

度は pH 1.4~1.7 の範囲とし、(1+9) 硫酸 6~10 ml を添加して水素イオン濃度を調整する。

### (3) キシレノールオレンジ試薬の添加量について

0.05%キシレノールオレンジの添加量を決めるために種々一定量のハフニウム標準溶液を 100 ml 容メスフラスコに秤取し、(1+9) 硫酸 9 ml 添加し、つぎに蒸溜水約 50 ml を加えて稀釈し、10% チオグルコール酸 4 ml, 0.05% キシレノールオレンジの種々量を添加したのち、全容積を正確に 100 ml にし、室温下に約 10mn 間放置したのち、波長 530 m $\mu$  の単色光に対する吸光度を測定した。その結果によれば 0.05% キシレノールオレンジの添加量はハフニウム量に関係なく 5 ml 以上が必要であり、また添加量を正確にすることが肝要である。本法においては 0.05% キシレノールオレンジを正確に 10 ml 添加することにした。

### (4) 放置時間による吸光度の変化

ハフニウム・キシレノールオレンジ錯塩の安定度を調べるためにハフニウム標準溶液の種々量を秤取し、Ⅲ-(1) 項に述べた実験と同一条件で発色させ、放置時間による吸光度の変化を測定した。その結果によれば発色後約 5mn 後には一定の吸光度に達し、その後数時間経過しても吸光度の変化は認められず、さらに一昼夜放置しても吸光度の変化はほとんど認められない。発色後 4~5 mn 位まではやや不安定であるので、発色後約 10mn 経過したのち吸光度を測定するのが適当である。

### (5) 共存元素の影響

鉄イオンの影響は 10% チオグルコール酸 4 ml を添加することにより防止できるが、一般に考えられる共存元素すなわちマンガン、クロム、ニッケルなどのほかに鋼種によつてはアルミニウム、モリブデン、チタンなどの元素の影響を考慮しなければならない。そこでこれらの共存元素の影響について 2, 3 の実験をおこなつた。その実験結果によれば、少なくともニッケルおよびモリブデンはそれぞれ 5 mg 以下、またマンガンおよびアルミニウムはそれぞれ 10 mg 以下であれば、これらの元素の影響は認められない。またクロム、モリブデン、チタンなどが共存すると吸光度は高値を示すが、同時にキシレノールオレンジを添加せず、そのほかは上記の場合と同時に操作して、溶液の吸光度を測定し、この値を差し引くことによつて、これらの共存元素の影響を消滅することができる。

### (6) 検量線

あらかじめ電解鉄溶液 40 ml (Fe 1 g 含有) を秤取したビーカーに種々一定量のハフニウム標準溶液を加え第Ⅳ項に述べた方法にしたがつて操作し、波長 530 m $\mu$  の単色光に対する溶液の吸光度を測定し検量線を作成した。その結果によれば、ハフニウム量が少なくとも 6  $\gamma$ /ml 以下の範囲では Beer の法則が成立する。

## IV. 分析操作

第Ⅲ項に述べた検討結果にもとづいて、つぎのように分析法を決定した。すなわちハフニウムを含む鋼試料 1 g を精秤し 300 ml 容ビーカーに移し、(1+9) 硫酸 (1/5 分取の時 45 ml, 1/10 分取の時 90 ml) を加えて約 30mn 熱板上で加熱分解し、3% 過酸化水素 10 ml を加え酸化したのち、煮沸して過酸化水素を分解除去し、

汚過洗浄する (この時液量が 120 ml を超えないようにする)。つぎに残渣を白金ルッポに移し、シャク熱灰化したのち、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて溶融し、冷却後融塊を水にとかし、これを汚液と合し、200 ml 容メスフラスコに移し水で標線までうすめる。この液より適当量\*を 100 ml メスフラスコに分取し、蒸溜水で 50 ml にうすめたのち、10% チオグルコール酸 4 ml 添加し、つぎに 0.05% キシレノールオレンジ 10 ml 添加して発色させ水で 100 ml に稀釈する。約 10mn 間放置したのち 巾 10mm の液槽に移し、波長 530 m $\mu$  の単色光に対する溶液の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線よりハフニウム量を求める。

## V. 結 言

鋼におよぼす特殊元素に関する研究の一環としてキシレノールオレンジ法による鋼中のハフニウムの定量法について 2, 3 の検討をおこなつた。その結果によれば、キシレノールオレンジ法により鋼中の 0.008~0.6% 範囲のハフニウムを  $\pm 5.2\%$  (3 $\sigma$ ) の精度で定量できることを明らかにした。

\* 下記の表に従つて分取する。

試料中のハフニウム含有量 (%)	分 取 量 (ml)
0.008 ~ 0.1	40 ml
0.1 ~ 0.6	20 ml

543.422, 5: 546.66: 669.1  
(183) 鋼中イットリウムの定量法

(鋼中特殊元素の定量法に関する研究—Ⅳ)

神戸製鋼所中央研究所 63183

工博 成田 貴一・〇那 須 進

Determination of Yttrium in Steel.

(Study on the determination of rare elements in steel—Ⅳ)

632~634  
Dr. Kiichi NARITA and Susumu NASU.

## I. 緒 言

鋼におよぼす特殊元素の効果に関する研究の一環として、鋼におよぼすイットリウムの影響を検討中であるが、鋼中におけるイットリウムの挙動を明確に把握するためにはまず鋼中のイットリウムを正確に定量することが必要である。しかしながら現在のところ鋼中イットリウムの定量についてはほとんど検討されておらず、したがって定量法も確立されていない状態にある。そこで著者らは 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール法<sup>1)2)3)</sup>について 2, 3 の実験的検討を加えた。

## II. 装置および試薬

吸収スペクトルの測定には Beckman Spectrophotometer Model DU を用い、巾 10mm の透明石英製液槽を使用した。また一般に吸光度の測定には日立製作所製 FPW-4 型光電度計を使用した。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 22~24°C のもとでおこなつた。

イットリウム標準溶液: 関東化学製酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0.0127 g にピロ硫酸カリウム 2 g 加えて白金ル

ッポ中で加熱融解したのち、融塊を水にとかして抽出し、1 l にうすめ 10  $\gamma$ /ml 溶液を調製した。

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (以下 PAN と記す) 溶液: 和光純薬製 PAN 10 mg をメタノールに溶解して 100 ml にうすめ 0.1% 溶液を調製した。

緩衝溶液: 塩化アンモニウム-水酸化アンモニウム溶液および酢酸ナトリウム-酢酸溶液を用いて種々の水素イオン濃度の緩衝溶液を調製し、これを用いて溶液の水素イオン濃度をいろいろ調節した。なお本分析法の最適水素イオン濃度は pH 8.0~11.0 であり、その調節には 1N 塩化アンモニウムと 1N 水酸化アンモニウムの等容混合溶液を使用した。

鉄溶液: 電解鉄 0.1 g を秤り取り硫酸 (1+4) 15 ml に溶解したのち、水で 1 l に希釈して 100  $\gamma$  Fe/ml 溶液を調製した。

その他の試薬はすべて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

イットリウム標準溶液 1 ml を 100 ml 分液ロートに分取し、水で 20 ml にうめたのち 1N 塩化アンモニウムと 1N 水酸化アンモニウムの等容混合した緩衝溶液 10 ml, 0.1% PAN 2 ml 添加してふりませ、約 3 mn 間放置したのち、エーテル 20 ml 加えて密栓し、約 2 mn 間激しく振盪する。静置後エーテル層を 10 ml の液槽にとり Beckman Spectrophotometer Model DU を使用して吸収スペクトルを求めた。その結果を示すと、Fig. 1 のとおりであり、短波長領域では非常に大きな吸収を示すが、ブランクもやはりかなり大きな吸収を示し、実際の分析に際しては大きな誤差を生ずる恐れがあるので、ブランク値の比較的低い波長 570  $m\mu$  のもとで吸光度を測定するのがもつとも適当である。

#### (2) 水素イオン濃度の影響

イットリウム標準溶液一定量を 100 ml 分液ロートに分取して約 20 ml に希釈し、種々異つた水素イオン濃度の緩衝溶液を調製してその各々を 10 ml 添加し、III-(1) 項で述べた方法に従つて発色させ、巾 10 ml の液槽を使用して波長 530  $m\mu$  における吸光度を測定した。その結果を示すと Fig. 2 のとおりであり、pH 8.0

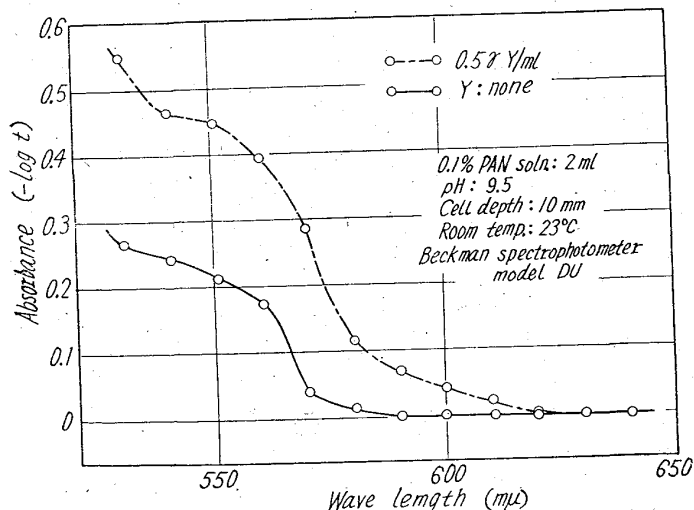


Fig. 1. Absorption spectra.

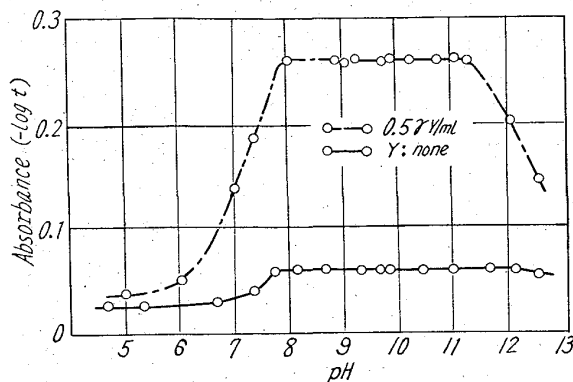


Fig. 2. Effect of hydrogen ion concentration on absorbance.

~11.0 の範囲において吸光度はほとんど一定値を示す。そこで pH 8.0~11.0 の範囲のもとで吸光度を測定すればよいわけであるが、一応本法においては 1N 塩化アンモニウムと 1N 水酸化アンモニウムの等容混合液 10 ml を用いて水素イオン濃度を pH 9.5 に調節することにした。

#### (3) PAN 溶液の添加量

0.1% PAN の最適添加量を定めるために、イットリウム標準溶液を一定量を分液ロートに秤取し、水で約 20 ml で 20 ml に希釈したのち、緩衝溶液 10 ml 添加し、0.1% PAN の添加量のみを変え III-(1) 項の場合と同様に操作して発色させ、巾 10 ml の液槽を用いて波長 570  $m\mu$  における溶液の吸光度を測定した。この実験結果によれば 0.1% PAN 添加量はイットリウム量が 0.5~1.5  $\gamma$ /ml の範囲では、その量に関係なく 1 ml またはそれ以上が必要であり、したがつて本法においては 0.1% PAN を 2 ml 添加することにした。

#### (4) 反応時間および錯塩の安定度

イットリウム標準溶液一定量を秤取し、水で約 20 ml に希釈したのち、緩衝溶液 10 ml, 0.1% PAN 1 ml 添加し、よく振盪したのち、静置時間を種々変えて (時間の測定は振盪し始めた時からおこなつた) 実験し、イットリウムと PAN の反応に要する時間を測定した。その結果によれば振盪後少なくとも 2 mn 後には反応はほぼ完全に完了し、一定の吸光度を示す。

つぎに生成したイットリウム-PAN 錯塩をエーテルに振盪抽出する際の所要時間を測定したが、その結果によれば 1.5 mn 以上振盪することによつてイットリウム-PAN 錯塩は完全にエーテル層中に抽出されることを認めた。

つぎにイットリウム-PAN 錯塩をエーテルに抽出する際の抽出回数と抽出率との関係を調べた。その結果によれば一回の抽出操作によりイットリウム-PAN 錯塩はエーテル層中にほぼ 100% 抽出できることがわかつた。

また錯塩のエーテル溶液の安定度を調べた結果によれば、エーテル抽出後少なくとも約 40 mn 間は一定の吸光度を示し、それ以上放置すると吸光度は徐々に低下することを認めた。

#### (5) 共存元素の影響

本定量法においては後述のように Fe の分離に水銀陰

極電解法を採用するので鉄、銅、ニッケル、クロムなどの元素はほとんど問題とならず、また電解によつてこれらの元素が完全に分離し得ない場合を考慮し、錯化剤としてシアン化カリウム溶液を加え、イットリウム-PAN 錯塩をエーテル中に抽出するので、鋼中に含まれているほとんどの元素の影響は問題とならない。

#### (6) 検量線

あらかじめ鉄溶液 5 ml を分取したビーカーに種々一定量のイットリウム標準溶液を加え、Ⅳ項に述べた方法にしたがって操作し、波長 570 m $\mu$  において吸光度を測定し、イットリウム量と吸光度との関係を求めた。方法によれば少なくともイットリウム量が 1.5  $\mu$ g/ml 以下の範囲では Beer の法則にしたがう。

#### Ⅳ 分析操作

Ⅲ項で述べた検討結果にもとづいてつぎのように分析操作を決めた。

鋼試料の一定量\*をはかりとり、硫酸 (1+4) 20 ml を加え熱板状で加熱分解したのち、硝酸 (sp. gr. 1.42) 1~2 滴を添加し、注意しながらほとんど乾固するまで加熱をつづける。室温まで冷却したのち、塩類を温 1% 硫酸 50 ml に溶解して 10mn 間煮沸する。つぎに室温まで冷却して汙過し、汙液を 100 ml に稀釈する。その一定量\*を分取し、硫酸 (1+4) 2~3 滴添加したのち、水銀陰極電解槽に移し、電流 4~5A、電圧 6~8V のもとで電解をおこない鉄、ニッケル、クロムなどの元素を電解分離する。電解終了後溶液を 100 ml 分液ロートに移し、稀水酸化アンモニウム溶液で中和する。つぎに pH 9.5 の緩衝溶液 10 ml、0.2N シアン化カリウム 5 ml、0.1% PAN 2 ml 加えて振盪したのち、約 3 mn 間放置する。放置後正確にエーテル 20 ml 加えて密栓し、約 2 mn 間激しく振盪する。分液ロート内の圧力を減じ、しばらく静置して分液し、要すればエーテルを加えて正確に 20 ml にうすめたのち、この溶液の一部を巾 10 mm の液槽にとり、波長 570 m $\mu$  のもとにおける吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線よりイットリウム量を求める。

#### V 結 言

PAN 法による鋼中イットリウムの定量法について検討をおこなった結果、本法によれば、鋼中のイットリウムを正確に定量できることを認めた。また本法は特殊鋼

\* 試料の秤取量は下記の表に従う。

試料中の Y 含有量 (%)	秤取量 (g)	分取量 (ml)
0.001 ~ 0.1	1	20
0.01 ~ 0.05	0.5	10
0.05 ~ 0.2	0.1	10

Table 1. Amount of nitrides digested by using some reagents. (%)

Kind of nitrides	6N. HCl (at 90°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Fuming)	6N. NaOH (Boiling)	I <sub>2</sub> -Alc. (at 25°C)	1N. NaOH (at 60°C)
AlN N; 29.80%	8.3	100.0	99.9	0.17	99.85
TiN N; 20.26%	0.0	100.0	0.0	0.0	0.4
ZrN N; 12.85%	15.1	99.6	26.2	0.3	0.3

中のイットリウムの定量にも適用できる。

#### 文 献

- 1) 柴田正三: 名古屋工業技術試験所報告, 10 (1961) 10, p. 609~611
- 2) 柴田正三: 名古屋工業技術試験所報告, 19 (1961) 11, p. 712~715
- 3) S. SHIBATA: Anal. Chem. Acta, 25 (1961), p. 348~359

#### (184) 低炭素鋼中の AlN, TiN および ZrN の態別定量法

日本製鋼所室蘭製作所研究所

理博 前川 静弥・理博 中川 義隆  
岩田 健宏・○藤森 英一

Metallographic Analysis of AlN, TiN and ZrN in Low-Carbon Steel. 634~636  
Dr. Shizuya MAEKAWA, Dr. Yoshitaka NAKAGAWA, Takehiro IWATA and Eiichi FUJIMORI.

#### I. 緒 言

最近低温用鋼として窒化物を含有する低炭素強靱鋼が製造されている。これらは製造の際に窒化物生成元素として Al と Ti または Zr などの 2 成分組合せによつて溶鋼中に添加される場合が多く、両者の分別定量が必要となつた。そこでまず合成窒化物についてその分析化学的性質を調べ、引き続き低炭素鋼を対象として AlN, TiN および ZrN の分別定量を行ない、その挙動を調査した。その結果の一部を簡単に報告する。

#### II. 合成窒化物の分析化学的性質について

鋼中に含まれる窒化物は微量であり直接実験に供することは困難であつた。そこで合成窒化物について実験し鋼中に含まれる窒化物との比較を行なつた。

金属 Al, Ti および Zr の粉末を精製した窒素気流中で加熱して窒化物を合成し、この合成物について種々の化学処理を行ない分解する窒素を定量した。その結果を Table 1 に示す。

ZrN は 6N. HCl では分解しないといわれているが本実験ではその約 15% が分解した。また NaOH 溶液によつては 6N の煮沸で 30% が分解し、1N の温溶液に対しては安定であつた。

このように TiN および ZrN は 1N NaOH 温溶液には安定であるのに対し、AlN は完全に分解することから、これを応用して両者の分別定量が可能となることが考えられた。

つぎに鋼中に含まれる窒化物と合成物との比較を行な