

鉄鋼迅速分析法(学 振)

鉄および鋼アルミニウム定量方法

(吸光度法 第1法 アルミノン法)

昭和 32 年 12 月 6 日 決定

1. 要 旨

試料を硫酸と過酸化水素水とで分解し、残分をピロ硫酸カリウムで溶融分解し水銀陰極電解によつて鉄などを分離する。チオグリコール酸、アルミノン溶液およびアラビヤゴム溶液を加え湯浴中で加温して桃赤色のレーキを作り、冷却後波長 $538\text{m}\mu$ における吸光度を測定する。

2. 操 作

試料(備考 1, 2, 3, 4, 5) 0.5g を 100ml ビーカーにはかりとり、硫酸 (1+9) 20ml および過酸化水素水 (15%) 10ml を加え静かに加熱分解し、引つづき約 1 分間煮沸して過剰の過酸化水素を駆除し、チ密口紙を用いて口過し(備考 6)、温硫酸 (2+100) で洗浄する。ロ液は主液として保存する。

残分をロ紙とともに白金ルツボに移し、ロ紙を乾燥後強熱してロ紙を灰化し、冷却後ピロ硫酸カリウム(解説 2) 2g を加えて暗赤色に加熱して溶融分解し、主液を用いて(解説 3)溶融物を溶解し、なるべく少量の水でルツボを洗つて主液に合せる。

溶液を磁気水銀陰極電解装置の電解槽に移し、電解電流約 15A で電解をつづけ、約 20 分後に電解槽の内壁に射水して附着している鉄などを洗い落とし、さらに電解をつづける。赤血塩溶液 (5%) を外部指示薬として溶液中に鉄イオンの存在がみとめられなくなつたら(解説 4)励磁電流は断つことなく電解電流のみを断ち溶液を 100ml ビーカーに洗い移す。

フェノールフタレインを指示薬として、アンモニア水 (1+1) を滴加し、最後の 1 滴で溶液が微紅色を呈するように中和し、だぶちに塩酸 (1+1) 4ml を加え、 100ml メスフラスコに洗い移し水で標線までうすめよくふりませる。これから 25ml を正確に分取し、 100ml メスフラスコに入れ緩衝溶液(備考 7) 5ml 、および残存する微量の鉄の影響を防ぐためにチオグリコール酸 (15%) 1ml を加えてふりませ、次にアルミノン溶液 (0.2%) (備考 8) (解説 6) 2ml およびアラビヤゴム溶液 (5%) (備考 9) 2ml を加えてふりませたのち沸トウしている湯浴中に浸して 10 分間加温する。流水で室温まで冷却し、水で標線までうすめてふりませ、その一部を液槽にとり波長 $538\text{m}\mu$ における吸光度をはかり、あらかじめ作成してある検量線(備考 10)を使つてアルミニウム量を決める。

備 考

- この方法はアルミニウム含有量が 0.05% 未満の試料に適用する。
- 本文の操作に従うときは、それぞれチタン 0.1% 、バナジウム 0.1% 、ケイ素 2.5% 、リン 2.5% 、マグネシウム 4% 、カルシウム 4% までが単独に存在しても差支えない。(解説 11) また、銅、ニッケル、クロム、モリブデン、コバルトなどの元素は水銀陰極電解の際に鉄と共に除去できるから本法の支障とはならない。
- それぞれチタン 0.1% 、バナジウム 0.1% 以上を含む試料では、その影響によつて高い結果を与えるから、クツペロンを用いた操作に従つてチタンおよびバナジウムを分離除去する。

本文の操作により電解を終了した溶液を 100ml ビーカーに洗い移し、加熱蒸発して液量を約 10ml とし冷却後 200ml 分液ロートに移し、少量の水でビーカー内壁を洗つて主液に合せ液量を約 15ml 、硫酸濃度を $3\sim 4\text{N}$ に保つ。新に調製したクツペロン溶液 (6%) 2.5ml を加えてふりませ、水で飽和したベンゾール、エーテル等容混合物 5ml を加えて約 1 分間はげしく振とうし、静置後下層の水溶液を他の 200ml 分液ロートに移し、ふたたびベンゾール、エーテル等容混合物 5ml を加え、上と同様の操作を繰返して上層に黄色の着色が認められなくなつたら、下層の水溶液を 100ml ビーカーに移し、硝酸約 5ml を加え加熱蒸発して硫酸白煙を盛んに発生させてクツペロンを完全に分解する。溶液が透明となつたら熱源より降り、冷却後水約 30ml を加えふたたび冷却してからフェノールフタレインを指示薬として加え、アンモニア水 (1+1) を滴加かくはんして最後の 1 滴で微紅色を呈するまで中和し、以下本文の操作に従う。

4. ケイ素約 2.5% 以上を含む試料では、次の操作に従つてケイ素をケイ酸として分離除去する。この際ケイ酸に吸着されるアルミニウム量は僅少で実験誤差範囲内である。

本文の操作により、電解を終つた溶液を 100ml ビーカーに洗い移し、加熱蒸発して濃厚な硫酸白煙を約 5 分間発生させてケイ酸を脱水し、冷却後水約 20ml を加えてふりませ、粗口紙を使つて口過し少量の硫酸 (2+100) で洗浄する。ロ液と洗液を合せフェノールフタレインを指示薬として加え、アンモニア水 (1+1) を滴加かくはんして最後の 1 滴で微紅色を呈するまで中和し、以下本文の操作に従う。

5. 高速度鋼などタングステン含有量の高い試料では次の操作に従う。

試料 0.5g を 100ml ビーカーにとり塩酸 (1+1) 10ml を加えて静かに加熱分解し、硝酸 5ml を加えて鉄などを酸化し、引続き加熱蒸発して液量を約 10ml 以下にする。過塩素酸 (60%) 10ml を加えふたたび加熱蒸発して濃厚な過塩素酸白煙を約 5 分間発生させたのち、冷却し水 30ml を加えて塩類をとかし、チ密口紙を用いて口過し。

硫酸 (2+100) で洗淨する。ロ液と洗液は 100 ml ビーカーに集めて別に保存しておき、ロ紙上からアンモニア水を注いでタンゲテン酸を溶解除去し、次に温湯で洗淨してアンモニアを除き、ロ紙上に残つたアルミナなどの残分はロ紙とともに白金ルツボに移し乾燥後強熱して灰化し、冷却後ピロ硫酸ナトリウム 2 g を加えて熔融し以下本文の操作に従う。

この操作に従い、かつチタンまたはバナジウムの分離が必要なときは、電解終了後の溶液をビーカーに洗い移し、硫酸 (1+1) 5 ml を加え加熱蒸発して硫酸白煙が発生し始めたら、熱源から降して冷却し、水 20 ml を加えてふりませふたたび冷却し 200 ml 分液ロートに洗い移し水で、液量を約 25 ml にする。新に調製したクツペロン溶液 (6%) 2.5 ml を加えてふりませ、以下備考 3 の操作に従えばよい。

6. 可溶性アルミニウムと不溶性アルミニウムの分離定量が必要なときには次の操作に従えばよい。

本文の操作に従つて試料を硫酸 (1+9) および過酸化水素水 (3%) で処理分解後過酸化水素を駆除してからチ密ロ紙でロ過し、温硫酸 (2+100) でロ液に鉄イオンが認められなくなるまで洗淨する。ロ液と洗液を合併して電解槽に移し以下本文の操作に従つてアルミニウムを定量し可溶性アルミニウムとする。残分はロ紙とともに白金ルツボに移し、灰化したのち、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて融解し、温湯約 30 ml を用いて熔融物を溶解し冷却後フェノールフタレインを指示薬としてアンモニア水 (1+1) を滴加し最後の 1 滴で微紅色を呈するまで中和し、以下本文の操作に従つてアルミニウムを定量し可溶性アルミニウムとする。

7. 緩衝溶液の調製：酢酸アンモニウム 156 g と塩化アンモニウム 108 g を水、約 600 ml に溶解し、ロ過後水で 1 l にうすめる。

8. アルミノン溶液 (0.2%) の調製：アルミノン 0.2 g を水 100 ml に溶解し、不溶解残分を認めたときはロ紙でロ過し、褐色ビンに入れて保存する。

9. アラビヤゴム溶液 (5%) の調製：純良なアラビヤゴム 5 g を水 100 ml 中に加えて十分かきまぜて溶解し、脱脂綿を使つてロ過する。この溶液は 2~3 日以上経過したものは次第に低い結果を与える原因となるから、なるべく使用の都度調製するのがよい。また溶液が黄色を呈するものは空実験値が高く且つ不定となりやすいから使用しないがよい。

10. 検量線の作成

アルミニウム標準液 (10γ Al/ml) 1~10 ml (0.008~0.080% Al に相当) を 100 ml メスフラスコにとり硫酸 (1+9) 1 ml を加えフェノールフタレインを指示薬として、アンモニア水 (1+1) を滴加し最後の 1 滴で溶液が微紅色を呈するように中和したのちに塩酸 (1+1) 1 ml を加え水にて 25 ml にうすめ、本文の操作に準じて緩衝溶液 5 ml チオグリコール酸 (15%) 1 ml アルミノン溶液 (0.2%) 2 ml アラビヤゴム溶液 (5%) 2 ml を加えてふりませ沸とうしている湯浴中に浸して 10 分間加温後水冷し、水で標線までうすめてよくふりませ、その一部を液槽にとり波長 538mμ における吸光度をはかり、アルミニウム量との関係曲線を作成して検量線とする。

アルミニウム標準液 (10γ Al/ml) は明ばん [KAl(SO₄)₂ 12 H₂O] 1.76 g を水で溶解して 1 l にうすめて標準原液 (0.1mg Al/ml) を調製し、その力価を重量法で決定したのち、原液を必要量だけ正しく 10 倍に水でうすめて標準液 (10γ Al/ml) とする。

11. 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)	7	19委—3370	小林委員	日鋼室蘭 (菊池, 松見)
試料はかり取り	1	8	19委—3484	石部委員	住友金属和歌山
分解ロ過洗淨	5~10	9	19委—3658	小出委員	住友金属製鋼 (荒川, 岸, 山下)
K ₂ S ₂ O ₈ 熔融, 抽出	5	10	19委—4398	高尾委員	神戸製鋼所
磁気水銀陰極電解	30~40	11	19委—4399	和田委員	八幡製鉄所 (神森, 古賀)
中和, 酸度調節, 希釈	3	12	19委—4400	石原委員	特殊製鋼 (小泉, 中川)
分液, 試薬添加, 加温	12	13	19委—4404	後藤委員	金属材料研究所 (柿田)
冷却, 吸光度測定, 計算	3	14	19委—4414	小城委員	関東製鋼 (藤井, 相川, 小野, 吉野)
計	59~74	15	19委—4416	小田委員	住友金属鋼管
文 献		16	19委—4417	大河原委員	日本特殊鋼
1 19委—2470	小平委員	17	16委—4418	小出委員	住友金属製鋼 (荒川, 岸)
	八幡製鉄所 (神森, 向江脇大羽)	18	19委—4420	小林委員	日鋼室蘭 (小松)
2 19委—2949	遠藤委員	19	19委—4584	和田委員	八幡製鉄所 (池上)
	八幡製鉄所 (神森, 大羽)	20	19委—4508	高尾委員, 小田委員	神戸製鋼, 住友金属 (成田, 細田)
3 19委—3271	菊池委員				
	日本鋼管 (川野, 後藤)	21	19委—4826	平野委員	東京大学工学部
4 19委—3272	西山委員				
	川崎製鉄 (西山, 針間矢)				
5 19委—3273	南波委員				
	日立日立研 (佐藤)				
6 19委—3369	藤川委員				
	東都製鋼 (若松)				