

フェロマンガンのマンガン

(容量法 第6法)

(TPC-EDTA 法)

(昭和36年7月10日決定)

解 説

本法は試料を酸で溶解後、共存する銦(Ⅲ)をトリエタノールアミンで、マンガン(Ⅱ)を塩酸ヒドロキシルアミンで還元し、不純物として含有している銅などをシアン化カリウムでいんぺいし、PH 10~10.5で TPC を指示薬として EDTA で滴定する直接滴定法である。

この方法は操作が極めて簡単で従来この種の分析に用いられていた酸化還元法より迅速に定量できる利点があり、迅速法として優れているので実験の結果を本委員会に報告したその後、この方法について各所で検討された結果原案に若干の修正を加えることにより単にフェロマンガに限らず金属マンガ、高マンガ鋼(例えば13マンガ鋼など)シリコマンガにも応用可能なことがわかり精度、迅速度の点で良法であることが認められたので学振法として、昭和36年7月決定した。

1. 要 旨

試料を硝酸で分解し、水で一定量に希釈する。その中から一定量を正確に分取し、水で希釈したのち、塩酸ヒドロキシルアミンおよびトリエタノールアミンを加え、TPC を指示薬として EDTA 標準液で滴定する。

2. 操 作

試料 0.5g (備考2)をはかりとり硝酸 40ml を加えて加熱分解する(備考3)、引続き煮沸して酸化窒素ガスを駆除し、冷却後水を用いて正確に 250ml に希釈する。その中から正確に 25ml を分取し、500ml ビーカーに移し水で約 200ml に希釈したのち、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)10ml、トリエタノールアミン(20%)20ml を加え(備考4)アンモニア水を加えて pH 10~10.5 に調節する。これにシアン化カリウム溶液(1%)約 1ml(備考5)を加え、TPC 希釈粉末(備考6)約 0.1g を指示薬として溶液の青色が黄色(備考7)になるまで M/20 EDTA 標準液(備考8)で滴定し、次式によりマンガンを算出する(備考9)。

マンガン(%) =

$$\frac{M/20 EDTA 標準液使用量(ml) \times 0.2747}{試料(g) \times 分液率}$$

備 考

1. 本法は金属マンガ、シリコマンガにも応用することができる。

2. 試料のはかり取り量を 0.1g とし分液操作を省略してもよい。

3. シリコマンガのように硝酸で分解不完全な試料については次のように操作する。

試料 0.5g を白金皿にはかりとり、硝酸 20ml フッ化水素酸 2~3ml を加えて加熱分解し、過塩素酸 10ml を加えて引き続き加熱する。過塩素酸の濃厚な白煙が発生したならば、冷却後水 50ml 硝酸 20ml を加えて溶解し、水を用いて正確に 250ml に希釈する。

以下本文操作に準じてマンガンを定量する。

4. トリエタノールアミンを加えたとき鉄の沈殿が生

じたならば、塩酸 10ml を加えて沈殿を溶解し、その後アンモニア水を徐々に加えて pH を調節する。

5. シアン化カリウムは必要以上過剰に加えてはならない。過剰のシアン化カリウムは鉄(Ⅲ)などの錯塩を生成し、終点を見難くする。

6. TPC(チモールフタレインコンプレクソン) 0.1g を硝酸カリウム 10g で希釈し、十分混和後、使用する。

7. シリコマンガまたは金属マンガのように鉄の含有量が少なきときは終点は青からほとんど無色になる。

8. M/20 EDTA 標準液は亜鉛地金(JIS 標準試薬)で調製した標準液を用い、緩衝剤を加えて pH 10 で EBT(エリオクロムブラック T)を指示薬として EDTA で滴定し力価を標定する。

9. 本法の所要時間は大略つぎのようである。

操 作	所要時間 (mn)
試料はかりとり	1
分	5
分	2
滴	2
計	1
計	11

文 献

- 1) 19委-5820 長田委員 川崎製鉄株式会社葺合工場(遠藤, 坂口)
- 2) 19委-6002 伊木委員 東都製鋼株式会社(若松, 松下)
- 3) 19委-6003 後藤委員 東北大学金属材料研究所(柿田, 並木)
- 4) 19委-6170 岡田委員 中山製鋼所(辻川, 足立)
- 5) 19委-6171 松本委員 東北特殊鋼株式会社(大沼)
- 6) 19委-6172 佐藤委員 日本特殊鋼株式会社(榊)
- 7) 19委-6335 菊池委員 日本鋼管株式会社(高野, 藤本)
- 8) 19委-6363 蔭山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場(遠藤)

鉄鋼中のアルミニウム(吸光光度法第3法)

(クロムアズロールS法)

(昭和36年7月11日決定)

解 説

クロムアズロールSを用いる鉄鋼中の微量の Al の光度定量法は東北大学金属材料研究所で研究を行ない、操作も比較的容易で再現性もよく満足できる結果を得たのでこれを「クロムアズロールSを用いる鉄鋼中の Al の光度定量法学振 19委-5520」として提出した。その後、各所で検討実験が行なわれ、八幡製鉄所より学振 19委-5632、がまず提出され、つづいて住友金属工業和歌山製造所より学振 19委-5774、東都製鋼より学振 19委-5969、トヨタ自動車より学振 19委-5972が提出された。いずれもいろいろ改良が行なわれ満足すべき結果を得ているのでこれらの改良点を取り入れて原案を改め、改訂案としてまとめ東北大学金属材料研究所より学振 19委-6136を提出した。これと同時に中山製鋼所より学振 19委-6139、

日本砂鉄鋼業より学振 19委-6140 が提出されたのでこれらも加えて再びまとめ昭和36年7月決定した。

1. 要旨

試料を塩酸で分解し、硝酸で酸化し残分は残分処理を行なつて主液に加える。溶液を濃縮し、塩酸溶液から MIBK を用いて鉄などを抽出して分離する。酸層を蒸発し硫酸を加えて白煙処理を行ない水で一定量とする。この溶液の一部を分取し、チオグリコール酸、クロムアズロール S を加え、pH を調節して吸光度を測定する。

2. 操作

試料(備考1)をはかりとり塩酸(1+1)20ml を加えて加熱分解し、硝酸 2ml を加えて酸化し加熱して酸化窒素ガスをおい出す。少量の水を加えて汙過し、温塩酸(1+4)および温水で洗浄し、残分(備考2)は汙紙とともに乾燥、灼熱灰化し、フッ化水素酸と硫酸でケイ酸を揮散させたのち、ピロ硫酸カリウム 2g で溶融し、温水で抽出し、汙液に加える。汙液は約 10ml 程度まで濃縮し、冷却後 7N 塩酸 10ml を用いて分液ロートにうつす。MIBK (備考3) 20ml で 2 回抽出する(備考4)。酸層をもとのピーカーにうつし、硝酸数滴および硫酸(備考5)(1+1)5ml を加えて加熱蒸発し、約 1mn 間白煙を発生させて MIBK を分解する。冷却後 100ml のメスフラスコに移し水で標線までうすめる。これから正確に 10~20ml (備考6) を 100ml メスフラスコに分取し、チオグリコール酸(10%) 1ml およびクロムアズロール S (0.2%) 2ml を正確に加えアンモニア水(1+2)を滴加して黄色となし硫酸(1+9)を滴下して最後の 1 滴で完全にクロムアズロール S の赤色(pH 約 3.5)を呈せしめたのち、酢酸アンモニウム溶液(20%) 5ml を加えて pH を調節する(pH 6.0~6.5)。水で標線までうすめよく混合し、20mn 後空実験溶液(備考7)を対照として 550m μ における吸光度(備考8)を測定し、あらかじめ作成してある検量線(備考9)からアルミニウムの量を求める。

備考

1. 試料は Al 含有量に応じてつぎのようにはかりとる。

Al 含有量(%)	はかりとる量 (g)
0.1~0.01	0.5
0.01~0.001	1
0.001~以下	2

2. 酸に可溶性アルミニウムと不溶性アルミニウムを分離定量する際は、残分処理を行なつた溶液は汙液に合せず別に同様にしてアルミニウムを定量して酸に不溶性アルミニウムとする。

3. 試料 1g を用いたときは MIBK 30ml にて 2 回抽出を行なう。

4. 銑鉄などチタンを含む試料は MIBK 抽出により鉄などを分離したのち、チタンをクペロンにより分離する必要がある。

5. 特に急ぐ試料では酸溶液の濃縮、硫酸白煙を行なわず MIBK をわずかに含有している酸溶液を 100ml メスフラスコに入れ、標線まで水でうすめ、以下同様に操作する。ただしこの際は、同様の条件でつくつた検量線を用いることが必要である。

6. アルミニウム含有量が特に低く、0.005% 以下の場合は 50ml を分液する。ただしこの際は同様の条件で作つた検量線を用いる。

7. 空実験は MIBK と酸溶液の分離を良好にするためにアルミニウムを含まない鉄の溶液を少量添加し、試料と同様に操作してつくる。

8. この呈色は 550m μ において最大吸収を示すのでこの波長を測定に用いる。

9. 検量線の作成

アルミニウム標準液の Al 0~30r を 100ml のピーカーにとり水で約 40ml とし、硫酸(1+1)1ml、チオグリコール酸(10%)1ml、クロムアズロール S (0.2%)2ml を正確に加えたのち、アンモニア水(1+2)を滴加し黄色とし、硫酸(1+9)を滴加して最後の 1 滴で完全に赤色を呈せしめ、酢酸アンモニウム溶液(20%)5ml を加えて pH を調節する。これを 100ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめ、よくふりませ 20mn 後、空実験溶液を対照として 550m μ の波長で吸光度を測定し、アルミニウムの量と吸光度との関係曲線をつくる。

備考6による操作を用いる際の検量線は、これと同様であるが硫酸(1+1)の添加量を 2.5ml とする。

備考5による操作を用いる際は電解鉄 0.5g にアルミニウム標準液の種々の量を加え、試料と同様に溶解、MIBK 抽出操作を行なつた後、酸層を 100ml メスフラスコに入れ標線まで水でうすめ、以下試料と全く同様に操作してアルミニウム量と吸光度との関係曲線をつくる。

10. アルミニウム標準液の作成 純アルミニウム 1.000g を塩酸(1+1)の少量に溶解し、硝酸の少量を加えて加熱し酸化窒素ガスをおい出したのち水で正確に 1l にうすめて原液とする。これを正確に 100 倍にうすめて標準液とする。

11. 本法の所要時間は大約 2.5~3 時間である。

文 献

- 1) 後藤, 柿田, 細谷: 金属誌, 24 (1960) 32
- 2) 学振 19委-5520 後藤委員 東北大学金属材料研究所 (柿田, 細谷)
- 3) 学振 19委-5632 和田委員 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所 (二村, 寺山, 藤井)
- 4) 学振 19委-5774 小出委員 住友金属工業株式会社和歌山製造所 (吉塚)
- 5) 学振 19委-5969 伊木委員 東都製鋼株式会社技術部 (若松, 市瀬)
- 6) 後藤, 柿田, 古川: 日化, 79, 1513 (1958)
- 7) 学振 19委-5972 豊田委員 トヨタ自動車株式会社 (酒井, 柴田, 神谷)
- 8) 学振 19委-6136 後藤委員 東北大学金属材料研究所 (柿田)
- 9) 学振 19委-6139 岡田委員 株式会社中山製鋼所 (辻川, 足立, 川上)
- 10) 学振 19委-6140 上野委員 日本砂鉄鋼業株式会社 (松原, 清水, 松島)
- 11) 学振 19委-6330 後藤委員 東北大学金属材料研究所