

1g および硫酸 (5N) 5ml を加え、加熱して炭酸ガスを除去する。冷却後 100ml メスフラスコに移し水で標線までうすめる。これより 20ml づつを分取し、ホウ素標準液の種々の量 (ホウ素 0~25 μ) を加え以下試料と同様に操作して吸光度を測定し、ホウ素量と吸光度との関係曲線をつくる。

(9) この方法はニオブ、タンタルを含有する試料には適用できない。またバナジウム含有量が特に多い試料にも適用は困難である。

(10) この方法の適用範囲は0.001~0.025%Bである。

(11) この方法で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
分解、酸化	10~20
過、洗浄	5~10
乾燥、灰化	15~20
溶解、抽出	10~15
メスフラスコに移し 標線をあわせる	2~3
分取、フッ化水素添加	2
放置	40
試薬添加、抽出	2
静置	4~5
分取、稀釈、振とう	2
測 定	1
計	94~121

文 献

- 1) LASZLO PASZTER: J. Daniel Bode, Anal. Chem., 32 (1960), 277
- 2) 19委-6137 後藤委員 東北大学金属材料研究所 (武山)
- 3) 19委-6149 蔭山委員、川崎製鉄(株)葺合工場 (針間矢)
- 4) 後藤、武山: 金属誌, 25 (1961), 588
- 5) 19委-6313 水島委員 八幡製鉄(株)東京研究所 (高張)
- 6) 19委-6315 蔭山委員 川崎製鉄(株)葺合工場 (針間矢)
- 7) 19委-6471 小林委員 (株)日本製鋼所室蘭製作所 (朱山, 角地)

鉄鋼中のベリリウム定量方法

(吸光度法)

(昭和37年3月31日決定)

解 説

鉄鋼中のベリリウム定量法として本委員会に昭和33年以来、八幡鋼管からエリオクロムシアニンR法、キナリザリン法および水酸化ナトリウム分離—アルミニウム法が提出された。さらに京都製鋼から磁気水銀陰極電解分離—アルミニウム法が提出され、第85回会議で審議の結果、これらの方法をまとめ、鉄鋼中のベリリウム定量方法をまとめることになり昭和37年3月31日決定した。

1. 要 旨

試料を酸にて分解し、鉄その他の妨害元素を磁気水銀

陰極電解法あるいは水酸化ナトリウムを用いて分離したのち、アルミニウムを用いて発色させ、波長 530m μ における吸光度を測定する。

2. 操 作

1. 磁気水銀陰極電解分離—アルミニウム法(備考1)試料 0.5g を 100ml ビーカーにはかりとり、塩酸 20ml および硝酸 2ml を加え、加熱分解する。過塩素酸 (60%) 7ml を加え、ひきつづき加熱蒸発して濃厚な過塩素酸の白煙を発生させ、硝酸を除去する。

冷却後、水 20ml を加え塩類を溶解する。過酸化水素水 3% を滴加して大部分の重クロム酸を還元する。煮沸して過剰の過酸化水素を分解したのち濾過し、温過塩素酸溶液 (2+100) および温水で洗浄し、溶液を磁気水銀陰極電解装置に移す。この際、液量を約 80ml とする。電流 (15~20A) を通し、鉄などを電解分離する。

溶液が無色となり、フェリシアン化カリウムによる第一鉄の反応が認められなくなつたら電流を断ち、溶液を 100ml メスフラスコに移し、標線まで水を加える。これから正確に 10ml を分取して 50ml メスフラスコに入れる。つぎに、EDTA 溶液 (5%) 1ml、緩衝溶液(備考7) 5ml および水 20ml を加える。これを水浴中に入れ、液温が 80~90°C に達してから引き続き 2~3mn 間加熱する。つぎに、ただちに、アルミニウム溶液 (0.2%) (備考5) 30ml およびアラビヤゴム溶液 (5%) (備考6) 1ml を加え 20°C に冷却し、水を標線まで加える。この溶液の一部をセルにとり、水を対照として 530m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線(備考4)よりベリリウム量を求める。

2. 水酸化ナトリウム分離—アルミニウム法(備考1)

試料 2g を 500ml 三角フラスコに採取し、塩酸 10ml、硝酸 10ml および過塩素酸 (60%) 30ml を加え、加熱分解し、ひきつづき加熱し濃厚な過塩素酸の白煙を発生させてクロムを酸化し、放冷する。

高クロム鋼の場合は塩化ナトリウムまたは塩酸を添加してクロムを塩化クロミルとして揮散除去する。水 50ml を加えて塩類を溶解し、100ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめる。この溶液から一定量(備考2) を分取し、過酸化水素水 (3%) 5ml を含む加熱水酸化ナトリウム溶液 (25%) 30ml 中に攪拌しながら加え、約 3mn 間煮沸する。100ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめる。乾燥濾紙を用いて濾過し、最初の濾液はすて、つぎの濾液より正確に 50ml を 100ml ビーカーにとり、フェノールフタレイン溶液 (0.1%) を指示薬として塩酸 (5N) で中和し、過剰 0.7ml を加え、100ml メスフラスコに移し、液量を約 75ml とし、EDTA 溶液 (5%) 1ml および緩衝溶液(備考7) 5ml を加え、以下 2.1 の操作に従う。別に、純鉄を上記方法で処理して空試験を行ない、吸光度を測定し、両者の差よりあらかじめ作製してある検量線(備考4)によつてベリリウム量を求める。

備 考

1. 磁気水銀陰極電解分離—アルミニウム法はベリリウム 0.03% 以上 0.2% まで、水酸化ナトリウム分離—アルミニウム法はベリリウム 0.03% 以上 1% までの試料に適用する。

2. 分取量が多くなるとベリリウムと鉄との分離が不十分となるので分取量は 20 ml 以下にする。

3. 2. 1 および 2. 2 による場合はアルミニウム含有量 1% 以下の試料なら支障はない。

4. 検量線の作製 2. 1 の操作に従う場合はベリリウム標準液 (1 ml = 10 r Be) より 0~100 r を 50 ml メスフラスコにとり、過塩素酸 (1+1) 1 ml, EDTA 溶液 (5%) 1 ml, 緩衝溶液 5 ml および水 20 ml を加え以下 2. 1 の操作に従って処理し、吸光度をはかり、ベリリウム含有量 (%) と吸光度 (-log T) との関係曲線を求め、検量線とする。

2. 2 による場合には、純鉄 2 g にベリリウム標準液 (1 ml = 1 mg Be) 0~1.5 ml を加え、以下 2. 2 の操作に従って吸光度を測定し、ベリリウム標準液を加えない試料の吸光度を空試験値として差引き、ベリリウム含有量 (%) と吸光度 (-log T) との関係曲線を求め、検量線とする。

5. アルミニウム溶液 (0.2%) の調製 アルミニウム 0.2 g を水 100 ml に溶解し、不溶性残分は濾紙で濾過して調製し、カッ色ビンに入れて保存する。

6. アラビヤゴム溶液 (5%) の調製 純良なアラビヤゴム粉末 5 g に水 100 ml を加え、十分にかきまぜて溶解し、残分は脱脂綿を使つて濾過する。この溶液はなるべく使用のつど調製するのがよい。

7. 緩衝溶液の調製 塩化アンモニウム 108 g, 酢酸アンモニウム 156 g を水に溶解して 1 l とする。

8. ベリリウム標準液 (1 ml = 1.0 mg Be) の調製 硫酸ベリリウム (BeSO₄·4H₂O) 9.82 g を塩酸 (1+3) 100 ml に溶解し、500 ml にうすめる。

この標準液中のベリリウム含有量は重量法によつて定める。

2. 1, および 2. 2 で使用するベリリウム標準液は上記ベリリウム標準液を原液として使用の都度それぞれ指定された濃度にうすめて使用する。

9. 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 (mn)	
	2.1	2.2
試料はかりとり	1	1
鉄の分離	5~10	5~10
その他の元素の分離	40~50	10
呈色	8	8
測定	2	2
計	56~71	26~31

文 献

- 1) 19委-5212 中島委員 八幡鋼管(株) (向江脇, 佐藤)
- 2) 19委-5356 中島委員 八幡鋼管(株) (向江脇, 佐藤)
- 3) 19委-5211 中島委員 八幡鋼管(株) (向江脇, 佐藤)
- 4) 19委-5331 伊木委員 東都製鋼(株) (若松)
- 5) 19委-5355 石部委員 住友金属工業(株) 鋼管製造

所 (細田, 東出)

- 6) 19委-5539 小城委員 関東製鋼(株) 渋川工場 (相川, 岡田)
- 7) 19委-5975 小林委員 (株) 日本製鋼室蘭製作所 (前川, 米山)
- 8) 19委-6438 和田委員 八幡製鉄(株) (寺山, 黒木)
- 9) ASTM, Methods Chemical analysis of Metals (1956). 350
- 10) 19委-4826 平野委員 鉄および鋼中のアルミニウム定量方法 (吸光光度法, 第 1 法)

鉄鋼中のカルシウム定量方法

(炎光光度定量法)

(昭和37年3月31日決定)

解 説

鉄鋼中のカルシウムの炎光光度定量法は、はじめ東北大学金属材料研究所より大部分の鉄を酢酸アミルで抽出分離したのち、少量の鉄とともにカルシウムを水酸化ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液から沈殿分離し、炎光光度定量を行う方法が報告された。その後富士製鉄釜石製鉄所より、蓚酸塩-尿素-メタノールによるカルシウムの分離を行い炎光光度定量を行う方法が提出された。

つぎに八幡製鉄所よりランタンを添加してカルシウムをこれとともにフッ化物として試料より直接沈殿させ、炎光光度定量を行う方法が報告された。その後この方法は東北大学金属材料研究所および日本製鋼所室蘭製作所において検討が行われた。八幡製鉄所提出のものは、先の二つの方法より分離の方法がき極て簡易で分析所要時間も短いものでこの方法を主とし、その他の報告も考慮に入れて案にまとめた。昭和 37 年 3 月 31 日決定した。

1. 要 旨

試料にランタンおよびフッ化水素酸を加えてカルシウムをランタンとともに沈殿させて濾別する。沈殿を塩酸に溶解し一定量とし、この一部をとりカルシウムの炎光輝度をはかりカルシウムを定量する。

2. 操 作

試料(備考1)を 200 ml ポリエチレン製ビーカーにはかりとり、ランタン溶液 5 ml(備考2)および硫酸 (1+8) 60 ml を加えて湯浴上で加熱分解する。試料を完全に分解したのち、フッ化水素酸 (46%) 10 ml を加え、濾紙パルプ少量を加え 15~20mn 間水浴上で加熱し、沈殿を熱成させてから濾紙 (No. 5, B) を用いて濾過する。沈殿を洗浄液 (フッ化水素酸 10+30% 過酸化水素水 10+水 80) で洗浄して炭化物を分解して洗い落とす。熱水で数回洗浄したのち、残分を濾紙とともに白金ルツボに移し加熱灰化する。残分は塩酸 (1+1) 2 ml および過塩素酸 (60%) 2 ml を加えて加熱分解し蒸発乾固する。残分は塩酸 (1+1) 2 ml で溶解し、25 ml メスフラスコに移し標線まで水でうすめ(備考3)よくふりまぜる。この液の一部を炎光用セルに移し、波長 423 m μ(備考4)スリット巾 0.15 mm にてカルシウム 10 μ g/ml の標準液にて 100 合せ(備考6)したあと輝度を測定し、415 m μ と 430 m μ (備考6)における輝度の平均をさしひいてカルシウムの輝度を求め、あらかじめ作製してある検量線(備考7, 8)からカルシウム量を求める。なお全操作における空実験値を