

Fig. 5. Stress-time curves of S 2 and S 3 at 650°C.

とがわかる。

Fig. 5 は S2 および S3 の 650°C におけるクリープ破断試験結果で、短時間側をシングル型式で求め、長時間側をマルチ型式で求めたものであるが、かなり直線性が得られマルチ型式でも全く問題にならないことがわかる。

IV. 結 言

マルチ・クリープ破断試験機を試作して 2~3 のクリープ破断試験を行なつたが、シングル型式のものと比較して、その性能はほとんど変わらないことがわかつた。したがって今後わが国においても、この種のマルチ・クリープ破断試験機により長時間（数万時間）のクリープ破断試験を行なうべきであると考え。

543.422.5, 546.711, 669.1

(181) 吸光光度法による鉄鋼中マンガン
の定量法

久保田鉄工鑄型ロール研究部
工博 尼本敏雄・○富永敏郎・小原 博

Spectrophotometric Determination of
Manganese in Iron and Steel. 629~631
Dr. Toshio AMAKI, Toshirō TOMINAGA
and Hiroshi KOHARA.

I. 結 言

従来鉄鋼中のマンガンの定量法としては、主として容量法、吸光光度法ともに硝酸銀を触媒とした過硫酸アンモニウム酸化法が採用されているが、容量法においては相当の熟練を要し、ややもすれば個人的誤差が案外に多い。特に多量のクロムを含有するときは滴定終点の判別が困難である。また、吸光光度法でも現法の混酸溶解による過硫酸アンモニウム酸化法では、亜硝酸ナトリウムでの二次的光度測定による空実験を行ない、マンガン量を補正する必要があり、しかもクロムの影響が大きい難点がある。著者らは試料の分解に過塩素酸を用い、クロムイオンは過塩素酸鉄溶液で還元し、この溶液から必要量を分取して沸とう湯浴中で加熱発色する過硫酸アンモニウム酸化法で光度定量する方法を検討した。その結果、多量のクロム、ニッケルを含有する試料でも二次的な空実験を必要とせず、容易に定量できる方法を確立した。以下それらの結果について報告する。

II. 試 薬

N/10 過塩素酸鉄溶液：純鉄粉 5.6g を過塩素酸 (60

%) 27 ml で加熱分解したのち水を用いて 1 l にうすめる。

重クロム酸カリウム溶液：1 ml/2 mg Cr
硝酸ニッケル溶液：1 ml/2 mg Ni, ただし、100 mg 以上は純ニッケルを用いた。

III. 分析 操作

試料 1g をトールビーカー (容量 300 ml) にはかりとり、混酸 (塩酸 1+硝酸 1+水 2) 10 ml および過塩素酸 20 ml を加えて加熱分解し、濃厚な白煙が発生し、ビーカーの内部が透明になるまで加熱を継続する。放冷後温水約 30 ml を加えて析出した塩類を溶解し、沬紙 (5 種 A) を用いて 100 ml メスフラスコ中に沬過し、温水で 4~5 回洗浄したのち室温まで冷却する。クロムイオンを認めるときは N/10 過塩素酸鉄溶液を加えてクロムを還元したのち水を用いて正しく 100 ml にうすめてよくふりまぜる。

この溶液中よりマンガン含有量 1.3% までは 10 ml, 1.3~4.0% までは 5 ml を 100 ml メスフラスコに正確に分取し、水 20 ml, 硝酸銀溶液 (0.5%) 5 ml, 過硫酸アンモニウム溶液 (15%) 10 ml を加えて沸とう湯浴中で 5 mn 間加熱する。これを流水中で冷却したのち水を用いて正しく 100 ml にうすめて、よくふりまぜる。この溶液の一部を光度計のセルにとり、波長 530 mμ における吸光度を測定し、検量線よりマンガン含有量を求める。

IV. 検 討

(1) 発色試薬添加量の影響

過硫酸アンモニウム酸化によるマンガンの光度定量は、一般に硝酸銀溶液 (2%) 5 ml と過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 10 ml を使用しているが、本法においては、過塩素酸分解であるため、これらの使用に際し使用

Table 1. Effect of reagents concentration on color reaction.

Concentration (%)	AgNO ₃		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		Absorbancy (-log T)
	Added (ml)	Concentration (%)	Added (ml)	Concentration (%)	
0.5	5	15	10	10	0.320
	10	15	10	10	0.320
	5	20	10	10	0.320
	10	20	10	10	0.321
	5	25	10	10	0.320
	10	25	10	10	0.320
1.0	5	15	10	10	0.320
	10	15	10	10	0.320
	5	20	10	10	0.320
	10	20	10	10	0.322
	5	25	10	10	0.322
	10	25	10	10	0.322
2.0	5	15	10	10	0.321
	10	15	10	10	0.322
	5	20	10	10	0.320
	10	20	10	10	0.322
	5	25	10	10	0.322
	10	25	10	10	0.320

量が発色におよぼす影響について検討した。その結果は Table 1 に示したように、添加量による変化はほとんどなく、硝酸銀溶液 (0.5%) 5ml と過硫酸アンモニウム溶液 (15%) 10ml で十分であることがわかった。

(2) 加熱時間の影響

本法では、沸とう湯浴中で直接メスフラスコを用いて加熱発色させるため溶液は煮沸状態にいたらず、したがって、マンガンが完全に過マンガン酸に酸化され、十分な発色状態をしめすかどうか疑問であつたので、これについて検討した結果 Table 2 に示したように、ほとんど吸光度に変化はなかつた。したがって、加熱時間は約 5mn 間で十分であることがわかった。

(3) 共存元素の影響

a. クロム: マンガン含有量既知の試料に重クロム酸

Table 2. Effect of heating time.

Sample	Heating time (mn)			
	3	5	10	15
Cast iron (Mn 0.135%)	0.068	0.066	0.065	0.064
Carbon steel (Mn 0.483%)	0.210	0.208	0.208	0.206
Carbon steel (Mn 0.848%)	0.348	0.348	0.352	0.351
Cast iron (Mn 1.231%)	0.492	0.500	0.500	0.502

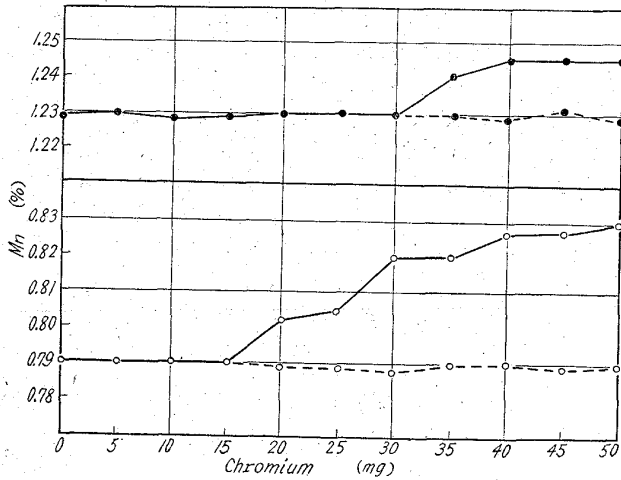


Fig. 1. Relation between Mn % and amount of chromium.

カリウム溶液 (1 ml/2 mg Cr) を 5~50 mg 添加し、吸光度とクロムイオン添加量との関係を求めた。Fig. 1 に示したようにクロム添加量が増加するにしたがつて吸光度は次第に高くなる傾向があるが、マンガン含有量が多いほど影響は小さい。3% 以上のクロムを含有する試料は、塩酸を滴加して重クロム酸を塩化クロミルとして揮散させ、さらに残存するときは、黒鉛その他を濾過したのち、過塩素酸鉄溶液で還元することにより、Fig. 1 の点線で示したように良好な結果がえられた。

b. ニッケル: ニッケルイオン溶液 10~500 mg を添加し吸光度との関係を求めたが、500 mg の範囲内 (試料溶液中 25~50 mg 相当) では、ほとんど変化はみとめられなかつた。

(4) 酸の種類とその添加量の影響

分取した試料溶液中に添加した種々の酸と、その添加量が吸光度におよぼす影響について検討した。このときの発色試薬の添加量は、硝酸銀溶液 (0.5%) 5ml と過硫酸アンモニウム溶液 (15%) 10ml に、沸とう湯浴中での加熱時間は 5mn 間に一定して行なつた。Table 3 にその結果を示したが、これより明らかなように、過塩素酸を除く他の酸は吸光度にいちじるしい影響を与えた。したがって酸濃度は、分散した溶液中の過塩素酸量のみで十分であることがわかった。

V. 定量結果

定量結果の例を Table 4 に示したが、十分満足するものであつた。

Table 3. Effect of the concentration of acid on color reaction.

Acid	Addition (ml)	-log T
0	(H ₂ O 20)	0.327
H ₂ SO ₄ (1+1)	20	0.015
"	10	0.287
"	5	0.312
H ₂ SO ₄ (1+9)	10	0.315
"	5	0.318
H ₃ PO ₄	5	0.312
HClO ₄ (1+1)	10	0.325
"	5	0.326
HClO ₄ (1+4)	10	0.326
"	5	0.326
HClO ₄ (1+9)	10	0.326
"	5	0.326

Table 4. Determination of the manganese in iron and steel.

Sample	Absorbancy (-log T)	Average	Mn found (%)	The author's method (%)	Difference (%)
Carbon steel	0.155, 0.159	0.157	0.363	0.366	-0.003
Ni-Cr-Mo-V steel	0.210, 0.209	0.210	0.495	0.483	+0.012
* Stainless steel	0.325, 0.333	0.328	1.635	1.653	-0.018
Alloy cast iron a	0.124, 0.120	0.122	0.270	0.262	+0.008
" b	0.490, 0.498	0.494	1.235	1.233	+0.002
* " c	0.488, 0.490	0.489	2.462	2.474	-0.012
* " d	0.663, 0.670	0.666	3.382	3.413	-0.031
* " e	0.780, 0.793	0.786	4.000	4.000	±0

* 5 ml of sample solution is taken

IV. 結 言

著者らは、工場分析の能率化を期する目的をもつて、過塩素酸分解法によるケイ素定量時の汚液より、リン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、チタンなどを系統的に定量する際、これと平行してマンガン光度定量法を種々検討したのであるが、硝酸銀溶液を触媒とした過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法において、過塩素酸酸性溶液では、その酸濃度に関係なく、沸とう湯浴中で 5 mm 間加熱することにより、完全に過マンガン酸の安定な呈色を示すことを見出した。

543.422.5:546.832:669.1

(182) 鋼中ハフニウムの定量法

(鋼中特殊元素の定量法に関する研究一Ⅲ)

神戸製鋼所中央研究所 63/102
工博 成田 貴一・〇那 須 進

Determination of Hafnium in Steel.

(Study on the determination of rare elements in steel-Ⅲ)

Dr. Kiichi NARITA and Susumu NASU.

I. 緒 言

原子力工業、化学工業の発達とともにジルコニウムの精製、製錬および溶解技術も非常に進歩し、今日ではジルコニウム工業の副産物としてハフニウムが比較的多量に抽出されるようになった。現在ハフニウムは X 線管の陰極、高圧放電管の電極、整流器などに使用されているが、最近鉄鋼への利用についてもかなり慎重に討議されるようになった。そこで著者らは鋼におよぼす特殊元素に関する研究の一環として、鋼中のハフニウムの定量について 2, 3 の検討をおこなった。

II. 装置および試薬

吸光度の測定には Beckman Spectrophotometer Model DU を使用し巾 10mm の透明石英製液槽を使用した。pH の測定には堀場製作所製 pH メーター M3 型を使用し、測定はすべて 22~23°C のもとでおこなった。

ハフニウム標準溶液は King Products 製 HfO₂ (純度 >99%) 0.1179g を精秤し、ピロ硫酸カリウム 1g を加えて溶融したのち融塊を水にとかし抽出したのち、1 l 容メスフラスコに移して標線までうすめて Hf 0.1 mg/ml とした。

その他の試薬はいずれも市販特級品を使用した。

III. 定量法の検討

(1) 吸収スペクトル

前記第 2 項に述べた方法で調製したハフニウム標準溶液 (Hf 0.1 mg/ml) 3ml を 100ml 容メスフラスコに分取して蒸留水で 50ml に希釈し、(1+9) 硫酸 9ml, 10% チオグルコール酸 4ml, 0.05% キシレノールオレンジ 10ml 添加して発色させたのち、標線まで希釈し、約 10mn 間放置したのち、巾 10mm の液槽を用いて各波長の単色光に対する溶液の吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より明らかなようにハフニウム・キシレノール

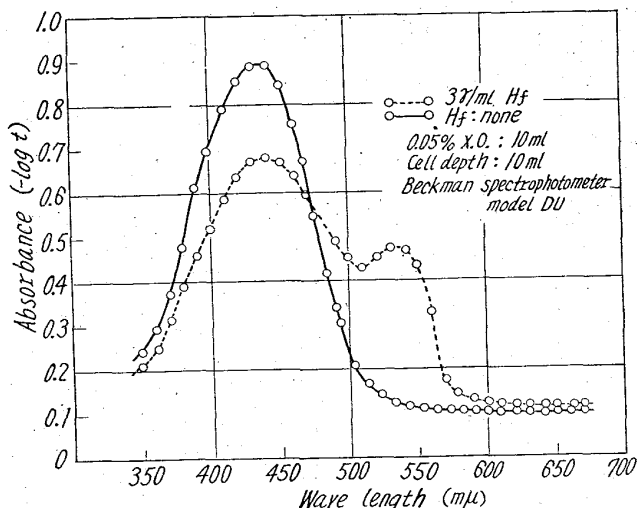


Fig. 1. Absorption spectra.

オレンジキレートは波長 440 mμ で最大値を示すが、この点ではブランク値も非常に高く不適当である。一方波長 530 mμ の点においてはハフニウム・キシレノールオレンジ錯塩の吸収とブランクの吸収との差が最も大きく、しかもブランクの吸収は低値を示す。以上のことにより本法においては波長 530 mμ の単色光を用いて吸光度を測定する。

(2) 水素イオン濃度の影響

吸光度におよぼす水素イオン濃度の影響を調べるためにハフニウム標準溶液の一定量を秤取し、(1+9) 硫酸の添加量のみを変えて他は III-(1) 項の実験と同一条件で発色させ、波長 530 mμ に対する溶液の吸光度を測定した。その結果を示すと Fig. 2 のとおりであり、最適水素イオン濃度は pH 1.4~1.7 の範囲にある。一見最適水素イオン濃度の範囲が比較的せまく、調節が困難なように見受けられるが、(1+9) 硫酸を使用した場合、その添加量が 6~10ml の範囲内では水素イオン濃度は pH 1.4~1.7 の範囲にあり、また吸光度の変化も認められない。したがって定量に際しては最適水素イオン濃

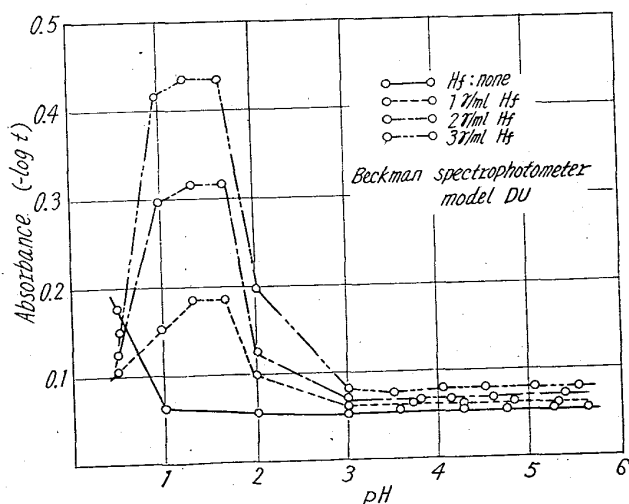


Fig. 2. Effect of hydrogen ion concentration on absorbance.