

鉄鋼迅速分析法 (学 振)

(Rapid Determination of Elements in Iron and Steel by Gakushin Society)

鉄および鋼中のヒ素定量法 (吸光光度法, 第3法)

(モリブデン青法)

昭和31年4月5日決定

1. 要 旨

試料を硝酸で分解後モリブデン酸アンモニウムを加え、アミルアルコール抽出によつてリン化合物を除去する。硫酸ヒドラジンを加えてモリブデン青を生成させたのち吸光度を測定する。

2. 操 作 (備考1,2)

試料 0.1~0.5 g をはかり取り、硝酸(1+1) 10~30 ml を加え加熱分解し、煮沸して酸化窒素を除去する。引き続き加熱しながら過マンガン酸カリウム溶液(2%)を滴加し、持続する紅色を呈するに至らせてヒ素、リンを酸化する。冷却後溶液を 250 ml メスフラスコに移し標線まで水を加えて希釈し振りまぜる。25 ml を分取し、水酸化ナトリウム溶液(3N)を加えて中和し、これに硫酸(3N) 4 ml を加え、つぎにモリブデン酸アンモニウム溶液(1%) 7~8 ml を加え、水を加えて約 50 ml に希釈する。このときの溶液の酸濃度は 0.2~0.3 N である。

これを少し加温してモリブデン酸アンモニウム錯塩の生成反応を完結させたのち冷却する。これを分液ロートに移し、アルミアルコール 5 ml を加えて約 1 分間激しく振とうしたのち、しばらく静置して 2 層に分離し、ヒ酸化合物は下の水の層に、リン化合物は上のアルミアルコール層に移行させ、あらかじめ 100 ml の位置に標線をつけてある三番フラスコ中に下の水層を流し出す。

残りのアルミアルコール層が黄色を呈しているときには水層を別な分液ロートに移しアルミアルコール 5 ml を加え再び同様に抽出して分離を行い、下の水層を三角フラスコ中に流し出す。

水層を移した三角フラスコに硫酸(3N)を追加して、全液量を 100 ml にしたときに酸濃度が 0.4 N になるように調節し、硫酸ヒドラジン溶液(1%)を加えたのち水を 100 ml の標線まで加える。これを煮沸湯浴中に入れて加熱すると 6~7 分間でモリブデン青の生成によつて黄色から青色に変色する。モリブデン青の発色を見てから 3 分間以内に三角フラスコを煮沸水中から取り出し、冷却後溶液を 2 cm の液ソウに分取し、700 m μ 附近のフィルターを用いて光電光度計で吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線(備考3)によつてヒ素量を定める。

備 考

1. Si 1%, P 1% 以上を含有する試料についてはこれ等の元素の影響を除去することは困難である。

2. ヒ素含有量が 0.1% 以下の試料はつきのように操作してもよい。

試料 0.25 g (または 0.5 g) を 300 ml ビーカーにはかり取り、硝酸(1+1) 15 ml (試料が 0.5 g のときは 18 ml) を加え時計ザラでフタをして静かに加熱分解する。温水 100 ml, 硫酸マンガン溶液(5%) 7 ml を加え、煮沸しながら過マンガン酸カリウム溶液(3%) 2 ml を滴加、かきまぜる。二酸化マンガンの沈澱が生じ始めたならば、さらに過マンガン酸カリウム溶液(3%) 1 ml を追加し、かきまぜ操作を続け、過マンガン酸が完全に分解したのち加熱を止め、ただちに迅速定量用口紙を用いて口過し熱水で数回洗浄する。沈澱を硫酸(3N) 7 ml および過酸化水素水(3%)少量で溶解し、少量の熱水で洗浄し、溶液を煮沸して過剰過酸化水素を分解し冷却する。

これを分液ロートに移し、モリブデン酸アンモニウム溶液(1%) 9 ml を加え、水で約 50 ml に希釈し、アミルアルコール 5 ml を加えて振とうし、アミルアルコール層に黄色の着色を認めたならば、さらに下層を別の分液ロートに取り、モリブデン酸アンモニウム溶液(1%) 4 ml, アミルアルコール 5 ml を加えて振とうし、アミルアルコール層が着色しなくなるまで抽出をくり返す。下層を 100 ml メスフラスコに取り硫酸(3N) 6 ml, 硫酸ヒドラジン溶液(1%) 10 ml を加え、水で標線まで希釈し、煮沸湯浴中に 3~4 分間浸したのち、流水で冷却し、フィルター See(660 m μ)を用いて吸光度をはかり、あらかじめ作成してある検量線を用いてヒ素量を定める。

3. この方法はケイ素 4%, リン 1% を含有する試料にも支障なく適用することができる。

4. 検量線の作成 ヒ素標準液を用いて種々の量のヒ素を各別にとり水で約 50 ml に希釈したのち硫酸(3N) 10 ml, モリブデン酸アンモニウム溶液(1%) 7 ml および硫酸ヒドラジン溶液(1%) 10 ml を加えたのち水で 100 ml にする。以下本文操作同様に煮沸湯浴中で加熱して発色させたのち吸光度を測定し、ヒ素量と吸光度との関係曲線を作成する。 5. この方法の所要時間は大略つぎのようである。

操 作	所要時間(分)	文 献
試料はかり取り	1	1) 19 委—2715 後藤委員 東北大学金属材料研究所(柿田)
分 解	1~2	2) 19 委—3197 西山委員 川崎製鉄株式会社(福原)
煮沸, 酸化	1	3) 19 委—3375 遠藤委員 八幡製鉄株式会社(神森, 向江脇)
分 液	1~2	4) 19 委—3376 遠藤委員 八幡製鉄株式会社(神森, 向江脇)
中和, 試薬添加	2	5) 19 委—3486 佐藤委員 富士製鉄株式会社(森本)
加温, 冷却, 分液ロートに移す	2~3	6) 19 委—3914 佐藤委員 富士製鉄株式会社(森本)
抽出分液(2回)	5~7	7) 19 委—4109 平野委員 名古屋大学工学部
試薬添加	1	
発 色	6~9	
冷 却	1~2	
測定, 計算	2	
計	23~32	