

日本学術振興会製鋼第 19 委員会 (第 1 分科会) 報告

鋼および銑鉄中のリン (容量法第 2 法)

(ケイ素含有量の高い鋼および銑鉄のリン)

(34年12月1日決定)

解 説

ケイ素含有量の高い鉄鋼中のリン定量には焼付けまたは過塩素酸白煙の発生を行なつてケイ酸を脱水汙別後リンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を作るのが普通である。フッ化水素酸の共存はこの沈殿生成を妨害するが、沈殿生成後の共存は妨害とならないことを認め、これを利用してケイ酸共存のまま、リンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を作り、フッ化水素酸を加えてケイ酸を溶解除去するリン迅速定量法を八幡製鉄所から提案した。この方法をさらに各所で検討した結果、高ケイ素含有鋼では良好な結果が得られたが、銑鉄については低値を示すものと、若干のバラツキを与えるものがあつた。この原因は試料の分解不完全とフッ化水素酸添加量によるもので、おのおの検討の結果硝酸(1+3)で分解し難い試料は過塩素酸添加によつて完全に溶解する。また銑鉄等で試料採取量の少ない場合(0.2~0.5g)はフッ化水素酸添加量を 5ml にすればよいことがわかりそれぞれ訂正し、昭和 34 年 12 月決定した。

1. 要 旨

試料を硝酸で分解し、過マンガン酸カリウム溶液を加えてリンを正リン酸とし、過剰の硝酸をアンモニア水で中和し、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンモリブデン酸アンモニウムを沈殿させ、フッ化水素酸を加えてケイ酸を溶解したのち沈殿を汙別し、この沈殿に水酸化ナトリウム標準溶液を少しく過剰に加えて溶解し、硝酸標準溶液で過剰の水酸化ナトリウムを滴定し、リンを定量する。

2. 操 作(備考 1, 2)

試料 2g を三角フラスコ (容量 300ml) に入れ、硝酸 (1+3) 50ml (備考 3) を加えて加熱分解し、酸化窒素などを駆除したのち、過マンガン酸カリウム溶液 (2%) を少量ずつ数回に加え、わずかに二酸化マンガンの沈殿を生ずるようにする。つぎに硫酸第一鉄アンモニウムの小結晶を少量ずつ加えてふりませ、二酸化マンガンの沈殿を還元分解したのち、煮沸して過剰の第一鉄を酸化する。水を加えて液量を約 60ml とし、アンモニア水を滴加し溶液が濃赤色となるまで中和したのち、硝酸 5ml を加え水でうすめて液量を約 100ml とする。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 (備考 4) 80ml を加え、60°C の湯浴中で約 60°C に加温し 3mn 間十分にふりませたのち、さらに湯浴中に 30mn 間静置して沈殿を生成沈降させる。フッ化水素酸 (46%) 約 10ml を加えてふりませ、ケイ酸を溶解し直ちに汙紙を用いて汙過し、フラスコおよび沈殿を硝酸 (2+100) で洗液に鉄イオンの反応のなくなるまで洗い、つぎに硝酸 (2+10000) で約 10 回洗浄する。沈殿は汙紙とともにもとのフラスコに移し、水 50ml を加えてふりませ汙紙を十分に破壊した

のち、これに N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を少しく過剰に加えて沈殿を溶解させる。フェノールフタレイン溶液 3~4 滴を添加し、N/10 硝酸標準溶液で赤色の消失するまで滴定し、リン量をつぎの式により算出する。

$$\text{リン}(\%) = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \text{N/10水酸化ナトリウム} \\ \text{標準溶液使用量 (ml)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{N/10硝酸標準} \\ \text{溶液使用量 (ml)} \end{array} \right\} \times 0.0135}{\text{試 料 (g)}}$$

備 考

(1) リン含有量が 0.1% 以上の銑鉄ではつぎのとおり操作する。

試料 0.2~0.5g をビーカー (容量 200ml) に入れ、硝酸 (1+3) 25ml を加えて加熱分解し、酸化窒素などを駆除したのち、過マンガン酸カリウム溶液 (2%) 5ml を加え約 1mn 間煮沸する。硫酸第一鉄アンモニウムの小結晶を少量ずつ加えてふりませ、二酸化マンガンの沈殿を還元分解したのち煮沸して過剰の第一鉄を酸化する。脱紙綿と汙紙パルプを用いて黒鉛などを汙別し、少量の硝酸 (2+100) で洗い、汙液と洗液は三角フラスコ (容量 300ml) に移し、液量を約 60ml とし、以下本文に準じて処理しリンを定量する。ただしフッ化水素酸の添加量は約 5ml とする。

(2) リン含有量が 0.1% 以下の低リン銑鉄の場合は試料 2~3g をとり、硝酸 (1+3) 40ml 過塩素酸 10ml を加えて加熱分解し、以下備考 1 に準じ操作する。

(3) 硝酸 (1+3) で分解し難い試料のときはさらに過塩素酸 10ml を加えて加熱分解する。

(4) モリブデン酸アンモニウム溶液の調製 モリブデン酸アンモニウム 40g を水 300ml およびアンモニア水 80ml に溶解し、冷却後これを少量ずつ硝酸 (1+1) 600ml 中に注加する。この際、硝酸はたえず振りませる。

(5) この方法の所要時間は大略つぎのようである。

試料はかりとり	1 (mn)
分解, 酸化	8~10
沈殿, 生成	35
汙過, 洗浄	8~10
滴定, 計算	3~5
計	55~61

文 献

- 1) 俄国一編: 鉄鋼化学分析全書 下巻, 114 (昭和 27年)
- 2) 19 委-5217 和田委員 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所 (神森, 山口, 坂本勉)
- 3) 19 委-5373 小田委員 住友金属工業株式会社和歌山製造所 (砂川)
- 4) 19 委-5374 菊地委員 株式会社中山製鋼所 (辻川, 奥山)
- 5) 19 委-5375 蔭山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場 (針間矢)
- 6) 19 委-5540 和田委員 八幡製鉄株式会社八幡製鉄

- 所 (二村, 山口, 坂本勉)
- 7) 19 委-5542 菊地委員 株式会社中山製鋼所 (辻川, 奥山)
 - 8) 19 委-5543 小田委員 住友金属工業株式会社和歌山製造所 (砂川, 小西)
 - 9) 学振迅速法 タングステンを含む鋼中のリン定量法
 - 10) JIS G 1214-1958 鋼および銑鉄のリン分析方法 備考 1, 4
 - 11) 19 委-5673 和田委員 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所

鉄鋼中のリン (吸光光度法第 3 法)

(硫酸ヒドラジン還元—モリブデン青法)

(昭和35年 3 月30日決定)

解 説

この方法の原案は昭和 26 年東北大学金属材料研究所より 19 委-2238 として提出された。その後昭和 32 年 3 月, 日本製鋼所室蘭製作所より, 19 委-4600 として同様な方法が提出された。これらに対して昭和 33 年 7 月大同製鋼株式会社において種々検討され, 19 委-5065 として報告され, 酸濃度, およびモリブデン酸アンモニウムの使用量を厳守することにより, ステンレス鋼をのぞく全鋼種および銑鉄に応用できることが明かにされた。次に 19 委 2238 および 19 委-5065 について中山製鋼所において検討が行なわれ 19 委-5190 が提出された。その後, 昭和 34 年 2 月日本製鋼所室蘭製作所より 2~3 の点を改良し, 高速度鋼, ステンレス鋼等の高合金鋼等にも適用可能を示すものとして 19 委-5325 が提出された。この方法につき, 三菱製鋼株式会社, および住友金属鋼管製造所において検討が行なわれ, 昭和 34 年 6 月 19 委-5521 および 19 委-5522 が提出され, わずかの点を改良することにより良好な方法として認められ, 東北大学金属材料研究所で案文することになった。そこで東北大より 19 委-5649 (案) が提出されたが同時に, 19 委-5325 の検討の報告として富士製鉄室蘭製鉄所 19 委-5651, トヨタ自動車 19 委-5652, 特殊製鋼 19 委-5653, 関東製鋼 19 委-5654, 愛知製鋼 19 委-5656 が提出されたのでこれらの検討の結果を加えて再び東北大学金属材料研究所で案文をつくり昭和 35 年 3 月決定した。

1. 要 旨

試料を硝酸を用いて分解し, 過塩素酸を加えて白煙処理を行ない, 硝酸を完全に駆除するとともにリンを酸化する。酸性亜硫酸ナトリウムを加えて鉄を還元したのち発色試薬を加えて発色させたのち, 吸光度を測定する。

2. 操 作

試料(備考1, 2, 3, 4, 5)を 100~200 ml ビーカーにはかりとり, 硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱分解し(備考6), 過塩素酸 (60%) 10 ml を加え, 引続き加熱蒸発して濃厚な過塩素酸の白煙を発生させてビーカーの内部が透明になつてから更に 1~2mn 間加熱する。放冷後, 水約 40 ml を加えて塩類を溶解し, 流水で冷却したのち 100 ml メスフラスコに移し入れ水を加えて正しく標線まで希釈し, よくふりまぜ 1~2mn 間静置してケイ酸を沈降させる(備考7)。その上澄液の 10 ml を正確に 100 ml メスフ

ラスコに分取し, 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) (備考8) 10 ml を加えてふりまぜる。加熱して溶液が赤褐色から無色(備考9)となれば加熱をやめ, 発色試薬(備考10) 25 ml を加えてふりまぜ沸とう湯浴上で(備考11) 10mn 間加熱する(備考12)。流水を用いて室温まで冷却したのち, 水を加えて正しく標線まで希釈し, よくふりまぜたのち, その一部をセル(備考13)にとり 825 m μ (備考14) または, その附近の波長における吸光度を測定し, あらかじめ同じ波長で測定して作成してある検量線(備考15)を用いてリン量を決定する。

備 考

1. 試料はリン含有量に応じてつぎの表に従つてはかりとる。

リン含有量 (%)	はかり取る量 (g)
0.15 未満	0.5
0.15 以上 0.3 未満	0.25
0.3 以上	0.1

2. この方法によるときはクロム 5mg, ニッケル 5mg, モリブデン 5mg, バナジウム 1mg, コバルト 5mg, およびチタン 5mg, 以上の単独の共存はその有色イオンの影響により正誤差を与えるからつぎの如く操作する。試料を本文に従つて分解処理し(クロムが特に高い場合, すなわち 18% 以上を含む場合は塩酸を滴加して揮散除去する)正しく 100 ml メスフラスコに希釈し, これから正確に 10 ml を 2 個の 100 ml メスフラスコに分取し, 1 個は本文に従つて発色せしめ, 他の 1 個には酸性亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を加え, 加熱して 1mn 間煮沸し, 流水を用いて冷却したのちモリブデン酸アンモニウムを含ませ発色試薬, 25 ml を加えたのち正しく標線まで希釈してふりまぜ, この溶液を対照液として吸光度を測定しリン量を決定する。

3. この方法はヒ素含有量 1.5mg までは妨害されない。従つて通常の試料ではヒ素を揮散除去する必要がない。

4. ケイ素鋼, 銑鉄およびタンングステン鋼等の試料にあつてはつぎの如く操作する。試料を王水 15 ml を用いて分解し, 過塩素酸 15 ml を加えて白煙処理を行い放冷したのち水 50 ml, タングステン鋼は温稀塩酸を加えて塩類を溶解し, 少量の沱紙パルプを入れた沱紙 No. 5A を用いてタンングステン鋼以外は 100 ml メスフラスコに沱過し, タングステン鋼にあつては塩酸 (1%) その他は温水を用いて 4~5 回洗浄する。タンングステン鋼は再び加熱して白煙を発生させ水でうすめて 100 ml メスフラスコに入れる。流水を用いて室温まで冷却し水を加えて正しく標線まで希釈し, よくふりまぜる。以下本文に従つて操作する。

5. この方法はケイ素との関連定量も出来る。この場合には試料をケイ素含有量に応じて 0.5~2g はかり取り, 王水を用いて分解し, 過塩素酸処理を十分行つたのち備考 4 に従つて 100~200 ml メスフラスコに分取し, 以下本文に従つて操作し, リン量を決定する。沈殿はこれをさらに温酒石酸アンモニウム洗浄溶液 (結晶酒石酸 15g を温水 100 ml に溶解し, アンモニヤ水 15 ml を加え, 煮沸して過剰のアンモニヤ駆除したのち水で 1 l とす