

文 献

- 1) R. Castro: Spectrochimica Acta, 3 (1946) 18
- 2) O. Schliessman: Arch. f. Eisenhüttenw, 13 (1940) 295
- 3) C. G. Carlsson: Yern Konlorets Annalen, 126 (1942) 161
- 4) R. H. Colin, D. A. Gardner: Anal. Chem., 21(1947) 701
- 5) G. E. Ressler: Journal of Metals, Dec. (1953) 1622

(102) JIS カコテリン法における V の妨害とその除去法について

(鋼および銑鉄中の錫比色定量法—I)

京都大学工学部

工博 森田 志郎・工〇井ノ山直哉

On Interference of V in JIS-Cacotheline Method and Its Removal.

(Study on colorimetric determination of tin in iron and steel—I)

Shirō Morita, Naoya Inoyama

I. 緒 言

鋼および銑鉄中の Sn の定量法に関しては従来多数の報告がありそれらのうち、容量法はいずれも微量の Sn の定量には適しないが、比色法は微量の Sn の定量にも適しており、従来後藤ら¹⁾はカコテリン法およびジエチルジチオカーバミン酸ナトリウム法、若松²⁾はキナリザリン法、塚田ら³⁾はオキソダイズドヘマトキシリン法などが報告されている。また JIS 1226 の鋼および銑鉄中の Sn の定量法には、(1) 容量法、(2) 吸光度法 (カコテリン法)、(3) ポーラログラフ法を制定している。著者らは銑鉄中の微量の Sn を分析する目的で JIS カコテリン法により Sn の定量が行なつた結果試料中にカコテリンにより発色する元素の中でとくに V が JIS の規定量以下でもそれらの影響が可成り現れることを見出したので、この欠点除去法を研究した。

II. JIS カコテリン法による V 0.1 mg

以下の試料の Sn 分析結果

1) 実験方法

実験方法: 電解鉄 0.1 g に V 0.1 mg (0.1%) を添

加したもの、および V 0.1 mg (0.1%) と Sn 0.02 mg (0.02%) を添加共存した合成試料について JIS カコテリン法の分析操作にしたがつて Sn の定量を行なつた。

2) 実験結果

たとえば Sn を添加せず V 0.1 mg のみ添加した試料および Sn 0.02 mg と V 0.1 mg を添加した試料の Sn 分析値は Table 1 に示すごとくいちじるしい高値を与えた。

III. 実験方法および実験結果

1) 実験方針

前述のごとく JIS カコテリン法において V 0.1 mg 共存した場合 Sn 分析値が高い原因は、比色液に残留する V のカコテリンによる発色に因ると考えられるので、まず JIS 法による Sn 定量後比色液中の残留 V 量を定量した。

次に、JIS カコテリン法の Sn 検量線は 3.7 N 塩酸に Sn 標準溶液を加えてアルミニウム還元を行なつた後カコテリンを加えて発色させその吸光度を測定して作製しているので、Sn 標準溶液の代わりに V 標準溶液を用いて V の吸光度を求めた。この場合もし V 量と吸光度とに定量的な関係が得られるならば JIS カコテリン法において V が残留しても残留 V を定量して $A_{Sn+V} - A_V = A_{Sn}$ (1) 式の関係より Sn を定量できるであろう。

さらに、残留 V のカコテリンによる発色を防ぐ試薬として塩酸ヒドロキシルアミンを添加する方法について研究を行なつた。

2) 実験試薬 (記載を省略)

3) 実験装置 (記載を省略)

4) 実験操作および実験結果

a) JIS カコテリン法における V 残留量

JIS カコテリン法における比色液中の V 残留量を、前項 II の実験における Sn 分析後の比色液を用いてジフェーニルアミン法⁴⁾により定量した結果 Table 2 に示すごとく、V 0.1 mg を添加した合成試料において Sn 添加しないものおよび Sn 0.02 mg 添加したもののいずれの場合も V 0.042~0.066 mg が残留することを認めた。

b) カコテリンによる V 量と吸光度の関係

Table 1. The determination of synthetic tin samples (containing 0.1 mg V and Sn 0.02 mg+V 0.1 mg) by the JIS cacotheline method.

V Added (mg)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Sn Added (mg)	0.000	0.000	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Sn Obtained (mg)	0.124	0.114	0.109	0.117	0.118	0.118	0.121	0.116

Table 2: The residual vanadium in the colorimetric solution by the JIS cacotheline method.

V added (mg)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Sn added (mg)	0.000	0.000	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
V residual (mg)	0.065	0.068	0.042	0.069	0.066	0.063	0.060	0.057

V 標準溶液 (0.01 mgV/cc) で V 0.1 mg までの範囲を重量既知の三角フラスコに添加し 3.7 N 塩酸溶液にするため、塩酸 (S. G 1.18) 6.5 cc および水を加えて 20 cc となし Al 箔 0.16 g を添加して CO₂ ガス発生装置につなぎ空気酸化防止のため CO₂ ガスを通じてフラスコを加熱しつつ Al で還元を行い、Al の完全溶解後、冷水にて室温まで冷却し、カコテリン溶液 (0.2%) 0.5 cc を加えてからフラスコ内の空気を CO₂ ガスで置換し密栓したまま溶液とともにフラスコの重量を測る。この操作を採用した理由は JIS 法のごとくカコテリン添加後水を加えて 20 cc とし、よく攪拌すると還元された V がふたたび酸化されるので、この酸化を防ぐためである。カコテリン添加後 10 mn で比色して吸光度から (A₀) を求めるが、この操作では容積は加熱時の蒸発などのため若干減少し、溶液のみの重量は 21~22 g の間にて変動するから、吸光度 A₀ を便宜的に重量 22 g の場合に次式により換算して吸光度 A を求めた。(A = A₀ × 測定重量 / 22 g) その結果 Al 箔 A (市販品厚さ 0.1 mm のもの) を用いた場合 V 0.1 mg までの範囲で V 量と吸光度とに直線関係が得られ、Al 箔 B (市販品厚さ 0.01 mm のもの) を用いた場合 V 0.05 mg 以下では直線関係を示さずやや低値を与えたが V 0.05 ~ 0.10 mg では直線関係が得られた。また Al 箔 B の場合は Al 箔 A の場合より空実験値および V の吸光度はかなり低かった。

c) (1) 式による Sn 定量の可能性の検討

V 標準溶液 (0.01 mgV/cc) に塩酸性 Sn 標準溶液 (0.01 mg Sn/cc) を加えて V, Sn を種々量共存する溶液について (b) 前項の場合と同様に操作を行ない、まず A_{Sn+V} を測定し (1) 式より算出した A_{Sn} の値が Sn 検量線と同値を得るかどうかを調べた結果、Al 箔 A を用いた場合、V 0.1 mg では Sn 0.1 mg 以下いずれも低くなり、V 0.07 mg では Sn 0.04 mg まで (1) 式が成立するが Sn 0.1 mg では A_{Sn} 低くなる、V 0.05 mg では Sn 0.1 mg まで、V 0.04 mg および 0.02 mg では Sn 0.02 mg のときに (1) 式が成立した。

Al 箔 B を用いた場合、V 0.06 mg では Sn 0.05 mg

のときやや高値となつたが Sn 0.02 mg のとき (1) 式が成立し、V 0.05 mg では Sn 0.02 mg および 0.05 mg いずれの場合も (1) 式が成立した。

d) カコテリンによる V 発色の防止法としての塩酸ヒドロキシルアミン添加

まず V 0.4 mg までの範囲の種々量を V 標準溶液 (0.05 mgV/cc) から重量既知の 50 cc 三角フラスコに取り 3.7 N 塩酸溶液にするため塩酸 (S. G 1.18) 6.5 cc, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (0.5%) 2 cc~4 cc, および水を加えて液量を 20 cc となし、Al 箔 B 0.16 g 添加して、以後前項 (b) の操作にしたがつて吸光度を測定した結果塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (0.5%) 2 cc の場合は V 0.2 mg まで、4 cc の場合は V 0.4 mg まで V は発色せず空実験値と同値を得た。また塩酸性 Sn 標準溶液 (0.05 mg Sn/cc) について同様の操作により吸光度を求めた結果塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (0.5%) 2 cc, 4 cc いずれの場合も Sn 量と吸光度とに直線関係が得られたが、V および Sn が共存した場合塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2 cc, 4 cc いずれの場合も両者とも発色せず Sn 定量は不可能であつた。

次に上記の標準溶液を配合して V 0.4 mg までおよび Sn 0.2 mg までの範囲で両元素の共存する溶液試料を作り、これに Fe 標準溶液 (5 mg Fe/cc) で Fe 10 mg 添加して 3.7 N 塩酸溶液となし上述と同一操作により吸光度を求めた結果、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (0.5%) 2 cc では V 0.2 mg まで影響なく、Sn 0.2 mg まで Sn 量と吸光度とに直線関係が得られ、また V および Sn がいろいろの割合で共存する場合も V 0.2 mg まででは影響なく、Sn 0.2 mg 以下で添加 Sn 量のみの吸光度を得た。塩酸ヒドロキシルアミン溶液 3 cc 以上では V の影響はなくなるが Sn の吸光度が低値となる。したがって Sn 0.2 mg までの範囲でいろいろの Sn 量を含む Sn 標準溶液に Fe 標準溶液で Fe 10 mg および塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (0.5%) 2 cc, 塩酸 (SG 1.18) および水を加えて 20 cc の 3.7 N 塩酸性溶液とした試料につき、同一操作によつて求めた吸光度から Fe 10 mg のみを含む 3.7 N 塩酸性溶液について同様の操作を行い求めた (空実験値) を差引いて Sn 検量線

とした。塩酸ヒドロキシルアミン添加法による Fe 量の影響を調べた結果、Fe 量の増加にしたがって吸光度も増加したが Fe 添加量に対する吸光度を空実験値として差引けば Sn の定量に影響しない。

電解鉄 1g を試料として JIS カコテリン法によつて処理し MnO_2 分離後は前項 (b) のごとく操作して分析した結果、吸光度は 0.096~0.108 でこの比色液中の Fe を硫シアン化カリ法で定量した結果 14.8~15.6 mg とほとんど一定であることが認められたので、この方法で鉄鋼中の Sn 分析を行う場合 Fe 標準溶液を添加する必要はない。電解鉄 1g に V 0.3 mg または 0.4 mg 単独添加した試料、電解鉄に V 0.3 mg および Sn 0.1 mg を添加共存させた試料について上述の方法で Sn の分析を行い、電解鉄 1g のみの試料について同様に行つた空実験値を差引いて求めた値は V 0.4 mg 添加した試料では Sn 約 0.06 mg のとき高値に相当したが、V 0.3 mg 添加試料では Sn 0.001~0.003 mg に相当するに過ぎず、この程度の正確度の範囲では V 0.3 mg までの存在は本法による Sn の分析にはほとんど影響ないことが認められた。また V 0.3 mg と Sn 0.1 mg 共存試料では Sn 0.100 mg および 0.093 mg となりほぼ満足な結果が得られた。

IV. カコテリン法による鉄鋼中の Sn 分析法の改良

JIS カコテリン法通り操作を行つた MnO_2 分離後の塩酸溶液を重量既知の 50 cc 三角フラスコに移して液量を 18 cc とし、塩酸ヒドロキシルアミン(0.5%) 2 cc を添加し、次に Al 箔 0.16 g を加えて CO_2 ガス発生装置につなぎ CO_2 ガスを通じつつフラスコを加熱して、Al が完全に溶解した後冷水で室温まで冷却しカコテリン溶液 (0.2%) 0.5 cc を迅速に加えてふたたび CO_2 ガスを通じて空気を置換し、ゴム栓をしたまま溶液の存在のままフラスコの重量を測り、カコテリン添加 10 mn 後比色して吸光度を求め、次式により Sn 吸光度として Sn を定量する。

$$\text{測定吸光度} \times \text{比色液の重量} / \text{換算に用いる一定重量} = \text{Sn 吸光度}$$

なお空実験値として試料採取量と同量の純鉄を同一操作にしたがって分析を行う必要がある。

V. 結 言

- 1) JIS カコテリン法で Sn 分析を行えば V 0.1 mg 以下の試料でも Sn 定量値は高値を示した。
- 2) JIS カコテリン法において比色液に残留する V 量は V 0.1 mg 試料で 0.042~0.069 mg であった。
- 3) V はカコテリンにより発色し V 量と吸光度の関係

は、還元用 Al 箔により差異があるが Al 箔 A の場合は V 0.0~0.1 mg まで、Al 箔 B の場合は V 0.05~0.10 mg の範囲で直線関係を示した。JIS カコテリン法による $A_{Sn+V} - A_V = A_{Sn}$ の関係に基づく Sn の定量は Sn および V のあるせまい範囲で可能なることは認められたが、なお満足な結果を得るにいたつてない。

4) 塩酸ヒドロキシルアミン (0.5%) 2 cc を Al 還元前に添加して V の発色を防止した結果比色液中 V 0.2 mg 以下の共存は影響なく Sn が定量できた。また著者らの改良法により合成試料の Sn を分析した結果 V 0.3 mg 以下の共存は影響なく Sn 分析値に満足な結果を得た。

文 献

- 1) 後藤, 柿田: 日本金属学会誌, 17 (1953) 223, 20 (1956) 319
- 2) 若松: 日本金属学会誌, 21 (1957) 450,
- 3) 塚田, 大井: 学振 19 委, 4719
- 4) 日本工業規格: JIS G 1221 (1958) 1.2. (2)

(103) ヨウ素アルコール法による鋼中 非金属介在物の定量について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 神森 大彦・工〇二村 英治

Alcoholic Iodine Method for Determination of Non-metallic Inclusions in Steel.

Ohiko Kammori, Eiji Futamura.

I. 緒 言

ヨウ素アルコール法によれば他の介在物定量法では困難とされている MnO と FeO の定量が可能と言われているが、微量の酸素および水分をさけるため試料の溶解あるいは汙過などに複雑な装置を必要とし、一般に普及していなかつた。日鋼室蘭より磁気攪拌機を用いた簡易法¹⁾が発表され、これについて学振^{2,3)}の研究発表がありほぼ良好な結果を得ているが、当所の追試験の結果ではリムド鋼では低値を示したので、アルコール中の水分と試料溶解時の温度の影響を調べ、完全に脱水したアルコールを用い 65°C に加温することにより良好な結果を得るようになったので報告する。また、キルド鋼、セミキルド鋼では脱水しない特級アルコールを用い 65°C に加温することにより迅速で作業性がよいことを認めたのであわせ報告する。