5. タングステンあるいは多量のケイ素を含有する試料では、温水 20 ml を加え塩類を溶解し残存するタンゲステン酸あるいはケイ酸の沈デンをろ過し少量の温水で洗浄する。ロ液および洗液を合せ液量を約 60 ml とし、以下本文の操作にしたがつて処理しリン量をもとめる。

6. 塩化第一スズの添加は一滴で約 0.05 ml となるような滴ビンを使用すると便利である。

7. ニッケル、コバルト、バナジウムなど有色イオンを生ずる成分を含有する試料では、別に試料 0.1 g をはかり取り、本文の操作にしたがつて処理し、ただ塩化第一スズ溶液の添加のみを省略し、吸光度を測定し、この値をさし引くことを要する。

8. 検量線の作製：リン量既知の鋼数種を本文の操作にしたがつて処理し吸光度を測定し、光度計のよみと、リン量との関係曲線をえがく。

9. 本文の操作による場合分析所要時間は試料はかりとり 1mn, 分解濃縮 3~6mn, 鉄その他の還元 3~4mn, 冷却試薬添加呈色 3mn, 測定計算 2mn, 計 12~16mn である。

IV. 実 験

1. 亜硫酸ナトリウムによる鉄の還元

本法では鉄(II)の存在は妨害となるので、あらかじめ鉄を還元しておくことが必要である。鉄の還元には亜硫酸ナトリウムによる方法を利用した。亜硫酸ナトリウムによる鉄の還元は周知のように微酸性溶液で完全に行われる。本法の条件、すなわち液量 60 ml、無水亜硫酸ナトリウム 0.5 g を使用した場合、溶液中の過塩素酸の量がどの程度であればよいかについてしらべた。この結果は Fig. 1 に示したように過塩素酸量(電解鉄 0.1000 g にリン標準液を加えた合成試料を硝酸で分解したあと過塩素酸を 0.5~5 ml を加え、過塩素酸の濃厚な白煙が発生するまで加熱した。すなわち、ここでいう過塩素酸量とは最初に添加した量である)が 1.5 ml 以下の場合には良好な結果が得られたが、2 ml 以上では低値を示し

た。

なお、無水亜硫酸ナトリウムの所要量は 0.1g の鉄を還元するのに 0.2g 以上使用すれば還元は完全に行われた。しかし、あまりに多量 (1g 以上) 使用すると溶液がアルカリ性となり鉄の還元は不完全になつた。また溶液の煮沸時間は 1~4mn では良好な結果が得られたが、それ以下でも以上でも低値を得た。

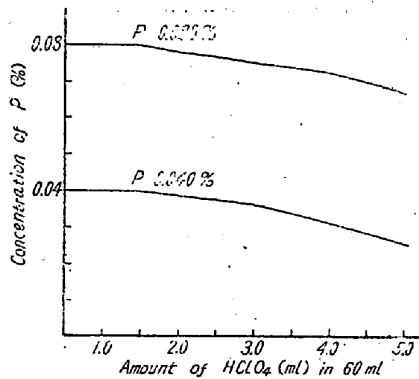


Fig. 1. Effect of HClO_4 concentration on determination of phosphorus.

2. モリブデン青呈色の条件の検討

基礎的な研究としてリンモリブデン酸を塩化第一スズによつて還元し、いわゆるモリブデン青を呈色させるさいの呈色条件についてはすでに報告²⁾があるが、鉄の共存した場合については従来あまり検討がなされていない。よつて主として鉄の共存した場合の最適条件をもとめるために以下の実験を行なつた。

実験: まず試薬の量による空実験値の変化をしらべるために、つぎの方法によつて実験を行つた。

100 ml メスフラスコに硫酸 2~10 ml をとり水を加えて液量を約 80 ml とする。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 2~5 ml および塩化第一スズ溶液 0.05~0.1 ml を加えたのち、水を標線まで加えよく振りまぜる。以下、Ⅲの分析操作と同様に操作して主波長 $660\text{m}\mu$ における吸光度を測定する。

つぎに上記の実験の結果明らかとなつた、試薬による空実験値の生じない条件においてリン酸による呈色の状況をしらべた。またこの場合鉄の共存のあるなしによる影響をも検討した。

100 ml メスフラスコに硫酸 4~10 ml およびリン標準液をとり水を加え液量を約 80 ml とする。(鉄を共存させる場合は硫酸第一鉄アンモニウムの結晶を鉄として 0.1g となるように加え溶解した) これにモリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml および塩化第一スズ溶液を 0.05 ml を加えたのち、水を標線まで加えてよく振りまぜる。以下前実験と同様に操作して吸光度を測定する。

以上の結果をまとめて Fig. 2 に示す。

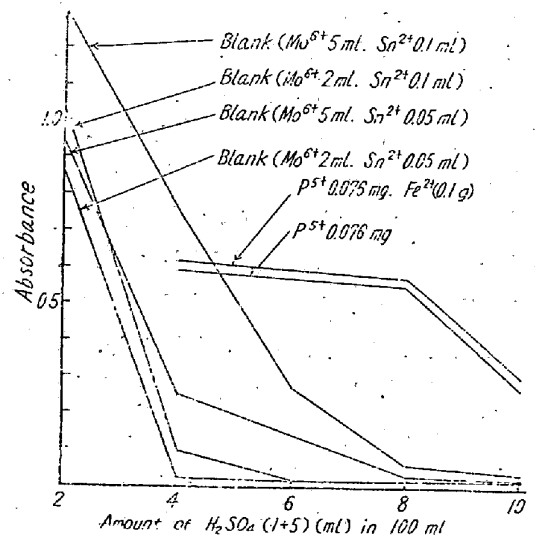


Fig. 2. Effect of reagents concentration on color reaction.

Fig. 2 にみるようにリン酸が存在しない場合でも条件によつてはモリブデン酸自身が塩化第一スズによつて還元され呈色し空実験値を生じた。モリブデン酸アンモニウム溶液および塩化第一スズ溶液の添加量の多量なほど、硫酸の濃度の小なほど空実験値は大であつた。本実験の条件の範囲ではモリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml および塩化第一スズ溶液 0.05 ml の場合が、硫酸量 4~10 ml のやゝ広い範囲で実用上差支えない程度に空実験値を小さくすることができるのを認めた。

よつてこの空実験値の少ない条件において、硫酸の量によるリン酸の呈色の変化をしらべたが、この結果は同じく Fig. 2 に示したように硫酸量 6~8 ml の範囲でほぼ一定値を得た。硫酸量が 10 ml ではリン酸の呈色が著しく妨害されるのが認められ、4 ml では空実験値も幾分多いので、そのためか呈色も増大する傾向がある。

鉄の共存による影響は認められない。鉄共存の場合少し吸光度が増大しているのは鉄 (I) 自身の呈色によるものと考えられる。

しかし、このようにリン酸のモリブデン青法による呈色はいかにも試薬の影響が大きく、試薬添加量を厳密に一定にしないと再現性ある結果が得られない。また試薬あるいは共存する鉄からも少量ながら空実験値を生ずることは微量のリンを定量する場合、ある程度精度に影響をおよぼすことも考えられる。これらの点が従来本法を迅速分析の場合困難なものとした大きな原因であると考えられる。

3. フツ化物の添加の効果

以上の実験によつて試薬の添加量を適当に加減して空

実験値の生ずるのを防ぎ、リン酸によるモリブデン青を呈色させる方法は、呈色の安全範囲が非常にせまく操作が困難になるので、過剰のモリブデン酸をフッ化物を加えることによつて安定な態として呈色の安全範囲を広くすることを考えて、つぎの実験を行なつた。

実 験：まずフッ化物を添加した場合空実験値はどのようになるかについてしらべた。実験方法は前項の空実験値をしらべるための実験方法と同一である。ただしモリブデン酸アンモニウム溶液を添加し 1mn 放置したあとフッ化ナトリウム溶液 10 ml を加えた。この結果は表示は省略するが、いずれの条件の場合も空実験値は全然生じなかつた。すなわち硫酸使用量 2~10 ml の範囲において、モリブデン酸アンモニウム溶液 2~5 ml, 塩化第一スズ溶液 0.05~0.1 ml のあいだで添加量を変えても、いずれの場合にも呈色を認めなかつた。

なおフッ化ナトリウム溶液の適当な添加量についても検討を行なつたが、フッ化ナトリウム溶液 5~15 ml の範囲ではならん変化がなかつた。またフッ化物の存在はリン酸のモリブデン青呈色に影響は認められなかつた。よつてフッ化ナトリウム溶液の使用量は 10 ml ときめた。このようにフッ化物を使用すると空実験値を生じないことがわかつたので、つぎの方法によつてフッ化物を使用した場合のリンの呈色についてしらべた。

100 ml メスフラスコに硫酸 2~10 ml およびリン標準液をとり水を加え液量を約 80 ml とする。(鉄を共存させる場合は硫酸第一鉄アンモニウムの結晶を鉄として 0.1 g となるように加え溶解した) これにモリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え 1mn 振りまぜたのち、フッ化ナトリウム溶液 10 ml および塩化第一スズ溶液 0.05 ml を加える。水を標線まで加えよく振りまぜる。以下前項の実験と同様に操作して主波長 660m μ における吸光度を測定する。

なお、この実験でフッ化物を添加する前 1mn の振りまぜの操作を行なつたのは、リン酸がモリブデン酸と反応を完了するまでに 1mn 必要とするからで、1mn 以内の場合は呈色が完全でなく、1~10mn では一定値が得られた。またフッ化物を添加する場合でも、モリブデン酸アンモニウム溶液および塩化第一スズ溶液の添加量によつて呈色値の変化することが考えられる。しかしここでは今までの実験結果から、これらの試薬の添加量は最も適当と思われる上記の量に一定して行なつた。

以上の結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 にみるようにフッ化物を添加する方法では、リン酸単独の場合は硫酸の使用量が多くなるにつれて吸光

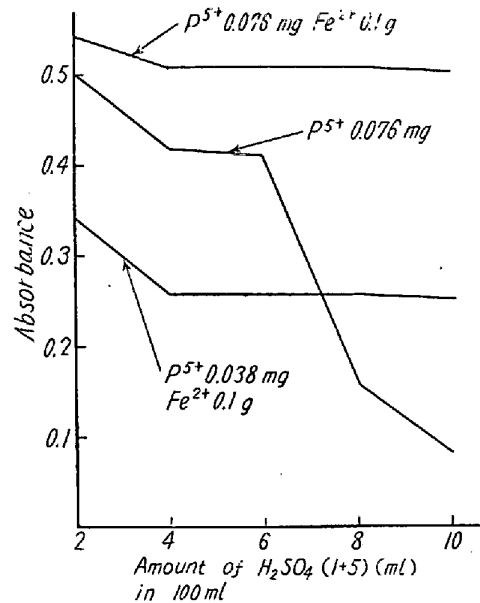


Fig. 3. Effect of fluoride on color reaction.

度が低下するのが認められた。これはフッ化物の共存のもとでは硫酸の量が多くなるにつれてリンモリブデン酸の生成が妨害されるためと考えられる。これに反して、鉄(II)が共存する場合は鉄(II)が反応を促進するためか、フッ化物の影響はあまり認められず、硫酸量 4~10 ml のあいだではほぼ一定値を示した。

すなわち鉄(II)の存在という条件のもとに、フッ化物を添加することによつて呈色の安全範囲が、フッ化物を添加しない場合に比し著しく拡大される。

なお共存する鉄の量は 0.05~0.2 g の範囲では差異を認めなかつた。また呈色の安定性はフッ化物を使用した場合も使用しない場合も約 10mn は安定で、両者のあいだに差異はなかつた。

以上の結果からフッ化物を使用すれば試薬および鉄(II)による呈色より生ずる空実験値をなくすることができるから、試料の採取量は 0.05~0.2 g の間で自由であり、呈色の条件も安全範囲が広がるのでゆるやかとなり、操作が容易となることがわかつた。

4. 妨害成分について

一般に鋼中に含有される成分のうち本法の障害となる成分について検討した。

i. ケイ素およびタンゲステンは過塩素酸を使用して白煙が発生するまで加熱すれば、いずれも沈澱するので簡単に除去することができる。

ii. クロムは塩酸によつて揮散させた。クロムを 20% 程度含有する場合でも塩酸を 3~5 ml 使用すれば本法の支障とならない程度に除去することができた。通常塩化ナトリウムが使用されるが、塩化ナトリウム中にはとき

にリン酸塩が含有されていることがあるので本法では使用しないこととした。

iii. ヒ素は5価のものは影響するが3価のものは影響しない。本法では亜硫酸ナトリウムによつて鉄を還元するさいヒ素も還元されるので、0.5% 程度までのヒ素は妨害とはならない。

iv. その他ニッケル、バナジウム、コバルトなど含有する場合は、それぞれの金属イオン自身の色が妨害となるので、Ⅲの分析操作、備考7のように操作して空実験値として補正すれば本法の支障とはならない。

5. 検量線

リン量既知の鋼試料数種を用いⅢの分析操作にしたがつて処理し吸光度とリン量との関係曲線をえがいた。この結果を Fig. 4 に示す。これによつてわかるようにリン含有量 0.1% までは Beer の法則にしたがい直線となる。なお純鉄にリン標準液を加えた合成試料によつて検量線を作製してもよいが、純鉄中には微量のリンを含有しているのが普通であるから注意を要する。

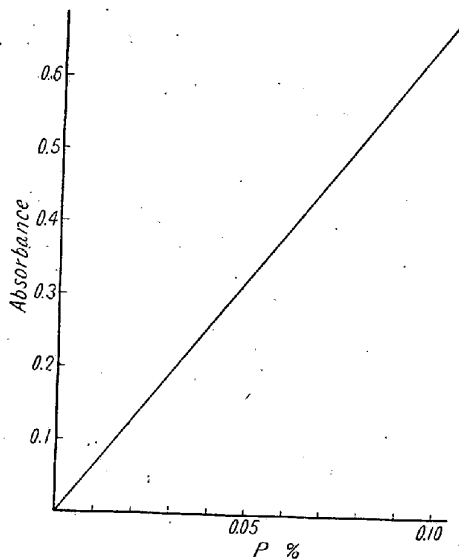


Fig. 4. Calibration curve measured in 25 mm cells at 660m μ .

6. 分析例

現在当社では日常作業において本法によつて鋼中のリンの定量を行なつているので分析例は多数にあるが、ここでは日本鉄鋼標準試料について行なつた結果を示す。

V. 結 言

1. モリブデン青法による鉄鋼中のリンの光度定量方法を改良するために実験を行なつた。
2. 従来の方法では過剰のモリブデン酸に対する塩化

第一スズの作用を添加する硫酸量を適当に調節することによつて防止しているが、これでは不完全で空実験値を

Table 1. Analysis of standard steels by author's method.

Japanese S.S.	Type	Extinction	Found P%	Standard value P%
No. 3 (c)	C-steel	0.113 0.115	0.018 0.018	0.019
No. 5 (b)	"	0.175 0.170	0.028 0.027	0.026
No. 11	W-steel	0.103 0.100	0.017 0.016	0.017
No. 8	13 Cr	0.155 0.150	0.025 0.024	0.023
No. 9 (a)	High speed steel	0.100 0.095	0.015 0.014	0.014

生ずる。また同時に硫酸はモリブデン酸のリン酸に対する作用も妨害する傾向がある。

3. 著者はフツ化物によつて過剰のモリブデン酸に対する塩化第一スズの作用を防止する方法を試みたところ従来の方法よりも呈色の安全範囲が拡大され操作を容易とすることができた。ただし、フツ化物を使用する方法ではリン酸とモリブデン酸の反応を促進するために第一鉄イオンの共存が必要であつた。

4. その他、亜硫酸ナトリウムによる鉄の還元条件、妨害成分などについて検討し、操作の簡易な迅速光度定量方法を確立した。(昭和32年4月寄稿)

文 献

- 1) Denigés: *Compt. Rend.*, (1920), **171**, 802
- 2) 河村文一, 並木博: 日本分析化学会第5年会講演 (1956)
- 3) J. L. Hague, H. A. Bright: *J. Research Natl. Bur. Standard.*, (1941), **26**, 405
- 4) H. L. Katz, K. L. Proctor: *Ind. Eng. Chem. Anal. E. D.*, (1947), **19**, 612
- 5) U. T. Hill: *Anal. Chem.* (1951), **23**, 1496
- 6) 学振編: 鉄鋼迅速分析法 (丸善版) (1956), 86
- 7) 八幡製鉄所: 学振報告 19 委 2470 (1952)
- 8) 富士釜石製鉄所: JIS 委員会資料 55 (1956)
- 9) 若松茂雄: 学振報告 19 委 3069 (1953)
- 10) 佐藤茂: JIS 委員会資料 61 (1956)